

# Thermoresponsive Polymere

Einfluss von Variationen der chemischen Struktur in  
thermoresponsiven Polymeren auf ihr Solvatationsverhalten  
in Wasser

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Andreas Helmut Kampe  
geb. am 14. März 1991 in Gelnhausen

1. Gutachter: Prof. Dr. Dariush Hinderberger

2. Gutachter: Prof. Dr. Dennis Kurzbach

Tag der Verteidigung: 13.07.2022

---

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	III
Abbildungsverzeichnis .....	VI
1 Einleitung .....	1
1.1 Polymere: Einteilungsmöglichkeiten und die Motivation für Untersuchungen .....	1
1.2 Phasendiagramme, Mischungslücken und der Zusammenhang mit LCST- und UCST – Polymeren .....	3
1.3 Die Änderung der Solvatation durch Polymervariationen und äußere Einflüsse .....	5
1.4 Eine Untersuchungsmöglichkeit des Solvatationsverhaltens .....	5
2 Grundlagen .....	8
2.1 Die Sicherung der Ergebnisse mit Qualitätssichernden-Maßstäben .....	8
2.2 Eine statistische Beschreibung von Polymeren in einem Lösungsmittel .....	9
2.3 EPR-Spektroskopie-Grundlagen .....	12
3 Probenpräparation und Messmethodik .....	20
3.1 Handhabung der TEMPO-Stammlösung .....	20
3.2 Nanoskopische Trübungspunktmessungen .....	21
3.3 CW-EPR-Spektroskopische Simulationen .....	21
3.4 Makroskopische Trübungspunktmessungen: .....	22
4 Auswertung und Diskussion .....	23
4.1 Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur .....	23
4.2 Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur .....	96
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	109
6 Literaturverzeichnis .....	XXI
7 Anhang .....	XXVII
7.1 Statistische Berechnungen .....	XXVII
7.2 Polymer m2Bn19 .....	XXIX
7.3 Polymer m2Bn27 .....	XXXI
7.4 Polymer m2Bn36 .....	XXXIII
7.5 Polymer m2Cn16 .....	XXXV

## Inhaltsverzeichnis

---

7.6	<i>Polymer m2Cn21</i> .....	XXXVII
7.7	<i>Polymer m2Cn32</i> .....	XXXIX
7.8	<i>Polymer m2Cn49</i> .....	XLI
7.9	<i>Polymer m2Dn16</i> .....	XLIII
7.10	<i>Polymer m2Dn23</i> .....	XLV
7.11	<i>Polymer m2Dn56</i> .....	XLVII
7.12	<i>Polymer m2Pn38</i> .....	XLIX
7.13	<i>Polymer m3Bn20</i> .....	LI
7.14	<i>Polymer m3Cn10</i> .....	LIII
7.15	<i>Polymer m3Cn17</i> .....	LV
7.16	<i>Polymer m3Cn35</i> .....	LVII
7.17	<i>Polymer m3Cn47</i> .....	LIX
7.18	<i>Polymer m3Pn16</i> .....	LXI
7.19	<i>Polymer m5Cn17</i> .....	LXIII
7.20	<i>Polymer m5Cn34</i> .....	LXV
7.21	<i>Polymer m5Cn47</i> .....	LXVII
7.22	<i>Polymer m9Bn21</i> .....	LXIX
7.23	<i>Polymer m9Cn10</i> .....	LXXI
7.24	<i>Polymer m9Cn24</i> .....	LXXIII
7.25	<i>Polymer I</i> .....	LXXV
7.26	<i>Polymer SL-Polymer I</i> .....	LXXVII
7.27	<i>Polymer SCNP I</i> .....	LXXIX
7.28	<i>Polymer SL-SCNP</i> .....	LXXXI
7.29	<i>TEMPO Referenz</i> .....	LXXXIII
7.30	<i>Exemplarische Gegenüberstellungen bei ansteigender Anzahl an Seitenketten</i> .....	LXXXV
7.31	<i>Exemplarische Gegenüberstellungen bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten</i> .....	CIII
7.32	<i>Exemplarische Gegenüberstellungen bei Wechsel der Endgruppen</i> .....	CXXI
8	Danksagung.....	CXXX
9	Lebenslauf.....	CXXXI
10	Publikationen.....	CXXXII
11	Eigenständigkeitserklärung.....	CXXXIII

---

## Abkürzungsverzeichnis

### Polymerspezifische Abkürzungen

Endgruppe B	Butyl-Endgruppe
Endgruppe C	Carboxyl-Endgruppe
Endgruppe D	Dodecyl-Endgruppe
Endgruppe P	Pyridyldisulfid-Endgruppe
LCST	Polymer mit unterer kritischer Lösungstemperatur (engl. lower critical solution temperature)
UCST	Polymer mit oberer kritischer Lösungstemperatur (engl. upper critical solution temperature)
PEG	Polyethylenglycol-Einheit
SL	Spingelabeltes Polymer (engl. spin labeled polymer)
SCNP	Einzel-Ketten-Nanopartikel (engl. single chain nano particles)
n	Anzahl der Seitenketten = Anzahl der C-C-Segmente
m	Anzahl der PEG-Segmente
$m_{\text{Polymername}}$	Gesamtanzahl an PEG-Segmenten im Polymer

### EPR-Spektroskopische Abkürzungen

A	Hyperfeinaufspaltung
$a_{\text{iso}}$	Hyperfeinaufspaltung im isotropen Grenzfall
B	Magnetfeld
CW	Dauerhafte Mikrowelleneinstrahlung (engl. continuous wave)
D	Diffusionstensor
$D_{\parallel}$	Diffusionstensor parallel zum Magnetfeld
$D_{\perp}$	Diffusionstensor senkrecht zum Magnetfeld
E	Energie

## Abkürzungsverzeichnis

---

EPR	Elektronparamagnetische Resonanzspektroskopie
$g$	Gyromagnetischer Faktor (Landè-Faktor)
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$l$	Spinquantenzahl
$J$	Heisenberg-Spinaustausch-Wechselwirkung
$S$	Spinvektor
$\hbar$	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$\nu$	Mikrowellenfrequenz
$\mu$	Magnetisches Moment
$\gamma$	Magnetogyrisches Verhältnis
$\tau$	Rotationskorrelationszeit
$\Upsilon$	Anisotropie

### Statistikspezifische Abkürzungen

A	Anstieg der Funktion
B	Nummer des letzten Segments
$\langle G \rangle$	Dimensionsloser Proportionalitätsfaktor
$h$	Mittlerer Kettenabstand
$i$	Fortlaufende Nummer des Segments
$l_i$	Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Segmenten
$m$	Anzahl der PEG-Segmente einer Seitenkette
$n$	Anzahl der C-C-Segmente
$N$	Anzahl aller Segmente im Polymer
$N^*$	Anzahl der betrachteten Segmente
$\langle P_r \rangle$	Segmentdichteverteilung
$\langle R \rangle$	Mittlerer Trägheitsradius
$\langle R^2 \rangle$	Mittlerer quadratischer Trägheitsradius
$r_i$	Abstand Makromolekülschwerpunkt zu Segment
Z	Schnittpunkt mit y-Achse

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Sonstige Abkürzungen

c	Konzentration
M	Molare Masse
SKIK	Spektroskopische Komponentenidentifikationskarte
$\pi$	Naturkonstante
$\vartheta_{\text{EPR}}$	Nanoskopische Trübungstemperatur, anhand der EPR-Spektroskopie ermittelt
$\vartheta_{\text{c}}$	Makroskopische Trübungstemperatur, anhand von Trübungsmessungen ermittelt

---

# Abbildungsverzeichnis

## Abbildungen vom Fließtext

Abbildung 1: Aufnahmen des Polymerverhaltens mit steigender Temperatur.....	4
Abbildung 2: Kalibrierungspunkte (schwarz) und zugehörige lineare Regression (rot) der in dieser Arbeit verwendeten Stammlösung von TEMPO. ....	20
Abbildung 3: LCST-Polymergrundgerüst und Variationsparameter. ....	25
Abbildung 4: Darstellung des Polymergrundgerüsts mit Anzeigen der Segmenteinteilung für nachfolgende Berechnungen. ....	25
Abbildung 5: Darstellung des Polymergerüsts mit Schema tischer Kennzeichnung des Trägheitsmittelpunktes des Polymers.....	27
Abbildung 6: Abhängigkeit des mittleren relativen Abstandes gegenüber einer Erhöhung der Seitenketten- und PEG-Anzahl. ....	28
Abbildung 7: Abhängigkeit der Segmentdichteverteilung gegenüber eines quadratischen Trägheitsmittelpunktes. ....	30
Abbildung 8: Abhängigkeit der Segmentdichteverteilung gegenüber einer Erhöhung der Seitenketten- und PEG-Anzahl. ....	30
Abbildung 9: Gegenüberstellung der Transmissionen von den Polymeren <b>m2Dn16</b> , <b>m2Dn23</b> und <b>m2Dn56</b> .....	32
Abbildung 10: Gegenüberstellung der Transmissionen von den Polymeren <b>m2Bn19</b> , <b>m2Cn21</b> und <b>m2Dn23</b> .....	33
Abbildung 11: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Dn23</b> .....	36
Abbildung 12: Gegenüberstellung der PEG-Anzahl zur Seitenkettenanzahl. ....	37
Abbildung 13: Gegenüberstellung des mittleren relativen Abstandes der C-C-Segmente zur Seitenkettenanzahl.....	39
Abbildung 14: SKIK von Polymer <b>m2Dn23</b> . ....	41
Abbildung 15: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Dn16</b> , <b>m2Dn23</b> und <b>m2Dn56</b> .....	42
Abbildung 16: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19</b> , <b>m2Bn27</b> und <b>m2Bn36</b> . ....	43



## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 17: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn16</b> , <b>m2Cn21</b> , <b>m2Cn32</b> und <b>m2Cn49</b> .....	43
Abbildung 18 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19</b> , <b>m2Bn27</b> , <b>m2Dn23</b> und <b>m2Cn21</b> .....	44
Abbildung 19 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn36</b> , m2Cn23 und <b>m2Pn38</b> .....	44
Abbildung 20: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m3Bn20</b> , <b>m3Cn17</b> und <b>m3Pn16</b> .....	45
Abbildung 21: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Cn21</b> .....	46
Abbildung 22: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19</b> , <b>m3Bn20</b> und <b>m9Bn21</b> .....	47
Abbildung 23 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn16</b> , <b>m3Cn17</b> und <b>m5Cn17</b> .....	47
Abbildung 24 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn49</b> , <b>m3Cn47</b> und <b>m5Cn47</b> .....	48
Abbildung 25: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Anzahl an PEG-Einheiten. ....	51
Abbildung 26: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Anzahl an Seitenketten.....	52
Abbildung 27: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Endgruppen.....	53
Abbildung 28: Auftragung der gemessenen und berechneten Temperatur gegen die Seitenkettenanzahl des jeweiligen Bezugspolymers, siehe Tabelle 4. ....	58
Abbildung 29: Auftragung des ermittelten Einflussfaktors der PEG-Segmente gegen die mittlere Anzahl an Seitenketten, vergleiche Tabelle 5. ....	60
Abbildung 30: Auftragung der Temperaturdifferenz gegen die mittlere Anzahl an PEG-Einheiten aufgrund ansteigender Anzahl an Seitenketten, vergleiche Tabelle 6 .....	65
Abbildung 31: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Dn23</b> .....	68
Abbildung 32: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Cn10</b> .....	69
Abbildung 33: SKIK von Polymer <b>m3Cn10</b> .....	69

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 34: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	71
Abbildung 35: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	72
Abbildung 36: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	74
Abbildung 37: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	75
Abbildung 38: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16</b> .....	77
Abbildung 39: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16</b> .....	77
Abbildung 40: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16</b> .....	78
Abbildung 41: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16</b> .....	79
Abbildung 42: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .....	80
Abbildung 43: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .....	82
Abbildung 44: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Cn10, m3Cn17, m3Cn35 und m3Cn47</b> .....	83
Abbildung 45: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	85
Abbildung 46: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .....	85
Abbildung 47: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .....	86
Abbildung 48: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .....	86

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 49: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20, m9Bn21</b> .....	89
Abbildung 50: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17</b> und <b>m5Cn17</b> .....	90
Abbildung 51: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17</b> und <b>m5Cn17</b> .....	90
Abbildung 52: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20</b> und <b>m9Bn21</b> .....	92
Abbildung 53: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17</b> und <b>m5Cn17</b> .....	92
Abbildung 54: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20</b> und <b>m9Bn21</b> .....	93
Abbildung 55: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17</b> und <b>m5Cn17</b> .....	94
Abbildung 56: Strukturen von Polymeren und EPR-aktiven spinmarkierten Polymeren. ....	98
Abbildung 57: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>Polymer I</b> .....	98
Abbildung 58: SKIK von Polymer <b>Polymer I</b> .....	99
Abbildung 59: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>SL-SCNP I</b> .....	99
Abbildung 60: Gegenüberstellung der CW-EPR-Spektren von <b>Polymer I</b> (schwarz), <b>SCNP I</b> (blau), <b>SL-Polymer I</b> (grün), <b>SL-SCNP I</b> (gelb) und <b>TEMPO Referenz</b> (rot) .....	101
Abbildung 61: SKIK von Polymer <b>SL-SCNP I</b> .....	101
Abbildung 62: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur von <b>Polymer I</b> (schwarz), <b>SCNP I</b> (blau), SL-Polymer (grün), <b>SL-SCNP I</b> (gelb) und der <b>TEMPO Referenz</b> (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe) .....	102
Abbildung 63: Auftragung der Heisenberg Spinaustausch Frequenz gegen die Temperatur von <b>Polymer I</b> (schwarz), <b>SCNP I</b> (blau), <b>SL-Polymer</b> (grün), <b>SL-SCNP I</b> (gelb) und der <b>TEMPO Referenz</b> (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe) .....	104

---

Abbildung 64: Auftragung der Rotationskorrelationszeit gegen die Temperatur von <b>Polymer I</b> (schwarz), <b>SCNP I</b> (blau), <b>SL-Polymer</b> (grün), <b>SL-SCNP I</b> (gelb) und der <b>TEMPO Referenz</b> (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe). .....	104
Abbildung 65: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur von <b>Polymer I</b> (schwarz), <b>SCNP I</b> (blau), <b>SL-Polymer I</b> (grün), <b>SL-SCNP I</b> (gelb) und der <b>TEMPO Referenz</b> (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe). .....	106

### Abbildungen im Anhang

Anhang Abbildung 1: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Bn19</b> . .....	XXIX
Anhang Abbildung 2: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Bn19</b> .....	XXIX
Anhang Abbildung 3: SKIK von Polymer <b>m2Bn19</b> . .....	XXX
Anhang Abbildung 4: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Bn19</b> . .....	XXX
Anhang Abbildung 5: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Bn27</b> .....	XXXI
Anhang Abbildung 6: SKIK von Polymer <b>m2Bn27</b> . .....	XXXI
Anhang Abbildung 7: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Bn27</b> . .....	XXXII
Anhang Abbildung 8: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Bn36</b> . .....	XXXIII
Anhang Abbildung 9: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Bn36</b> .....	XXXIII
Anhang Abbildung 10: SKIK von Polymer <b>m2Bn36</b> . .....	XXXIV
Anhang Abbildung 11: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Bn36</b> . .....	XXXIV
Anhang Abbildung 12: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Cn16</b> .....	XXXV
Anhang Abbildung 13: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Cn16</b> .....	XXXV
Anhang Abbildung 14: SKIK von Polymer <b>m2Cn16</b> . .....	XXXVI
Anhang Abbildung 15: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Cn16</b> . .....	XXXVI
Anhang Abbildung 16: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Cn21</b> .....	XXXVII
Anhang Abbildung 17: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Cn21</b> .....	XXXVII

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 18: SKIK von Polymer <b>m2Cn21</b> . .....	XXXVIII
Anhang Abbildung 19: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Cn21</b> . .....	XXXVIII
Anhang Abbildung 20: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Cn32</b> .....	XXXIX
Anhang Abbildung 21: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Cn32</b> .....	XXXIX
Anhang Abbildung 22: SKIK von Polymer <b>m2Cn32</b> . .....	XL
Anhang Abbildung 23: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Cn32</b> . .....	XL
Anhang Abbildung 24: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Cn49</b> .....	XLI
Anhang Abbildung 25: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Cn49</b> .....	XLI
Anhang Abbildung 26: SKIK von Polymer <b>m2Cn49</b> . .....	XLII
Anhang Abbildung 27: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Cn49</b> . .....	XLII
Anhang Abbildung 28: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Dn16</b> . .....	XLIII
Anhang Abbildung 29: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Dn16</b> .....	XLIII
Anhang Abbildung 30: SKIK von Polymer <b>m2Dn16</b> . .....	XLIV
Anhang Abbildung 31: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Dn16</b> . .....	XLIV
Anhang Abbildung 32: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Dn23</b> . .....	XLV
Anhang Abbildung 33: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Dn23</b> .....	XLV
Anhang Abbildung 34: SKIK von Polymer <b>m2Dn23</b> . .....	XLVI
Anhang Abbildung 35: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Dn23</b> . .....	XLVI
Anhang Abbildung 36: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Dn56</b> . .....	XLVII
Anhang Abbildung 37: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Dn56</b> .....	XLVII
Anhang Abbildung 38: SKIK von Polymer <b>m2Dn56</b> . .....	XLVIII
Anhang Abbildung 39: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Dn56</b> . .....	XLVIII
Anhang Abbildung 40: Trübungsmessungen von Polymer <b>m2Pn38</b> .....	XLIX
Anhang Abbildung 41: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m2Pn38</b> . .....	XLIX

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 42: SKIK von Polymer <b>m2Pn38</b> .....	L
Anhang Abbildung 43: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m2Pn38</b> .....	L
Anhang Abbildung 44: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Bn20</b> .....	LI
Anhang Abbildung 45: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Bn20</b> .....	LI
Anhang Abbildung 46: SKIK von Polymer <b>m3Bn20</b> .....	LII
Anhang Abbildung 47: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Bn20</b> . .....	LII
Anhang Abbildung 48: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Cn10</b> .....	LIII
Anhang Abbildung 49: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Cn10</b> .....	LIII
Anhang Abbildung 50: SKIK von Polymer <b>m3Cn10</b> .....	LIV
Anhang Abbildung 51: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Cn10</b> . .....	LIV
Anhang Abbildung 52: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Cn17</b> .....	LV
Anhang Abbildung 53: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Cn17</b> .....	LV
Anhang Abbildung 54: SKIK von Polymer <b>m3Cn17</b> .....	LVI
Anhang Abbildung 55: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Cn17</b> . .....	LVI
Anhang Abbildung 56: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Cn35</b> .....	LVII
Anhang Abbildung 57: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Cn35</b> .....	LVII
Anhang Abbildung 58: SKIK von Polymer <b>m3Cn35</b> .....	LVIII
Anhang Abbildung 59: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Cn35</b> . .....	LVIII
Anhang Abbildung 60: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Cn47</b> .....	LIX
Anhang Abbildung 61: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Cn47</b> .....	LIX
Anhang Abbildung 62: SKIK von Polymer <b>m3Cn47</b> .....	LX
Anhang Abbildung 63: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Cn47</b> . .....	LX
Anhang Abbildung 64: Trübungsmessungen von Polymer <b>m3Pn16</b> .....	LXI
Anhang Abbildung 65: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m3Pn16</b> .....	LXI
Anhang Abbildung 66: SKIK von Polymer <b>m3Pn16</b> .....	LXII

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 67: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m3Pn16</b> .	
.....	LXII
Anhang Abbildung 68: Trübungsmessungen von Polymer <b>m5Cn17</b> .....	LXIII
Anhang Abbildung 69: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m5Cn17</b> .....	LXIII
Anhang Abbildung 70: SKIK von Polymer <b>m5Cn17</b> . ....	LXIV
Anhang Abbildung 71: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m5Cn17</b> .	
.....	LXIV
Anhang Abbildung 72: Trübungsmessungen von Polymer <b>m5Cn34</b> .....	LXV
Anhang Abbildung 73: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m5Cn34</b> .....	LXV
Anhang Abbildung 74: SKIK von Polymer <b>m5Cn34</b> . ....	LXVI
Anhang Abbildung 75: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m5Cn34</b> .	
.....	LXVI
Anhang Abbildung 76: Trübungsmessungen von Polymer <b>m5Cn47</b> .....	LXVII
Anhang Abbildung 77: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m5Cn47</b> .....	LXVII
Anhang Abbildung 78: SKIK von Polymer <b>m5Cn47</b> . ....	LXVIII
Anhang Abbildung 79: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m5Cn47</b> .	
.....	LXVIII
Anhang Abbildung 80: Trübungsmessungen von Polymer <b>m9Bn21</b> .....	LXIX
Anhang Abbildung 81: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m9Bn21</b> .....	LXIX
Anhang Abbildung 82: SKIK von Polymer <b>m9Bn21</b> . ....	LXX
Anhang Abbildung 83: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m9Bn21</b> .	
.....	LXX
Anhang Abbildung 84: Trübungsmessungen von Polymer <b>m9Cn10</b> .....	LXXI
Anhang Abbildung 85: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m9Cn10</b> .....	LXXI
Anhang Abbildung 86: SKIK von Polymer <b>m9Cn10</b> . ....	LXXII
Anhang Abbildung 87: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m9Cn10</b> .	
.....	LXXII
Anhang Abbildung 88: Trübungsmessungen von Polymer <b>m9Cn24</b> .....	LXXIII
Anhang Abbildung 89: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer <b>m9Cn24</b> .....	LXXIII
Anhang Abbildung 90: SKIK von Polymer <b>m9Cn24</b> . ....	LXXIV

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 91: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer <b>m9Cn24</b> . .....	LXXIV
Anhang Abbildung 92: Trübungsmessungen von <b>Polymer I</b> .....	LXXV
Anhang Abbildung 93: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von <b>Polymer I</b> .....	LXXV
Anhang Abbildung 94: SKIK von <b>Polymer I</b> .....	LXXVI
Anhang Abbildung 95: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>Polymer I</b> .....	LXXVI
Anhang Abbildung 96: Trübungsmessungen von <b>SL-Polymer I</b> .....	LXXVII
Anhang Abbildung 97: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von <b>SL-Polymer I</b> .....	LXXVII
Anhang Abbildung 98: SKIK von Polymer <b>SL-Polymer I</b> .....	LXXVIII
Anhang Abbildung 99: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>SL-Polymer I</b> . .....	LXXVIII
Anhang Abbildung 100: Trübungsmessungen von <b>SCNP I</b> .....	LXXIX
Anhang Abbildung 101: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von <b>SCNP I</b> .....	LXXIX
Anhang Abbildung 102: SKIK von Polymer <b>SCNP I</b> .....	LXXX
Anhang Abbildung 103: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>SCNP I</b> .....	LXXX
Anhang Abbildung 104: Trübungsmessungen von <b>SL-SCNP I</b> .....	LXXXI
Anhang Abbildung 105: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von <b>SL-SCNP I</b> .....	LXXXI
Anhang Abbildung 106: SKIK von Polymer <b>SL-SCNP I</b> .....	LXXXII
Anhang Abbildung 107: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von <b>SL-SCNP I</b> ..	LXXXII
Anhang Abbildung 108: CW-EPR-Temperaturreihenspektren der <b>TEMPO Referenz</b> . .....	LXXXIII
Anhang Abbildung 109: SKIK der <b>TEMPO Referenz</b> .....	LXXXIII
Anhang Abbildung 110: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen der <b>TEMPO Referenz</b> . .....	LXXXIV
Anhang Abbildung 111: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Bn19 und m2Bn36</b> .....	LXXXV
Anhang Abbildung 112: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .....	LXXXV
Anhang Abbildung 113: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .....	LXXXVI



---

Anhang Abbildung 114: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .	LXXXVI
Anhang Abbildung 115: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .	LXXXVII
Anhang Abbildung 116: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Bn27 und m2Bn36</b> .	LXXXVII
Anhang Abbildung 117: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	LXXXVIII
Anhang Abbildung 118: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	LXXXVIII
Anhang Abbildung 119 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	LXXXIX
Anhang Abbildung 120: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	LXXXIX
Anhang Abbildung 121: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	XC
Anhang Abbildung 122: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m2Cn21, m2Cn32 und m2Cn49</b> .	XC
Anhang Abbildung 123: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCI
Anhang Abbildung 124: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCI
Anhang Abbildung 125 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCII
Anhang Abbildung 126: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCII
Anhang Abbildung 127: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCIII
Anhang Abbildung 128: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Dn16, m2Dn23 und m2Dn56</b> .	XCIII

Anhang Abbildung 129: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m3Cn10**,  
**m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**..... XCIV

Anhang Abbildung 130: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren  
**m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. .... XCIV

Anhang Abbildung 131 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**..... XCV

Anhang Abbildung 132: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**..... XCV

Anhang Abbildung 133: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**..... XCVI

Anhang Abbildung 134: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere  
**m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. .... XCVI

Anhang Abbildung 135: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m5Cn17**,  
**m5Cn34** und **m5Cn47**. .... XCVII

Anhang Abbildung 136: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren  
**m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**..... XCVII

Anhang Abbildung 137 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der  
 Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. .... XCVIII

Anhang Abbildung 138: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der  
 Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. .... XCVIII

Anhang Abbildung 139: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der  
 Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. ....XCIX

Anhang Abbildung 140: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere  
**m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**.....XCIX

Anhang Abbildung 141: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m9Cn10** und  
**m9Cn24**. ....C

Anhang Abbildung 142: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren  
**m9Cn10** und **m9Cn24**. ....C

Anhang Abbildung 143 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der  
 Polymere **m9Cn10** und **m9Cn24**. ....CI

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 144: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m9Cn10 und m9Cn24</b> .....	CI
Anhang Abbildung 145: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m9Cn10 und m9Cn24</b> .....	CII
Anhang Abbildung 146: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m9Cn10 und m9Cn24</b> .....	CII
Anhang Abbildung 147: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CIII
Anhang Abbildung 148: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CIII
Anhang Abbildung 149 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CIV
Anhang Abbildung 150: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CIV
Anhang Abbildung 151: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CV
Anhang Abbildung 152: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m3Bn20 und m9Bn21</b> .....	CV
Anhang Abbildung 153: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVI
Anhang Abbildung 154: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVI
Anhang Abbildung 155 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVII
Anhang Abbildung 156: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVII
Anhang Abbildung 157: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVIII
Anhang Abbildung 158: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m3Cn10 und m9Cn10</b> .....	CVIII

## Abbildungsverzeichnis

---

Anhang Abbildung 159: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Cn16</b> , <b>m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CIX
Anhang Abbildung 160: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn16, m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CIX
Anhang Abbildung 161 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CX
Anhang Abbildung 162: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CX
Anhang Abbildung 163: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CXI
Anhang Abbildung 164: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn16, m3Cn17 und m5Cn17</b> .....	CXI
Anhang Abbildung 165: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Cn21 und</b> <b>m9Cn24</b> .....	CXII
Anhang Abbildung 166: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn21 und m9Cn24</b> .....	CXII
Anhang Abbildung 167 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn21 und m9Cn24</b> .....	CXIII
Anhang Abbildung 168: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn21 und m9Cn24</b> .....	CXIII
Anhang Abbildung 169: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn21 und m9Cn24</b> .....	CXIV
Anhang Abbildung 170: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn21 und m9Cn24</b> .....	CXIV
Anhang Abbildung 171: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Cn32</b> , <b>m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXV
Anhang Abbildung 172: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn32, m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXV
Anhang Abbildung 173 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn32, m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXVI

Anhang Abbildung 174: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn32, m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXVI
Anhang Abbildung 175: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn32, m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXVII
Anhang Abbildung 176: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn32, m3Cn35 und m5Cn34</b> .....	CXVII
Anhang Abbildung 177: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXVIII
Anhang Abbildung 178: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXVIII
Anhang Abbildung 179 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXIX
Anhang Abbildung 180: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXIX
Anhang Abbildung 181: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXX
Anhang Abbildung 182: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Cn49, m3Cn47 und m5Cn47</b> .....	CXX
Anhang Abbildung 183: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXI
Anhang Abbildung 184: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXI
Anhang Abbildung 185 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXII
Anhang Abbildung 186: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXII
Anhang Abbildung 187: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXIII
Anhang Abbildung 188: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere <b>m2Bn19, m2Cn16 und m2Dn16</b> .....	CXXIII

Anhang Abbildung 189: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Bn36**,  
**m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXIV

Anhang Abbildung 190: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren  
**m2Bn36, m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXIV

Anhang Abbildung 191 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der  
 Polymere **m2Bn36, m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXV

Anhang Abbildung 192: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der  
 Polymere **m2Bn36, m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXV

Anhang Abbildung 193: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der  
 Polymere **m2Bn36, m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXVI

Anhang Abbildung 194: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere  
**m2Bn36, m2Cn32 und m2Pn38**. ..... CXXVI

Anhang Abbildung 195: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m3Bn20**,  
**m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXVII

Anhang Abbildung 196: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren  
**m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXVII

Anhang Abbildung 197 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXVIII

Anhang Abbildung 198: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXVIII

Anhang Abbildung 199: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der  
 Polymere **m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXIX

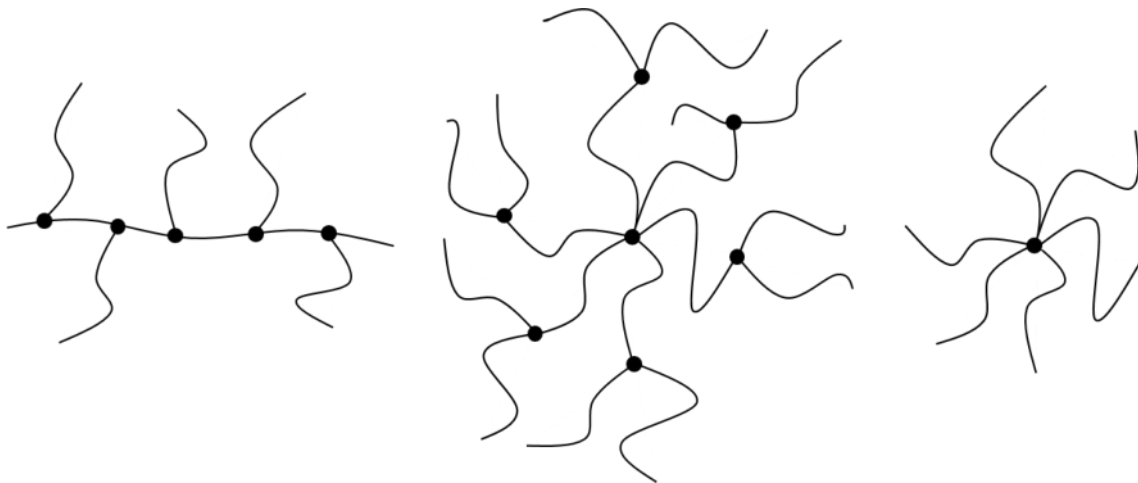
Anhang Abbildung 200: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere  
**m3Bn20, m3Cn17 und m3Pn16**. ..... CXXIX

---

# 1 Einleitung

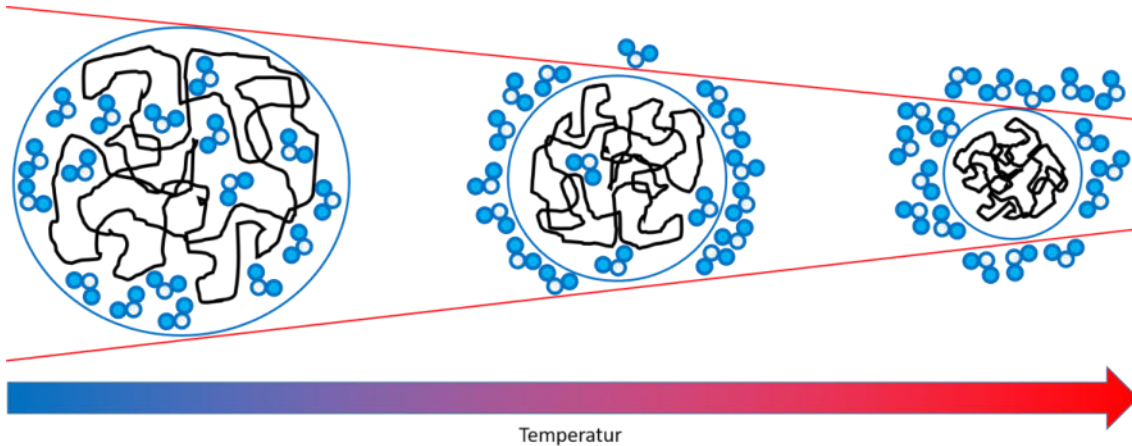
## 1.1 Polymere: Einteilungsmöglichkeiten und die Motivation für Untersuchungen

Im einfachsten Fall besteht ein Polymer aus einer linearen Kette von kovalent-verknüpften, ionisch gebundenen oder über Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Moleküleinheiten. Die kleinsten, repetitiven Strukturelemente werden als Monomere bezeichnet.<sup>[1]</sup> Obwohl der Begriff des Makromoleküls häufig als Synonym verwendet wird, bestehen Polymere zumeist aus mehreren Ketten oder verzweigten Makromolekülen.<sup>[1]-[3]</sup> Sternförmige Polymere, links in Schema 1 dargestellt, besitzen eine zentrale Verzweigung der Polymerketten. Liegt eine sphärische Anordnung vor, wird dieses Polymer auch als Baumpolymer bezeichnet. Ein Dendrit stellt ein sphärisch-symmetrisches Baumpolymer dar, wie in Schema 1 in der Mitte dargestellt. Kammartige Polymere, wie in Schema 1 rechts zu sehen, bestehen aus einer Hauptkette und mehreren Seitenketten.



Schema 1: Darstellung von möglichen Polymeranordnungen aufgrund ihrer chemischen Struktur. Links: dendritische Struktur. Mitte: sternförmige Struktur. Rechts: kammartige Struktur.

In dieser Arbeit werden kammartige Polymere betrachtet. Die Seitenketten können innerhalb eines Moleküls verschieden Längen aufweisen und in ihrer Anordnung variieren. Insbesondere bei Fragestellungen der Biokompatibilität, dem effektiven Einsatz verschiedener Polymertypen und bezüglich der Nachhaltigkeit sind systematische Untersuchungen notwendig.



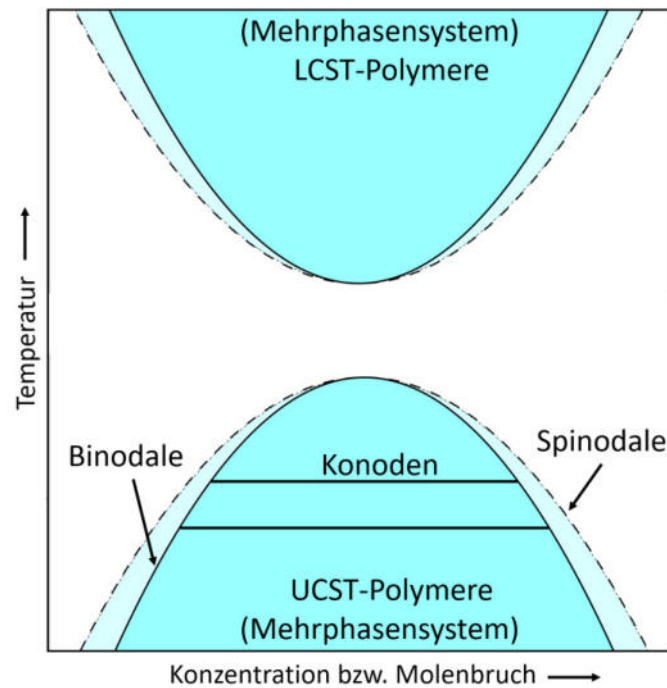
Schema 2: Darstellung der Solvatation, räumlichen Polymerausdehnung und Kollabieren eines Polymers in Wasser. Adaptiert von Taylor et al.<sup>[7]</sup>

Eine besondere Aufmerksamkeit gilt daher dem chemischen Verhalten der Polymere in Bezug auf Wasser, vergleiche Schema 2.<sup>[4]-[7]</sup> Die Störung dieser Selbstorganisation durch Fremdstoffe, in diesem Fall durch ein Polymer, führt zu Neustrukturierungen, welche als vielversprechende Strategie für funktionelle Materialien eingesetzt werden kann.<sup>[8]-[15]</sup> Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Selbstorganisation genauer untersucht werden. Ist eine ausreichend gute Interaktion zwischen einem Polymer und dem Solvent vorhanden, wird das Polymer gelöst. Polymere, welche in Wasser gelöst werden, müssen entsprechend gute Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.<sup>[16]</sup> Nimmt die Löslichkeit des Polymers mit steigender Temperatur ab, werden diese Polymere als LCST-Polymere (engl. lower critical solution temperature) bezeichnet, bei einer Zunahme der Löslichkeit hingegen als UCST-Polymere (engl. upper critical solution temperature).



## 1.2 Phasendiagramme, Mischungslücken und der Zusammenhang mit LCST- und UCST –Polymeren

Das Ausfallen von bereits gelösten Polymeren basiert auf intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb des Polymers und anschließend auf intermolekularen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymermolekülen.<sup>[17]</sup> Bereits bekannt ist, dass der Kollaps an den hydrophobsten Punkten eines Polymers beginnt.<sup>[6]</sup> Als „thermoresponsiv“ werden dabei Polymere bezeichnet, welche gegenüber Temperaturänderungen eine hohe Empfindlichkeit besitzen und im Sinne einer linearen Antwort reagieren.<sup>[16],[18]</sup> Die Änderungen der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen führen zu lokalen Inhomogenitäten und anschließend zu makroskopischen Phasentrennungen. Daher kann eine geringe Anzahl von sich neu strukturierenden Polymeren als ein vorgelagerter Phasenübergang angesehen werden.<sup>[6],[19]</sup> Eine Inhomogenität im Nanomaßstab muss von dem Begriff einer Phase differenziert werden. Phasen weisen typischerweise starke Oberflächeneffekte auf.<sup>[1],[6],[19]–[21]</sup> Eine zunehmende Inhomogenität kann Oberflächeneffekte verursachen und somit zu einer Phasenauftrennung führen. Konventionell wird das Phasenverhalten über isobare Phasendiagramme dargestellt, bei der die Temperatur gegen die Konzentration oder den Molenbruch aufgetragen wird.<sup>[16]</sup> Als Binodale wird die Phasentrennlinie zwischen dem Einphasensystem und dem Mehrphasensystem bezeichnet.<sup>[16],[22]</sup> Die Konoden stellen die isothermen Verbindungsgeraden innerhalb des Mehrphasensystems dar und zeigen auf, in welchem Molenbruch die jeweiligen Komponenten innerhalb der Phasen vorliegen.<sup>[16]</sup> Tritt die Phasenseparation mit steigender Temperatur auf, handelt es sich um die bereits erwähnten LCST-Polymere, siehe Abbildung 1 linke Seite. Eine abnehmende Phasenseparation mit steigender Temperatur wird bei UCST-Polymeren beobachtet, zu sehen in Abbildung 1 rechts. Insbesondere bei den UCST-Polymeren werden oft widersprüchliche Trübungspunkte veröffentlicht, da diese Polymere oftmals partiell kationische und anionische Ladungen tragen und dadurch eine hohe Sensibilität für Salze und ionische Wechselwirkungen besitzen.<sup>[23],[24]</sup> Nanopartikel aus einkettigen Polymeren stellen eine Variation innerhalb der Topologie zu den ansonsten linearen Polymeren dar und werden als SCNPs (engl. single chain nano particles) bezeichnet.<sup>[25]–[31]</sup>



Schema 3: Phasendiagramm von LCST- und UCST-Polymeren mit Darstellung der Spinodalen, Binodalen und Konoden.

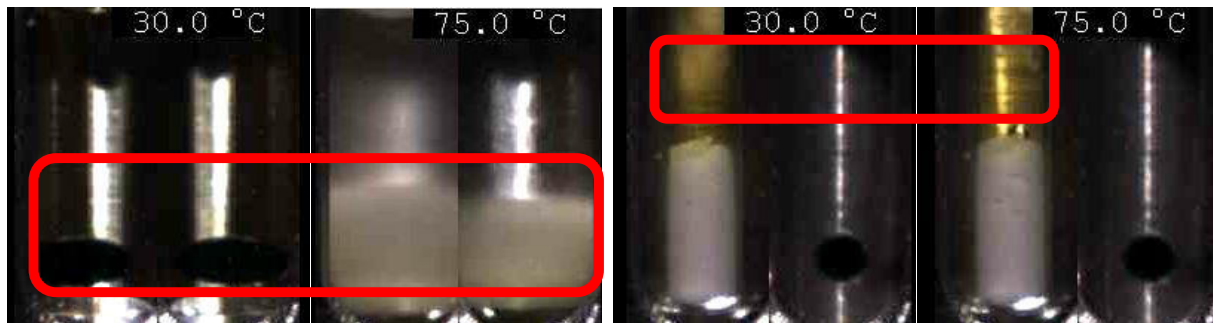


Abbildung 1: Aufnahmen des Polymerverhaltens mit steigender Temperatur. Links: Aufnahmen der Trübungsmessungen in Siedekapillaren von Polymer **m2Dn23** bei 30 °C und 75 °C mit Ausbildung eines weißen Niederschlages. Rechts: Exemplarische Aufnahmen der Trübungsmessungen in Blaubrand® Kapillaren eines in dieser Arbeit nicht weiter spezifizierten UCST-Polymeren mit Verschluss der Kapillaren am unteren Ende durch CRITOSEAL®. Rote Umrandung: Gegenüberstellende Markierung von Trübungen in der Probenlösung.

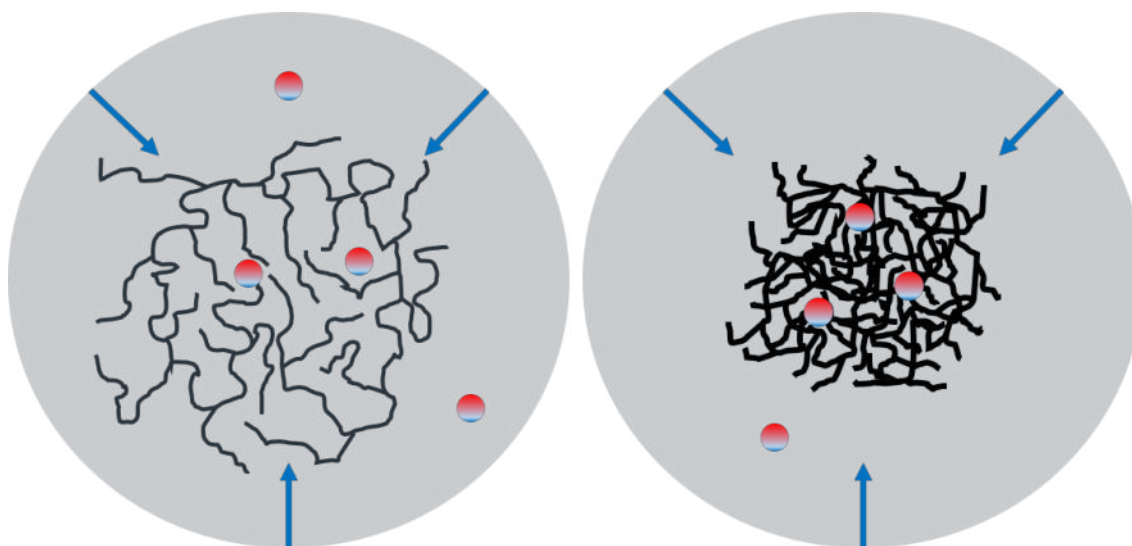
### 1.3 Die Änderung der Solvatation durch Polymervariationen und äußere Einflüsse

Das Kollabieren des Polymers kann mit Lichtstremethoden, beispielsweise mit Trübungs- bzw. Turbidimetriemessungen, analysiert werden.<sup>[16],[22],[32]</sup> Auch wenn keine allgemein anerkannte Definition für die Schärfe eines Phasenüberganges vorhanden ist, bezeichnet der Trübungspunkt dabei die Temperatur, bei der die Lösung trüb oder klar wird.<sup>[16]</sup> Eine Reduzierung der Transmission von 2 % oder auch 5 % werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet.<sup>[16],[23]</sup> Für die Reproduzierbarkeit von Trübungspunktmessungen ist es unbedingt erforderlich die Polymerkonzentration, die Aufheizgeschwindigkeit und den Trübungsbereich oder die Definition des zuvor exakt definierten Trübungspunktes anzugeben.<sup>[16],[23]</sup> Dies ist nicht auf Turbidimetriemessungen beschränkt und gilt für alle Methoden zur Bestimmung des Trübungspunktes.<sup>[16]</sup> So stellt exemplarisch die Homogenität der Polymerzusammensetzung eine der Hauptfaktoren für die Schärfe des Trübungspunktes dar.<sup>[16],[17],[33]</sup> Bereits durchgeführte Untersuchungen zu strukturgebenden Einheiten eines Polymers zeigen, wie Seiten- und Hauptketten, oder auch die Taktizität die Trübungstemperatur beeinflussen.<sup>[16],[23],[32],[33]</sup> Weitere Studien zeigen außerdem, dass hydrophobere Polymere aufgrund von schwächer ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen geringere Trübungstemperaturen aufweisen.<sup>[6]</sup> Gleichmaßen wie partielle Strukturelemente, wie beispielsweise die Taktizität des Polymers, nehmen auch externe Faktoren, wie der pH-Wert, die Polymerkonzentration oder Anwesenheit von Salzen einen Einfluss auf den Trübungspunkt.<sup>[16],[17],[23],[24],[32]–[36]</sup>

### 1.4 Eine Untersuchungsmöglichkeit des Solvatationsverhaltens

Bei Untersuchungen des Solvatationsverhaltens wurde festgestellt, dass die Temperatur bei der Trübung häufig nicht mit der Phasentrennungstemperatur übereinstimmt.<sup>[16]</sup> Mit Hilfe der CW EPR-Spektroskopie, „continuous wave electron paramagnetic resonance“, können nanoskopische Inhomogenitäten aufgezeigt werden und so dieser Unterschied zwischen ermittelten Temperaturen bei Trübungsmessungen und den ermittelten Temperaturen bei vorgelagerten Phasentrennungen verstanden werden. Durch Verwendung von

paramagnetischen Substanzen, wie Übergangsmetalle oder organische Radikale mit stabilisierten, ungepaarten Elektronenspins, ist eine systematische und intrinsisch-nanoskopische Sicht auf das Solvatationsverhalten möglich.<sup>[6]</sup> Nitroxidradikale beispielsweise können vielseitig chemisch modifiziert werden. Diese Eigenschaft ermöglichte eine Etablierung und kommerzielle Nutzung auch in anderen Life-Science-Bereichen.<sup>[37]–[51]</sup> Exemplarisch stellt 2,2,6,6-tetramethylpipieridine-1-oxyl (TEMPO) ein häufig eingesetztes Nitroxidradikal bei EPR-spektroskopischen Untersuchungen dar, welches einen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten von 1,85 aufweist.<sup>[52],[53]</sup> TEMPO kann sich sowohl in hydrophilen Regionen, als auch in hydrophoben Bereichen einer Probe aufhalten. Entsprechend kann diese Eigenschaft genutzt werden, um kollabierende Polymer signifikant zu detektieren, wenn die Spinsonde ausreichend in den neu gebildeten Bereichen vorhanden ist.<sup>[6],[19],[52],[54]–[57]</sup>



Schema 4: Kollabieren eines Polymers und zugehöriges Verhalten von TEMPO in Wasser. Die blauen Pfeile stellen eine äußere Krafteinwirkung des Lösungsmittels gegenüber dem Polymer beim Kollabieren dar.

Die Abhängigkeit einer sich verändernden Polarität auf die Spinsonde verändert sich die Elektronenspinpopulation beim Stickstoffkern, welche dann in den gemessenen EPR-Spektren ersichtlich werden.<sup>[58],[59]</sup> Der Zusammenhang der Elektronenspinpopulation am Stickstoffkern und der Polarität wird in den CW-EPR spektroskopischen Grundlagen genauer erläutert, siehe Kapitel 2.3. Niedermolekulare Spinsonden, wie TEMPO, sind für nanoskopische Inhomogenitäten zumeist sensitiver, da bereits die Möglichkeit der Verdrängung aufgrund der

molekularen Größe aus hydrophoberen Bereichen verringert ist.<sup>[6]</sup> Ebenfalls ist in diesem Zusammenhang bekannt, dass durch die EPR-Spektroskopie bereits bei einer geringen Anzahl von Molekülen Veränderungen detektiert werden können, welche durch makroskopische Methode kaum nachweisbar sind.<sup>[60]</sup> Diese geringe Anzahl von sich ändernden Polymeren können als ein bereits erwähnter, vorgelagerter Phasenübergang angesehen werden. Dieser darf jedoch nicht als eigene Phase verstanden werden.<sup>[1],[6],[19]–[21]</sup> Eine solche Inhomogenität kann als ein nanoskopisches Cluster von Polymersegmenten mit einer Nanophase von 1 nm bis 50 nm betrachtet werden.<sup>[20],[21]</sup> Wird ein einzelnes Polymermolekül betrachtet, wird ersichtlich, dass mit der Änderung der Temperatur in dem System die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen diesem Polymermolekül und den solvatisierenden Lösungsmittelmolekülen beeinflusst werden. Diese Änderungen, welche durch die sich in der Nähe befindlichen Spinsonden detektiert werden können, sind somit unabhängig von der Gesamtanzahl der Polymermoleküle im betrachteten System. Diesbezügliche Untersuchungen zeigten, dass auch Änderungen bei intramolekulare Wechselwirkungen unabhängig der makroskopischen Polymerkonzentration sind.<sup>[6]</sup> Ein detektierter Kollaps kann in der EPR-Spektroskopie unterschieden werden als eine statische oder dynamische Inhomogenität. Bei einer statischen Inhomogenität ist die Spinsonde innerhalb der EPR-Zeitskala von  $10^{-6}$  s bis  $10^{-9}$  s unabhängig einer Strukturänderung, welche die Interaktionen mit der Sonde beeinflussen könnten. Wenn die Sonde in diesem Zeitraum zwischen Bereichen verschiedener Polaritäten diffundieren kann, welche zusätzlich mit zunehmender Temperatur schneller verläuft, wird diese Veränderung als dynamischen Inhomogenität bezeichnet.<sup>[6],[19],[61]</sup>

## 2 Grundlagen

### 2.1 Die Sicherung der Ergebnisse mit Qualitätssichernden-Maßstäben

Um die Stabilität eines allgemeinen Prozesses im Qualitätsmanagement nachzuverfolgen, können sogenannte „Qualitätsregelkarten“ genutzt werden, siehe Schema 5.<sup>[62]–[64]</sup> Die Qualitätsregelkarte stellt die Messdaten in Relation zu ihrem Mittelwert (blau), der 2-Sigma- und der 3-Sigma-Grenze auf. Die 2-Sigma-Grenze (grün) wird häufig als Warngrenze bezeichnet. Eine einmalige Überschreitung dieser Grenze, hier exemplarisch Datenpunkt 4 von links, wird nicht als Änderung oder Störung innerhalb eines Prozesses angesehen. Jeder Prozess unterliegt natürlichen Schwankungen, wie beispielsweise äußere Temperatureinflüsse oder Veränderung der Luftfeuchtigkeit, und können so die Abweichungen hervorrufen.



Schema 5: Aufbau einer Qualitätsregelkarte. Schwarz: experimentell bestimmte Werte, blau: Mittelwert aus den gemessenen Werten, grün: Warn- bzw. 2-Sigma-Grenze, rot: Eingriffs- bzw. 3-Sigma-Grenze.

Um die Qualität sicherzustellen, werden weiterhin Messwerte aufgenommen. Andauernde Überschreitungen zeigen entsprechende Veränderungen an. Die 3-Sigma-Grenze (rot), welche als Eingriffs- oder Kontrollgrenze bezeichnet wird, zeigt eine beachtliche Änderung des Systems an, und erfordert in der Qualitätssicherung einen sofortigen Eingriff. Zusätzlich können die Verläufe der Datenpunkte analysiert werden. Die Messwerte sollten zufällig um den Mittelwert

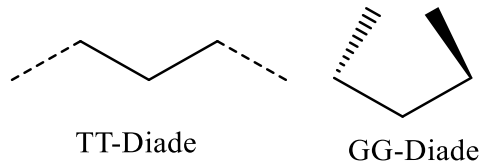
schwanken. Ein periodisches Schwingen um den Mittelwert ist entsprechend nicht zufällig, dessen Ursache im Sinne der Qualitätssicherung zu identifizieren ist. Weisen mehrere aufeinanderfolgende Messwerte einen Anstieg in Richtung der Grenze auf, wird von einem abweichenden Trend bezüglich der Mittelwerte gesprochen.

In dieser Arbeit wird diese Qualitätsregelkarte modifiziert, indem auf der x-Achse der kontinuierliche Temperaturanstieg aufgetragen wird und gleichzeitig auf der y-Achse der sich jeweilig ändernde Parameter zugeordnet wird.

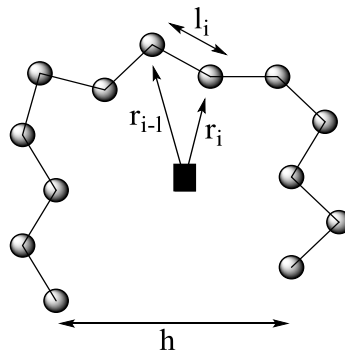
### 2.2 Eine statistische Beschreibung von Polymeren in einem Lösungsmittel

In der Regel besteht ein Polymer aus vielen aufeinanderfolgenden, linearen Bindungen, dessen Konformation in der Gesamtheit energetisch entartet sind.<sup>[1]</sup> Unter Konformation wird dabei eine Aufeinanderfolge von asymmetrischen Atomen verstanden. Moleküle mit unterschiedlichen Konformationen können durch Drehungen um die Bindungsachse ineinander überführt werden. Eine Konformationsänderung ist daher von einer Konfigurationsänderung, mit verschiedenen Stereoisomeren, zu unterscheiden. Für eine korrekte Beschreibung der räumlichen Ausdehnung des Polymers muss zunächst das Ergodizitätstheorem zugrunde gelegt werden, sodass alle physikalischen Wechselwirkungen und betrachteten Parameter innerhalb eines Polymer-Ensembles konsistent zueinander und konstant sind. Nach dem Ergodizitätstheorem für thermodynamische Systeme können alle energetisch möglichen Zustände erreicht werden. Die zeitliche Entwicklung für alle Zustände einer Region ist mit der Gültigkeit des Ergodizitätstheorems proportional zu allen Zuständen des Raumes zu einem Zeitpunkt.<sup>[1],[65]</sup> Mit einem ausgeprägten Bezug auf die Ausführungen von M. D. Lechner<sup>[1]</sup> wird so eine Betrachtung der Konformationsstatistik und damit auch eine statistische Beschreibung der Einflussstärken der Seitenkettenlängen, der Hauptgruppenlängen und der Endgruppen-Auswirkungen bezüglich der Wasserlöslichkeit möglich. Stellt das Polymer beispielsweise eine lineare Kette dar, welche als TT-Diaden beschreibbar sind, siehe Schema 6, hängt die Ausdehnung nur vom Bindungswinkel ab. Beschränkt sich die Konformation der Makromolekül-Kette ausschließlich auf die GG-Diaden, so liegen Helix-Konformationen vor. Wird zunächst ein lineares Polymer mit gemischten T- und G-Diaden betrachtet, ist zur

Beschreibung der gemittelten Konformation der mittlere Kettenendenabstand  $\langle h \rangle$  und der mittlere Trägheitsradius  $\langle R \rangle$  von Bedeutung, siehe (1) und Schema 7.



Schema 6: Darstellungen verschiedener Konformationen. Links: Darstellung der TT-Diaden, Rechts: Darstellung der GG-Diaden. Adaptiert von M. D. Lechner.<sup>[1]</sup>



Schema 7: Darstellung von notwendigen, vektoriellen Größen eines Polymeren zur mathematischen Beschreibung der Konformation. Der Vektor  $r_i$  ist der Abstand zwischen dem Schwerpunkt des Makromoleküles und dem Grundbaustein  $i$ . Die vektorielle Größe  $l_i$  ist der Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden Grundbausteinen. Adaptiert von M. D. Lechner.<sup>[1]</sup>

$$\langle R \rangle \equiv \sqrt{\left( \frac{1}{M_{\text{Polymer}}} \right) \cdot \sum_{i=1}^B (M_{i, \text{Segment}} \cdot r_i^2)} \quad (1)$$

Bei verzweigten Polymeren mit mehr als zwei Kettenenden wird die Konformation und das Solvationsverhalten durch sämtliche Kettenenden beeinflusst. Daraus resultierend besitzt ein verzweigtes Polymer mehrere Kettenendenabstände. Für eine mathematische Beschreibung ist daher der mittlere Kettenendenabstand  $\langle h \rangle$  nicht mehr zielführend und verliert an Bedeutung. Die Beschreibung der Konformation erfolgt, beispielsweise bei kammartigen, verzweigten Polymeren, über den dimensionslosen Faktor  $\langle G \rangle$ , siehe (2), welcher den quadratischen Trägheitsradius des verzweigten Polymeren in Relation zu einem linearen Polymer setzt und somit ein Maß für den veränderten quadratischen Trägheitsradius eines verzweigten Polymeren



gegenüber eines linearen Polymermodells darstellt. Der quadratische Trägheitsradius eines analogen, linearen Makromoleküls besitzt dabei die gleichen Randbedingungen, gegeben durch das Ergodizitätstheorem, wie das verzweigte Polymer.<sup>[1]</sup>

$$\langle G \rangle \equiv \frac{\langle R^2 \rangle_{\text{verzweigt}}}{\langle R^2 \rangle_{\text{linear}}} \quad (2)$$

Für jeweils gleich lange, aber im kartesischen Raum statistisch verteilte Seitenketten entlang der Hauptkette ergibt sich für  $\langle G \rangle$  ein zusätzlicher Ausdruck (3), welcher die Anzahl der Segmente der Haupt- und Seitenketten berücksichtigt.<sup>[1]</sup>

$$\langle G \rangle = 1 + n \cdot p \cdot (2 + 3 \cdot p + p^2) + \frac{n^2 \cdot p^2 \cdot (1 + 3 \cdot p)}{(1 + n \cdot p)^3} \quad (3)$$

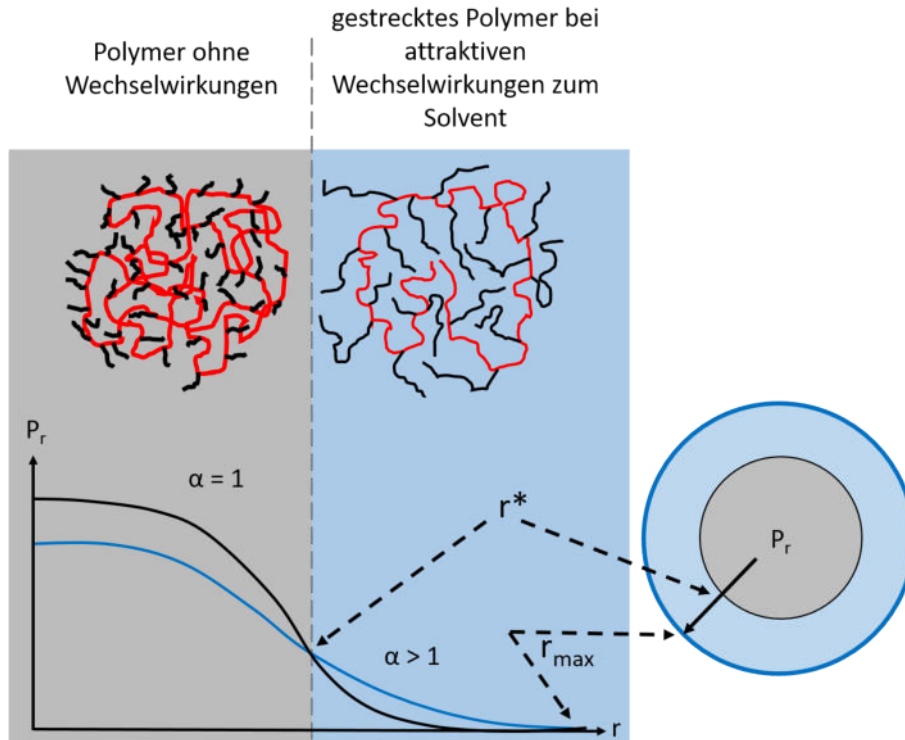
mit  $p = \frac{n}{N \cdot n \cdot m_{\text{verzweigt}}}$

Die Verteilung der Segmente ist über die Segmentdichte beschreibbar (4) und steht somit in direktem Zusammenhang mit der Solvatation und dem Trübungspunkt. Werden keine Wechselwirkungen angenommen, werden die Polymere folglich in keine Raumrichtung verzerrt. Es ergibt sich so ein kugelsymmetrisches Modell des Polymers in der Lösung mit einer normalverteilten Segmentdichte  $P_r$ . Die Segmentdichte ist bei  $r = 0$  am größten, vergleiche dazu auch Schema 7. Der zugehörige mathematische Ausdruck ist nachfolgend beschrieben (4) und setzt  $P_r$  in Relation zu  $\langle R^2 \rangle$ .

$$P_{\max} = P_{r=0} = N^* \cdot \left[ \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot \langle R^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

Mit Annahme eines kugelsymmetrischen Modells des Polymers kann die Streckung  $\alpha$  mit dem Wert 1 gleichgesetzt werden, siehe Schema 8. Stoßen sich die Segmente voneinander ab oder liegen attraktive Wechselwirkungen zum Lösungsmittel vor, erhöht sich  $\langle R^2 \rangle$  um den Streckungswert  $\alpha$ . Aus (4) geht hervor, dass  $\langle R^2 \rangle$  indirekt proportional zu  $P_r$  ist. Eine Erhöhung des quadratischen Trägheitsradius verringert damit die Segmentdichte und bewirkt eine zusätzliche Abweichung der Normalverteilung. Es geht dabei hervor, dass ab einem Radius  $r^*$  die Segmentdichte bei dem Polymermodell mit attraktiven Wechselwirkungen größer ist als die Segmentdichte des Polymermodells ohne Wechselwirkungen, vergleiche Schema 8, welche folglich auch zu Abweichungen eines Kugelmodells oder zu Vergrößerungen der Kugel führen.

Entsprechend dieser Betrachtungen sind die Änderung der Segmentdichte und des Streckungsparameters proportional für das Maß einer Solvatation.



Schema 8: Polymerverhalten mit und ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen. Die blaue Kurve zeigt die Segmentdichteverteilung in Abhängigkeit des mittleren relativen Abstandes bei einem Polymer mit Wechselwirkungen. Die schwarze Kurve zeigt die Segmentdichteverteilung in Abhängigkeit des mittleren relativen Abstandes bei einem Polymer ohne Wechselwirkungen. Die sich daraus ergebende Streckung  $\alpha$  ist bei einem Polymer mit Wechselwirkungen größer als bei einem Polymer ohne Wechselwirkungen. Der kritische Radius  $r^*$  gibt an, ab welchem mittleren relativen Radius die Segmentdichteverteilung eines Polymers mit Wechselwirkungen größer ist als bei einem Polymer ohne Wechselwirkungen. Adaptiert von M. D. Lechner.<sup>[1]</sup>

### 2.3 EPR-Spektroskopie-Grundlagen

Basierend auf der Absorption von Mikrowellenstrahlung und dem gleichzeitigen Anlegen eines homogenen Magnetfeldes an die zu untersuchende Probe gehört die EPR-Spektroskopie zu der Magnetresonanzspektroskopie. Bei dieser Methode stehen die Untersuchungen von räumlichen Anordnungen im nm-Bereich, als auch Dynamikuntersuchungen im ns-Bereich eines Systems im Fokus.<sup>[8],[19],[25],[29],[66]–[68]</sup> Voraussetzung für derartige Untersuchungen sind ungepaarten Elektronen, sodass EPR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich für paramagnetische Proben, wie Übergangsmetalle oder stabilisierte Nitroxid-Radikale, geeignet

sind. Aus EPR-spektroskopischer Sicht sind in dieser Arbeit vier Wechselwirkungen relevant. Die stärkste Wechselwirkung stellt dabei die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung dar, bei der das Elektron mit einem angelegten Magnetfeld interagiert. Gleichermaßen wechselwirken Kerne mit dem angelegten Magnet, welche als Kern-Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet wird. Die Interaktion von der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung mit der Kern-Zeeman-Wechselwirkung wird als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Abschließend können noch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, welche in die dipolare Wechselwirkung und in die direkte-Kontakt-Wechselwirkung eingeteilt werden kann. Die direkte Kontakt-Wechselwirkung wird auch als Heisenberg-Spinaustausch-Wechselwirkung bezeichnet. Neben den genannten Wechselwirkungen gibt es noch die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung, welche jedoch mittels der CW-EPR-Spektroskopie nicht ausreichend aufgelöst wird. Die Nullfeldaufspaltung kann ebenfalls vernachlässigt werden, da in dieser Arbeit ausschließlich mit Systemen mit einer Spinquantenzahl  $I = \pm\frac{1}{2}$  gearbeitet wird und diese Interaktionen nur bei Spinsystemen mit mehreren ungepaarten Elektronen auftreten.

$$\vec{\mu}_{\text{Elektronenspin}} = \mu_{\text{Bohr}} = \gamma \cdot \vec{S} \quad (5)$$

Die energetische Entartung der Elektronen wird durch das Anlegen eines, idealerweise homogenen, Magnetfeldes sowie der Spinquantenzahl von  $I_{\text{Elektron}} = \frac{1}{2}$  aufgehoben, welche als die bereits erwähnte Elektron-Zeemann-Aufspaltung bezeichnet wird.

Die Energiedifferenz der gequantelten Energieniveaus ist in Schema 9 grafisch dargestellt und über (6) bestimmbar.<sup>[58],[69],[70]</sup> Diese Gleichung ist die fundamentale Gleichung der EPR-Spektroskopie und wird auch als „Resonanzbedingung“ bezeichnet. Gleichermaßen zu der Energieaufspaltung bei Elektronen kann auch die Wechselwirkung von Kernen mit dem Magnetfeld betrachtet werden, dessen Aufhebung der Energieentartung als die bereits genannte Kern-Zeemann-Aufspaltung bezeichnet wird. Die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den magnetischen Momenten des Kerns wird weiterführend dann als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Eine technische Realisierung eines homogenen Magnetfeldes mit einer entsprechenden Mikrowelleneinstrahlung stellt das X-Band dar. Bei einem X-Band-Spektrometer wird eine Mikrowelle von etwa 9,4 GHz verwendet, wobei die

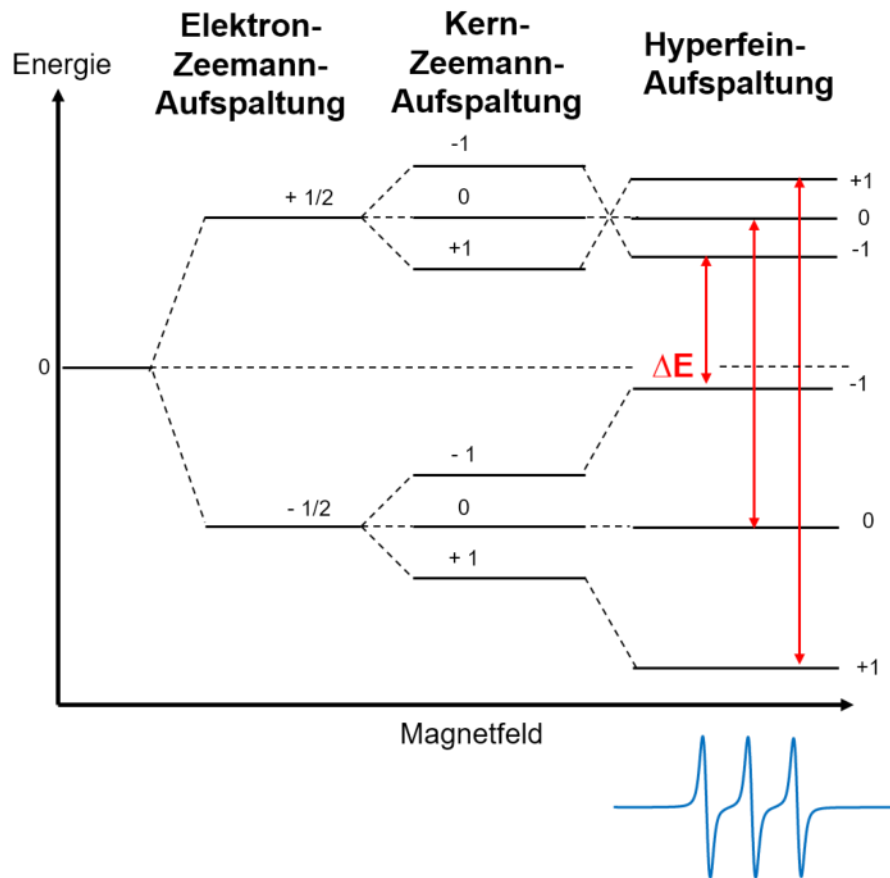
Erzeugung eines näherungsweise idealen homogenen Magnetfeldes von etwa 337 mT einfach erreichbar ist.

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \cdot g_{\text{Elektron}} \cdot \mu_{\text{Bohr}} \cdot B = \pm \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu \tag{6}$$

beziehungsweise

$$\Delta E = g_{\text{Elektron}} \cdot \mu_{\text{Bohr}} \cdot B = h \cdot \nu$$

Für ein freies Elektron nimmt  $g_{\text{Elektron}}$  einen Wert von 2,00232 an.<sup>[71]</sup> Wie aus (6) und Schema 9 implizit hervorgeht, ist die Energiedifferenz von der Mikrowelleneinstrahlung, beziehungsweise dem angelegten Magnetfeld abhängig.



Schema 9: Darstellung der Energieaufspaltung mit Anlegen eines externen Magnetfeldes. Adaptiert von Junk et. al.<sup>[69]</sup>

Die dafür notwendige Energie, welche für den Übergang zwischen den Energieleveln  $\Delta E$  benötigt wird, in Schema 9 rot dargestellt, wird durch die Absorption der elektromagnetische

Mikrowellenanregung realisiert. Die Abschwächung der eingestrahlten Mikrowelle moduliert, aus technischen Gründen, eine zweite niederfrequente elektromagnetische Welle. Diese Modulation der niederfrequenten zweiten Welle wird computergestützt rückgerechnet und die Abschwächung als erstes Ableitung grafisch dargestellt, womit das CW-EPR-Spektrum erhalten wird, blau gekennzeichnet in Schema 9.

Die drei Signale, welche bei TEMPO detektiert werden, resultieren aus der Hyperfeinwechselwirkung des  $^{14}\text{N}$ -Kerns mit einer Kernspinquanzenzahl von  $I_{\text{Kern}} = 1$  und dem ungepaarten Elektron. Die Anzahl der detektierbaren Signale kann mit Hilfe von (7) berechnet werden.<sup>[58]</sup>

$$\text{Signalanzahl} = 2 \cdot I_{\text{Kern}} + 1 \quad (7)$$

Die Signale, basierend auf den Hyperfeinwechselwirkungen eines  $^{15}\text{N}$ -Kerns mit dem Elektron, sind aufgrund des natürlichen  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Verhältnisses des TEMPOs vom Signal-Rausch-Verhältnisses nicht unterscheidbar. Bei Verwendung eines isotoopenreinen  $^{15}\text{N}$ -TEMPOs wäre eine entsprechend Detektion von zwei Signalen möglich. Die zwei Signale, in dieser Arbeit nicht dargestellt, wären symmetrisch zueinander um das aus (6) resultierende Magnetfeld von etwa 337 mT aufgespalten.

Weiterführende und vertiefende physikalischen und quantenmechanischen Betrachtungen können in verschiedenen Veröffentlichungen nachgelesen und in bereits zahlreichen, zusammenfassenden Werken als Grundlagenliteratur genauer studiert werden.<sup>[58],[59],[69],[70],[72],[73]</sup>

Das Anlegen eines homogenen Magnetfeldes verursacht nicht nur eine Entartung von Energiezuständen, sondern erzeugt auch eine räumliche Quantifizierungsachse. Alle Parameter, welche auf der Aufhebung der Energieentartung beruhen, weisen entsprechende räumliche Differenzierungsmöglichkeiten auf. So setzt sich die Hyperfeinaufspaltung  $A$  beispielsweise aus den Vektoren entlang einer jeden Raumrichtung  $x$ ,  $y$  und  $z$  auf, mathematisch wiedergegeben in (8). Die resultierende Hyperfeinaufspaltung der  $3 \times 3$ -Matrix wird dabei auch als  $A$ -Tensor bezeichnet. Befindet sich die Spinsonde gelöst in einem flüssigen Medium, welche keine zu hohe Viskosität aufweist, mitteln sich die Vektoren, welche nicht exakt die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse beschreiben, zumeist heraus.

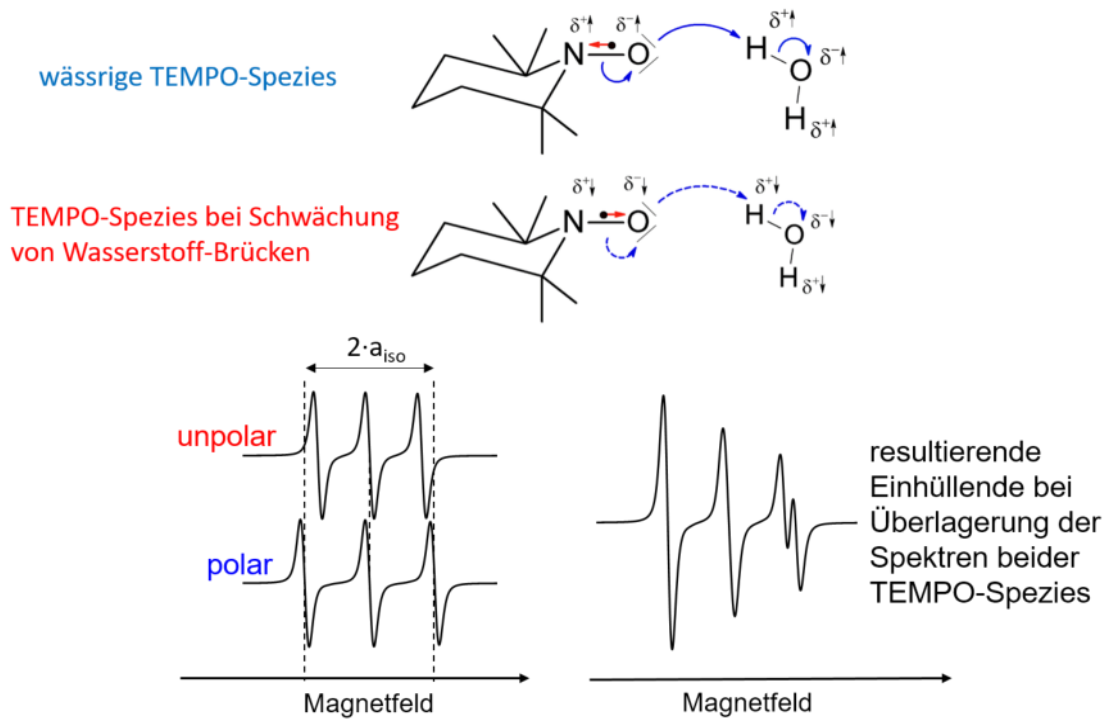
$$A = \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Die 3x3-Matrix kann mathematisch diagonalisiert und somit vereinfacht werden. Die daraus ermittelte Hyperfeinaufspaltung kann dann anhand der drei Vektoren entlang der räumlichen Achsen gemittelt werden, wodurch die isotrope Hyperfeinaufspaltung  $a_{iso}$  berechnet wird, siehe (9).<sup>[25],[66],[68],[74]</sup> Der ermittelte Wert entspricht im isotropen Fall dem empirischen Ermitteln der Hyperfeinaufspaltung aus einem Spektrum, wie bereits in Schema 10 dargestellt. Wird weiterführend für EPR-spektroskopische Simulationen das Angelegen des Magnetfeldes berücksichtigt, so sind  $A_{xx}$  und  $A_{yy}$  gleichermaßen beeinflusst, während  $A_{zz}$  als Indikator für die Polarität der direkten Umgebung genutzt werden kann.<sup>[59],[72]</sup> Daraus ergibt sich wiederum die Annahme der axialen Hyperfeinaufspaltung zu Beginn der Simulationen.

$$a_{isotrop} = \begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \cdot (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) \quad (9)$$

Ein polares Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, welches Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff der NO<sup>-</sup>-Gruppe ausbilden kann, verursacht eine elektronische Verschiebung der freien Elektronenpaare, siehe Schema 10. Gleichermäßen wird das ungepaarten Elektrons in Richtung des Stickstoffkerns verschoben. In Folge dessen nimmt die Hyperfeinwechselwirkung  $a_{iso}$ , und somit auch die Aufspaltung der Signale um das Zentralfeldsignal zu.

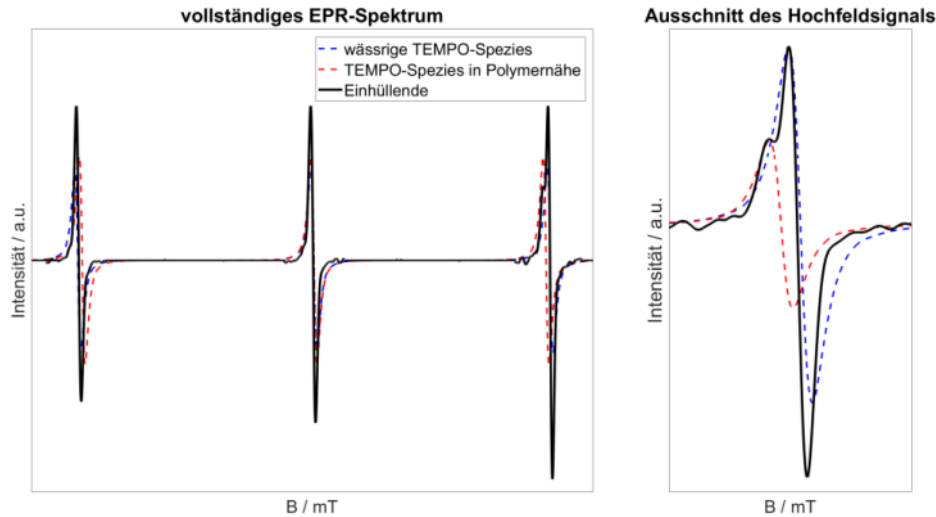
Wird exemplarisch die Temperatur bei einer in Wasser gelösten Spinsonde erhöht, so werden Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund zunehmender thermischer Schwingungen geschwächt. Gleichermäßen nehmen die Bewegung um die drei Raumachsen zu, sowie die zugehörigen Rotationsgeschwindigkeiten in allen Raumrichtungen. Entsprechende, zuvor beschriebenen elektronische Verschiebungen sind dann mit ansteigender Temperatur ebenfalls rückläufig. Anhand dieser beiden Beispiele wird ersichtlich, dass die Umgebung einen großen Einfluss auf EPR-Spektren besitzt. Diese unmittelbare Umgebung kann beispielsweise mit der Polarität des Lösungsmittels in Bezug gebracht werden. Ändert sich das Solvatationsverhalten mit der Temperatur, so können unterschiedlich lokalisierte Sonden unterschiedlich polare Umgebungen aufzeigen.



Schema 10: Darstellung der Auswirkungen bei Änderungen der Hyperfeinaufspaltung auf EPR-Spektren bei verschiedenen anwesenden TEMPO-Spezies in einer Probe.

Ist eine Spinsonde in der Nähe eines hydrophoben, aber gelösten Polymers lokalisiert und die Solvatation in der Nähe dieses Polymers ändert sich, so verändert sich die Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons und des Stickstoffkerns mit der neuen Umgebung. Sonden, welche nicht in der Nähe eines solchen Polymers lokalisiert sind, werden mit einer Temperaturzunahme nicht so stark bezüglich ihrer Solvatation beeinflusst und detektieren eine entsprechend polarere Umgebung. Ist dieser Unterschied zwischen den beschriebenen Sonden ausreichend groß, so können verschiedenen Hyperfeinaufspaltungen innerhalb eines EPR-Spektrums identifiziert werden und somit auf verschiedenen Sondenspezies zurückgeschlossen werden. In Schema 11 wird ein solcher Fall, wie er auch in Schema 10 gezeigt ist, noch einmal genauer dargestellt. Das in blau dargestellte Spektrum einer in Wasser gelösten TEMPO-Spezies wird überlagert mit einer TEMPO-Spezies (rot), welche eine geringere Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Lokalisierung in der Nähe eines hydrophoben Polymers aufweist. Das in schwarz dargestellte Spektrum stellt das resultierende einhüllende Spektrum dar. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Solvatisierung des LCST-Polymers, und den

entsprechend lokalisierten Sonden weiter ab, sodass zunehmend mehr Sonden beeinflusst werden. Als mögliche Folge ist ein Intensitätsanstieg des roten Spektrums zu verzeichnen, hier nicht dargestellt. Gleichmaßen nimmt dann die Intensität des blau skizzierten Spektrums ab.



Schema 11: Darstellung des einhüllenden EPR-Spektrums in Anwesenheit mehrerer TEMPO-Spezies.

Wie bereits angedeutet wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes aber nicht nur die Hyperfeinaufspaltung beeinflusst. Die Rotation um jede mögliche Raumachse wird auch parallel zum homogenen Magnetfeld weniger beeinflusst als Rotationsmöglichkeiten senkrecht zum Magnetfeld. Bei entsprechenden Simulationen für die Rotationsgeschwindigkeiten um diese Raumachsen, auch als Rotationsdiffusionstensoren  $D$  bezeichnet, muss dann auch zunächst als axial angenommen werden. Eine zusätzliche Beeinträchtigung der Rotation der Sonde durch ein in der Nähe kollabierendes Polymer lässt entsprechende Rückschlüsse auf das Verhalten des Polymers zu. Sowohl die Rotationsgeschwindigkeit um die Raumachsen, nach (10), als auch das Verhältnis eines jeden Rotationsdiffusionstensors, bezeichnet als Anisotropie  $\tau$ , nach (11), gibt dabei Aufschluss über das Verhalten des Polymers anhand der sich ändernden Eigenschaften der Spinsonde. Der Rotationsdiffusionstensor  $D_{xy}$  in (11) ist dabei der arithmetisch gemittelte Tensor aus  $D_{xx}$  und  $D_{yy}$ .<sup>[25],[68],[75]</sup> Die Mittelung der beiden Tensoren ist nur dann möglich, wenn eine näherungsweise axiale Rotation anhand der Simulationen bestätigt werden kann.



$$\tau = \frac{1}{6 \cdot \sqrt[3]{D_{xx} \cdot D_{yy} \cdot D_{zz}}} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2 \cdot D_{\perp}} = \frac{D_{zz} - D_{yx}}{D_{zz} + 2 \cdot D_{yx}} \quad (11)$$

Abschließend muss noch berücksichtigt werden, dass Spinsonden zueinander ebenfalls einen Einfluss besitzen können. Wird ein Ensemble von Spinsonden betrachtet, so können Interaktionen von mehreren Elektronenspins in verschiedenen Molekülen analysiert werden. Die dipolare Wechselwirkung beschreibt dabei eine Interaktion, in der die Sonden noch ausreichend weit voneinander lokalisiert sind, dass sie sich gegenseitig in der Ausrichtung der Spinmomente nicht beeinflussen, trotz des Abstandes zueinander jedoch nicht ausreichend signifikant unterscheidbar sind, beispielsweise in der Hyperfeinausspaltung der verschiedenen Spezies. Das resultierende, einhüllende EPR-Spektrum weist eine große Linienverbreiterung der Signale auf.<sup>[76]</sup>

Beeinträchtigen sich die Sonden hingegen aufgrund einer hohen Konzentration, beispielsweise verursacht durch Einschlüsse mehrerer Sonden bei einem kollabierenden Polymer, treten kurzreichweitige Wechselwirkungen mit einer Reichweite von maximal 1 nm auf, auch als bereits erwähnte Heisenberg-Spinaustausch-Frequenz  $J$  bezeichnet.<sup>[8],[59],[60]</sup> Die Spinausrichtung wird dabei zwischen den ungepaarten Elektronen ausgetauscht. Das resultierende, einhüllende EPR-Spektrum weist eine nochmals stärkere, für lokal sehr hohe Spinsonden-Konzentrationen charakteristische Linienverbreiterung der Signale auf.

### 3 Probenpräparation und Messmethodik

Für die Untersuchung der Endgruppen-, Seitenkettenanzahl-, und Polyethylenglycol (PEG)-Segment-Einflüsse in Kapitel 4.1 wurde für jede Probe eine Polymerkonzentration von 5 wt% verwendet. Bei den nanoskopischen Trübungsmessungen anhand der CW-EPR-Spektroskopie wurde zusätzlich eine TEMPO-Konzentration von 35  $\mu\text{M}$  verwendet.

Bei den Untersuchungen zum Topologie-Einfluss in Kapitel 4.2 wurde eine Polymerkonzentration von 1 mg/ml verwendet. Die Sondenkonzentration für die CW-EPR-spektroskopischen Messungen beträgt dabei 100  $\mu\text{M}$ .

#### 3.1 Handhabung der TEMPO-Stammlösung

Alle Proben in dieser Arbeit wurden mit der gleichen TEMPO-Stammlösung untersucht. Zu Beginn wurde eine Kalibrierung mit dieser Stammlösung, welche eine theoretische Konzentration von 1907  $\mu\text{M}$  aufgewiesen hat, erstellt, siehe Abbildung 2.

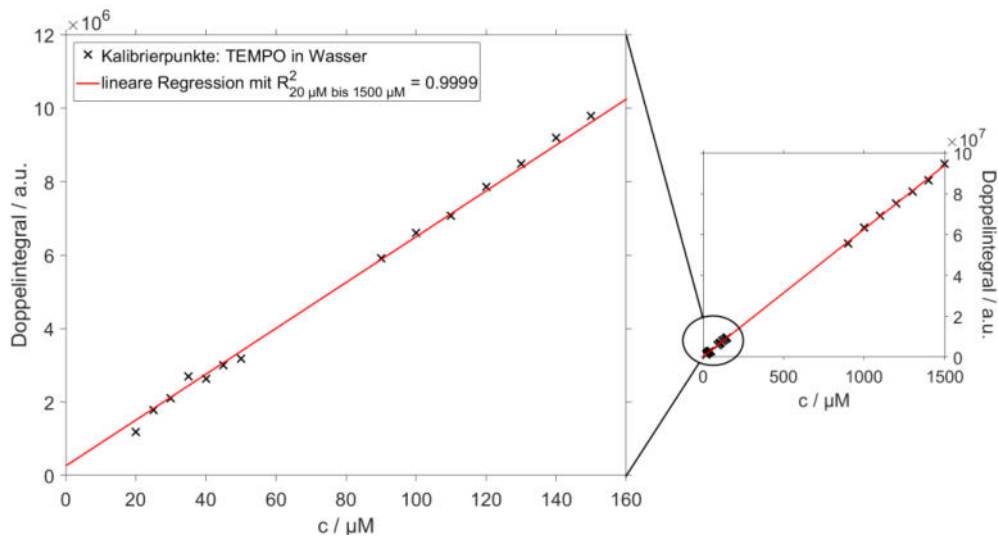


Abbildung 2: Kalibrierungspunkte (schwarz) und zugehörige lineare Regression (rot) der in dieser Arbeit verwendeten Stammlösung von TEMPO. Links: Ausschnitt der Kalibrierung bis 160  $\mu\text{M}$ . Rechts: Vollständige Kalibrierungsreihe. Der  $R^2$ -Wert bezieht sich auf die vollständige Kalibrierungsreihe von 20  $\mu\text{M}$  bis 1500  $\mu\text{M}$ . Diese Kalibrierung entspricht gleichzeitig der bereits veröffentlichten Kalibrierung in Hoffmann et. al.<sup>[29]</sup>

Mit Hilfe der linearen Regression wurde vor jeder Probenpräparation die Spinsondenkonzentration der Stammlösung und die Konzentration einer Verdünnungstestprobe überprüft, um Langzeiteffekte und Sondendeaktivierungen identifizieren zu können. Die TEMPO-Sonde wurde von dem Hersteller Sigma-Aldrich bezogen.

### 3.2 Nanoskopische Trübungspunktmessungen

Untersuchungen zwischen Phasenübergang und Heizrate zeigen, dass diese einen Einfluss auf die Aggregate, als auch einen Einfluss auf das Hysterese-Verhalten zwischen Heizkurven und Kühlkurven besitzen.<sup>[32],[33],[55]</sup> Einen Einfluss der Heizrate mit 2 K/min auf die Trübungstemperatur selbst konnte nicht bestätigt werden und stehen mit bereits vorhandener Literatur im Einklang.<sup>[55]</sup> Die CW-EPR-Temperaturspektren wurden mit dem Miniscope MS 5000 von Freiberg Instruments und der zugehörigen MS 5000 Temperatureinheit, mit der Freiberg Instruments Software, in jeweils 2 K-Schritten gemessen. Bei allen Messungen wurde eine Temperatur-Hysterese von 0,2 K eingestellt. Die Proben wurden in Rotalibo-Glasvials präpariert und für die Messungen in Blaubrand Mikropipetten überführt. Die Spektren wurden mit einer Zentrierung bei 337,5 mT, einem Messbereich von 10 mT, einer Modulationsamplitude von 0,02 mT und einer Mikrowellenabschwächung von 1 mW (20 dB) aufgenommen. Mit einer Zeitkonstanten von 0,2 s wurde zusätzlich ein digitaler RC-Filter verwendet. Alle Spektren stellen eine Akkumulation von drei Scans dar.

### 3.3 CW-EPR-Spektroskopische Simulationen

Die Simulationen wurden mit der Funktion „Chili“ des EasySpin-Pakets v.5.2.27 in Matlab (Mathworks Inc.) durchgeführt. Dieses Paket stellt eine Implementierung des Schneider-Freed Modells zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für das langsame Taumeln eines Nitroxidradikals dar.<sup>[77]</sup> Die Werte und die zugehörigen Fehlergrenzen der einzelnen Parameter wurden in einem iterativen Ansatz berechnet. Für jede Simulation wurde zu Beginn eine axiale Hyperfeinkopplung und eine axiale Rotationsdiffusion angenommen. Ausgehend von diesem Anfangswertproblem wurden dann die einzelnen Parameterwerte angepasst, um die Simulationen empirisch den Spektren anzugleichen.<sup>[25],[78]</sup>

### 3.4 Makroskopische Trübungspunktmessungen:

Die Messungen zur Bestimmung des makroskopischen Trübungspunktes wurden mit einer Heizrate von 1 K / min und mit einer Genauigkeit von 0,1 K / min in Siedekapillaren von Mettler Toledo durchgeführt. Die Siedekapillaren besaßen Innendurchmesser von 3 mm und einer Füllhöhe von 3 cm. Verwendet wurde das Excellence Schmelzpunktsystem MP 80 von Mettler Toledo. Die vom Hersteller angegebene Genauigkeit des Trübungspunktes beträgt 0,2 °C. Veränderungen der Probe können durch ein Auflicht mit einer zeitlichen Videoaufnahme beobachtet werden. Die Aufnahme der Transmissionswerte erfolgte anhand von Durchlichtmessungen und einer digitalen Bildanalyse. Die Wechsel von Auf- und Durchlicht erfolgte im Wechsel von 2 Hz.

---

## 4 Auswertung und Diskussion

Nachfolgend werden LCST-Polymere bezüglich ihrer Wasserlöslichkeit zunächst in Abhängigkeit der chemischen Struktur untersucht. Darauf folgend wird der Einfluss der Topologie analysiert. Für die Auswertungen sind die Abbildungen im Fließtext aufgeführt. Um eine Übersicht über die gemessenen Polymere und deren Auswertungen zu wahren, sind im Anhang dieser Arbeit alle polymerspezifischen Abbildungen und aufgeführten Vergleiche zusammengefasst, sodass sich dann auch Abbildungen wiederholen

### 4.1 Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur - Endgruppen, Seitenketten- und Polyetyhlenglycol-Anzahl

In dieser Arbeit wird zunächst das Löslichkeitsverhalten von LCST-Polymeren untersucht, in Abhängigkeit ihrer inneren Struktur. Dazu wird, ausgehend von einem Grundgerüst, siehe Abbildung 3, die Hauptkette, die Seitenkette, sowie eine von zwei möglichen Endgruppen der Hauptketten des Polymers systematisch variiert. Um den Einfluss der Hauptkette selektiv betrachten zu können, wird dessen Länge durch das Einfügen von immer gleich langen Seitenketten bei gleichen Endgruppen variiert. Für eine vergleichbare Betrachtung der Einflusstärke der PEG-Einheiten wird die Seitenkette in der Länge variiert, indem die Anzahl der PEG-Einheiten „m“ an jeder Seitenkette geändert wird und die Endgruppe unverändert bleibt. Bei einer Variation der Endgruppe werden jeweils die Länge der Seitenkette und Anzahl an Seitenketten „n“ konstant gehalten.

Abschließend wird für die Betrachtung des Solvationsverhaltens an LCST-Polymeren die Topologie des Polymers von einer offenkettigen, kammartigen Struktur zu einer geschlossen, ringförmigen Struktur geändert.

#### 4.1.1 Die statistische Betrachtung der gemessenen Polymere

Bei dem von Evgrafova et al.<sup>[4]</sup> hergestellten Polymeren wurden 36 Variationen genutzt, um Interaktionen zwischen dem Polymer und der Fibrillierung bei Amyloid- $\beta$ -Peptiden untersuchen zu können. Von diesen Polymeren wurden exakt dieselben Chargen genutzt, die aufgrund der verfügbaren Menge eine festgesetzte Massenkonzentration von 5 wt % gewährleisten konnten. Änderungen innerhalb der Synthese und Variationen des Polydispersitätsindex sollen nicht im Widerspruch der bereits veröffentlichten Ergebnisse stehen. Entsprechend wurde auf neue Synthesen der Polymere verzichtet. In Abbildung 3 ist eine Übersicht über das Polymergrundgerüst und dessen Variationsmöglichkeiten dargestellt.

Für eine statistische Betrachtung der Polymere in Wasser ist zunächst eine Berechnung für den dimensionslosen Faktor  $\langle G \rangle$  nach (3) notwendig. Die Ermittlung der Anzahl an Seitenketten kann aus Abbildung 4 entnommen werden. Die Bestimmung der Gesamtzahl aller Segmente ergibt sich sodann aus (12). Weiterführend gibt der dimensionslose Faktor  $\langle G \rangle$  nach (2) das Verhältnis des quadratischen Trägheitsradius von  $\langle R_{\text{verzweigt}}^2 \rangle$  des kammartigen Polymers zum quadratischen Trägheitsradius  $\langle R_{\text{linear}}^2 \rangle$  des linearen Polymermodells an. Entspricht der mittlere quadratische Trägheitsradius des verzweigten Polymers dem mittleren quadratischen Trägheitsradius des linearen Polymermodells, so nimmt in diesem Grenzfall  $\langle G \rangle$  den Wert 1 an, siehe Schema 8. Der dimensionslose  $\langle G \rangle$ -Faktor entspricht dann  $\langle R_{\text{verzweigt}}^2 \rangle$  und stellt damit ein Maß dar, in wie weit der mittlere quadratische Trägheitsradius des verzweigten Polymers vom mittleren quadratischen Trägheitsradius des linearen Polymers abweicht.

$$N = 5 + 3 \cdot n + n \cdot m \quad (12)$$

Ausgehend von der in der Einleitung ausgegangenen Konformationsstatistik und dem Ergodizitätsprinzip muss das, nur theoretisch existierende, lineare Polymer dieselben statistischen und physikalischen Randbedingungen wie das gemessene Polymer aufweisen. Somit wird zur Vereinfachung in dieser Arbeit der mittlere quadratische Trägheitsradius  $\langle R_{\text{linear}}^2 \rangle$  gleich 1 gesetzt. Die berechneten Werte nach (3) für die Polymere sind Tabelle 1 zusammengefasst. Aus Tabelle 1 geht erwartungsgemäß hervor, dass der mittlere quadratische Trägheitsradius, und damit auch  $\langle G \rangle$ , maßgeblich nur durch die Anzahl der Seitenketten „n“ beeinflusst wird, vergleiche auch Abbildung 3. Exemplarisch vergrößert sich nach diesen Berechnungen

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

$\langle R_{\text{Verzweigt}}^2 \rangle$  des Polymers **m2Cn04** um das 3,8-fache im Vergleich zu dem theoretisch existierenden linear Polymers.

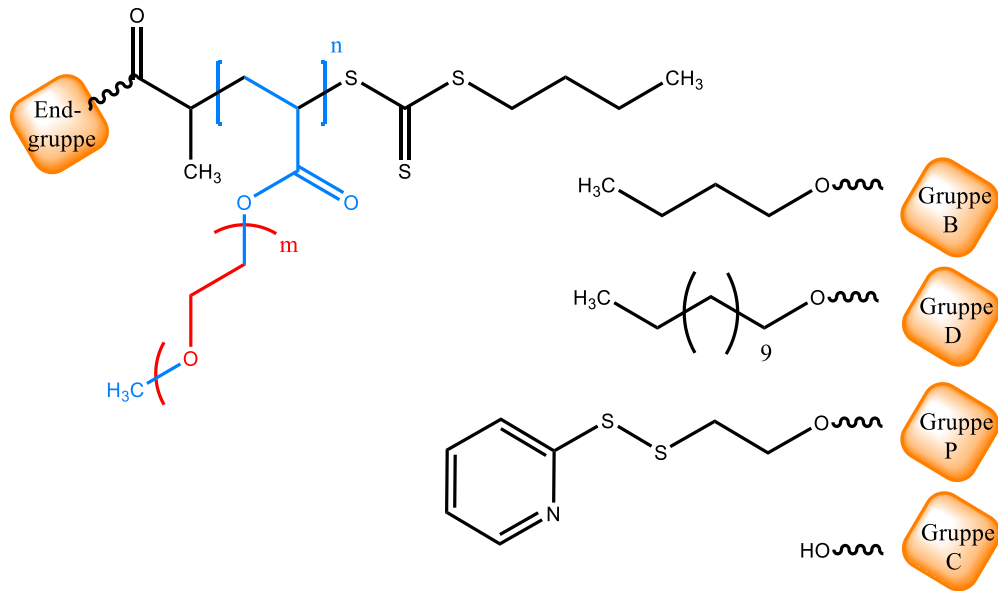


Abbildung 3: LCST-Polymergrundgerüst und Variationsparameter. Alle Polymere wurden bereits bei Evagrafova et al. [29] veröffentlicht.

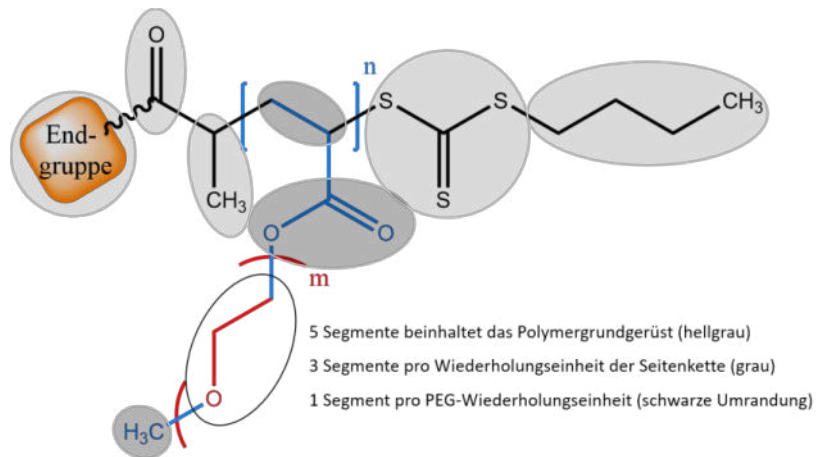


Abbildung 4: Darstellung des Polymergrundgerüsts mit Anzeigen der Segmenteinteilung für nachfolgende Berechnungen.

Wird (1) umgestellt und der relativen Trägheitsradien  $\langle R_{\text{Verzweigt}}^2 \rangle$  eingesetzt, werden relative gemittelte Abstände der Segmente zum Molekülschwerpunkt bzw. zum Trägheitsmittelpunkt zugänglich, siehe (13). Ausdrücklich wird an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

diese Abstände als relative Werte zu einem linearen, theoretisch existierenden Polymermodell zu betrachten sind und keine absoluten Abstandswerte darstellen.

Tabelle 1: Berechnete Werte für  $\langle G \rangle$  der Polymere. Mit \* bezeichnete Polymere konnten für experimentelle Betrachtungen verwendet werden.

Polymer	$\langle G \rangle$	Polymer	$\langle G \rangle$	Polymer	$\langle G \rangle$
<b>m2Cn04</b>	3,8	<b>m3Cn17 *</b>	16,7	<b>m2Cn32 *</b>	32,1
<b>m2Cn08</b>	7,7	<b>m5Cn17 *</b>	16,7	<b>m5Cn34 *</b>	34,1
<b>m3Cn10 *</b>	9,7	<b>m2Pn18</b>	17,7	<b>m3Cn35 *</b>	35,2
<b>m9Cn10 *</b>	9,7	<b>m2Bn19 *</b>	18,7	<b>m2Bn36 *</b>	36,2
<b>m1Cn12</b>	11,7	<b>m3Bn20 *</b>	19,8	<b>m2Pn38 *</b>	38,3
<b>m5Cn13</b>	12,7	<b>m2Cn21 *</b>	20,8	<b>m3Cn38</b>	38,3
<b>m9Cn14</b>	13,7	<b>m9Bn21 *</b>	20,8	<b>m3Cn47 *</b>	47,5
<b>m9Pn15</b>	14,7	<b>m2Dn23 *</b>	22,8	<b>m5Cn47 *</b>	47,5
<b>m2Cn16 *</b>	15,7	<b>m9Cn24 *</b>	23,9	<b>m2Cn49 *</b>	49,6
<b>m2Dn16 *</b>	15,7	<b>m2Bn27 *</b>	26,9	<b>m2Pn50</b>	50,6
<b>m3Pn16 *</b>	15,7	<b>m9Cn30</b>	30,0	<b>m1Cn53</b>	53,7
<b>m1Dn17</b>	16,7	<b>m1Cn32</b>	32,1	<b>m2Dn56 *</b>	56,8

Diese relativen mittleren Abstände können für jedes Polymer auf die sich wiederholenden PEG-Segmente entlang der Seitenkette bezogen werden, entsprechend dem Parameter „m“, siehe Abbildung 5. Gleichmaßen können diese mittleren relativen Abstände zu einer sich wiederholenden C-C-Verknüpfung „n“ betrachtet werden. Alle berechneten Werte sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 zusammengetragen.

$$\bar{r}_{\text{Segment, relativ zum linearen Polymer}} = \frac{\sqrt{\frac{\langle R_{\text{verzweigt}}^2 \rangle \cdot M_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Segment}}}}}{N^*} \quad (13)$$



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

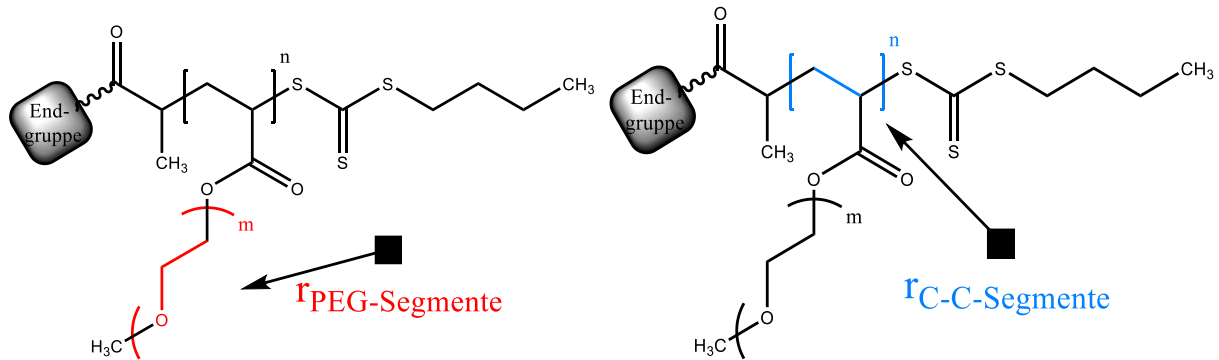


Abbildung 5: Darstellung des Polymergerüsts mit schematischer Kennzeichnung des Trägheitsmittelpunktes des Polymers. Links: Kennzeichnung des Abstand-Vektors der PEG-Einheiten der Seitenkette zum Trägheitsmittelpunkt, rechts: Kennzeichnung des Abstand-Vektors der C-C-Segmente der Hauptkette zum Trägheitsmittelpunkt, vergleiche Schema 7.

In Abbildung 6 sind die mittleren relativen Abstände der jeweiligen Segmente zum Trägheitsmittelpunkt aufgetragen. Die Auftragung der Segmentdichteverteilung bezüglich des Trägheitsmittelpunktes ist in Abbildung 7 grafisch dargestellt.

Die Segmentdichteverteilung ist in Analogie zum mittleren relativen Abstand ebenfalls als relativer Wert zu einem linearen Polymermodell zu verstehen. Mit den Variationsmöglichkeiten dieser Arbeit können vier Fälle unterschieden werden und werden nachfolgend genauer erläutert:

Der gemittelte relative Abstand (a1) und die zugehörige Segmentdichteverteilung (a2) der PEG-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt bei Verlängerung der Hauptkette; der gemittelte relative Abstand (b1) und die zugehörige Segmentdichteverteilung (b2) der PEG-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt bei Verlängerungen aller Seitenketten; der gemittelte relative Abstand (c1) und die zugehörige Segmentdichteverteilung (c2) der C-C-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt bei Verlängerung der Hauptkette; sowie der gemittelte relative Abstand (d1) und die zugehörige Segmentdichteverteilung (d2) der C-C-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt bei Verlängerungen aller Seitenketten. Die Resultate von (a1) bis (d1) ergeben sich dabei zwanglos und ohne eine Betrachtung möglicher Wechselwirkungen der PEG- oder C-C-Segmente mit Wasser.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

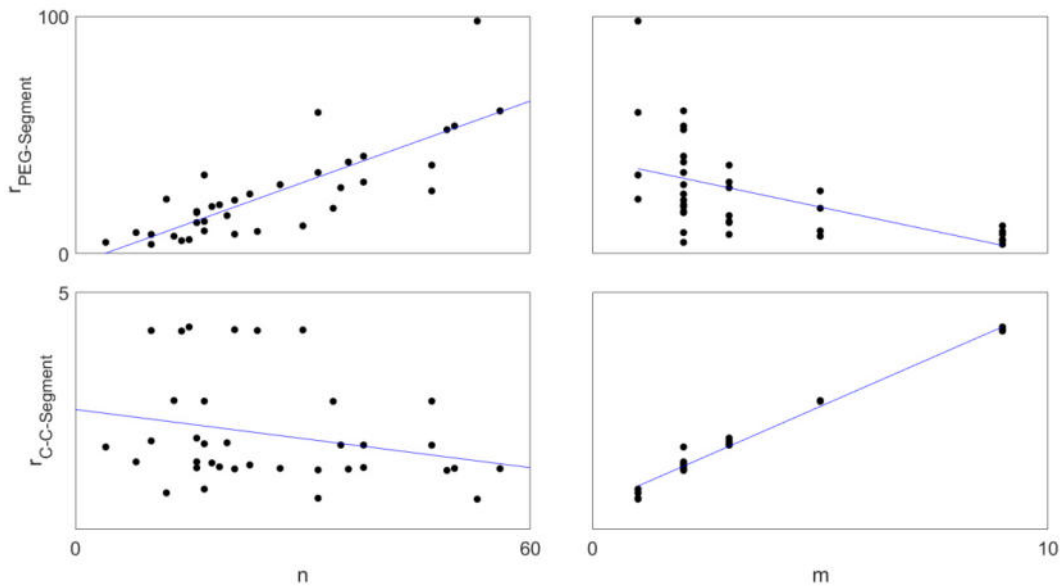


Abbildung 6: Abhängigkeit des mittleren relativen Abstandes gegenüber einer Erhöhung der Seitenketten- und PEG-Anzahl. Oben links: (a1) relativer, gemittelter Abstand der PEG-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenanzahl, und einer entsprechenden Hauptkettenverlängerung. Oben rechts: (b1) relativer, gemittelter Abstand der PEG-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenverlängerung, durch Erweiterung der PEG-Anzahl in jeder existierenden Seitenkette. Unten links: (c1) relativer, gemittelter Abstand der C-C-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenanzahl, und einer entsprechenden Hauptkettenverlängerung. Unten rechts: (d1) relativer, gemittelter Abstand der C-C-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenverlängerung, durch Erweiterung der PEG-Anzahl in jeder existierenden Seitenkette. Blau: Fitfunktion einer allgemeinen Geradengleichung.

(a1): Abbildung 6 oben links: Der gemittelte relative Abstand der PEG-Segmente steigt erwartungsgemäß zum Trägheitsmittelpunkt des Polymeren mit Zunahme der Hauptkettenlänge an. Ursache dafür ist die zunehmende Anzahl an Seitenketten und der damit verbundenen PEG-Segmente, welche auch in einem Kugelmodell immer weiter vom Trägheitsmittelpunkt entfernt sein müssen.

(b1): Abbildung 6 oben rechts: Werden die Seitenketten in einem kammartigen, kugelförmig angeordneten Polymer verlängert, ohne die Anzahl an Seitenketten zu erhöhen, erhöht sich auch die Anzahl der PEG-Segmente in der unmittelbaren Umgebung des bestehenden Trägheitsmittelpunktes. Der gemittelte Abstand aller PEG-Segmente verringert sich.

(c1): Abbildung 6 unten links: Eine Verlängerung der Hauptkettenlänge zeigt, dass die gemittelten relativen Abstände der C-C-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt gleichbleibend streuen. Der relative gemittelte Abstand der C-C-Segmente ist bei der Annahme eines

kammartigen Polymers in einem Kugelmodell unabhängig gegenüber einer Erhöhung der Seitenkettenanzahl.

(d1): Abbildung 6 unten rechts: Die Erhöhung der PEG-Einheiten an jeder Seitenketten zeigt eine sehr starke Auswirkung auf den gemittelten relativen Abstand der C-C-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt des Polymer. Die gleichzeitige Erweiterung aller Seitenkettenlängen durch die PEG-Segmente an jeder Seitenkette erhöht im Mittel den Abstand des Trägheitsmittelpunktes von jedem C-C-Segment gleichermaßen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass keine Wechselwirkungen angenommen werden. Die Hauptkette, welche die C-C-Segmente beinhaltet, muss entsprechend nicht im Zentrum der Kugel lokalisiert sein. Zusätzlich ist zu beachten, dass an jede Seitenkette um PEG-Einheiten erweitert wurde.

Eine Dichteverteilung kann als eine vektorielle Größe aufgefasst werden, welche vom Trägheitsmittelpunkt ausgeht und in jede Raumrichtung eines kartesischen Koordinatensystems wirkt. Somit muss auch die relative Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten und C-C-Segmente in jede Raumrichtung als ein Vektor betrachtet werden, woraus sich erneut das Kugelmodell für die Polymere ergibt, siehe Kapitel 2.2. Die relative Segmentdichteverteilung ist indirekt proportional zum quadratischen Trägheitsradius und muss daher mit zunehmenden Radien abnehmen. Die Auftragung der Segmentdichteverteilungen gegen den quadratischen Trägheitsradius ist in Abbildung 7 dargestellt. Der Kurvenverlauf lässt sich mit Berücksichtigung der indirekten Proportionalität einer Geradengleichung (14) anpassen.

$$P_r = \frac{1}{A \cdot \langle R^2 \rangle + Z} \quad (14)$$

Die nachfolgende Abbildung 8 gibt die zugehörigen berechneten Segmentdichteverteilung nach (4) wieder, in Abhängigkeit einer Zunahme der Seitenkettenanzahl und Zunahme der PEG-Anzahl an jeder Seitenkette. Alle Regressionen wurden nach (14) ermittelt.

# Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

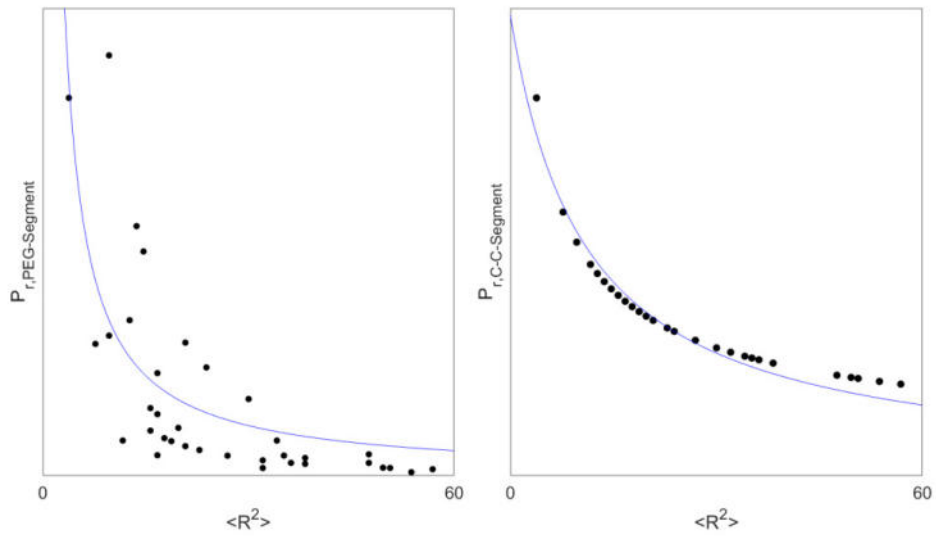


Abbildung 7: Abhängigkeit der Segmentdichteverteilung gegenüber eines quadratischen Trägheitsmittelpunktes. Links: relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der PEG-Segmente in Abhängigkeit des Trägheitsmittelpunktes des Polymers. Rechts: relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der C-C-Segmente in Abhängigkeit des Trägheitsmittelpunktes des Polymers. Blau: Fitfunktion nach (14).

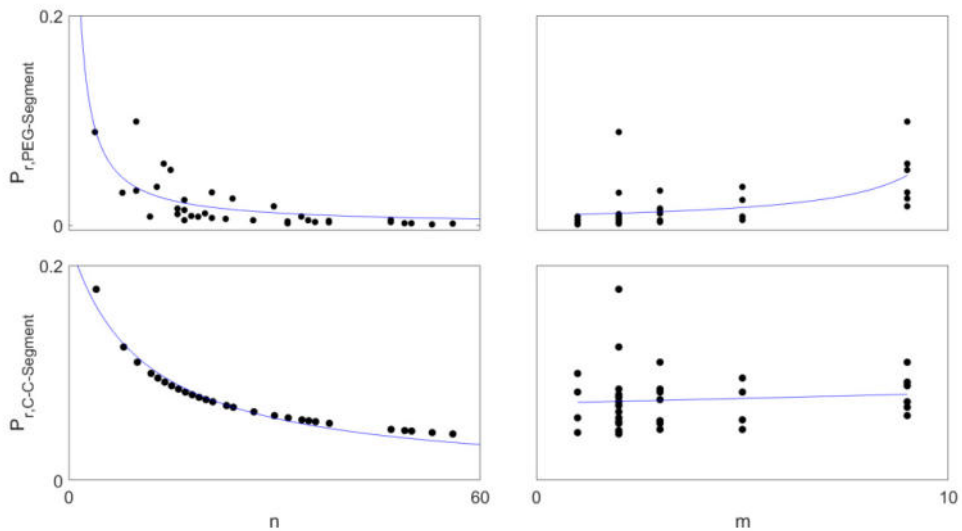


Abbildung 8: Abhängigkeit der Segmentdichteverteilung gegenüber einer Erhöhung der Seitenketten- und PEG-Anzahl. Oben links: (a2) relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenanzahl, und einer entsprechenden Hauptkettenverlängerung. Oben rechts: (b2) relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenverlängerung, durch Erweiterung der PEG-Anzahl in jeder existierenden Seitenkette. Unten links: (c2) relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der C-C-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenanzahl, und einer entsprechenden Hauptkettenverlängerung. Unten rechts: (d2) relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der C-C-Einheiten in Abhängigkeit einer zunehmenden Seitenkettenverlängerung, durch Erweiterung der PEG-Anzahl in jeder existierenden Seitenkette. Blau: Fitfunktion nach (14).

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

---

(a2): Abbildung 8 oben links: Die relative Segmentdichteverteilung der PEG-Segmente nimmt mit ansteigender Anzahl an Seitenketten ab. Da durch die Einführung an weiteren Seitenketten auch PEG-Segmente hinzukommen und somit auch die Dichte an PEG-Einheiten zunimmt, nimmt dessen statistische Verteilung mit zunehmender Anzahl an C-C-Segmenten ab. Dieser Verlauf ergibt sich mit der Annahme eines Kugelmodells und insbesondere dann, wenn die Hauptkette im Kugelzentrum lokalisiert ist. (b2): Abbildung 8 oben rechts: Die Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten steigt bezogen auf eine Zunahme der Anzahl an PEG-Einheiten an. Im Gegensatz zu einer zunehmenden Seitenkettenanzahl, insbesondere wenn die Hauptkette im Zentrum lokalisiert ist, wird bei der Zunahme von PEG-Einheiten die Ausdehnung des Kugelvolumens nur durch die PEG-Einheiten bestimmt. Aufgrund der immer länger werdenden PEG Ketten verringert sich die Segmentdichte des Polymers. Dessen Verteilung nimmt mit der Anzahl der PEG-Einheiten und einer Vergrößerung des Kugelvolumens zu.

(c2): Abbildung 8 unten links: Die Segmentdichteverteilung der C-C-Segmente verringert sich mit zunehmender Verlängerung der Hauptkette, insbesondere dann, wenn die Hauptkette im Zentrum einer Kugel angenommen wird. Eine Verlängerung der Hauptkette innerhalb einer Kugel erhöht die Dichte der C-C-Segmente und reduziert somit dessen Verteilung.

(d2): Abbildung 8 unten rechts: Die Segmentdichteverteilung der C-C-Segmente steigt nicht signifikant mit der Anzahl an PEG-Einheiten durch Verlängerung der Seitenketten an. Auch hier wird die Ausdehnung des Kugelvolumens nur durch die PEG-Einheiten bestimmt, wodurch die Segmentdichteverteilung der C-C-Einheiten nahezu unbeeinflusst bleibt.

4.1.2 *Die experimentelle, makroskopische Betrachtung*

In Abbildung 9 sind exemplarisch die Transmissionen von **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56** in Anwesenheit von TEMPO, und parallele zeitgleiche Messung ohne TEMPO, gegen die Temperatur aufgetragen. Die Auftragungen für die anderen Polymere können im Anhang ab Kapitel 7.2 eingesehen werden.

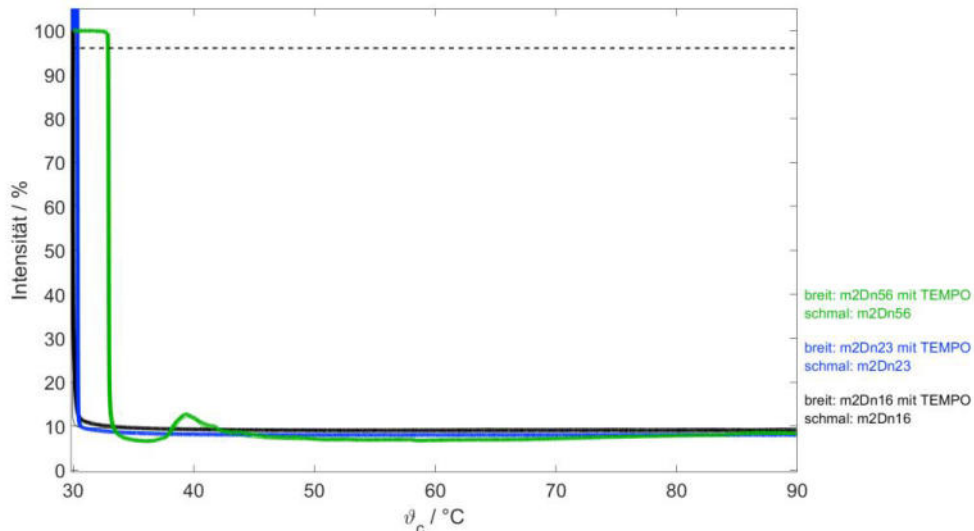


Abbildung 9: Gegenüberstellung der Transmissionen von den Polymeren **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

Bei keiner Transmissionsmessung innerhalb dieser Arbeit zeigte die Anwesenheit von TEMPO einen signifikanten Einfluss auf die makroskopische Trübungstemperatur. Als Trübungspunkt wurde dabei der Abfall der Transmission unter den Grenzwert von 96 % definiert. Während der Trübungsmessungen konnten Sedimentationsprozesse beobachtet werden, vorausgesetzt das ein Abfall der Transmission unter 96 % identifiziert wurde,, vergleiche Abbildung 1. Die Intensitätsschwankungen bei etwa 10 % von **m2Dn56** (grün) zwischen 30 °C und 45 °C konnten bisher nicht reproduziert werden und sind daher als Folge von zufälligen Fluktuationen, beispielsweise hervorgerufen durch Erschütterungen der Arbeitsfläche zu verstehen. Die Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56** zeigen keine wiederkehrende Transmission. Weiterhin lassen die makroskopischen Messungen von den anderen Polymeren keinen Zusammenhang zwischen einer Sedimentation, der damit häufig im Zusammenhang stehenden

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

wiederkehrenden Transmission, und der chemischen Struktur des Polymers erkennen. So konnte bei diesen Messungen keine Gemeinsamkeiten zwischen einer entsprechend ausreichenden Sedimentation und einer Verlängerung der Hauptkette, einer Verlängerung der Seitenkette, oder der Endgruppe identifiziert werden.

Alle Transmissionsmessungen mit wiederkehrender Intensität nach einer Trübung zeigen jedoch, dass bei TEMPO-Anwesenheit die Transmissionsintensitäten wieder deutlich stärker zunehmen als eine entsprechende zeitgleiche Messung ohne Spinsonde. In Abbildung 10 sind exemplarisch die vollständigen Transmissionsmessungen von **m2Bn19**, **m2Cn21** und **m2Dn23** dargestellt.

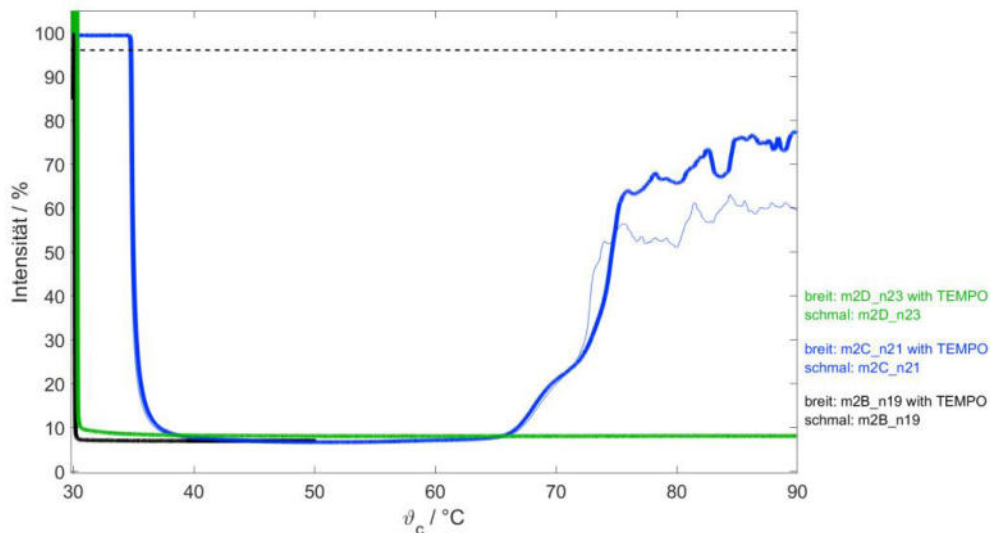
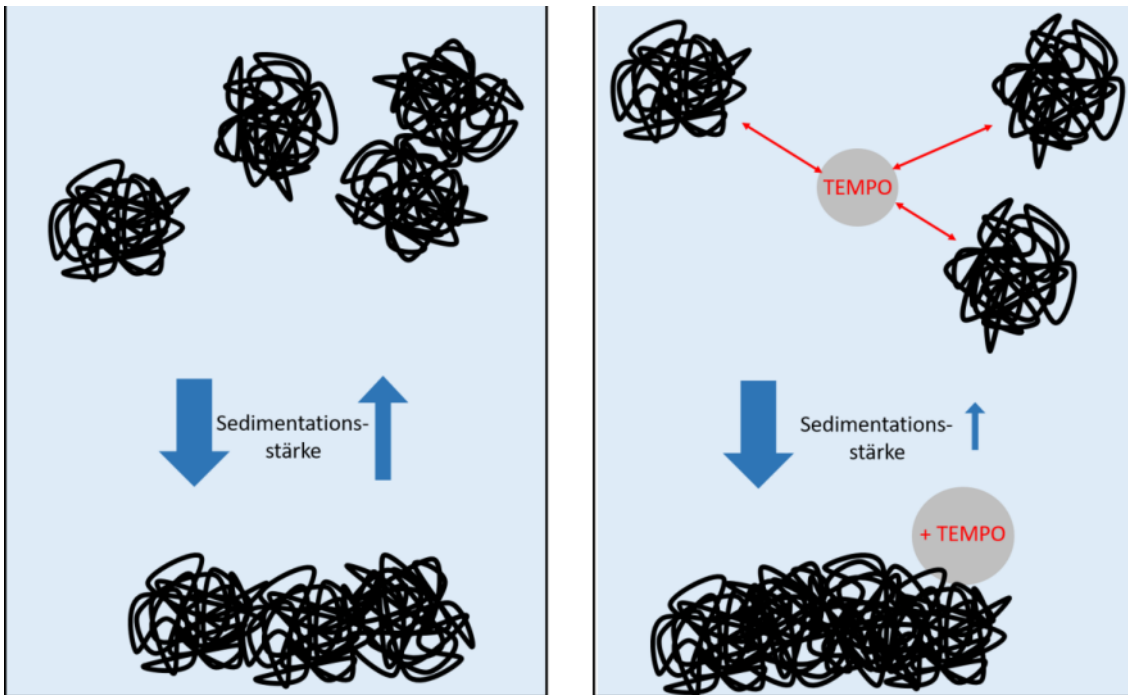


Abbildung 10: Gegenüberstellung der Transmissionen von den Polymeren **m2Bn19**, **m2Cn21** und **m2Dn23**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

Die Polymere **m2Bn19** und **m2Dn23** in Abbildung 10 zeigen trotz unterschiedlicher Endgruppen keine weiteren Änderungen mit Erreichen der Transmission von etwa 10 %. Gleichermäßen verhalten sich **m2Dn16** und **m2Dn56** mit unterschiedlicher Hauptkettenlänge, siehe Abbildung 9. Das Polymer **m2Cn21** (blau) in der Abbildung 10 hingegen zeigt eine solche wiederkehrende Transmission. Anhand der makroskopischen Messungen ergeben sich damit folgende Schlussfolgerungen:

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

- (1) Für die wasserlöslichen LCST-Polymere konnte ein reproduzierbarer Trübungspunkt mit einer zugehörigen Trübungstemperatur „ $\vartheta_c$ “ ermittelt werden. Zu beachten ist dabei, dass die Trübungstemperatur aufgrund des Schmelzpunktmessgerätes höher als 30 °C sein musste.
- (2) Die Anwesenheit von TEMPO zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den makroskopisch ermittelten Trübungspunkt.
- (3) Es ist zu vermuten, dass TEMPO zwischen verschiedenen Polymeraggregaten vermittelt, sodass diese stärker miteinander interagieren, siehe Schema 12 rote Pfeile. Sedimentierte Polymeraggregate werden weniger beeinflusst, dargestellt über die jeweiligen Sedimentationspfeilstärken (blau) von Schema 12. Die Transmission steigt entsprechend ohne TEMPO-Vermittlung zwar ebenfalls wieder an, jedoch weniger stark ausgeprägt.



Schema 12: Gegenüberstellung eines Sedimentationsprozesses in An- und Abwesenheit von TEMPO. Links: Ohne Sondenanwesenheit. Rechts mit dem Einfluss der TEMPO-Sonde als Vermittler zwischen Polymeraggregaten und daraus folgender verstärkter Sedimentation.



#### 4.1.3 *Die experimentelle, nanoskopische Betrachtung*

Eine einfache Methode zur Untersuchung der molekularen Umgebung der Polymerstrukturen, welche einen thermischen Phasenübergang durchlaufen und damit einen Trübungspunkt besitzen, stellt die CW-EPR-Spektroskopie dar.<sup>[79]</sup> Die experimentellen, nanoskopischen Betrachtung des Solvatationsverhaltens von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der chemischen Struktur wurden mittels der EPR-Spektroskopie in Form von Temperaturreihen durchgeführt. Der Vergleich der Temperaturreihen der Polymere und der damit verbundenen Bestimmung des Trübungspunktes anhand der Spektren gibt Auskunft über die Temperatur, bis die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymeren bzw. zwischen Polymer und Solvent dominieren.

##### 4.1.3.1 *Dynamische und Statische Übergänge*

Exemplarisch ist die normierte Temperaturreihe von **m2Dn23** in der nachfolgenden Abbildung 11 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit und unter Berücksichtigung von möglichen Konzentrationsschwankungen von TEMPO bei verschiedenen Polymermessungen, wurden die Spektren für jeden Temperaturschritt auf das Maximum des Zentralfeld-Signals normiert. Wie bereits in Kapitel 2.3 und von Kurzbach et. al.<sup>[19]</sup> beschrieben, kann das thermisch bedingte Kollabieren der Polymere und die damit verbundenen Änderungen von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen von den Spinsonden detektiert werden. So ist beispielsweise eine Diffusion von TEMPO in und aus einem Polymeraggregat unterscheidbar. Ist eine Diffusion gehindert und entsprechend der EPR-Zeitskala unterscheidbar, wird dieser als statischer Übergang angesehen. Eine schnellere Diffusion erschwert diese Unterscheidung, sodass dieser Diffusionsprozess, und damit übertragen der Kollaps, als dynamisch bezeichnet wird. Entsprechend enthält ein statischer Übergang, beziehungsweise der Kollaps, auch immer einen dynamischen Charakter. Aufgrund der Einteilung von dynamischen und statischen Prozessen in Abhängigkeit der Polymersegmente können so bereits erste Erkenntnisse über die Eigenschaften der Polymeraggregation und den Trübungspunkt gewonnen werden. In Tabelle 2 sind die gemessenen Polymere und die zugeordneten Typen des Überganges zusammengetragen.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

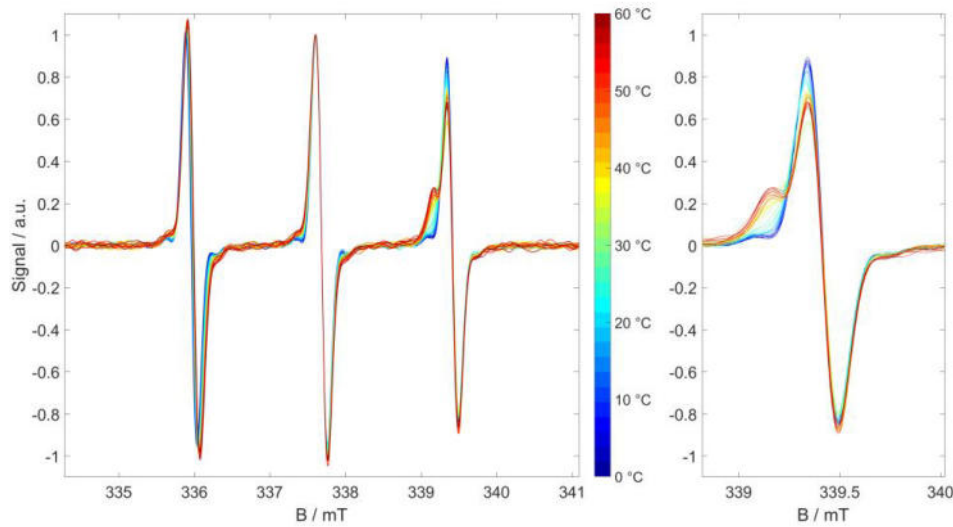


Abbildung 11: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Dn23**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

Tabelle 2: Einteilung des EPR-spektroskopisch ermittelten Phasenüberganges der gemessenen Polymere in dynamische und statische Übergänge.

Polymer	Übergangstyp	Polymer	Übergangstyp	Polymer	Übergangstyp
<b>m2Bn19</b>	statisch	<b>m2Dn23</b>	statisch	<b>m3Pn16</b>	statisch
<b>m2Bn27</b>	statisch	<b>m2Dn56</b>	dynamisch	<b>m5Cn17</b>	kein Übergang
<b>m2Bn36</b>	statisch	<b>m2Pn38</b>	dynamisch	<b>m5Cn34</b>	kein Übergang
<b>m2Cn16</b>	statisch	<b>m3Bn20</b>	dynamisch	<b>m5Cn47</b>	kein Übergang
<b>m2Cn21</b>	statisch	<b>m3Cn10</b>	statisch	<b>m9Bn21</b>	kein Übergang
<b>m2Cn32</b>	dynamisch	<b>m3Cn17</b>	dynamisch	<b>m9Cn10</b>	kein Übergang
<b>m2Cn49</b>	dynamisch	<b>m3Cn35</b>	kein Übergang	<b>m9Cn24</b>	kein Übergang
<b>m2Dn16</b>	statisch	<b>m3Cn47</b>	kein Übergang		

Bei einer genaueren Betrachtung der Zuordnungen in Tabelle 2 könnte angenommen werden, dass ein statischer oder dynamischer Übergang hauptsächlich von der Anzahl der PEG-Gruppen pro Seitenkette ausschlaggebend ist. Zu beachten ist jedoch, dass  $\Delta m$  eine Erhöhung der PEG-Anzahl an jeder existierenden Seitenkette des Polymers bedeutet. Um den Übergangstyp auf die chemische Struktur der Polymere zurückführen zu können, wurde in Abbildung 12 die

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

PEG-Anzahl gegen die Seitenkettenanzahl aufgetragen. Die schwarze gestrichelte Linie verdeutlicht, dass bei geringer Seitenkettenanzahl und geringer PEG-Anzahl ein statischer Übergang detektiert wird. Eine Erhöhung der Seitenkettenanzahl, oder der PEG-Einheiten, ermöglicht die Überschreitung dieser gestrichelten Linie in den Bereich der dynamischen Übergänge. Mit einer hohen Seitenkettenanzahl sind bereits kleine Änderungen von  $\Delta m$  ausschlaggebend, sodass die schwarz gekennzeichnete Grenzlinie überschritten wird und ein Trübungspunkt, und damit ein spektroskopischer Übergang, von hydrophilen zu hydrophoben Spezies nicht mehr detektiert werden kann.

Das  $\frac{m}{n}$ -Verhältnis ist jedoch nicht alleine ausschlaggebend für die Bestimmung des Übergangstyps, da die Endgruppe ebenfalls einen ausgeprägten Einfluss auf diese Übergänge zeigt. Exemplarisch wird der Kollaps von **m2Bn36** einem statischen Prozess zugeordnet, siehe Tabelle 2 und Abbildung 12.

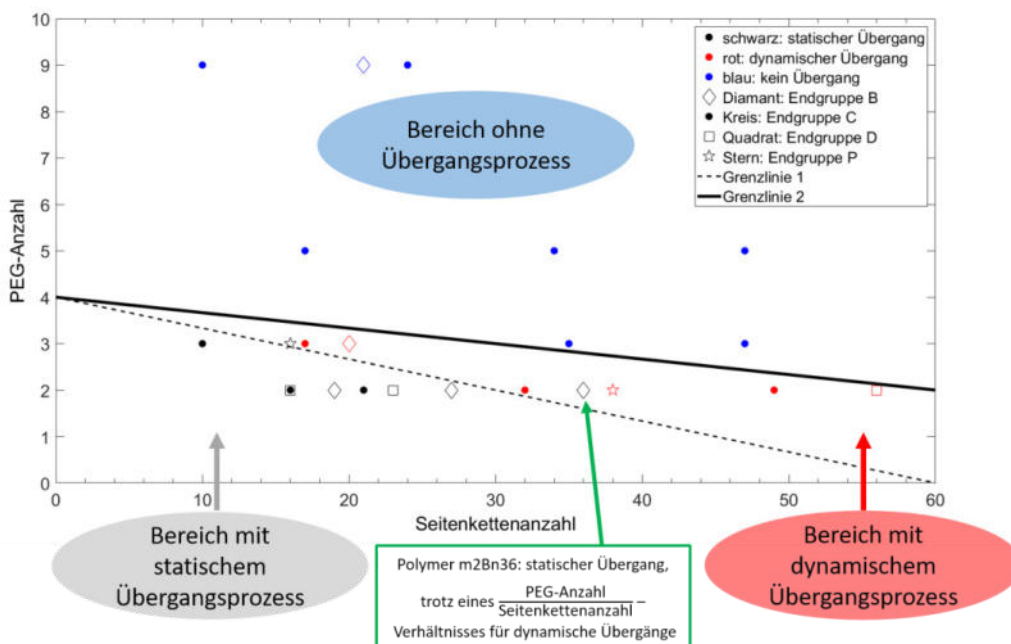


Abbildung 12: Gegenüberstellung der PEG-Anzahl zur Seitenkettenanzahl. Die schwarz gestrichelte Grenzlinie 1 ist eine empirisch festgestellte Linie von statischen Übergangsprozessen zu dynamischen Übergangsprozessen. Die schwarze Grenzlinie 2 stellt gleichermaßen eine empirisch festgestellte Linie von dynamischen Übergangsprozessen zu einem Bereich dar, in dem kein Übergangsprozess mit Hilfe der EPR-Spektroskopie festgestellt werden konnte.

Bei einer ausschließlichen Berücksichtigung des  $\frac{m}{n}$  – Verhältnisses müsste das Polymer einen dynamischen Übergang aufweisen. Ursächlich ist der Einfluss der Endgruppe B. Die Butyl-Endgruppe, siehe Abbildung 3, zeigt einen großen Einfluss auf das Polymeraggregationsverhalten. Diese Endgruppe reduziert bereits die Diffusion der Spinsonde derart, dass innerhalb der EPR-Zeitskala dem Aggregationsprozess ein statischer Charakter zugeschrieben wird. Gleichmaßen kann die Endgruppe C betrachtet werden. Die Säure-Gruppe baut Wasserstoffbrückenbindungen zum umgebenden Solvent auf und ermöglicht so eine bessere Solvation. Die damit verbundene Polymeraggregation wird reduziert, sodass zunehmend ein dynamischer Übergangsprozess detektiert wird.

Bei Zusammensetzung einer Endgruppe mit einem zugehörigen  $\frac{m}{n}$  – Verhältnisses kann entsprechend das Polymer so designt werden, dass keine Polymeraggregation während der gesamten Temperaturreihe stattfindet, siehe blauer Bereich in Abbildung 12. Aus Abbildung 12 ergeben sich folgende Resultate:

- (1) Die Endgruppe weist den stärksten Einfluss auf das Polymeraggregationsverhalten auf.
- (2) Mit der richtigen Wahl der Endgruppe und einem spezifischem  $\frac{m}{n}$  – Verhältnisses kann das Aggregationsverhalten genauer eingestellt werden.
- (3) Grundsätzlich weist die Änderung der durch die Erweiterung eines PEGs, jedoch an allen Seitenketten gleichzeitig, einen größeren Einfluss auf als der Einfluss durch die Erweiterung einer einzelnen Seitenkette.

Ein exakt identischer Zusammenhang ergibt er sich auch, wenn der Bezug nicht zwischen den PEG-Segmenten und der ansteigenden Seitenkettenanzahl betrachtet wird, wie in Abbildung 12, sondern der relative mittlere Abstand der C-C-Segmente gegen die Seitenkettenanzahl aufgetragen wird, siehe Abbildung 13. Diese Übereinstimmung ergibt sich bei Betrachtung von (3). In die Ermittlung des dimensionslosen Faktors geht der Term „ $n \cdot m$ “ ein, welcher sich über (2) und anschließend bei der Berechnung der relativen mittleren Abstände in (1) auswirkt. Die wechselseitige Abhängigkeit der ansteigenden Seitenkettenanzahl und der PEG-Einheiten resultiert auch daher, dass PEG-Einheiten ein Bestandteil der Seitenketten sind.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Anhand der Betrachtungen zu den empirisch festgelegten Übergangsgrenzen, in Abbildung 12 und Abbildung 13 als schwarz gestrichelte und schwarz durchgezogene Linien, kann vermutet werden, dass ein relativer mittlerer Abstand der C-C-Segmente von beispielsweise 3,5 und entsprechend einer PEG-Anzahl von 4 Einheiten pro Seitenkette, die gleichen Auswirkungen bezüglich des Übergangsprozesses innerhalb der EPR-Spektroskopie besitzen.

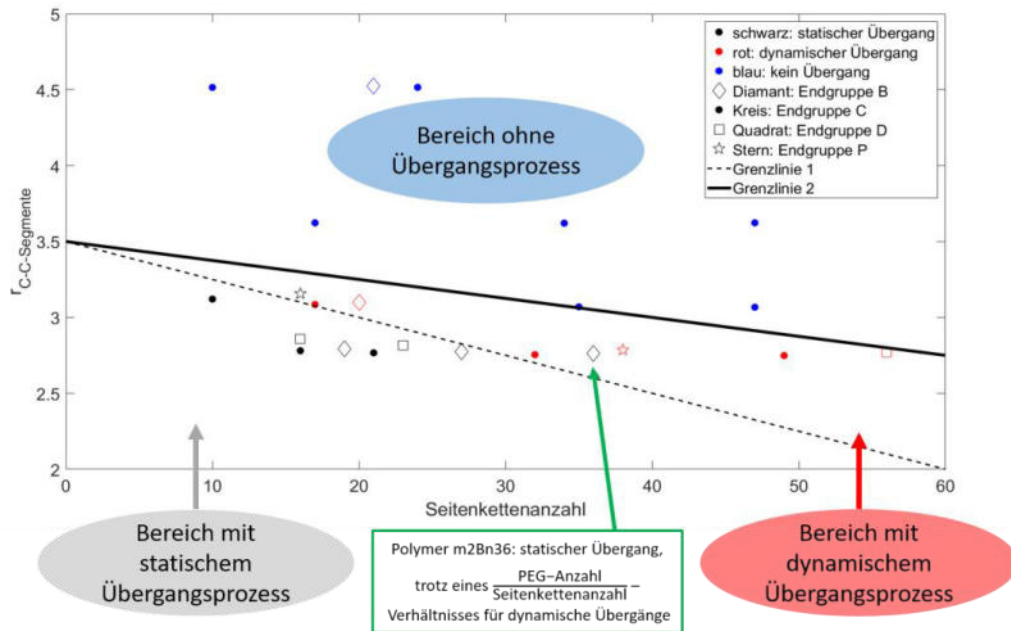


Abbildung 13: Gegenüberstellung des mittleren relativen Abstandes der C-C-Segmente zur Seitenkettenanzahl. Die schwarz gestrichelte Grenzlinie 1 ist eine empirisch festgestellte Linie von statischen Übergangsprozessen zu dynamischen Übergangsprozessen. Die schwarze Grenzlinie 2 stellt gleichermaßen eine empirisch festgestellte Linie von dynamischen Übergangsprozessen zu einem Bereich dar, in dem kein Übergangsprozess mit Hilfe der EPR-Spektroskopie festgestellt werden konnte.

### 4.1.3.2 Die Spektroskopische Komponentenidentifikationskarte

Mit der Unterscheidung von statischen und dynamischen Diffusionsprozessen innerhalb der Temperaturreihen der EPR-Spektren können gleichzeitig auch Änderungen der intramolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden. Diese korrelieren mit strukturellen nanoskopischen Veränderungen des Polymers.

Entsprechend Kapitel 2.3 den Auswertungen von Evgrafova et al.<sup>[4]</sup> wird zwischen dem Hochfeldsignal und dem <sup>13</sup>C-Satelliten links des Hochfeldsignals der Intensitätsanstieg genutzt,

um eine neue vergleichsweise hydrophobe Spezies der Nitroxidsonde zu ermitteln. Da die Detektion dieser neuen Spezies gleichbedeutend mit der Änderung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen des Polymers ist, kann so der nanoskopische Trübungspunkt ab einem signifikanten Unterschied der Signalintensität zum Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt werden. Für die Verifizierung dieser Analyse des Solvationsverhaltens und der Bestimmung des nanoskopischen Trübungspunktes wird der Ansatz der Qualitätsregelkarten verwendet. Diese Regelkarten werden entsprechend der spektroskopischen Messungen angepasst und erweitert, siehe Kapitel 2.1.

Exemplarisch ist für das Polymer **m2Dn23** die erweiterte Karte zur Identifikation einer neuen Komponente, siehe Abbildung 14, dargestellt und wird im Folgenden als „Spektroskopische Komponentenidentifikationskarte (SKIK) bezeichnet. Alle SKIKs der gemessenen Polymere sind im Anhang ab Kapitel 7.2 aufgeführt. Eine 3-Sigma-Abgrenzung eines möglichen Signals zur Basislinie der EPR-Spektren erfolgte, indem die gemittelten Maxima der Basislinienintensitäten der Temperaturreihen mit dem Faktor 3 multipliziert und dieser Wert als Grenzwert definiert wird. Dieser 3-Sigma-Grenzwert wird als schwarze Linie innerhalb der SKIKs dargestellt. Das Signal einer neuen Komponente kann so zu 99 % von der Basislinie unterschieden werden. Die aufgetragenen Intensitäten sind die arithmetischen Mittelwerte dreier einzelner Spektren. Entsprechend ergibt sich der Fehlerbalken (blau) durch die arithmetisch gemittelten Intensitäten der einzelnen Spektren und dessen Multiplikation mit dem Faktor 3, sodass eine Abweichung zu 99 % identifiziert werden kann. Als eine neue Komponente, mit einer entsprechenden Sicherheit von 98 %, wird eine dauerhafte Überschreitung der Signalintensität und deren zugehöriger Fehlerbalken zum schwarz gekennzeichneten 3-Sigma-Grenzwert betrachtet. Die Temperatur, welche als Erste diesen Grenzwert dauerhaft überschreitet, wird als vorgelagerte Trübungstemperatur „ $\vartheta_{\text{EPR}}$ “ bezeichnet. Sie gibt mit 98 % Sicherheit an, ab welcher Temperatur ein Vorkollaps des Polymers detektiert wird.

Für das Polymer **m2Dn16** zeigt die dargestellte SKIK-Auftragung in Abbildung 14 einen Vorkollaps bei 18 °C mit einer Sicherheit von 98 % an. Die normierte Signalintensität (blau) ist zusätzlich gegen die reduzierte Temperatur aufgetragen. Die reduzierte Temperatur setzt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrum in Relation zur ermittelten makroskopischen

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Trübungstemperatur und erlaubt so die Vergleichbarkeit verschiedener Polymerproben zueinander mit jeweils zugeordneter makroskopischer  $\vartheta_c$ .

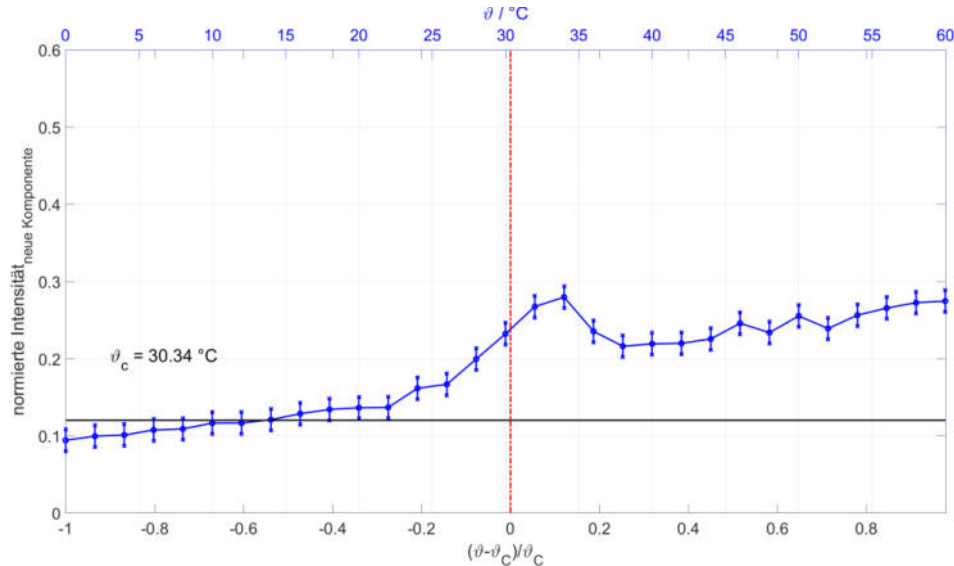


Abbildung 14: SKIK von Polymer **m2Dn23**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

In Abbildung 15 bis Abbildung 17 sind vergleichend für ansteigende Seitenkettenanzahlen die normierten Signalintensitäten gegen die reduzierten Temperaturen von mehreren Polymeren aufgetragen. Bei den Polymeren **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**, sowie **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36** fällt auf, dass die Intensitäten mit ansteigender Seitenkettenanzahl bei ansteigender Temperatur langsamer zunehmen. Die Kurvenverläufe der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49** können nicht signifikant voneinander unterschieden werden. Insbesondere scheinen dabei intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten innerhalb eines Polymermoleküls verantwortlich zu sein.

Bei diesen Auftragungen ist zu erkennen, dass eine nanoskopische Änderung bereits über eine sehr große Temperaturspanne detektiert werden kann. Gleichermäßen zeigt der Vergleich, dass die Endgruppen und Seitenketten intramolekulare Wechselwirkungen zum Polymer aufweisen, und damit auch den Vorkollaps beeinflussen. Gleichzeitig zeigen die makroskopischen Trübungsmessungen komplementär dazu, dass eine Erhöhung der Seitenkettenanzahl die

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

intermolekulare makroskopische Polymeraggregation verhindert. Mit zunehmender Anzahl an Seitenketten sind die Trübungspunkte der Polymere zu höheren Temperaturen verschoben, wie auch schon in Kapitel 4.1.2 und Kapitel 4.1.3.1 gezeigt werden konnte.

In Analogie zu den Abbildung 15 bis Abbildung 17 können auch verschiedene Polymere bezüglich des Einflusses der Endgruppe, siehe Abbildung 18 bis Abbildung 20 zueinander aufgetragen werden. Unterschiedliche Endgruppen zeigen bei diesen Auftragungen zwar einen Einfluss auf intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, können mit Hilfe der SKIK-Auftragungen jedoch nicht systematisiert werden.

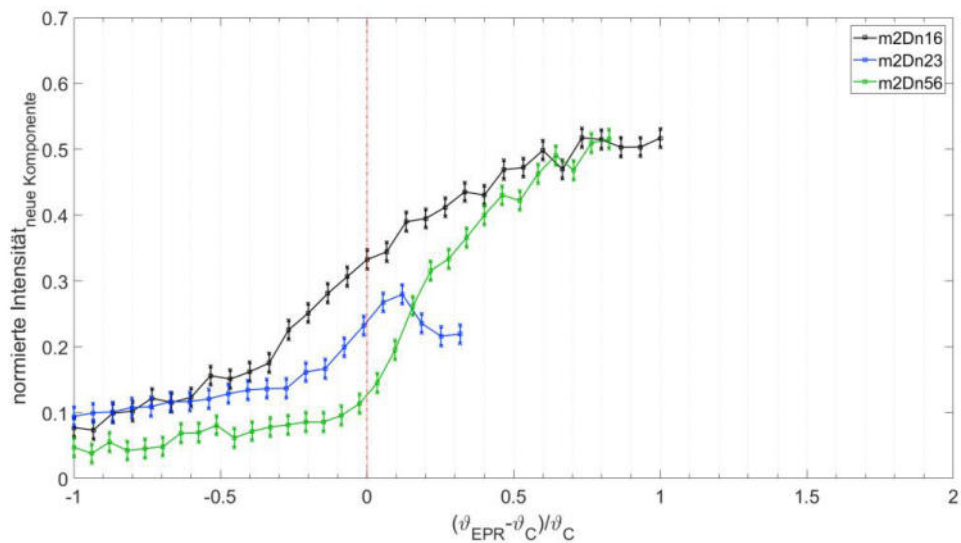


Abbildung 15: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .



# Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

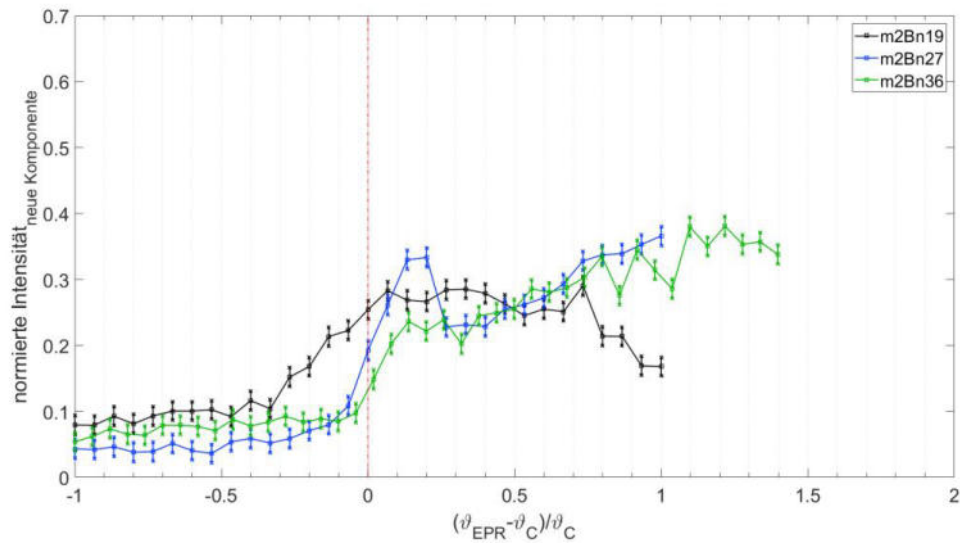


Abbildung 16: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{EPR} = \vartheta_C$ .

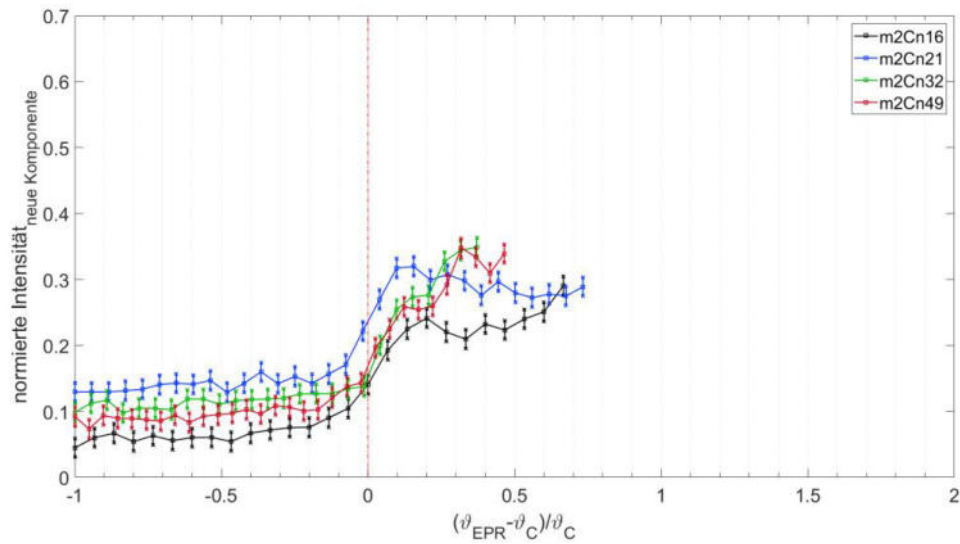


Abbildung 17: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{EPR} = \vartheta_C$ .

# Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

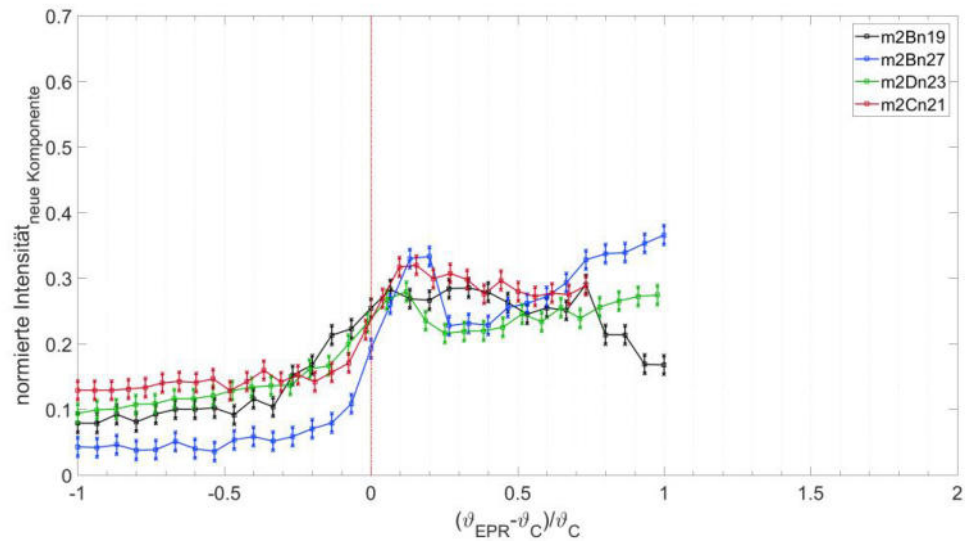


Abbildung 18 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m2Bn27**, **m2Dn23** und **m2Cn21**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

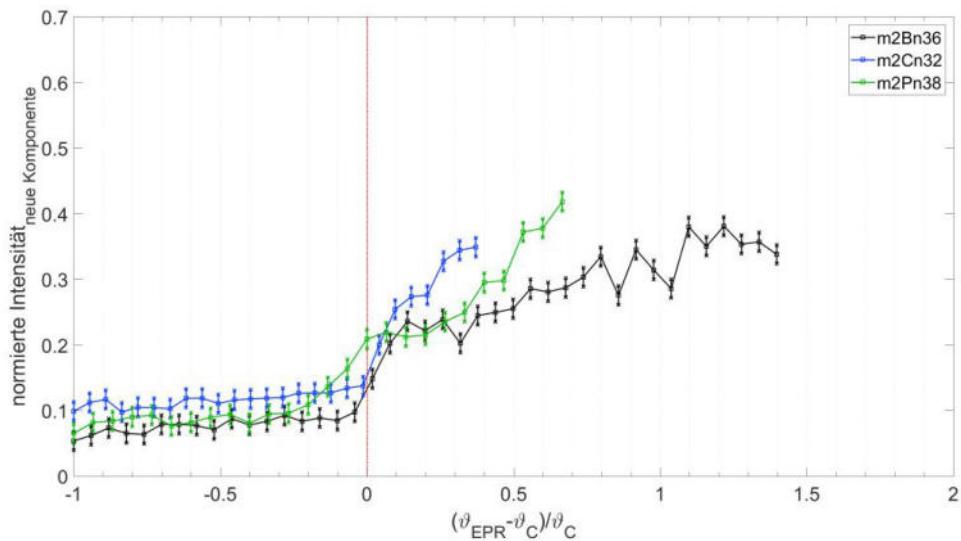


Abbildung 19 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

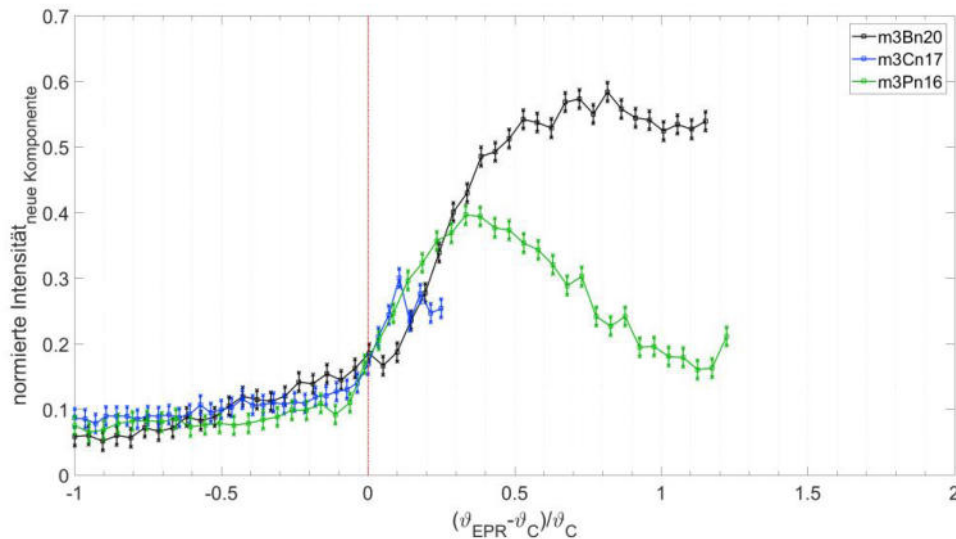


Abbildung 20: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

Werden innerhalb der Temperaturreihen die EPR-Spektren in Zusammenhang mit den Trübungsmessungen betrachtet, zeigt Endgruppe C einen gesonderten Einfluss auf die Spinaktivität. Die Aufnahme der EPR-Spektren von TEMPO bei Anwesenheit eines Polymers mit einer Säuregruppe, Endgruppe C, ist grundsätzlich schon bei geringeren Temperaturen nicht mehr möglich gewesen. Temperaturreihen von Polymeren mit hydrophoberen Endgruppen konnten anhand der EPR-Spektroskopie, einschließlich der Berücksichtigung von Sedimentationsprozessen, bis zu 90 °C aufgenommen werden, exemplarisch kann dabei Polymer **m2Dn23** erwähnt werden. Die EPR-spektroskopischen Messungen von Polymer **m2Cn21** hingegen konnten nur bis 60 °C dargestellt werden, zu sehen in Abbildung 21. Ursache dafür sind nanoskopische Neustrukturierungen und Änderungen der Solvation, sodass an den Endgruppen der Polymere lokalisierte TEMPO-Sonden deaktiviert und nicht mehr gemessen werden konnten, gemäß der nachstehenden Reaktion: <sup>[56],[80]</sup>



## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

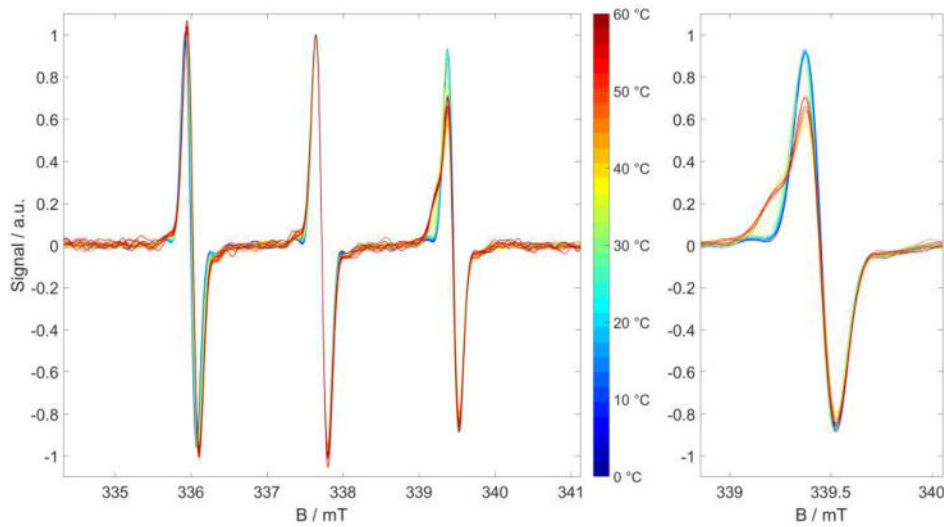


Abbildung 21: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Cn21**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

Komplementär zeigt auch die Erweiterung der PEG-Einheiten an jeder Seitenkette einen Einfluss auf das Solvationsverhalten, dargestellt in Abbildung 22 bis Abbildung 24. Die Erweiterung der Seitenkette mit PEG-Einheiten, von zwei PEG-Einheiten auf fünf oder neun PEG-Einheiten pro Seitenkette, weist bei diesem Vergleich keinen systematischen Einfluss auf. Beachtet werden muss jedoch, dass die Sonden sowohl an der Hauptkette der Polymere als auch an den PEG-Segmenten lokalisiert sind. Die PEG-Segmentdichteverteilung reduziert sich mit zunehmender Anzahl an PEG-Einheiten, vergleiche Abbildung 8 oben rechts. Effekte der PEG-Segmenterweiterung auf die entsprechend lokalisierten Spinsonden werden dadurch systematisch verringert.

# Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

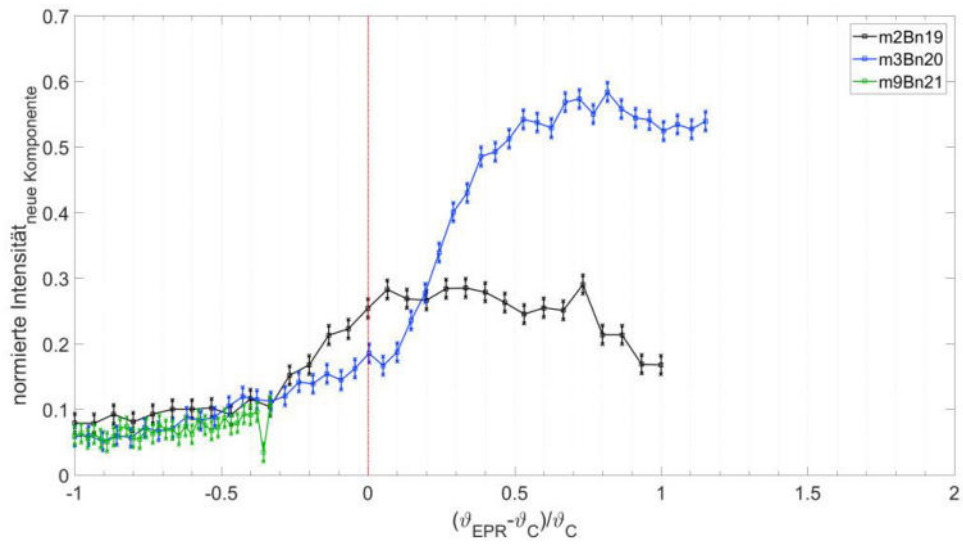


Abbildung 22: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{EPR} = \vartheta_C$ .

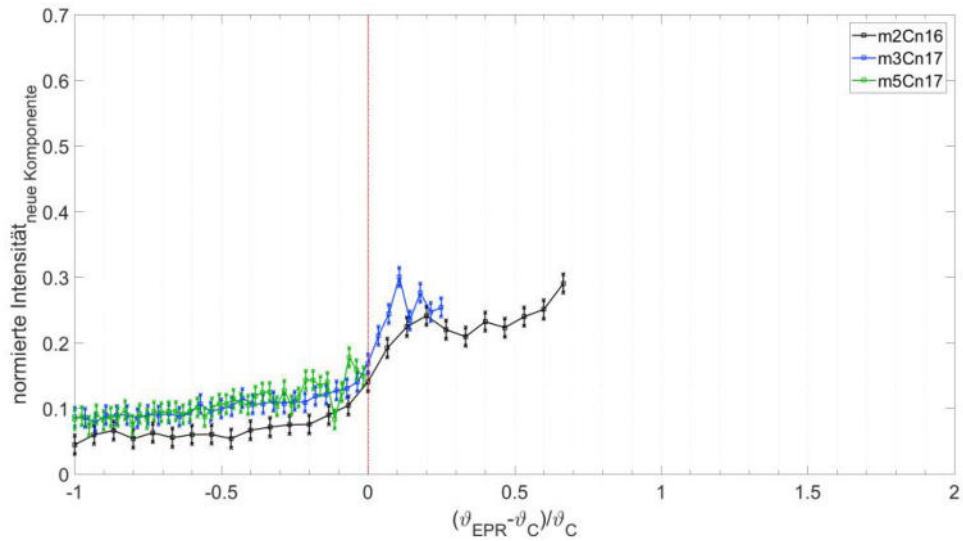


Abbildung 23 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{EPR} = \vartheta_C$ .

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

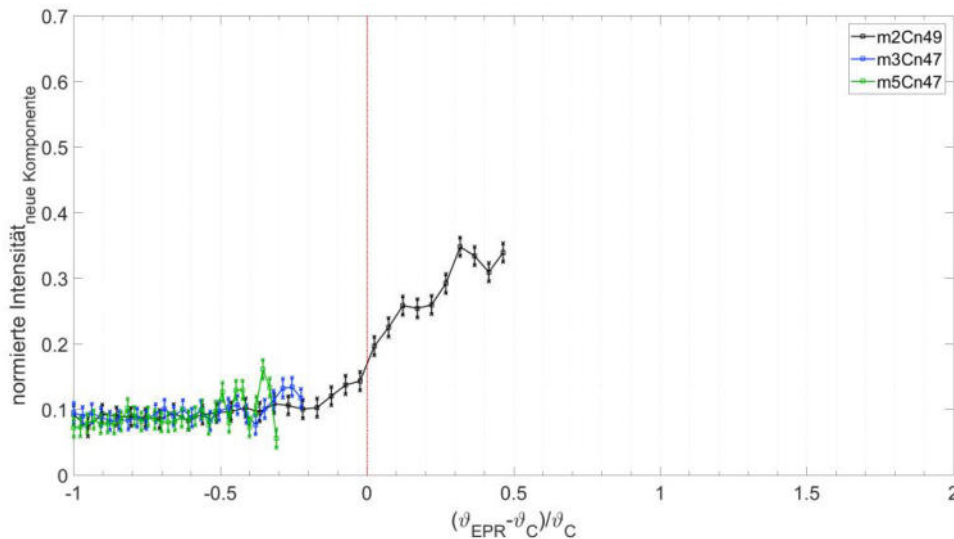


Abbildung 24 Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_C$ .

Aus den SKIK-Auftragungen und Gegenüberstellungen können somit folgende Aussagen zusammengefasst werden:

- (1) Aus nanoskopischer Sicht interagieren die Seitenketten intramolekular miteinander, siehe Abbildung 15 bis Abbildung 17, sind jedoch für eine makroskopische Polymeraggregation als störender Faktor zu betrachten, da die Trübungstemperaturen mit ansteigender Seitenkettenanzahl zunimmt, siehe Abbildung 9.
- (2) Die Endgruppen weisen bei diesen Auftragungen keine einheitlichen Einflüsse auf das Kollabieren der Polymere auf.
- (3) Endgruppe C weist einen gesonderten Effekt auf die Spinaktivität, insbesondere bei temperaturbedingten Umstrukturierungen der Polymere in Lösung.
- (4) Der Einfluss einer Verlängerung der Seitenketten durch PEG-Einheiten ist, aufgrund der verschiedenen Lokalisierungen der Spinsonden und einer abnehmenden Segmentdichteverteilung nicht ausreichend stark für eine signifikante Auswertung bei vergleichenden Gegenüberstellungen der SKIK-Auftragungen ausgeprägt.

#### 4.1.3.3 Die Einflussstärken der Endgruppen, Seitenketten und PEG-Einheiten

Das Polymer **m2Dn23** weist eine makroskopische Trübungstemperatur von 30,34 °C auf. Die Temperatur des Vorkollapses  $\vartheta_{EPR}$  beträgt 18 °C. Für alle gemessenen Polymere sind in Tabelle 3 die makroskopische  $\vartheta_c$  und die nanoskopische Übergangstemperatur  $\vartheta_{EPR}$  gegenübergestellt. Bei jeweils gleicher Endgruppe und vergleichbarer Hauptkettenlänge wird ein Einfluss der PEG-Einheiten erkennbar. Mit zunehmender Anzahl der PEG-Einheiten steigt die zugehörige Segmentdichteverteilung und Löslichkeit des Polymers, siehe Abbildung 8 oben rechts. Aufgrund der ansteigenden Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten und einer entsprechenden Verringerung der Dichte der PEG Einheiten, wird die Diffusion des TEMPO-Moleküls zwischen hydrophileren, wasserreichen Regionen und hydrophoberen, bereits kollabierenden Polymerbereichen vereinfacht. Auch wenn die Identifikation einer neuen Komponente bei einer SKIK-Auftragung mit einer Sicherheit von 98 % angegeben werden kann, wurden bei den Polymeren **m3Cn47**, **m5Cn17**, **m5Cn34**, **m5Cn47** und **m9Cn10** die Temperaturen der nanoskopischen EPR-Methode den makroskopischen  $\vartheta_c$  angepasst. Ursache der abweichenden Angaben der  $\vartheta_{EPR}$  zu den SKIK-Auftragungen ist das absinkende Signal-Rausch-Verhältnis innerhalb dieser Temperaturreihen, bedingt durch die bereits diskutierte, abnehmende Spinaktivität in Kapitel 4.1.3.2. Wie bereits ausführlich gezeigt werden konnte, findet ein intramolekularer, nanoskopischer Vorkollaps bereits bei geringeren Temperaturen als die Detektion der makroskopischen  $\vartheta_c$  statt, womit zumindest eine Gleichsetzung der  $\vartheta_{EPR}$  mit der  $\vartheta_c$  möglich ist.

Seitenketten mit maximal 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette und kurzen Hauptkettenlängen ( $n \leq 35$ ) zeigen in Abbildung 25 einen besonderen Verlauf. Während kammartige Polymere mit 2 PEG-Einheiten pro Seitenketten keine oder nicht identifizierbare Differenz zwischen der  $\vartheta_c$  und der  $\vartheta_{EPR}$  aufzeigen, wird die Temperaturdifferenz bei vergleichbaren Polymeren mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenketten größer, siehe grüner, violetter und schwarzer Verlauf in Abbildung 25. Mit einer weiteren Zunahme der PEG-Segmente pro Seitenkette wird diese Temperaturdifferenz wieder geringer. Wie bereits in Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigt sich auch hier, dass die Solvatation, eine temperaturbedingte Umstrukturierung und das Kollabieren eines Polymers von einem bestimmten

Verhältnis abhängig ist.

$$\frac{\text{PEG-Anzahl pro Seitenketten}}{\text{Seitenkettenanzahl}} = \frac{m}{n}$$

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Tabelle 3: Zusammenstellung der Trübungstemperaturen mittels makroskopischer Trübungsmessungen und anhand der EPR-Spektroskopie. Mit \* gekennzeichnete Werte sind Temperaturen, die aufgrund der Messbarkeit jeweils an die gegenübergestellte Methode angeglichen wurden musste.

Polymer	$\vartheta_c / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{EPR}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta / ^\circ\text{C}$	Polymer	$\vartheta_c / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{EPR}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta / ^\circ\text{C}$
<b>m2Bn19</b>	22,00*	22,00	0	<b>m3Cn10</b>	43,49	40,00	3,49
<b>m2Bn27</b>	30,00*	30,00	0	<b>m3Cn17</b>	55,99	54,00	1,99
<b>m2Bn36</b>	33,37	34,00	23,37	<b>m3Cn35</b>	58,44	50,00	8,44
<b>m2Cn16</b>	30,00*	30,00	0	<b>m3Cn47</b>	64,47	64,47*	0
<b>m2Cn21</b>	34,62	30,00	4,62	<b>m3Pn16</b>	40,48	40,00	0,48
<b>m2Cn32</b>	36,47	34,00	2,47	<b>m5Cn17</b>	81,18	81,18*	0
<b>m2Cn49</b>	40,96	38,00	2,96	<b>m5Cn34</b>	87,47	87,47*	0
<b>m2Dn16</b>	14,00*	14,00	0	<b>m5Cn47</b>	86,75	86,75*	0
<b>m2Dn23</b>	30,34	18,00	12,34	<b>m9Bn21</b>	> 90,00	90,00	0
<b>m2Dn56</b>	32,85	34,00	2,85	<b>m9Cn10</b>	86,90	86,90*	0
<b>m2Pn38</b>	26,00*	26,00	0	<b>m9Cn24</b>	> 90,00	90,00	0
<b>m3Bn20</b>	41,83	32,00	9,83				



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Für einen besseren Vergleich zwischen makroskopischen Methoden zur Bestimmung der  $\vartheta_c$  und der nanoskopischen EPR-Methode aller untersuchten Polymere wird die Temperaturdifferenz aus Tabelle 3 beispielsweise gegen die Erweiterung der Seitenketten durch PEG-Segmente aufgetragen, siehe Abbildung 25.

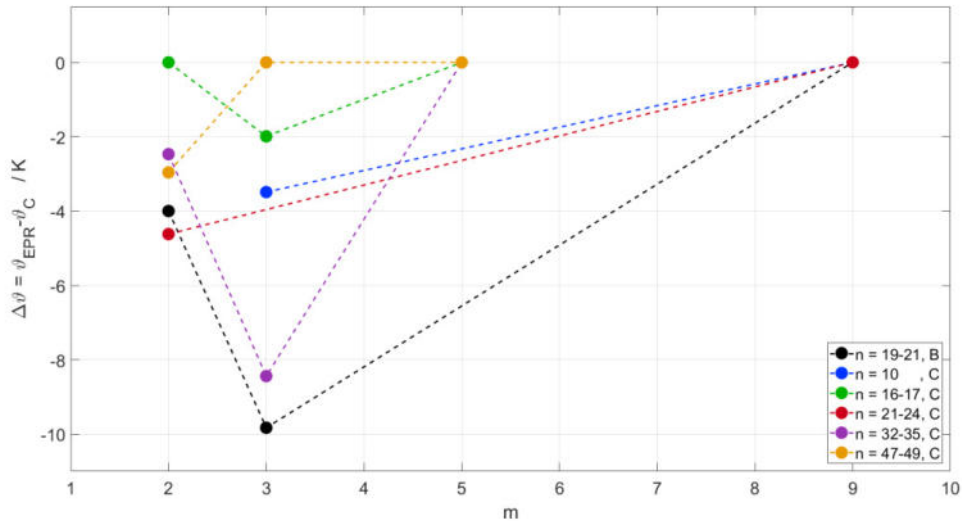


Abbildung 25: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Anzahl an PEG-Einheiten. Die Differenz basiert auf der makroskopisch bestimmten  $\vartheta_c$  und der nanoskopisch bestimmten Temperatur des Vorkollapses  $\vartheta_{EPR}$ , vergleiche Tabelle 3.

Bei allen Polymeren mit 9 PEG-Segmenten pro Seitenkette konnten anhand der EPR-Spektroskopie keine Neu- oder Umstrukturierungen der Polymere identifiziert werden. Auch die makroskopische Trübungspunktbestimmung zeigten oftmals keine Ergebnisse.

Die in Abbildung 25 gelb dargestellte Polymerreihe zeigt ein scheinbar gegensätzliches Verhalten bezüglich eines  $\frac{m}{n}$ -Verhältnisses. Nur bei einer PEG-Anzahl von 2 Einheiten pro Seitenkette konnte bei dieser Vergleichsreihe ein nanoskopischer Vorkollaps von einer makroskopisch bestimmten  $\vartheta_c$  unterschieden werden. Die große Temperaturdifferenz zwischen  $\vartheta_{EPR}$  und  $\vartheta_c$ , welche für 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette für diese Vergleichsreihe erwartet wird, wird durch die große Anzahl an Seitenketten kompensiert.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

In Analogie zu Abbildung 25 kann die Temperaturdifferenz aus Tabelle 3 gegen die Verlängerung der Hauptkette für gleiche Endgruppen und konstante Seitenkettenlängen aufgetragen werden, dargestellt in Abbildung 26.

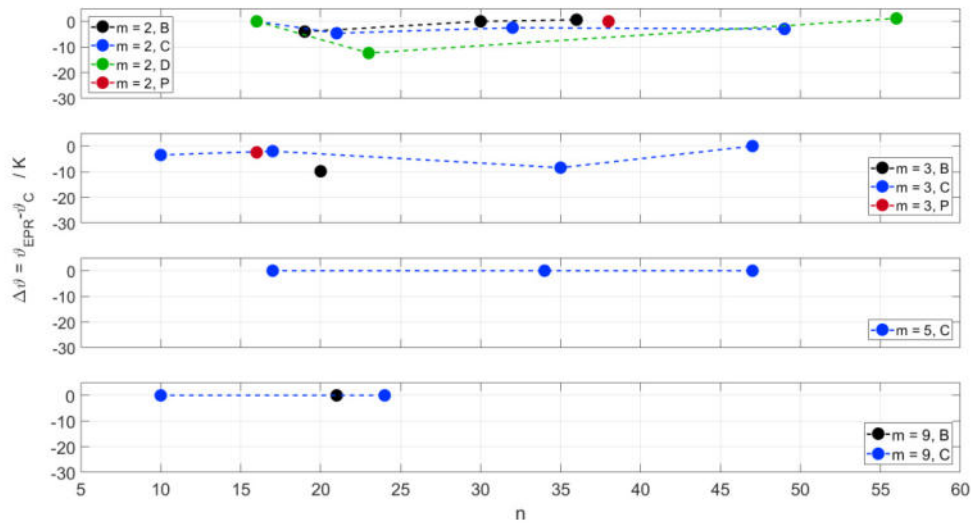


Abbildung 26: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Anzahl an Seitenketten. Die Differenz basiert auf der makroskopisch bestimmten  $\vartheta_c$  und der nanoskopisch bestimmten Temperatur des Vorkollapses  $\vartheta_{EPR}$ , vergleiche Tabelle 3.

Besitzen die Seitenketten der Polymere 2 PEG-Einheiten, so wird der Einfluss der Anzahl der Seitenketten für jeweils konstante Endgruppen ersichtlich. Da bei Endgruppe B, schwarz dargestellt, mögliche Temperaturdifferenzen aufgrund der Messbarkeit gleichgesetzt werden mussten, ist der tatsächliche Verlauf nur zu vermuten. Basierend darauf, dass die Endgruppe B in der chemischen Struktur der Endgruppe D angenähert werden kann, ist ein entsprechend näherungsweise linearer Verlauf anzunehmen, kann jedoch in dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet werden. Die Endgruppe C in blau und D in grün dargestellt, besitzen zunächst jeweils einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit steigender Hauptkettenlänge, in dieser Darstellung bei mehr als 20 hydrophoben C-C-Segmenten ( $n > 20$ ) im Polymer, unterscheiden sich dann auch die Endgruppe C und D voneinander.

Wird die Anzahl von 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette auf 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette erhöht, wird erneut der Einfluss der Hauptkettenlänge, auch bei einer hydrophilen Endgruppe C, ersichtlich. Eine Erweiterung von 2 PEG-Einheiten auf 3 PEG-Segmente pro

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Seitenkette zeigt außerdem auf, dass auch bei geringer Anzahl an Seitenketten die  $\vartheta_c$  von der  $\vartheta_{EPR}$  unterschieden werden kann. Abhängig von der Hauptkettenlänge ist die Auswirkung, die eine Erweiterung um ein PEG-Segment an den Seitenketten größer, als der Einfluss, den eine Erweiterung der Seitenkettenanzahl mit sich führt. Dies spiegelt sich in Abbildung 26, als auch in Abbildung 8 auf der linken Seite, (a2) und (c2) wider, anhand der Streuungen um die Fitgerade. Eine Erweiterung um ein PEG-Segment an den Seitenketten wird stark reduziert (a2), während bei einer Erweiterung der Seitenkettenanzahl diese Streuung über den gesamten Bereich gering ist (c2).

In Abbildung 27 ist die Differenz der makroskopisch bestimmten  $\vartheta_c$  und der nanoskopisch bestimmten Temperatur des Vorkollapses  $\vartheta_{EPR}$  gegen die Endgruppe aufgetragen. Die größten Temperaturunterschiede sind bei Endgruppe D, gefolgt von Endgruppe B zu erkennen. Diese Auftragung zeigt vorrangig die Einflussstärken der Endgruppen und wie diese sich mit einer Seitenkettenverlängerung (vergleiche blau, rot, violette Punkte) und einer Hauptkettenverlängerung für  $m = 2$  verhalten.

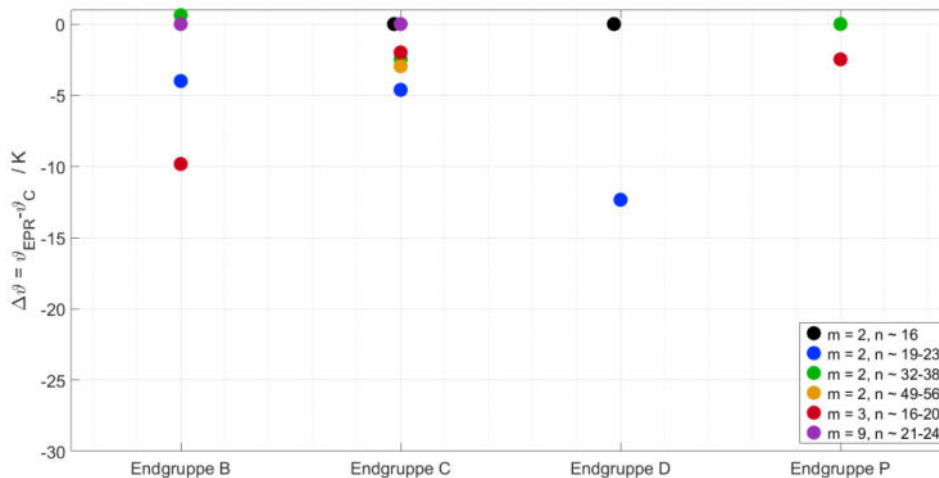


Abbildung 27: Auftragung der Temperaturdifferenzen bei dem Vergleich beider Methoden gegen die Endgruppen. Die Differenz basiert auf der makroskopisch bestimmten  $\vartheta_c$  und der nanoskopisch bestimmten Temperatur des Vorkollapses  $\vartheta_{EPR}$ , vergleiche Tabelle 3.

Obwohl Endgruppe B und D, aufgrund ihrer hydrophilen Charaktere, einer Solvatisierung entgegenwirken, ist es möglich die Polymer-Solvent-Wechselwirkung derart zu beeinflussen,

dass die Polymere gelöst werden und über eine nanoskopische Methode keine Umstrukturierung identifiziert werden kann. Exemplarisch kann die m9B-Reihe angeführt werden, dargestellt als violette Punkte.

In diesem Beispiel ist es ausreichend mit 21 vorhandene Seitenketten und jeweils 9 PEG-Einheiten pro Seitenkette die Polymere derart zu lösen, dass es unabhängig der Endgruppe kein LCST-Verhalten mehr aufzeigt. Komplementär dazu können Polymere betrachtet werden welche 16-20 Seitenketten mit jeweils 3 PEG-Segmenten besitzen, dargestellt als rote Punkte.

Während die Polymere der Endgruppe B deutliche Unterschiede zwischen der  $\vartheta_{EPR}$  und der  $\vartheta_c$  aufzeigen, wird dieser Temperaturunterschied bei Endgruppe C und Endgruppe P deutlich verringert. In der gleichen Auftragung zeigt sich aber auch, dass trotz einer extremen Erweiterung der Seitenkettenanzahl der Einflussfaktor der Seitenkettenanzahl relativ gering zu sein scheint.

Exemplarisch dafür können die gelb dargestellten Polymere betrachtet werden. Diese Polymere besitzen mehr als 49 Seitenketten mit jeweils 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette. Obwohl eine große Anzahl an PEG-Segmenten vorhanden ist, kann trotz der Endgruppe D die  $\vartheta_{EPR}$  von der  $\vartheta_c$  unterschieden werden. Endgruppe C zeigt bei einer vergleichbaren Anzahl an PEG-Segmenten deutlich geringere Unterschiede bezüglich  $\vartheta_{EPR}$  und  $\vartheta_c$ .

Aus diesen Auftragungen zu  $\Delta T$  können damit folgende Aussagen zusammengefasst werden:

- (1) Der Einfluss der Seitenkettenverlängerung kann nicht anhand des Kurvenverlaufes der SKIK-Auftragungen identifiziert werden, jedoch durch die Auftragungen anhand von  $\Delta\vartheta$ .
- (2) Die Auftragung der Temperaturdifferenzen können die Einflüsse einer Seitenkettenverlängerung durch PEG-Einheiten, eine Verlängerung der Hauptkette durch einfügen weiterer Seitenketten und die Einflüsse der Endgruppen jeweils separieren.
- (3) Durch diese Auftragungen kann bereits eine erste qualitative Systematisierung zur Einflussstärke durch die Verlängerung der Seitenkette, der Hauptkette und der Endgruppe vorgenommen werden kann:

$$\text{Endgruppe} > \text{Anzahl aller PEG-Einheiten} > \text{Anzahl der Seitenketten}$$

#### 4.1.3.4 Die Quantifizierungen der Einflussstärken von Endgruppe, Seitenkette und PEG-Einheiten

Da die nanoskopisch bestimmte  $\vartheta_{EPR}$  als ein quantitativer Wert für eine intramolekulare Neu- und Umstrukturierung des Polymers angesehen werden kann, wird für eine erste Quantifizierung zur Einflussstärke von Endgruppe, Seitenketten- und Hauptkettenverlängerung die  $\vartheta_{EPR}$  von vergleichbaren Polymeren in Relation zu den Variationsparametern gesetzt. Für eine Ermittlung der Einflussstärke der Seitenkette sind daher nachfolgend einige Polymere exemplarisch gegenübergestellt.

Bei der Auswahl der Polymere ist zu beachten, dass nur Vergleiche der Seitenketten bei gleicher PEG-Anzahl pro Seitenkette sinnvoll sind, um den Effekt der Einflussstärke der Seitenketten aus der Temperaturdifferenz zu erhalten. Eine Normierung auf die Differenz der Seitenkettenanzahl zwischen den zu vergleichenden Polymeren liefert dann die Einflussstärke einer Seitenkette mit der Erhöhung der Anzahl.

Beispielsweise zeigt eine Erweiterung der Seitenkettenanzahl von 5 Einheiten scheinbar keinen Einfluss auf die  $\vartheta_{EPR}$ , siehe (A1) in Tabelle 4. Da die  $\vartheta_{EPR}$  in 2 K-Schritten aufgenommen wurden, ist möglicherweise daher ein Einfluss zu erkennen. So weist eine Erweiterung der Anzahl an Seitenketten um 33 Einheiten zu Polymer **m2Cn49** einen Einflussfaktor von 0,24 K pro Seitenkette auf.

Wird angenommen, dass dieser Faktor konstant ist, so müsste sich beispielsweise die  $\vartheta_{EPR}$  von Polymer **m2Cn32**, ausgehend von Polymer **m2Cn16** berechnen lassen. Bei einem konstanten Faktor von 0,24 K pro Seitenkette, einer Ausgangstemperatur von 30 °C bei **m2Cn16**, und einer Erhöhung der Anzahl an Seitenketten um 16 Einheiten, müsste sich die  $\vartheta_{EPR, \text{berechnet}}$  von **m2Cn32** näherungsweise bei 34 °C befinden. Ein Vergleich mit Tabelle 3 zeigt, dass die ermittelte Temperatur von **m2Cn32** bei 34,00 °C bestätigt werden kann. Entsprechend kann für **m2Cn21** eine  $\vartheta_{EPR, \text{berechnet}}$  von 31,25 °C zurückgerechnet werden und befindet sich im Messbereich der zuvor erwähnten 2 K-Temperaturschritte. Innerhalb der m2C-Reihe zeigt sich demnach, dass die Seitenkette einen jeweils konstanten Einfluss auf die  $\vartheta_{EPR}$  besitzt.

Mit Betrachtung der m3C-Reihe, siehe (B1 bis B3) in Tabelle 4, ist dieser konstante Einfluss jedoch nicht mehr vorhanden. Während erneut bei einer geringen Anzahl an Seitenketten der

Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Einfluss pro Seitenkette bei einer Erweiterung entsprechend hoch ist, wird mit jeder weiteren Seitenkette dieser Faktor reduziert.

Tabelle 4: Quantifizierung der Einflussstärke einer Seitenkette auf Basis der zuvor ermittelten  $\vartheta_{EPR}$  anhand der SKIKs.

	$\vartheta / K$ n / -	Differenz	Einflussfaktor Seitenkette in K pro Seitenkette
(A1)	$\vartheta_{m2Cn16} = 30$	$\Delta\vartheta_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn21} = 0$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn21}}{\Delta n_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn21}} = \frac{0}{5} = 0$
	$\vartheta_{m2Cn21} = 30$		
	$n_{m2Cn16} = 16$	$\Delta n_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn21} = 5$	
	$n_{m2Cn21} = 21$		
(A2)	$\vartheta_{m2Cn16} = 30$	$\Delta\vartheta_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn49} = 8$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn49}}{\Delta n_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn49}} = \frac{8}{33} = 0,24$
	$\vartheta_{m2Cn49} = 38$		
	$n_{m2Cn16} = 16$	$\Delta n_{m2Cn16 \rightarrow m2Cn49} = 33$	
	$n_{m2Cn49} = 49$		
(B1)	$\vartheta_{m3Cn10} = 40$	$\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17} = 14$	$\frac{\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17}}{\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{14}{7} = 2,00$
	$\vartheta_{m3Cn17} = 54$		
	$n_{m3Cn10} = 10$	$\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17} = 7$	
	$n_{m3Cn17} = 17$		
(B2)	$\vartheta_{m3Cn10} = 40$	$\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35} = 10$	$\frac{\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35}}{\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35}} = \frac{10}{25} = 0,40$
	$\vartheta_{m3Cn35} = 50$		
	$n_{m3Cn10} = 10$	$\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35} = 25$	
	$n_{m3Cn35} = 35$		
(B3)	$\vartheta_{m3Cn10} = 40$	$\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn47} = 24,47$	$\frac{\Delta\vartheta_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn47}}{\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn47}} = \frac{24,47}{37} = 0,66$
	$\vartheta_{m3Cn47} = 64,47^*$		
	$n_{m3Cn10} = 10$	$\Delta n_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn47} = 37$	
	$n_{m3Cn47} = 47$		

Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

	$\vartheta$ / K n / -	Differenz	Einflussfaktor Seitenkette in K pro Seitenkette
(C1)	$\vartheta_{m2Dn16} = 14^*$		
	$\vartheta_{m2Dn56} = 34$	$\Delta\vartheta_{m2Dn16 \rightarrow m2Dn56} = 20$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Dn16 \rightarrow m2Dn56}}{\Delta n_{m2Dn16 \rightarrow m2Dn56}} = \frac{20}{40} = 0,50$
	$n_{m2Dn16} = 16$		
	$n_{m2Dn56} = 56$	$\Delta n_{m2Dn16 \rightarrow m2Dn56} = 40$	
(D1)	$\vartheta_{m2Bn19} = 22$		
	$\vartheta_{m2Bn36} = 34$	$\Delta\vartheta_{m2Bn19 \rightarrow m2Bn36} = 12$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Bn19 \rightarrow m2Bn36}}{\Delta n_{m2Bn19 \rightarrow m2Bn36}} = \frac{12}{17} = 0,70$
	$n_{m2Bn19} = 19$		
	$n_{m2Bn36} = 36$	$\Delta n_{m2Bn19 \rightarrow m2Bn36} = 17$	

Während in (B1) in Tabelle 4 ein Faktor von 2 ermittelt wird und mit zunehmender Anzahl an Seitenketten zu fallen scheint, siehe (B2), zeigt der Vergleich von **m3Cn10** zu **m3Cn47**, dass der Einflussfaktor ab einer bestimmten Anzahl an Erweiterungen wieder zunimmt, von 0,40 K auf 0,66 K, siehe (B2) zu (B3) in Tabelle 4. Dieses Ergebnis korreliert mit den Auswertungen zu den  $\vartheta_{EPR}$  und  $\vartheta_c$ -Vergleichen der Abbildung 12 und Abbildung 25 und deutet erneut auf ein spezifisches  $\frac{m}{n}$  – Verhältnis hin.

Wie die Auswertungen bereits auch schon zeigten, hat die Endgruppe einen besonders starken Effekt auf das Solvatationsverhalten. Entsprechend kann der Faktor von 0,24 K pro Seitenkette der m2C-Reihe nicht auf andere Endgruppen übertragen werden, wie beispielsweise der m2D-Reihe, siehe (c) der Tabelle 4. Der Einflussfaktor pro Seitenketten innerhalb der m2D-Reihe beträgt etwa 0,50 K pro Seitenkette. Mit einer linearen Extrapolation kann für **m2Dn23** eine  $\vartheta_{EPR, berechnet}$  von 17,5 °C berechnet werden. Die ermittelte  $\vartheta_{EPR}$  in Tabelle 3 beträgt 18 °C. Für die Endgruppe B, siehe (d) in Tabelle 4, ist ebenfalls innerhalb der m2B-Reihe eine solche Vorausberechnung möglich. Die Einflussstärke einer Seitenkette auf die  $\vartheta_{EPR}$  ist mit 0,7 K berechnet. Für das Polymer **m2Bn27** wird damit eine  $\vartheta_{EPR, berechnet}$  von 27,6 °C bestimmt. Nach Tabelle 3 beträgt für **m2Bn27** die ermittelte Temperatur 30 °C. In Abbildung 28 sind die berechneten Temperaturen mit der Annahme eines linearen Zusammenhangs und gemessenen

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Temperaturen der Polymere gegen die Differenz der Seitenkettenanzahl des Bezugspolymers aufgetragen.

Eine entsprechend analoge Quantifizierung kann für den Einflussfaktor der PEG-Einheiten bei Erweiterung an jeder zu diesem Polymer existierenden Seitenketten durchgeführt werden. Bei der Auswahl der Polymere und einer Gegenüberstellung muss darauf geachtet werden, dass die Anzahl an Seitenketten konstant bleibt, um deren Einflussfaktor zu minimieren.

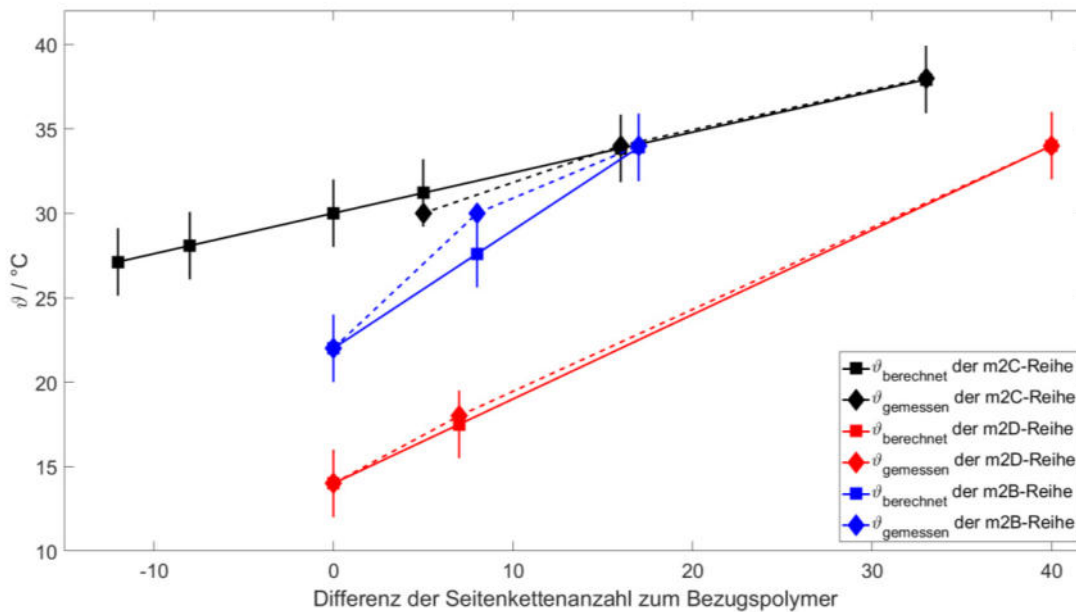


Abbildung 28: Auftragung der gemessenen und berechneten Temperatur gegen die Seitenkettenanzahl des jeweiligen Bezugspolymers, siehe Tabelle 4.

Aus (E1) bis (E5) der Tabelle 5 ist zu erkennen, dass der Einfluss nicht so konstant ist wie bei der Einflussstärke der Seitenkette. Während bei geringer PEG-Anzahl pro Seitenketten und einer geringen Seitenkettenanzahl, siehe (E1) in Tabelle 5, die einzelnen PEG-Segmente einen Einfluss von 1,26 K pro PEG-Einheit auf die Temperatur besitzen, wird dieser Faktor mit einem Wert von 0,58 K pro PEG-Segment bei dem Polymervergleich von **m2Cn32** zu **m3Cn35**, siehe (E2) deutlich verringert. Wird die Seitenkettenanzahl weiter erhöht, wie bei m2Cn47 und m3Cn49, zu sehen in (E3) in Tabelle 5, so ist der Faktor eines einzelnen PEG-Segmentes reduziert auf 0,28 K pro PEG-Einheit.



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Wird berücksichtigt, dass mit ansteigender PEG-Anzahl bei näherungsweise konstanter Seitenkettenanzahl die Segmentdichteverteilung erhöht wird und damit die Dichte der PEG-Einheiten reduziert wird, siehe Abbildung 6 und Abbildung 8 oben rechts, wird auch dieser abnehmende Einfluss verständlich.

Tabelle 5: Quantifizierung der Einflussstärke eines PEG-Segments auf Basis der zuvor ermittelten  $\vartheta_{EPR}$  anhand der SKIKs.

	T / K m / -	Differenz	Einflussfaktor PEG-Segmente in K pro PEG-Einheit
(E1)	$T_{m2Cn16} = 30$	$\Delta T_{m2Cn16 \rightarrow m3Cn17} = 24$	$\frac{\Delta T_{m2Cn16 \rightarrow m3Cn17}}{\Delta m_{m2Cn16 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{24}{19} = 1,26$
	$T_{m3Cn17} = 54$		
	$m_{m2Cn16} = 32$	$\Delta m_{m2Cn16 \rightarrow m3Cn17} = 19$	
	$m_{m3Cn17} = 51$		
(E2)	$T_{m2Cn32} = 34$	$\Delta T_{m2Cn32 \rightarrow m3Cn35} = 24$	$\frac{\Delta T_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17}}{\Delta m_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{24}{41} = 0,58$
	$T_{m3Cn35} = 50$		
	$m_{m2Cn32} = 64$	$\Delta m_{m2Cn32 \rightarrow m3Cn35} = 41$	
	$m_{m3Cn35} = 105$		
(E3)	$T_{m2Cn47} = 38$	$\Delta T_{m2Cn47 \rightarrow m3Cn49} = 26,47$	$\frac{\Delta T_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35}}{\Delta m_{m3Cn10 \rightarrow m3Cn35}} = \frac{26,47}{93} = 0,28$
	$T_{m3Cn49} = 64,47^*$		
	$m_{m2Cn47} = 54$	$\Delta m_{m2Cn47 \rightarrow m3Cn49} = 93$	
	$m_{m3Cn49} = 147$		
(F1)	$T_{m3Cn17} = 54$	$\Delta T_{m3Cn17 \rightarrow m5Cn17} = 27,18$	$\frac{\Delta T_{m3Cn17 \rightarrow m3Cn17}}{\Delta m_{m3Cn17 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{27,18}{34} = 0,80$
	$T_{m5Cn17} = 81,18^*$		
	$m_{m3Cn17} = 51$	$\Delta m_{m3Cn17 \rightarrow m5Cn17} = 34$	
	$m_{m5Cn17} = 85$		
(F2)	$T_{m2Cn16} = 30$	$\Delta T_{m2Cn16 \rightarrow m5Cn17} = 51,18$	$\frac{\Delta T_{m2Cn16 \rightarrow m5Cn17}}{\Delta m_{m2Cn16 \rightarrow m5Cn17}} = \frac{51,18}{53} = 0,96$
	$T_{m5Cn17} = 81,18^*$		
	$m_{m2Cn16} = 32$	$\Delta m_{m2Cn16 \rightarrow m5Cn17} = 53$	
	$m_{m5Cn17} = 85$		

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Zusätzlich kann auch der linear abnehmende Einfluss mit zunehmender Seitenkettenanzahl bestätigt werden, wie Abbildung 6 oben links und implizit in Abbildung 8 oben links dargestellt wird. Der näherungsweise linear abnehmende Einfluss der PEG-Segmente in Abhängigkeit der Seitenkettenanzahl aus (E1) bis (E3) der Tabelle 5 ist in Abbildung 29 dargestellt.

Zu erkennen ist, dass die Erweiterung der Seitenkette damit einen deutlichen Einfluss auf den Einflussfaktor der PEG-Segmente besitzt. Die Reduzierung des Einflussfaktors der PEG-Einheiten bestätigt außerdem die statistischen Betrachtungen, dass eine Erhöhung der Seitenkettenanzahl den PEG-Einheiten entgegenwirkt.

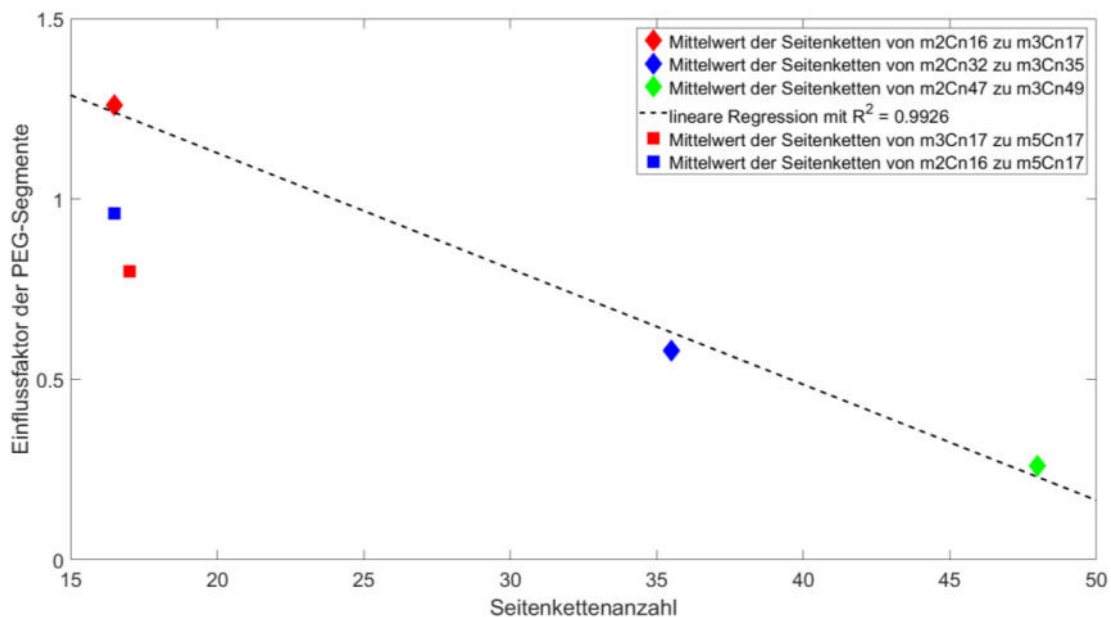


Abbildung 29: Auftragung des ermittelten Einflussfaktors der PEG-Segmente gegen die mittlere Anzahl an Seitenketten, vergleiche Tabelle 5.

Bleibt die Seitenkettenanzahl bei einem Vergleich unverändert, so bleibt der Einfluss einer einzelnen PEG-Einheit näherungsweise konstant, wie ein zusätzlicher Vergleich mit (F1) und (F2) in Tabelle 5 und Abbildung 29 zeigt. Aufgrund der Verfügbarkeit der messbaren Polymere kann dieser systematische Vergleich der Einflussfaktoren der PEG-Segmente in Zusammenhang mit den Endgruppen B, D und P nicht sicher ermittelt werden. Jedoch ist es möglich, bei konstanter

Anzahl an Seitenketten und konstanter Anzahl an PEG-Segmenten den Einflussfaktor der Endgruppen zu quantifizieren.

Jede Endgruppe wird als ein Segment bei den statistischen Betrachtungen in Kapitel 4.1.1 definiert. Da die Endgruppe C eine Säuregruppe darstellt und diese der Annäherung an ein einzelnes Segment entsprechend gut angenähert werden kann, wird der Einfluss verschiedener Endgruppen nach Möglichkeit auf die Endgruppe C bezogen. Es ergibt sich ein Temperaturunterschied von 8 K bei den Polymere **m2Bn19** und **m2Cn21**, womit der direkte Einfluss der Endgruppe B in Relation zur Endgruppe C wiedergegeben werden kann, siehe (G1) in Tabelle 6. Mit der Mittelung aller vorhandenen PEG-Einheiten kann der Einfluss eines Wechsels der Endgruppen auf eine PEG-Einheit quantifiziert werden. Der Wechsel der Endgruppe B auf die Endgruppe C wirkt sich am Beispiel von **m2Bn21** zu **m2Cn21**, normiert auf alle PEG-Einheiten in diesen Polymeren, mit einem Faktor von 0,20 K pro PEG-Segment aus.

Wie bei der Erweiterung der Seitenkettenlänge durch die PEG-Segmente zeigt sich auch bei dem Einflussfaktor dieser Endgruppe eine Reduzierung mit zunehmender Anzahl an Seitenketten. Während bei dem Polymervergleich **m2Bn19** und **m2Cn21** in (G1) die bereits erwähnten 8 K als Effekt der Endgruppe ausgewertet werden können, beträgt der Einfluss der Endgruppe B bei den Polymeren **m2Bn36** und **m2Cn32** nur noch 4 K, siehe (G2) der Tabelle 6, und weist damit einen Einflusswert von 0,07 K pro PEG-Einheit auf. Mit einer Seitenkettenanzahl von mehr als 32 Einheiten ist bei einem Wechsel der Endgruppe B auf die Endgruppe C kein Einfluss identifizierbar, siehe (G3) in Tabelle 6.

Aus einem Vergleich zwischen (G2) und (H1) in Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass der Einflussfaktor der Seitenkettenanzahl den Einflussfaktor der PEG-Erweiterung pro Seitenkette dominiert, wie in vorherigen Auswertungen gezeigt werden konnte. Bei dem Vergleich der Polymere **m2Bn27** und **m2Cn32** ist ein Effekt von 0,07 K pro PEG-Einheit (G2) bei einem Wechsel quantifizierbar, unter Berücksichtigung von 59 PEG-Einheiten. Die Berechnung der Einflussstärke bei den Polymeren **m3Bn20** und **m3Cn17** (H1) weisen hingegen einen Faktor von 0,40 K pro PEG-Einheit auf, bei einer gemittelten PEG-Anzahl von 55,5 Einheiten. Dass die Seitenkettenanzahl nicht nur einen Effekt auf einen Wechsel von Endgruppe B zu Endgruppe C besitzt, wird in (I1) und (I2), sowie (K1) bis (K3) der Tabelle 6 ersichtlich.

Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen  
Struktur

Der Wechsel von Endgruppe P zur Endgruppe C beträgt 0,32 K pro PEG-Einheit, siehe (I1) in Tabelle 6, bei Anwesenheit von etwa 50 PEG-Einheiten. Dieser Wert wird auf 0,11 K pro PEG-Segment mit einer gemittelten Anzahl an etwa 70 PEG-Segmenten reduziert, siehe (I2) der Tabelle 6. Diese Reduzierung der Einflussstärke der Endgruppe Bezüglich einer PEG-Einheit wird bei der Endgruppe D zu einem Wechsel der Endgruppe C mit 0,48 K pro PEG-Segment bis auf 0,04 K pro PEG-Einheit reduziert, vergleiche (K1) bis (K3) der Tabelle 6.

Tabelle 6: Quantifizierung der Einflussstärke der Endgruppe auf Basis der zuvor ermittelten  $\vartheta_{EPR}$  anhand der SKIKs.

	$\vartheta$ / K	Differenz	Einflussfaktor Endgruppenwechsel in K pro PEG-Einheit
	Endgruppe / -		
(G1)	$\vartheta_{m2Bn19} = 22$	$\Delta\vartheta_{m2Bn19 \rightarrow m2Cn21} = 8$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Bn19 \rightarrow m2Cn21}}{\bar{m}_{m2Bn16 \rightarrow m2Cn21}} = \frac{8}{40} = 0,20$
	$\vartheta_{m2Cn21} = 30$		
	$m_{m2Bn19} = 38$	$\bar{m}_{m2Bn19 \rightarrow m2Cn21} = 40$	
	$m_{m2Cn21} = 42$		
(G2)	$\vartheta_{m2Bn27} = 30$	$\Delta\vartheta_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32} = 4$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32}}{\bar{m}_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32}} = \frac{4}{59} = 0,07$
	$\vartheta_{m2Cn32} = 34$		
	$m_{m2Bn27} = 54$	$\bar{m}_{m2Bn27 \rightarrow m2Cn32} = 59$	
	$m_{m2Cn32} = 64$		
(G3)	$\vartheta_{m2Bn36} = 34$	$\Delta\vartheta_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32} = 0$	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32}}{\bar{m}_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32}} = \frac{0}{68} = 0,00$
	$\vartheta_{m2Cn32} = 34$		
	$m_{m2Bn36} = 72$	$\bar{m}_{m2Bn36 \rightarrow m2Cn32} = 68$	
	$m_{m2Cn32} = 64$		
(H1)	$\vartheta_{m3Bn20} = 32$	$\Delta\vartheta_{m3Bn20 \rightarrow m3Cn17} = 22$	$\frac{\Delta\vartheta_{m3Bn20 \rightarrow m3Cn17}}{\bar{m}_{m3Bn20 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{22}{55,5} = 0,40$
	$\vartheta_{m3Cn17} = 54$		
	$m_{m3Bn20} = 60$	$\bar{m}_{m3Bn20 \rightarrow m3Cn17} = 55,5$	
	$m_{m3Bn17} = 51$		

Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

	ϑ / K Endgruppe / -	Differenz	Einflussfaktor Endgruppenwechsel in K pro PEG-Einheit
(I1)	ϑ <sub>m3Pn16</sub> = 38	Δϑ <sub>m3Pn16→m3Cn17</sub> = 16	$\frac{\Delta\vartheta_{m3Pn16 \rightarrow m3Cn17}}{\bar{m}_{m3Pn16 \rightarrow m3Cn17}} = \frac{16}{49,5} = 0,32$
	ϑ <sub>m3Cn17</sub> = 54		
	m <sub>m3Pn16</sub> = 48	$\bar{m}_{m3Pn16 \rightarrow m3Cn17} = 49,5$	
	m <sub>m3Cn17</sub> = 51		
(I2)	ϑ <sub>m2Pn38</sub> = 26	Δϑ <sub>m2Pn38→m2Cn32</sub> = 8	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Pn38 \rightarrow m2Cn32}}{\bar{m}_{m2Pn38 \rightarrow m2Cn32}} = \frac{8}{70} = 0,11$
	ϑ <sub>m2Cn32</sub> = 34		
	m <sub>m2Pn38</sub> = 76	$\bar{m}_{m2Pn38 \rightarrow m2Cn32} = 70$	
	m <sub>m2Cn32</sub> = 64		
(K1)	ϑ <sub>m2Dn16</sub> = 14	Δϑ <sub>m2Dn16→m2Cn16</sub> = 16	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Dn16 \rightarrow m2Cn16}}{\bar{m}_{m2Dn16 \rightarrow m2Cn16}} = \frac{16}{33} = 0,48$
	ϑ <sub>m2Cn16</sub> = 30		
	m <sub>m2Dn16</sub> = 32	$\bar{m}_{m2Dn16 \rightarrow m2Cn16} = 33$	
	m <sub>m2Cn17</sub> = 34		
(K2)	ϑ <sub>m2Dn23</sub> = 18	Δϑ <sub>m2Dn23→m2Cn21</sub> = 12	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Dn23 \rightarrow m2Cn21}}{\bar{m}_{m2Dn23 \rightarrow m2Cn21}} = \frac{12}{44} = 0,27$
	ϑ <sub>m2Cn21</sub> = 30		
	m <sub>m2Dn23</sub> = 46	$\bar{m}_{m2Dn23 \rightarrow m2Cn21} = 44$	
	m <sub>m2Cn21</sub> = 42		
(K3)	ϑ <sub>m2Dn56</sub> = 34	Δϑ <sub>m2Dn56→m2Cn49</sub> = 4	$\frac{\Delta\vartheta_{m2Dn56 \rightarrow m2Cn49}}{\bar{m}_{m2Dn56 \rightarrow m2Cn49}} = \frac{4}{105} = 0,04$
	ϑ <sub>m2Cn49</sub> = 38		
	m <sub>m2Dn56</sub> = 112	$\bar{m}_{m2Dn56 \rightarrow m2Cn49} = 105$	
	m <sub>m2Cn49</sub> = 98		

Die jeweiligen Abhängigkeiten der Endgruppen B, P und D bezogen auf Endgruppe C ist in Abbildung 30 gegenüber der mittleren Anzahl an PEG-Einheiten aufgetragen. Die gestrichelten Linien dienen der Veranschaulichung und stellen keine lineare Regression dar. Zu erkennen ist sowohl in dieser Abbildung, als auch in Tabelle 6, dass die Endgruppe D gegenüber der Endgruppe B grundsätzlich einen größeren Einfluss aufzeigt.

Ausgehend von einem Kugelmodell sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkungen befinden sich die Hauptketten im Zentrum dieser Kugeln. Die Endgruppen sind entsprechend nahe dieses Zentrums positioniert. Eine Dodecyl-Gruppe kann eine größere Anzahl an einnehmbaren Mikrozuständen aufweisen, aufgrund des C<sub>12</sub>-Körpers, als eine Butyl-Gruppe mit einem C<sub>4</sub>-Körper. Eine größere Einflussnahme einer Dodecyl-Gruppe auf die PEG-Einheiten der Seitenketten ist somit naheliegend, insbesondere dann, wenn sich viele PEG-Einheiten nahe des Trägheitsmittelpunktes befinden. Die Anzahl an PEG-Einheiten nahe des Trägheitsmittelpunktes erhöht sich, wenn eine große Anzahl an Seitenketten vorhanden ist. Existieren jedoch viele Seitenketten, sind entsprechend viele PEG-Einheiten nicht in der Nähe des Trägheitsmittelpunktes positioniert, bereits angedeutet in Schema 8, wodurch die Einflussstärke entsprechend normiert auf alle PEG-Einheiten reduziert wird. Es muss also bei einem solchen Vergleich darauf geachtet werden, dass bei der Angabe der PEG-Anzahl eine vergleichbare Anzahl an Seitenketten beider Polymere vorliegen.

Sofern sich die Seitenkettenanzahl, als auch die Anzahl an PEG-Einheiten sehr ähnlich sind, kann der Unterschied bei der Einflussstärke nur mit der Polarität der Endgruppen begründet werden. Butyl- und Dodecyl-Gruppen werden aufgrund der unpolaren Alkylgruppen vorzugsweise mit den C-C-Segmenten der Hauptkette interagieren. Entsprechend kann aus Tabelle 6 keine Aussage von Endgruppe D gegenüber Endgruppe P gemacht werden, da die Seitenkettenanzahlen zu stark voneinander abweichend sind. Endgruppe C und P werden stärkere Wechselwirkungen zu polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, aufbauen. Mit stärkeren Wechselwirkungen wird relativ betrachtet die Einflussnahme auf PEG-Gruppen des Polymers verringert, da sowohl die Endgruppe P, die Endgruppe C, als auch die PEG-Einheiten jeweils eine Solvatationshülle ausbilden. Die Endgruppen B und D hingegen reduzieren die Solvatation mit Wasser und nehmen entsprechend großen Einfluss auf umliegende PEG-Einheiten nahe dem Zentrum der Kugel.

Für eine quantitative Abschätzung, welche Endgruppen bezüglich einer Wechselwirkung mit PEG-Einheiten und dem Solvent dominierend sind, sind in Tabelle 7 vergleichbare Polymere mit näherungsweise gleicher Seitenkettenanzahlen und PEG-Einheiten gegenübergestellt.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

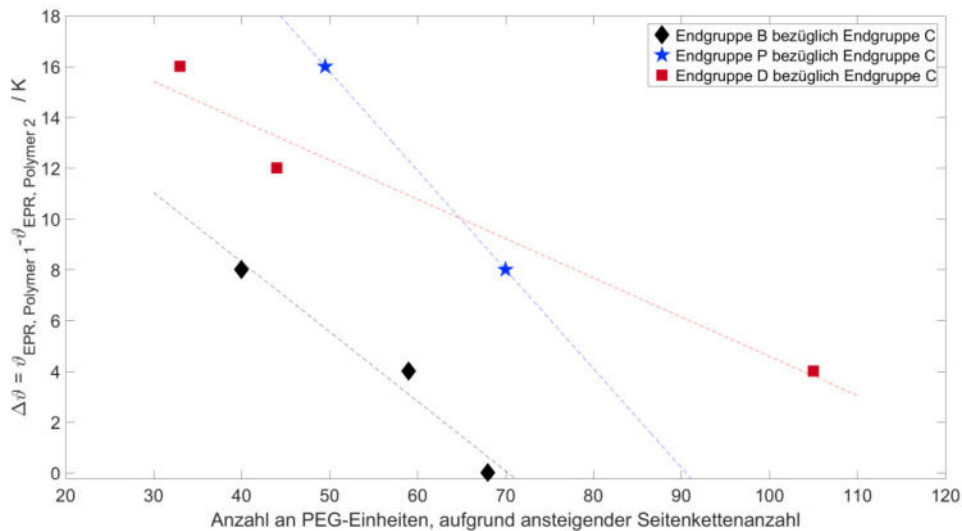


Abbildung 30: Auftragung der Temperaturdifferenz gegen die mittlere Anzahl an PEG-Einheiten aufgrund ansteigender Anzahl an Seitenketten, vergleiche Tabelle 6

Das Temperaturverhältnis von Polymer **m2Bn19** und Polymer **m2Dn23** zu Polymer **m2Cn21** nimmt einen Wert von 0,73 an, siehe (L1) der Tabelle 7. Endgruppe B hat demnach einen geringeren Einfluss auf die umliegenden PEG-Segmente als Endgruppe D. Wiederum hat Endgruppe B einen größeren Einfluss auf umliegende PEG-Segmente als Endgruppe P, wie der Vergleich (M1) zwischen **m3Bn20** und **m3Pn16** bezüglich **m3Cn17** aufzeigt. Ein scheinbarer Vergleich wäre auch zwischen den Polymeren **m2Pn28** und **m2Bn36** jeweils in Relation zu **m2Cn32** möglich. Die jeweiligen Einflussstärken wären dann, in Tabelle 7 nicht aufgeführt, 0,11 K pro PEG-Segment zu 0 K pro PEG-Einheit, sodass Endgruppe P einen größeren Einfluss auf die PEG-Einheiten besitzt würde als Endgruppe B. Dieser Vergleich ist jedoch nicht möglich, da bereits die Auswertungen der Tabelle 5 zeigten, dass die Seitenkettenanzahl einen großen Einfluss auf die Trübungstemperatur besitzt. Der Unterschied in der Anzahl der Seitenketten wäre entsprechend zu groß.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Tabelle 7: Einflussstärken von verschiedenen Endgruppen.

	$\vartheta_{SKIK} / ^\circ C$	$\Delta\vartheta / ^\circ K$	Normierung auf eine PEG-Einheit	Ergebnis
(L1)	$\vartheta_{m2Bn19} = 22$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 40, B \rightarrow C = 8$	$\frac{\Delta\vartheta_{PEG} = 40, B \rightarrow C}{\Delta\vartheta_{PEG} = 44, D \rightarrow C} = \frac{8}{12} = 0,73$	B $\rightarrow$ C < D $\rightarrow$ C
	$\vartheta_{m2Cn21} = 30$			
	$\vartheta_{m2Dn23} = 18$			
	$\vartheta_{m2Cn21} = 30$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 44, D \rightarrow C = 12$		
(M1)	$\vartheta_{m3Bn20} = 32$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 55,5, B \rightarrow C = 22$	$\frac{\Delta\vartheta_{PEG} = 55,5, B \rightarrow C}{\Delta\vartheta_{PEG} = 49,5, P \rightarrow C} = \frac{22}{16} = 1,23$	B $\rightarrow$ C > P $\rightarrow$ C
	$\vartheta_{m3Cn17} = 54$			
	$\vartheta_{m3Pn16} = 38$			
	$\vartheta_{m3Cn17} = 54$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 49,5, P \rightarrow C = 16$		
(N1)	$\vartheta_{m2Dn23} = 18$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 44, D \rightarrow C = 12$	$\frac{\Delta\vartheta_{PEG} = 44, D \rightarrow C}{\Delta\vartheta_{PEG} = 70, P \rightarrow C} = \frac{12}{8} = 2,38$	D $\rightarrow$ C > P $\rightarrow$ C
	$\vartheta_{m2Cn21} = 30$			
	$\vartheta_{m2Pn38} = 26$			
	$\vartheta_{m2Cn32} = 34$	$\Delta\vartheta_{PEG} = 70, P \rightarrow C = 8$		

Es sind demnach Polymere mit geringer Seitenkettenanzahl zu wählen, sodass Temperaturunterschiede so wenig wie möglich von der Seitenkettenanzahl beeinflusst werden. Aufgrund dieser Ursache ist auch für die Aussage, ob Endgruppe D oder P den größeren Effekt auf den Trübungspunkt besitzt, der Vergleich der Polymere **m2Dn23**, **m2Cn21**, **m2Pn38** und **m2Cn32** gewählt worden. Endgruppe D hat, entsprechend der Tabelle 7, einen deutlich größeren Einfluss auf umliegende PEG-Einheiten als Endgruppe P mit einem Faktor von 2,38. Werden die Erkenntnisse aus Abbildung 27, Abbildung 30, sowie aus der Tabelle 5, der Tabelle 6 und der Tabelle 7 zusammengefasst, so kann eine Einreihung der Einflussnahme der verschiedenen Endgruppen auf das Solvatationsverhalten und der PEG-Gruppen erstellt werden:

- (1) Die Seitenkette besitzt einen konstanten Einfluss auf die Trübungstemperatur, sodass eine näherungsweise Vorausberechnung der Trübungstemperatur möglich wird, solange die Seitenketten aus zwei PEG-Einheiten pro Seitenketten aufgebaut sind



- (2) Mit einer Zunahme der Seitenkettenanzahl wird  $r_{\text{PEG}}$  vergrößert und  $Pr_{\text{PEG}}$  reduziert
- (3) Bei gleichbleibender Seitenkettenanzahl bleibt  $r_{\text{PEG}}$  und  $Pr_{\text{PEG}}$  konstant, wenn die Anzahl an PEG-Einheiten innerhalb der Seitenketten erhöht wird.
- (4) Der Einfluss der Erhöhung der Seitenkettenanzahl wirkt dem Einfluss der Erhöhung der PEG-Segmente pro Seitenkette entgegen
- (5) Der Einfluss der Erhöhung der Seitenkettenanzahl ist größer als der Einflussfaktor eines einzelnen PEG-Segments, kann jedoch mit Erweiterung durch viele PEG-Segmente kompensiert werden
- (6) Aufgrund der Quantifizierung der Einflussstärken ergibt sich, dass die Endgruppen den größten Einfluss aufweisen, gefolgt von dem Einfluss bei der Erhöhung der Seitenkettenanzahl und schließt mit dem Einfluss der PEG-Segmente ab. Der Effekt der:
  - a. Endgruppe > Seitenkette > einzelner PEG-Einheiten
  - b. Endgruppe > Seitenkette, die Seitenkette wiederum kann größer, gleich, oder auch kleiner einer PEG-Erhöhung sein, je nach verwendeter Anzahl der Seitenketten
- (7) Die Endgruppen kann nach ihrer Einflussstärke systematisiert werden:
  - a. bezüglich der Löslichkeit: C > P > B > D
  - b. bezüglich des Einflusses auf PEG-Einheiten: D > B > P > C
  - c. bezüglich des Einflusses auf die Hauptkette: D  $\approx$  B > C  $\approx$  P, nach Abbildung 27

#### 4.1.3.5 EPR-spektroskopische Simulationen – Auswirkungen der Endgruppe

Für ein genaueres Verständnis des Polymerverhaltens in Lösung sind für die gemessenen EPR-Spektren Simulationen durchgeführt worden. Diese geben Auskunft über die Umgebung, sodass weitere Quantifizierung von stoffspezifischen, physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymere ermöglicht werden. Die Simulationen werden durch das empirische Angleichen an die gemessenen Spektren erstellt. Bei geringfügigen Anpassungen einzelner Simulationsparameter kann eine gegenseitige Einflussnahme nicht immer signifikant unterschieden werden. Um diese Signifikanz aufrecht zu erhalten wurden zunächst die Spektren in 10 K Schritten simuliert. Konnte eine neue SONDENSPEZIES identifiziert werden, wurden die zwischen diesen 10 K-Abständen genauere Simulationen in 2 K-Abständen durchgeführt.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

In Abbildung 31 sind exemplarisch für Polymer **m2Dn23** die EPR-Spektren und Simulationen dargestellt. Wie sich bei den Simulationen der Temperaturreihen der EPR-Spektren zeigte, stimmte die Identifikation nicht immer mit der zugehörigen SKIK-Auftragung überein, siehe Abbildung 14. Die Simulationen weisen eine neue Komponente bei 6 °C auf, während die zugehörige SKIK-Auftragung eine neue Komponente bei 18 °C identifiziert.

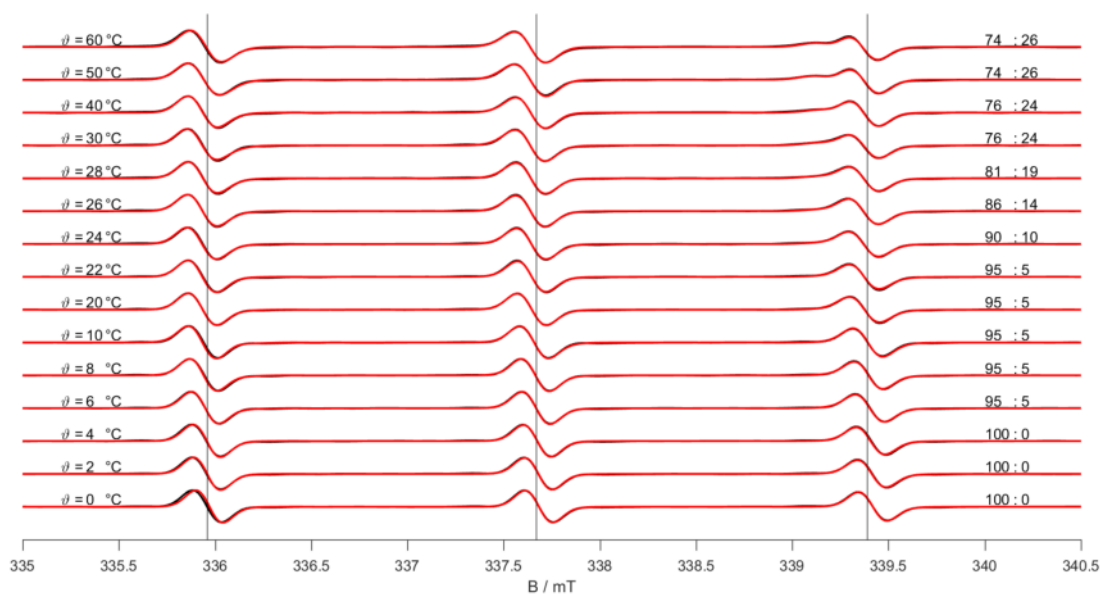


Abbildung 31: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Dn23**. Die Zahlenwerte in der rechten Spalte geben das jeweilige prozentuale Komponentenverhältnis an.

Am Beispiel von Polymer **m2Dn23** sind aber auch deutliche Unterschiede innerhalb der Temperaturreihe der EPR-Spektren ersichtlich, zu erkennen am EPR-Spektrum bei 0 °C und dem EPR-Spektrum bei 60 °C. Am Beispiel von **m3Cn10**, siehe Abbildung 32, sind sich die EPR-Spektren insbesondere bei niedrigeren Temperaturen deutlich ähnlicher, dessen Simulationen entsprechend notwendiger sind. Bei Polymer **m3Cn10** ist bei 40 °C in der Simulation keine hydrophobere Komponente identifizierbar. Eine zugehörige Simulation bei 50 °C gibt ein Komponentenverhältnis von hydrophiler zu hydrophober Komponente von 70% zu 30% an. In den darauffolgenden Simulationen in 2-K-Schritten zwischen 40 °C und 50 °C konnte erst ab 44 °C eine zweite Komponente identifiziert werden. Die SKIK-Auftragung identifiziert eine hydrophobere Komponente bereits ab 40 °C.

# Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

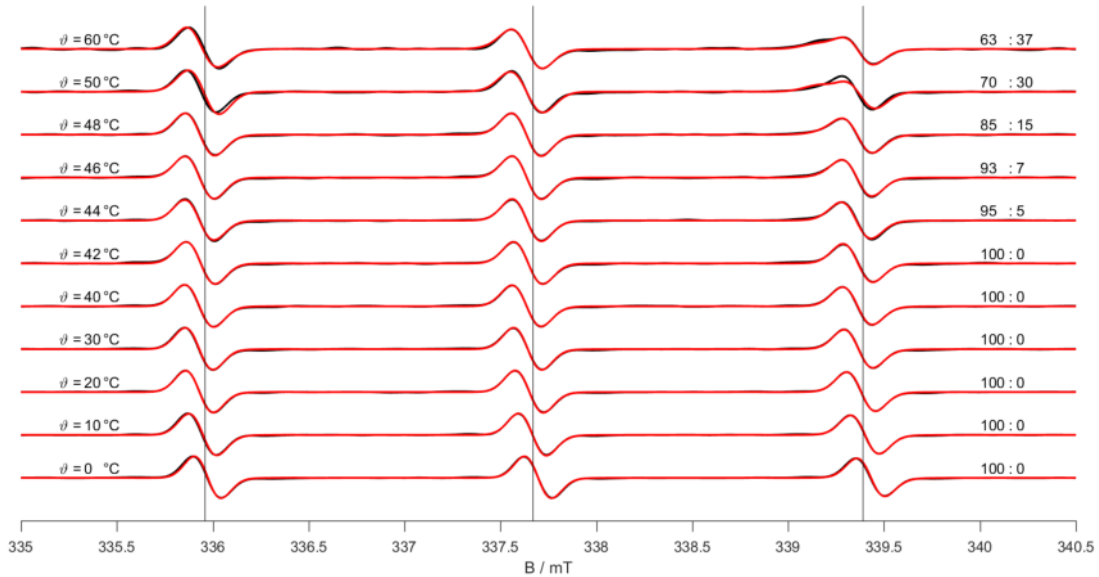


Abbildung 32: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Cn10**. Die Zahlenwerte in der rechten Spalte geben das jeweilige prozentuale Komponentenverhältnis an.

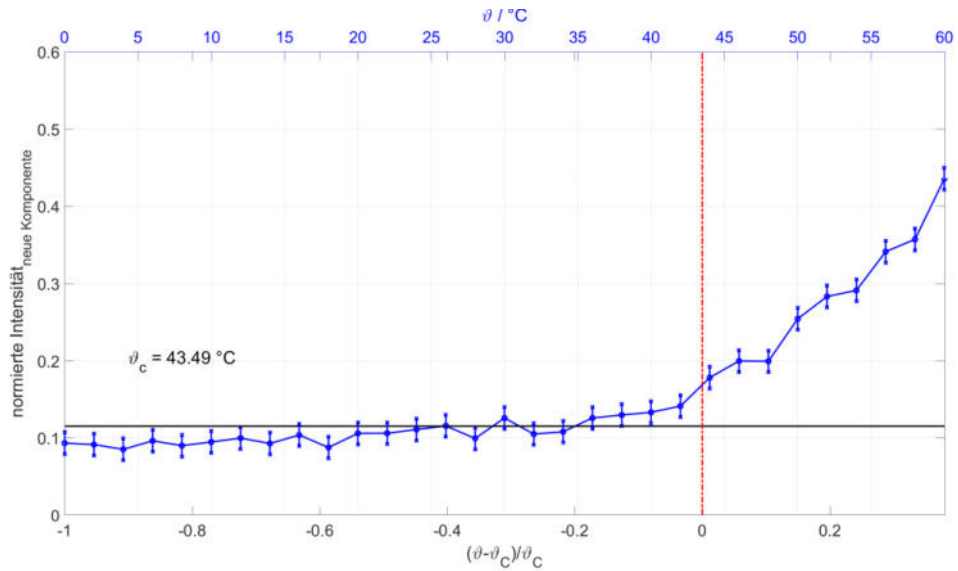


Abbildung 33: SKIK von Polymer **m3Cn10**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

Bei beiden Polymer-Beispielen wird daher deutlich, dass sich die EPR-Spektren, Simulationen und SKIK-Auftragungen komplementär zueinander ergänzen. Über die Simulationen können beispielsweise verschiedenen TEMPO-Spezies gegenübergestellt werden und damit Informationen über das Verhalten des Polymers gewonnen werden.

Aus den ermittelten Komponentenverhältnissen, exemplarisch für Polymer **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16** in Abbildung 34, sowie aus der Entwicklung mit steigender Temperatur, kann bisher kein Zusammenhang zu dynamischen oder statischen Übergängen hergestellt werden, wie in Tabelle 2 in Kapitel 4.1.3.1 systematisiert wurde.

Insbesondere hervorgehend aus Tabelle 7 in Kapitel 4.1.3.4 ist die Einflussstärke der Endgruppe D größer als die Einflussstärke der Endgruppe B auf die PEG-Segmente, während gleichzeitig die Löslichkeit der Polymere mit Endgruppe B größer ist als die Löslichkeit der Endgruppe D. In Abbildung 34 zeigen Endgruppe C und D mit steigender Temperatur einen kontinuierlichen Anstieg von kollabierenden Polymermolekülen auf, detektiert über die verschiedenen Anteile der TEMPO-Spezies.

Polymer **m2Bn19** hingegen zeigt einen rückläufigen Verlauf der TEMPO-Spezies bei kollabierten Polymeren. Wie bereits beschrieben, besitzt Endgruppe D, mit einem  $C_{12}$ -Körper, eine deutlich größere Anzahl an einnehmbaren Zuständen, und damit Freiheitsgraden, als Endgruppe B mit einem  $C_4$ -Körper. Mit einer, nach wie vor, angenommenen Kugelbildung bei einem Polymerkollaps und einer hydrophoben Hauptkette im Zentrum dieser Kugel wird diese Zentrierung der Hauptkette durch eine entsprechende hydrophobe Endgruppe, hier Endgruppe D, und dessen Positionierung im Zentrum des Kugelmodells, gestört. Das Kollabieren der Hauptkette von Polymer **m2Bn19** hingegen wird durch die Endgruppe B weniger beeinflusst. Es kann angenommen werden, dass damit die Hauptkette von Polymer **m2Bn19** dichter gepackt im Zentrum des Kugelmodells vorliegt. Mit einer größeren Dichte im hydrophoben Zentrum der Kugel, und damit einem geringeren Auftrieb des gesamten Polymers in Lösung, wird so auch der Sedimentationsprozess des Polymers erklärbar, welche in den Trübungsmessungen in Kapitel 4.1.2 besprochen wurden.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

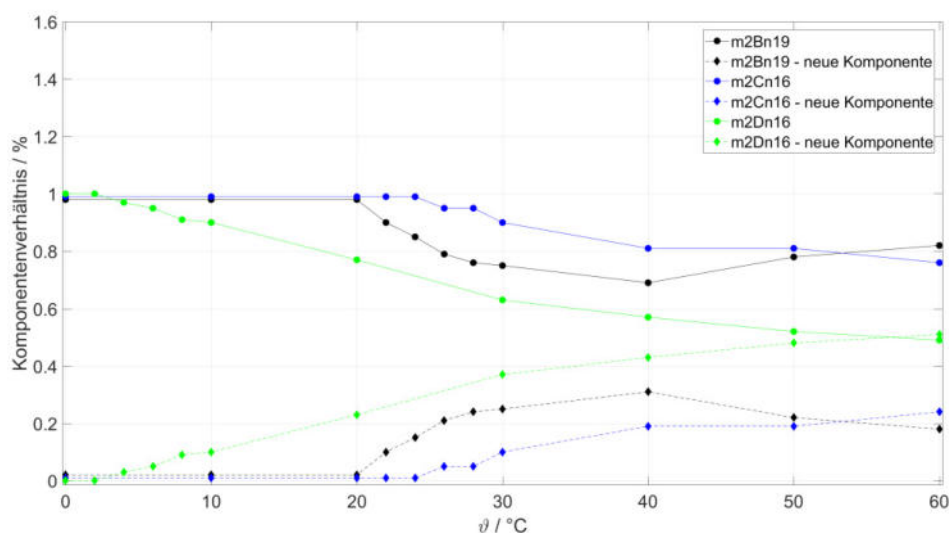


Abbildung 34: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Eine deutlich größere Dichte der Hauptkette innerhalb eines Polymerkollapses muss eine entsprechende Erhöhung der Rotationskorrelationszeit der lokalisierten Spinsonden zur Folge haben. Die Rotationskorrelationszeiten, wie in Kapitel 2.3, beschrieben, ist in der Abbildung 35 für die vergleichbaren Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16** gegen die Temperatur aufgetragen.

Die detektierte TEMPO-Spezies, welche bei einem Kollabieren des Polymers **m2Bn19** ab einer Temperatur von 22 °C identifiziert werden kann, besitzt eine Rotationskorrelationszeit von 137 ps, die TEMPO-Spezies des Polymers **m2Dn16** eine Rotationskorrelationszeit von 70 ps. Die TEMPO-Spezies des Polymers **m2Cn16** weist eine Rotationskorrelationszeit von 87 ps auf. Mit steigender Temperatur und der damit verbundenen Zunahme von intramolekularen Schwingungen wird diese Rotationskorrelationszeit erwartungsgemäß reduziert, wie auch aus der Abbildung 35 zu entnehmen ist. Die um etwa den Faktor 1,5 höhere Rotationskorrelationszeit der TEMPO-Spezies des Polymers **m2Bn19** bei 26 °C festigt die Vermutung, dass die Dichte der kollabierten, hydrophoben Hauptkette größer ist als die Dichte der anderen beiden Polymere.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

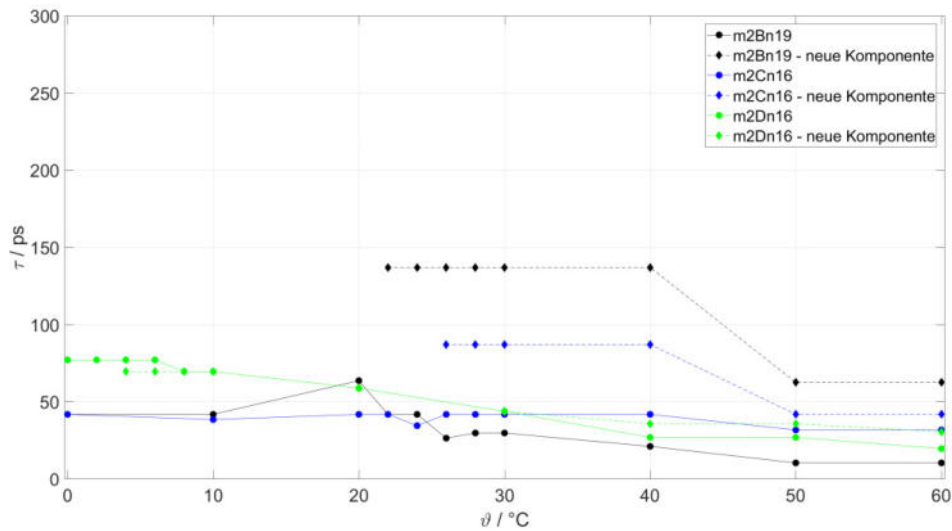


Abbildung 35: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Dass die Dichte der intramolekular kollabierten Polymere entsprechend groß ist, spiegelt sich nicht nur in den Rotationskorrelationszeiten wider, sondern bereits auch in der Systematisierung eines dynamischen und statischen Überganges, wie in Tabelle 2 des Kapitel 4.1.3.1 vorgenommen. Den Polymeren **m2Bn19**, **m2Dn16** und **m2Cn16** wird jeweils ein statischer Übergang zugeordnet, also eine verlangsamte Diffusion der TEMPO-Sonden aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen einer Probe innerhalb der EPR-Zeitskala. Es ist zu vermuten, dass die Endgruppe C, die Carboxyl-Gruppe, zwar einen hydrophilen Charakter besitzt, jedoch in den einnehmbaren Lokalisierungen bezüglich der Hauptkette deutlich eingeschränkter ist als die Dodecyl-Gruppe. Die Endgruppe C wirkt sich demnach auf das Solvatationsverhalten hinsichtlich einer besseren Löslichkeit auf das Polymer aus, jedoch weniger deutlich auf die Dichte des hydrophoben Hauptkettenkollapses. Die Rotationskorrelationszeit der TEMPO-Spezies von Polymer **m2Cn16** ist in Folge dessen um 17 ps größer als von Polymer **m2Dn16**. Bei Polymer **m2Dn16** ist die Dichte der Hauptkette durch die Dodecyl-Gruppe reduziert und nimmt daher einen Wert von 70 ps an. Endgruppe B wirkt sich auf das Solvatationsverhalten hinsichtlich einer schlechteren Löslichkeit aus, und kann nur einen sehr geringen, störenden Einfluss auf die Dichte des hydrophoben Zentrums ausüben.

Somit ist die Dichte des hydrophoben Zentrums bei Polymer **m2Bn19** am größten, wiedergegeben durch die Rotationskorrelationszeit.

Bei der Identifikation einer TEMPO-Spezies handelt es sich um ein Ensemble von Sonden-Molekülen, die sich verteilt in den kollabierenden Polymeren befinden. Wenn die Endgruppen B und C einen Effekt auf das Solvatationsverhalten haben, jedoch einen geringeren Effekt auf den Kollaps der Hauptkette, so müssten die Hyperfeinaufspaltungen, welche mit der Polarität der umgebenden Sonde korrelieren werden, geringer als die TEMPO-Spezies der nicht kollabierenden Moleküle sein und gleichzeitig sich mit dem hydrophilen und hydrophoben Charakter der Endgruppen übereinstimmend verhalten. In Abbildung 36 sind die Hyperfeinaufspaltungen der Simulationen zu den TEMPO-Spezies gegen die ansteigende Temperatur aufgetragen. Die Rotationskorrelationszeit der TEMPO-Spezies von Polymer **m2Bn19** ist um den Faktor 1,5 größer als die Rotationskorrelationszeiten der Polymere **m2Cn16** und **m2Dn17**. Die Hyperfeinaufspaltung der TEMPO-Ensemble der neuen Spezies der drei Polymere sind geringer als die Hyperfeinaufspaltung der TEMPO-Moleküle der noch nicht kollabierten Polymere. Die Dichte des Polymers **m2Bn19** ist zwar am größten, jedoch reiht sich die Hyperfeinaufspaltung dem hydrophilen und hydrophoben Charakter der Endgruppen ein.

Die Simulationen der EPR-Spektren erlauben nicht nur die Angabe der prozentualen Zusammensetzung der Komponenten, der relativen Polarität und der Rotationskorrelationszeit, sondern auch über die Anisotropie. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten und damit unterschiedlichen Diffusionstensoren, mit der die TEMPO-Sonde um ihre Raumachsen rotiert, erlaubt Rückschlüsse auf das Kollabieren der Polymere. Für die Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16** ist in Abbildung 37 die Anisotropie aller ermittelten TEMPO-Spezies gegen die Temperatur aufgetragen. Das Polymer **m2Dn16**, mit der geringsten Dichte im hydrophoben Zentrum, besitzt die geringste Anisotropie der jeweils neu entstehenden TEMPO-Spezies.

Entsprechend gleichen sich die Rotationsgeschwindigkeiten um die jeweiligen Raumachsen eher aneinander an, als bei den Polymeren **m2Bn19** und **m2Cn16**. Die Anisotropie von Polymer **m2Bn19** ist außerdem größer als die Anisotropie des Polymers **m2Cn16**. Der Unterschied ist jedoch weniger deutlich ausgeprägt also die Unterschiede der Rotationskorrelationszeiten.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

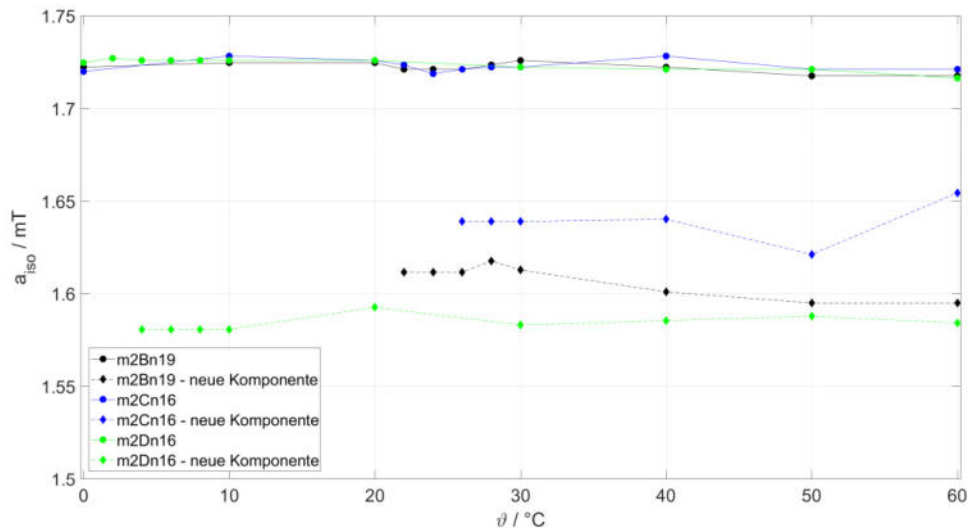


Abbildung 36: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Besonders auffällig ist der Verlauf der Anisotropie von Polymer **m2Bn19** ab einer Temperatur von 20 °C und 40 °C. Zwischen 10 °C und 20 °C konnte die Simulation an die EPR-spektroskopische Messung mit nur einer Komponente angepasst werden. Ab einer Temperatur von 22 °C konnte eine zweite Komponente signifikant unterschieden werden, sodass die ursprüngliche Anisotropie der zuvor bestehenden TEMPO-Spezies wiederverwendet werden konnte.

Für die neu ermittelte Komponente konnten nach Anpassung der Simulationen neue Diffusionstensor-Werte bestimmt werden, was bei 20 °C aufgrund der empirischen Angleichung der Simulationen an die EPR-Spektren nicht möglich war. Die Anisotropie scheint sich ab einer Temperatur von 40 °C noch einmal deutlich zu verändern. Bei Polymer **m2Bn19** und dieser Temperatur zeigte sich in dem Komponentenverhältnis ein Sedimentationsprozess. Ab einer Temperatur von 40 °C kann demnach vermutet werden, dass nicht nur ein intramolekularer Polymerkollaps sämtliche Parameter der TEMPO-Sonden und der Simulationen beeinflusst, sondern nun intermolekulare Polymeraggregationsprozesse zu berücksichtigen sind. Aufgrund der besonders stark zunehmenden intermolekularen Interaktionen verschiedener, kollabierter Polymere kann darauf aufbauend weiter vermutet werden, dass sich die Dichte der PEG-Segmente an den Seitenketten partiell bei Annäherung zweier Polymere reduziert.



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

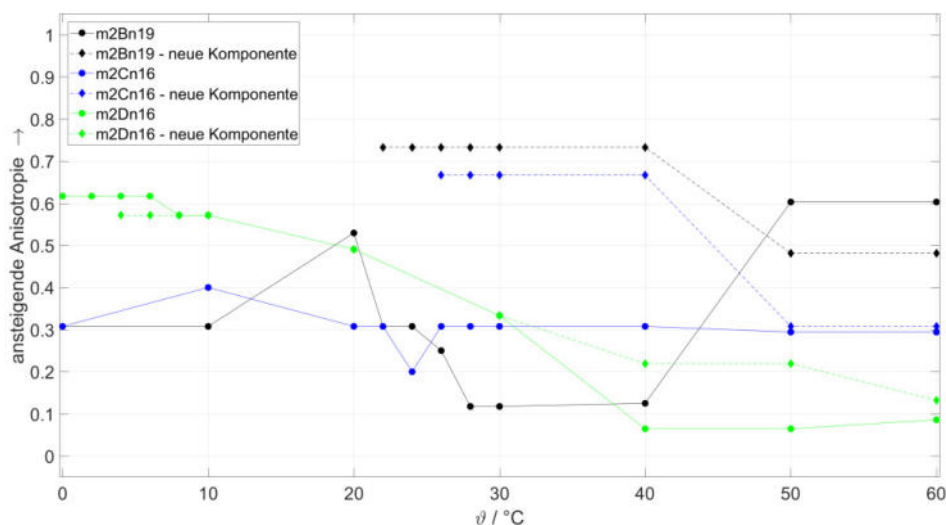


Abbildung 37: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Entsprechende Rotationen der Sonden, welche als ein Ensemble von TEMPO-Molekülen an verschiedenen Aufenthaltsorten innerhalb des Polymers zu verstehen sind, werden gleichermaßen reduziert. Die Parameter des Polymers **m2Cn16** zeigen ebenfalls bei 40 °C eine ansteigende Isotropie, jedoch mit einem erwarteten konstanten Verlauf mit weiter ansteigender Temperatur.

Die Einflüsse der hydrophoben und hydrophilen Endgruppen und eine damit unterscheidbare Temperatur des Vorkollapses werden auch bei den aufgetragenen Komponentenverhältnissen der Abbildung 38 ersichtlich, trotz Erweiterung der PEG-Segmente pro Seitenkette. Der konstante Kurvenverlauf, hier am Beispiel von Polymer m2Pn16 ab einer Temperatur von 50 °C, wird im nachfolgenden Kapitel 4.1.3.6 ausgewertet. Während bei 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette die Rotationskorrelationszeiten einer jeden TEMPO-Spezies deutlich voneinander unterschieden werden kann, siehe Abbildung 35, sind die Rotationskorrelationszeiten bei 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette nicht unterscheidbar, vergleiche nachfolgende Abbildung 39. Die Rotationskorrelationszeit wird maßgeblich von den PEG-Einheiten pro Seitenkette bestimmt. Die Betrachtungen zur Dichte eines kollabierten Polymers ist somit nicht nur von der Hauptkette und den Endgruppen bestimmt, sondern auch von der Länge der Seitenketten. Die

Ermittlung der Rotationskorrelationszeit, welche aus dem Ensemble der Spinsonden resultiert, wird demnach auch maßgeblich von TEMPO-Molekülen beeinflusst, welche sich bei den Seitenketten der Polymere befinden.

Bei 2 PEG-Segmenten pro Seitenketten ist anscheinend die Länge der Seitenkette ausreichend gering, um Informationen über das Verhalten der Hauptkette während des Kollabierens zu erhalten. Gleichzeitig muss an dieser Stelle der relative mittlere Abstand der PEG-Segmente, sowie die Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten Berücksichtigung finden. Wie aus Abbildung 6 oben rechts zu erkennen ist, nimmt der mittlere Abstand der PEG-Einheiten des Polymers linear mit ansteigender PEG-Anzahl und Annahme eines Kugelmodells ab. Die relative, gemittelte Segmentdichteverteilung der PEG-Segmente zum Trägheitsmittelpunkt, siehe Abbildung 7 links, nimmt dabei ebenfalls ab. Lokalisierte Spinsonden in den Seitenketten des Polymers entfernen sich gleichermaßen im relativen Mittel zu diesem Trägheitsmittelpunkt des Polymers.

Die Auswirkungen beim Kollabieren der Hauptkette werden entsprechend geringer. Die Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten nimmt mit Zunahme an PEG-Segmente zu, wie Abbildung 8 oben rechts zeigt. Wenn die Segmentdichteverteilung zunimmt, werden die Rotationen um die Raumachsen deutlich weniger eingeschränkt. Die Anisotropie der TEMPO-Spezies bei den kollabierten Polymeren ist der jeweiligen Anisotropie der zugehörigen TEMPO-Spezies ohne Beeinträchtigung eines Kollapses entsprechend ähnlich, wie aus Abbildung 40 entnommen werden kann, und werden weniger von dem Kollaps der Hauptkette beeinflusst. Die resultierende Rotationskorrelationszeit, Abbildung 39, ist ebenfalls entsprechend ähnlich zwischen den jeweiligen TEMPO-Spezies.

# Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

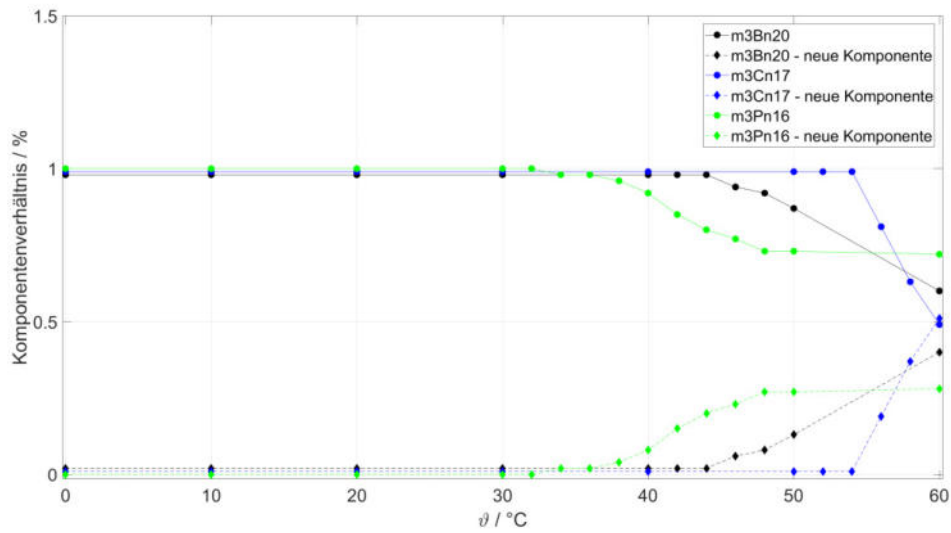


Abbildung 38: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

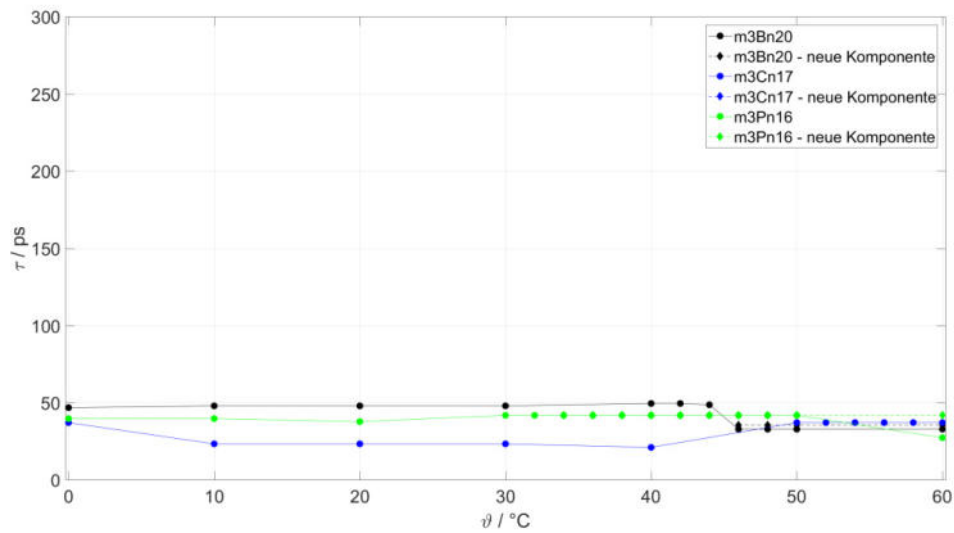


Abbildung 39: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

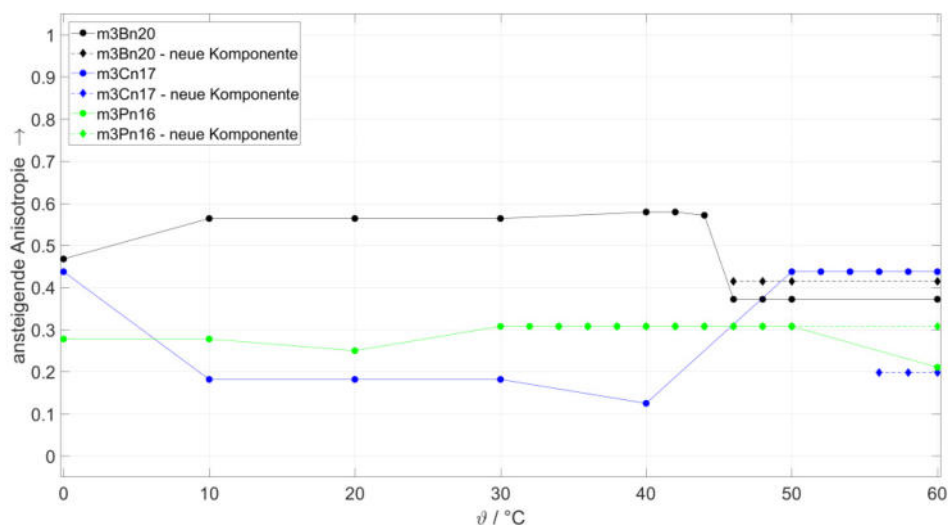


Abbildung 40: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Mit Zunahme der relativen Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten, einem abnehmenden relativen, mittleren Abstand der PEG-Einheiten zueinander und einem hydrophilen Charakter der PEG-Segmente, muss eine entsprechende Zunahme Polarität, aufgrund der Solvation der PEG-Einheiten, über die lokalisierten Spinsonden erkennbar sein. Die Auftragung der Hyperfeinaufspaltungen, ermittelt aus den zugehörigen Simulationen, bestätigen diese Vermutung, siehe Abbildung 41. Alle Hyperfeinaufspaltungen der TEMPO-Spezies bei den kollabierten Polymeren weisen Werte von 1,62 mT bis 1,66 mT auf. Vergleichend dazu nehmen die Werte der TEMPO-Spezies von kollabierten Polymeren bei 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette Werte zwischen 1,58 mT und 1,64 mT an, siehe Abbildung 36. Der Einfluss der Endgruppe auf das gesamte Polymer-Kugelmodell wird dennoch ersichtlich. Während die Polarität bei Alkyl-Endgruppen, wie Endgruppe B und D, sich in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge unterscheiden, ist die Hyperfeinaufspaltung bei Endgruppe C bei 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette und bei 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette mit einem Wert von etwa 1,65 mT gleich.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

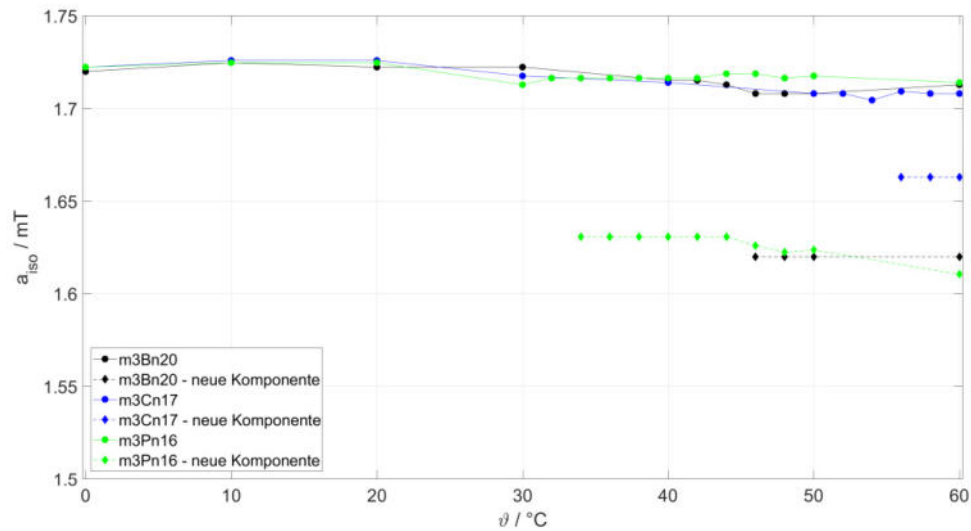


Abbildung 41: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Mit den Auswertungen aus diesem Kapitel können die folgenden Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- (1) Die Simulationen und Ergebnisse der SKIKs ergänzen sich komplementär
- (2) Die Dichte des kollabierten Polymers scheint mit den beobachteten Sedimentationsprozessen zu korrelieren.
- (3) Die Dichte der PEG-Segmente an den Seitenketten wird scheinbar bei Annäherung weiterer kollabierter Polymere reduziert
- (4) Da immer ein Ensemble von Sonden betrachtet wird, wird die Rotationskorrelationszeit maßgeblich von den PEG-Einheiten pro Seitenkette bestimmt
- (5) Die Betrachtungen zur Dichte eines kollabierten Polymers ist somit nicht nur von der Hauptkette und den Endgruppen bestimmt, sondern auch von der Länge der Seitenketten

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

### 4.1.3.6 EPR-spektroskopische Simulationen – Auswirkungen der Seitenketten

So wie aus den Simulationsdaten der Einfluss der Endgruppe auf die Solvatation und die Auswirkungen auf den Kollaps untersucht werden kann, ist auch der Einfluss der Seitenkette nicht nur über Trübungsmessungen, einer empirisch ermittelten SKIK-Auftragung und den zugehörigen Quantifizierungen möglich, sondern ebenfalls anhand der Simulationsdaten.

Ein möglicher Vergleich der Komponentenverhältnisse für **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**, bei gleicher Endgruppe und PEG-Anzahl pro Seitenkette, ist in Abbildung 42 dargestellt.

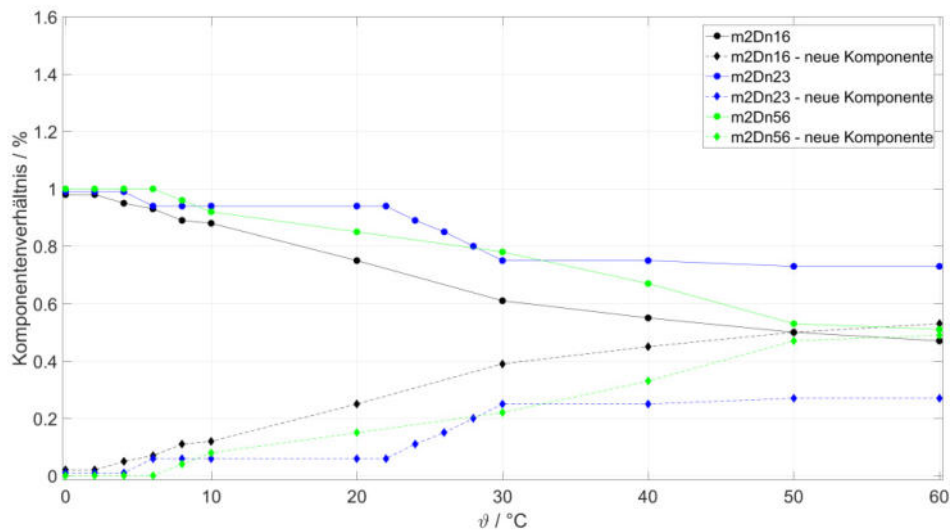


Abbildung 42: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Wie bereits in vorherigen Auswertungen gezeigt wurde, bestätigt das Komponentenverhältnis von Polymer **m2Dn16**, dass eine geringe Seitenkettenanzahl in Kombination mit einer geringen PEG-Anzahl pro Seitenketten bei gleicher Endgruppe eine frühe Ausbildung von hydrophilen und hydrophoben Bereichen in der Lösung erzeugt. Werden die Temperaturen, bei der eine neue Spezies identifiziert wird und mit Tabelle 3 verglichen, so wird ein deutlicher Unterschied zwischen den Methoden erkennbar. In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die jeweiligen Temperaturen für die Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56** zusammengefasst. Bei EPR-spektroskopischen Messungen müssen nicht nur Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Molekül und dem Solvent, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen der

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Spinsonde, dem zu untersuchenden Molekül, sowie der Spinsonde und dem Solvent berücksichtigt werden, wie Kapitel 4.1.3.5 bereits zeigte. Simulationen von EPR-Spektren beziehen aber nicht nur Änderungen des Hochfeldsignals mit ein, sondern auch weiterreichende Änderungen innerhalb eines Spektrums, wie beispielsweise die Intensitätsverhältnisse. Dies führt zu einer noch weiterreichenden Betrachtung, als die Trübungsmessungen und SKIK-Auftragungen ermöglichen.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der  $\vartheta_C$ , der  $\vartheta_{EPR}$  und der  $\vartheta_{Simulation}$  für drei ausgewählte Polymere. Mit \* markierte Temperaturen sind an die jeweils zu vergleichende Methoden, aufgrund der nicht möglichen Messbarkeit, angepasst.

Polymer	$\vartheta_C / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{EPR} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{Simulation} / ^\circ\text{C}$
<b>m2Dn16</b>	14,00*	14	4
<b>m2Dn23</b>	30,34	18	6
<b>m2Dn56</b>	32,85	34	8

Mit einem  $K_{ow}$ -Wert von 1,85<sup>[52]</sup> befindet sich TEMPO bekanntermaßen näherungsweise gleichmäßig verteilt in hydrophilen und hydrophoben Bereichen einer Probe. Die Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56** zeigen, dass einige TEMPO-Moleküle sich bei Temperaturen zwischen 4 °C und 8 °C in Bereichen der Polymere befindet, welche sich bezüglich ihrer vorherigen Solvatation unterscheiden. Da die Anzahl an Seitenketten mit der Länge der Hauptkette, sowie der Anzahl an C-C-Segmenten korreliert und einige TEMPO-Sonden eine veränderte Solvatation identifizieren, müssen sich einige TEMPO-Moleküle in der Nähe der sich umstrukturierenden Hauptkette befinden. Weiterführend ist bei Polymer **m2Dn16** erkennbar, dass ab einer Temperatur von mehr als 50 °C mehr TEMPO-Sonden bei der neu entstandenen Komponente detektiert werden, als Sonden in einer wassergelösten Polymerumgebung. Wird bei gleichbleibender Endgruppe Das richtige Verhältnis von Seitenkettenanzahl zu PEG-Einheiten pro Seitenkette gewählt, kann das Polymer nach Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes in Lösung gehalten werden, wie Polymer **m2Dn23** in Abbildung 42 und Polymer **m3Pn16** in Abbildung 38 aufzeigt. Polymer **m2Dn56** besitzt sehr viele Seitenketten. Da die Dodecyl-Gruppe und die Anzahl an Seitenketten eine intermolekulare

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Polymeraggregation fördern, und der Effekt der Seitenketten den Einfluss von PEG-Einheiten bei geringer PEG-Anzahl pro Seitenkette deutlich übersteigt, fällt im Gegensatz zu Polymer **m2Dn23** das Polymer **m2Dn56** wiederum stärker aus. Exemplarisch ist ein weiterer Vergleich der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49** in Abbildung 43 aufgeführt.

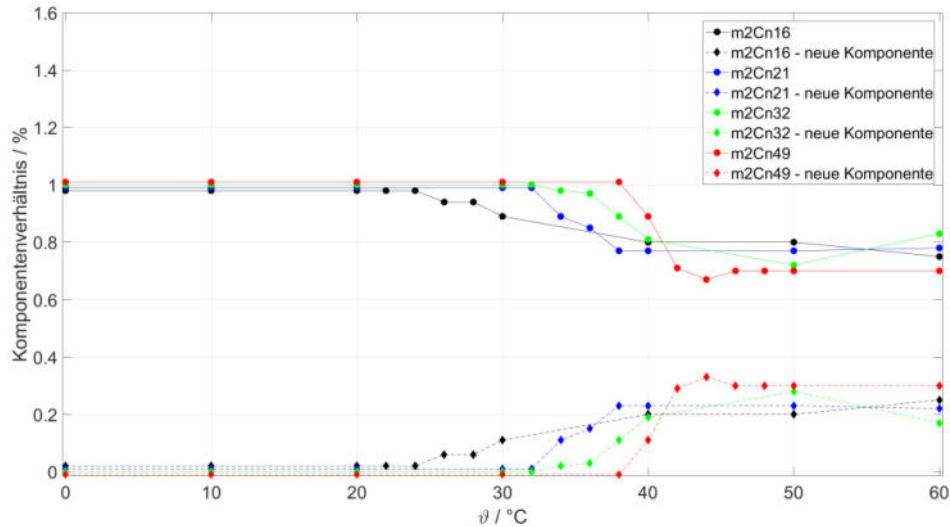


Abbildung 43: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Unter Berücksichtigung der Endgruppe wird ersichtlich, dass das Polymer **m2Cn16** eine Änderung des Solvationsverhaltens ab einer Temperatur von 26 °C aufzeigt. Das Polymer **m2Cn49** weist eine solche Solvationsveränderung ab einer Temperatur von 40 °C auf. Die Polymere, die eine Seitenkettenanzahl zwischen **m2Cn16** und **m2Cn49** besitzen, zeigen gemäß ihrer Seitenkettenanzahl auch einen systematischen Anstieg der Temperatur, bei der die Solvation erkennbar beeinflusst wird. Gleichmaßen zu Abbildung 42 ist der Zusammenhang zwischen Seitenkettenanzahl und Temperaturanstieg kontinuierlich, unabhängig dem Einfluss der Endgruppe und bestätigt die Erkenntnisse der Tabelle 4. Das scheinbar konstante Komponentenverhältnis von Polymer **m2Dn23** muss mit nicht signifikant verschiedenen Simulationsparametern begründet werden. Diese wurden nur dann geändert, wenn eine eindeutige Änderung beim empirischen Angleichen zwischen EPR-Spektrum und Simulation



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

hervorgerufen haben. Während der Endgruppe D ein hydrophober Charakter zugeschrieben wird, bildet Endgruppe C als Carboxyl-Gruppe Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche die Löslichkeit der Polymere zusätzlich fördert, vergleiche Tabelle 7. Die  $\vartheta_C$ ,  $\vartheta_{EPR}$  und  $\vartheta_{Simulation}$  sind daher größer als die entsprechenden Temperaturen der m2D-Reihe. Polymer **m2Dn23** bildet bei einer PEG-Anzahl von 46 Einheiten, mit jeweils 2 PEG-Einheiten bei 23 Seitenketten und in Kombination mit einer Dodecyl-Gruppe ein Gleichgewicht in Lösung aus. Wird Endgruppe C verwendet, so bilden alle Polymere ein Gleichgewicht aus, wie die Komponentenverhältnisse von **m2Cn16** bis **m2Cn49** in Abbildung 43 aufzeigen. Erwartungsgemäß nach den vorherigen Auswertungen wird mit der Erhöhung der PEG-Segmente von 3 Einheiten pro Seitenkette, wie in Abbildung 44 zu sehen, ebenfalls die  $\vartheta_C$ ,  $\vartheta_{EPR}$  und  $\vartheta_{Simulation}$  erhöht. Bei dem Polymer **m3Cn10** kann ab einer Temperatur von 50 °C noch eine Gleichgewichtseinstellung vermutet werden. Polymer **m3Cn17** hingegen scheint eine stärkere Polymeraggregation einzugehen.

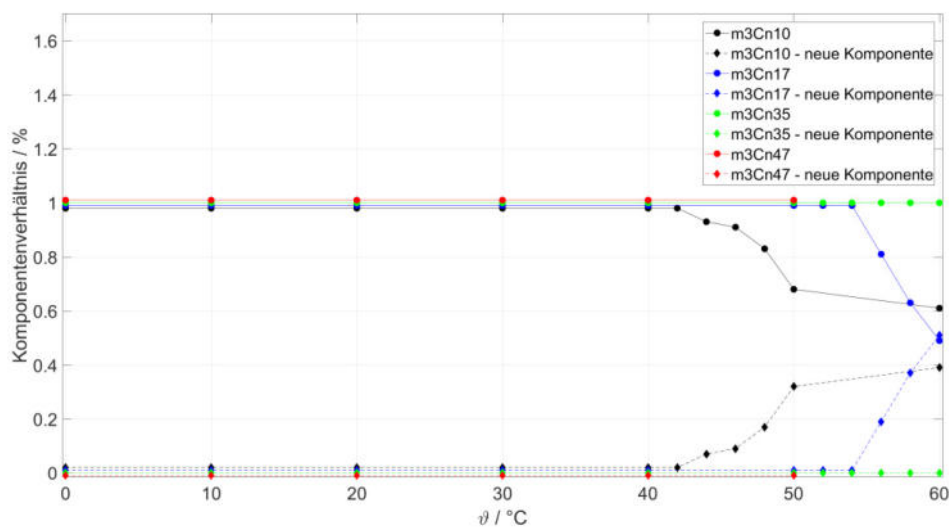


Abbildung 44: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Basierend auf bisherigen Erkenntnissen übersteigt die Effekt der Seitenkettenanzahl bezüglich der Löslichkeit bei Polymer **m3Cn17** den Effekt zusätzlicher PEG-Einheiten. Die Polymere **m3Cn35** und **m3Cn47** zeigen in dem Temperaturbereich bis 60 °C keine weitere Komponente.

Auch bei dieser Auswertung, gleichermaßen zu Kapitel 4.1.3.2, muss beachtet werden, dass die Endgruppe C als Carboxyl-Gruppe einen sehr lokalisierten, geringen pH-Wert besitzt. Spinsonden, welche sich in der Nähe dieser Endgruppe befinden oder sich entlang dieser Endgruppe bewegen, werden deaktiviert, sodass eine Identifikation eines Polymerkollapses in der Nähe dieser Endgruppe nur untergeordnet detektiert wird.

Auch mit dieser Annahme müssen sich jedoch einige aktive Spinsonden in der Nähe der Seiten- und Hauptketten befinden, wie die Simulationswerte der Polymere **m3Cn10** und **m3Cn17** zeigen. Eine Detektion einer neuen TEMPO-Spezies trotz der Endgruppe C ist auch bei geringer Seitenketten- und PEG-Anzahl möglich. Wird die Endgruppe B betrachtet und mit ansteigender Seitenkettenanzahl das Komponentenverhältnis aufgetragen, so können ähnliche Charakteristika zu den anderen Endgruppen identifiziert werden, siehe Abbildung 45.

Der hydrophobe Charakter der Endgruppe B reduziert die Solvation des Polymers und reduziert damit die Temperatur zur Umstrukturierung. Mit steigender Seitenkettenanzahl wird aufgrund der zunehmenden PEG-Segmente pro Seitenkette die Temperatur des Vorkollapses kontinuierlich erhöht. Die Rotationskorrelationszeit der jeweiligen Ensemble an TEMPO-Spezies in Abhängigkeit einer ansteigenden Seitenkettenanzahl ist in Abbildung 46 aufgetragen. Unabhängig der Seitenkettenanzahl sind die Rotationskorrelationszeiten der TEMPO-Spezies, welche sich bei kollabierten Polymeren befinden, gleich groß. Die Anisotropie, dargestellt in Abbildung 47 unterscheidet sich ebenfalls nicht voneinander.

Wird zusätzlich die Hyperfeinaufspaltung berücksichtigt, wird deutlich, dass auch die Polaritäten dieser TEMPO-Spezies sich nicht voneinander unterscheiden. An den Haupt- und den Seitenketten lokalisierte Sonden werden demnach nicht von der Anzahl der Seitenketten beeinflusst, womit sich eine Gleichverteilung der Seitenketten innerhalb eines angenommenen Kugelmodells ergibt. Unterstützt wird dieses Ergebnis der Betrachtungen zu den relativen, mittleren Abständen in Abhängigkeit einer ansteigenden Seitenkettenanzahl. Die relativen, mittleren Abstände der PEG-Segmente ansteigen an, während die relativen, mittleren Abstände der C-C-Segmente fallend sind, siehe Abbildung 6. Die jeweiligen Segmentdichteverteilungen werden gleichzeitig reduziert, vergleiche Abbildung 8.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

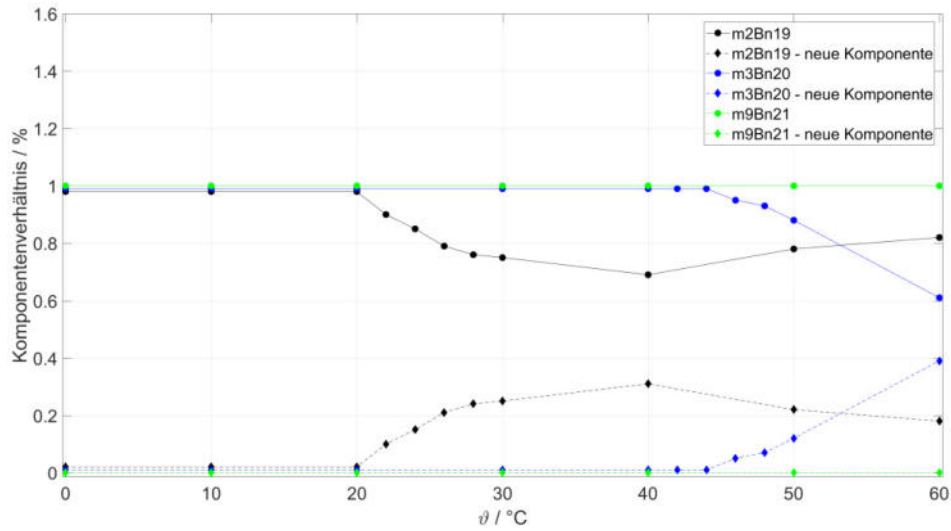


Abbildung 45: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

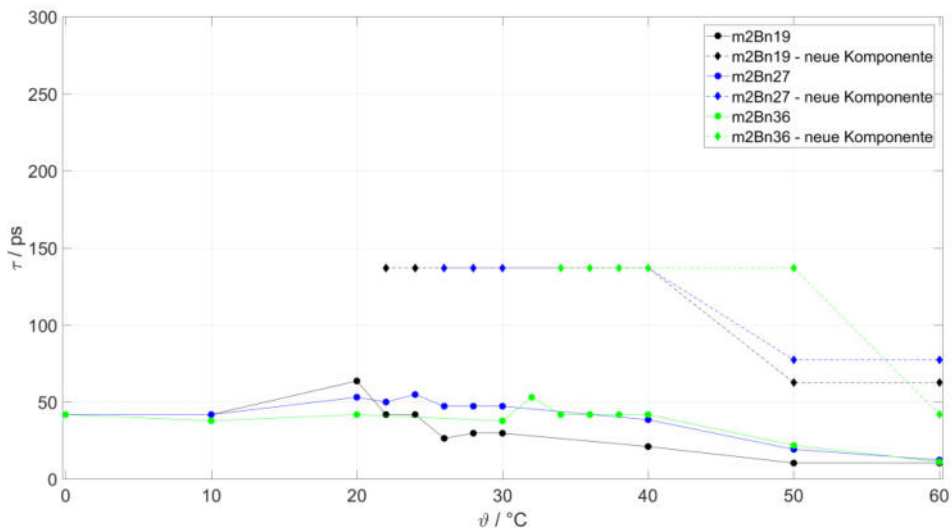


Abbildung 46: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

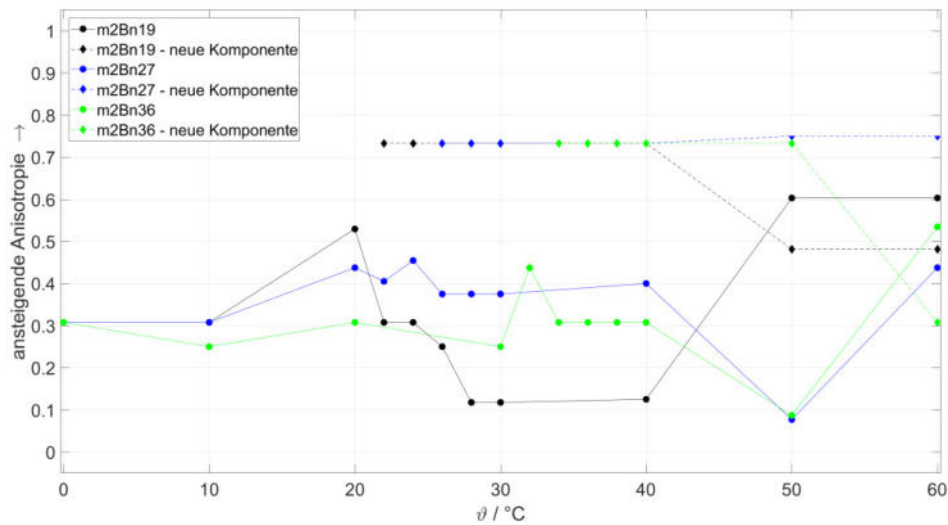


Abbildung 47: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

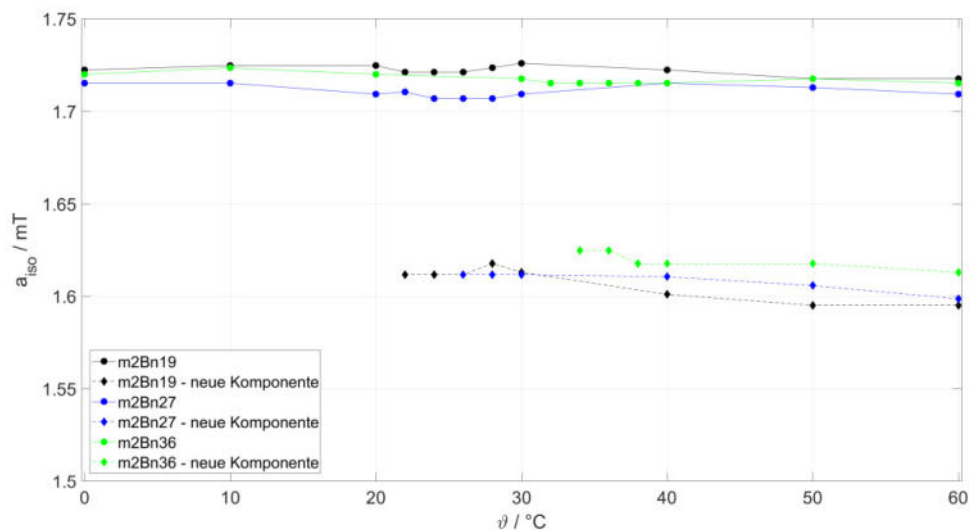
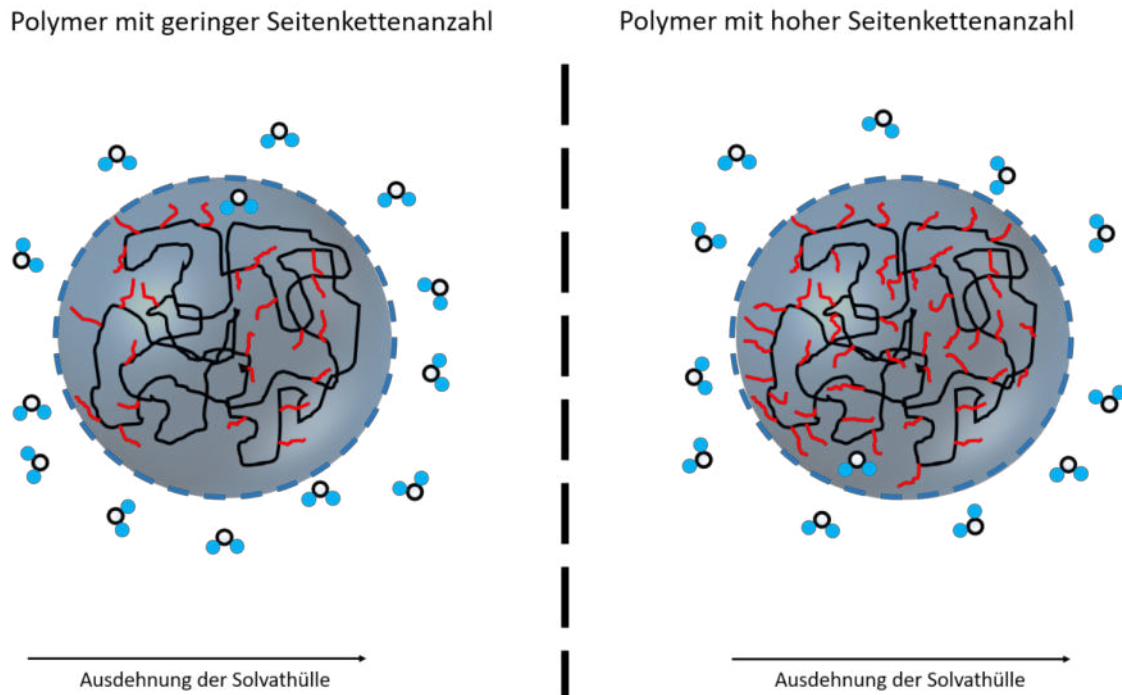


Abbildung 48: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

In Schema 13 ist ein kollabiertes Polymer dargestellt. Unabhängig der rot gekennzeichneten Seitenkettenanzahl besitzt die Solvathülle eines Polymers mit gleicher Endgruppe und gleich langer Hauptkette dieselbe Ausdehnung. Weder die Polarität, schematisiert mit den Wassermolekülen, noch die Rotationsdynamik der Sonden, hier nicht dargestellt, werden beeinflusst.



Schema 13: Schematische Darstellung der Solvathülle von Polymeren unterschiedlicher Seitenkettenanzahlen. Links: Polymer (schwarz) in Wasser mit geringer Seitenkettenanzahl (rot). Rechts: Polymer (schwarz) mit hoher Seitenkettenanzahl (rot) in Wasser und dabei unveränderter Solvathülle.

#### 4.1.3.7 EPR-spektroskopische Simulationen – Auswirkungen der PEG-Segmente

Eine simultane Auswertung des Komponentenverhältnisses ist auch anhand ansteigender PEG-Einheiten pro Seitenketten möglich. In Abbildung 45 sind dafür die Komponentenverhältnisse der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21** dargestellt worden. Die Temperaturunterschiede, bei denen eine neue TEMPO-Spezies simuliert werden konnte, ist demnach bei diesem Vergleich auf die Erweiterung der PEG-Segmente pro Seitenkette zurück zu führen.

Polymer **m2Bn19** weist bei 22 °C die simulierbare, weitere Komponente auf und bildet ein Gleichgewicht und zeigt ab 40 °C eine Sedimentation, die in Kapitel 4.1.3.5 diskutiert wurde. Das ermittelte Komponentenverhältnis von Polymer **m3Bn20** hingegen weist eine Temperatur von 46 °C auf, bis eine neue Spezies simuliert werden musste. Bei Polymer **m9Bn21** konnte keine weitere Spinsonden-Spezies identifiziert werden. Wird auf ein angenommenes Kugelmodell zurückgegriffen, welches die möglichen Aufenthaltsorte der Spinsonden, sowie die Segmentdichteverteilung der PEG-Segmente berücksichtigt, so wird deutlich, dass mit zunehmender Anzahl an PEG-Einheiten pro Seitenkette nicht nur die Löslichkeit des Polymers steigt, sondern auch die an der Hauptkette lokalisierten Spinsonden keinen signifikanten Unterschied in der Solvataion zu anderen Spinsonden in dieser Probe besitzen. Die Segmentdichteverteilung der PEG-Einheiten, als auch geringfügig die Segmentdichteverteilung der C-C-Segmente der Hauptkette, nehmen mit steigender PEG-Anzahl pro Seitenkette zu. Eine Wechselwirkung zwischen Spinsonde und PEG-Segmenten, sowie Spinsonde und C-C-Segmenten, wird entsprechend verringert.

In Abbildung 49 ist die Rotationskorrelationszeit gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21** in Abhängigkeit einer ansteigenden PEG-Anzahl pro Seitenkette aufgetragen. Die TEMPO-Spezies in der Nähe der kollabierenden Polymere zeigen bei 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette eine deutlich größere Rotationskorrelationszeit, mit etwa 150 ps, als die äquivalenten TEMPO-Spezies kollabierender Polymere mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

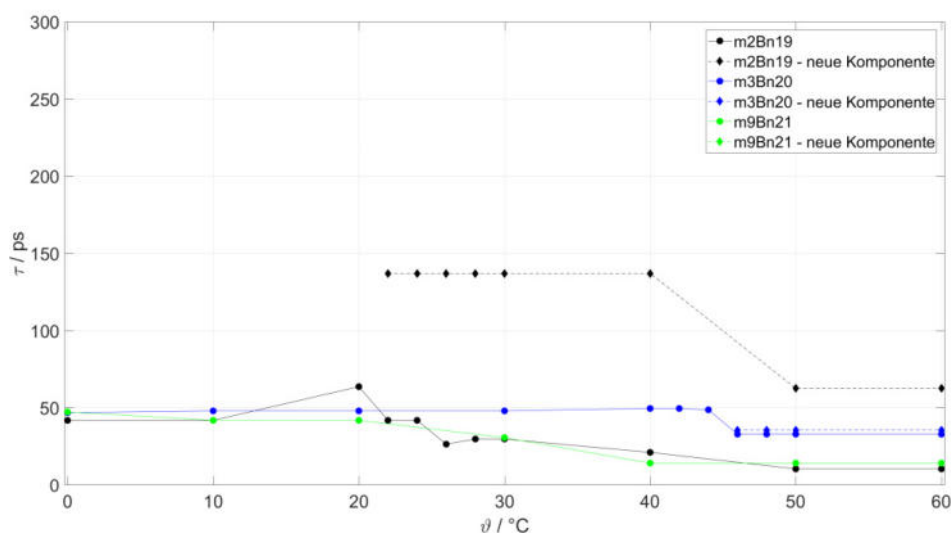


Abbildung 49: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20**, **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Wie die Auswertungen zu Endgruppe B zeigten, hat Endgruppe B einen großen Einfluss auf das Kollabieren des Polymers. Um diesen Einfluss auszuschließen ist ein entsprechender Vergleich der TEMPO-Spezies der kollabierenden Polymere mit Anwesenheit einer weiteren Endgruppe notwendig. In Abbildung 50 sind die Komponentenverhältnisse gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17** aufgetragen. Ab 26 °C bei Polymer **m2Cn16** und ab 56 °C bei Polymer **m3Cn17** sind jeweils 2 verschiedenen TEMPO-Spezies identifiziert worden. Eine entsprechende Auftragung der Rotationskorrelationszeit gegen die Temperatur für die Polymere der Endgruppe C spiegelt ein ähnliches Verhalten der Sonden wider, wie die Polymere der Endgruppe B, siehe Abbildung 51. Äquivalent zu den Polymeren der Endgruppe B ist auch die Rotationskorrelationszeit der neu ausgebildeten TEMPO-Spezies in der Nähe kollabierender Polymere von Endgruppe C mit 87 ps deutlich unterscheidbar. Insbesondere die Rotationskorrelationszeiten der TEMPO-Spezies in der Nähe von kollabierenden Polymeren der Endgruppe B und Endgruppe C sind auffällig, wenn die Anzahl an PEG-Segmenten pro Seitenkette berücksichtigt wird.

# Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

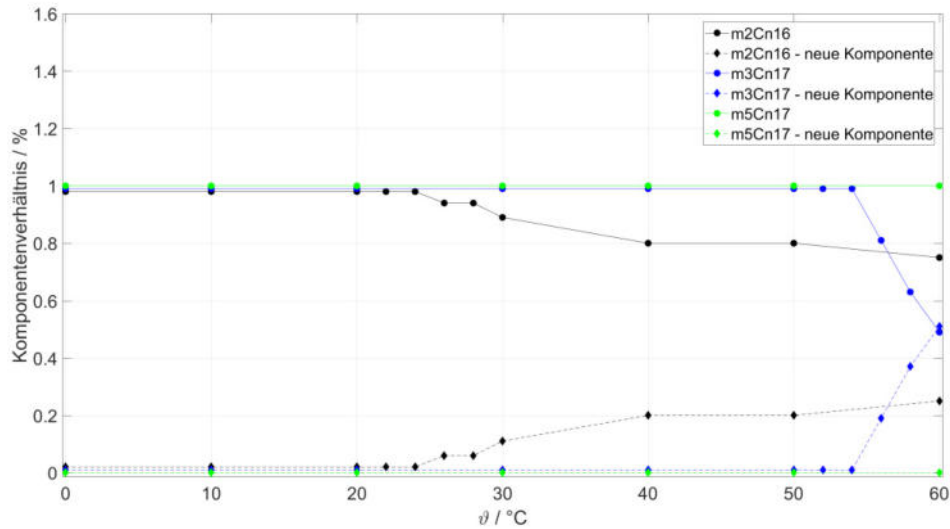


Abbildung 50: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

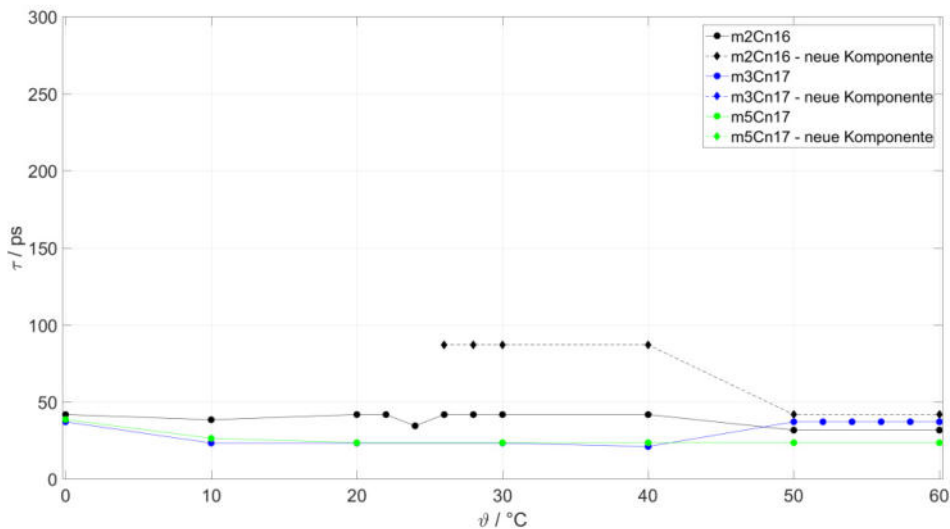


Abbildung 51: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Bei Betrachtung von Polymeren mit 3 PEG-Segmenten pro Seitenkette kann die Rotationskorrelationszeiten der neu entstehenden TEMPO-Spezies nicht signifikant von den bereits existierenden TEMPO-Spezies unterschieden werden. Diese Aussage trifft sowohl für



Polymer **m3Bn20**, als auch **m3Cn17** zu. Im Gegensatz dazu können die jeweiligen Rotationskorrelationszeiten zwischen neu entstehender TEMPO-Spezies und bereits existierender TEMPO-Spezies der Polymere mit 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette unterschieden werden, siehe Polymer **m2Bn19** aus der Abbildung 49 und **m2Cn16** aus der Abbildung 51.

Die Anisotropie der Polymere mit Endgruppe B in Abhängigkeit der PEG-Segmente pro Seitenkette ist in Abbildung 52 dargestellt. Die TEMPO-Spezies der neuen Komponente von Polymer **m2Bn19** weist mit einem Wert von 0,73 bei 22 °C eine deutlich höhere Anisotropie auf als die andere TEMPO-Spezies des Polymers der Endgruppe B und fällt ab einer Temperatur von 50 °C auf einen Wert von 0,48. Besonders auffällig ist, dass die TEMPO-Spezies der neuen Komponente von Polymer **m3Bn20** isotroper ist, mit einem konstanten Wert von 0,41 von 46 °C bis 60 °C, als die zu vergleichende Spezies von Polymer **m2Bn19**. Die Polymere mit Endgruppe C zeigen denselben Zusammenhang. Die Anisotropie der neu entstehenden TEMPO-Spezies von Polymer **m2Cn16** weist einen hohen Wert mit 0,67 bei 26 °C auf fällt ab und fällt auf einen Wert von 0,31 bei 50 °C. Bei Polymer **m3Cn17** konnte eine neue Komponente erst bei 56 °C ermittelt werden. Die Anisotropie wird bei gleicher Endgruppe also auch von der Anzahl der PEG-Einheiten pro Seitenkette beeinflusst. Insbesondere nimmt dabei die Anisotropie mit kürzer werdenden Seitenketten zu. Basierend auf diesen Ergebnissen besitzen die Polymere mit 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette, aufgrund der hydrophoben Hauptkette und mit Berücksichtigung der Endgruppe, ein anderes Solvatationsverhalten als Polymere mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette. Polymere mit 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette stellen bei einem intramolekularen Kollaps Kugeln mit einem relativ dichten Zentrum dar, resultierend aus der Rotationskorrelationszeit und der Anisotropie. Vergleichend geht aus Tabelle 2 hervor, dass der Kollaps bei fast allen Polymeren mit 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette mit einem statischen Charakter in der EPR-Spektroskopie beschrieben werden kann. Eine Diffusion von Spinsonden ist demnach bei Polymeren mit 2 PEG-Einheiten stärker gehindert als bei Polymeren mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette. Die Hyperfeinaufspaltung in Zusammenhang mit einer ansteigenden PEG-Anzahl pro Seitenkette zeigt auf, dass mit 2 PEG-Segmenten pro Seitenkette erwartungsgemäß die Hyperfeinaufspaltung, und damit die Polarität in der Umgebung der Sonden, geringer ist als die Hyperfeinaufspaltung mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette.

# Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

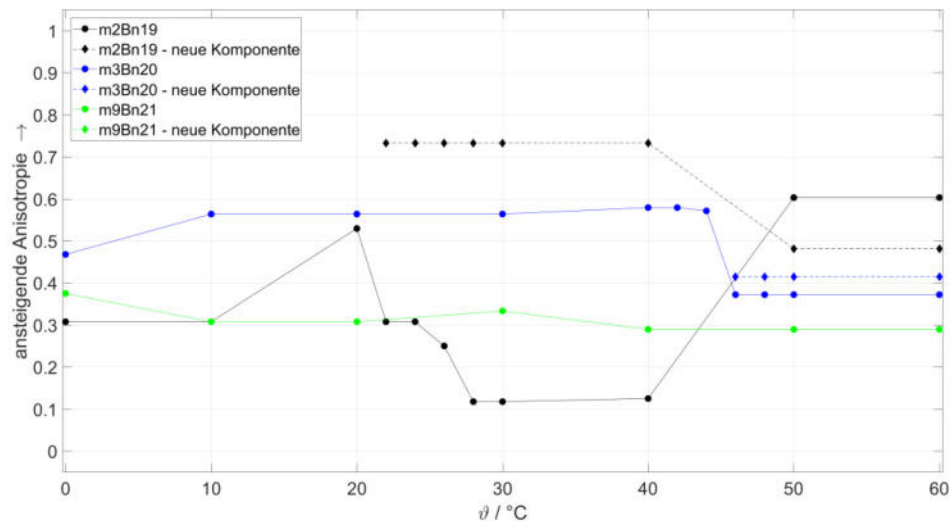


Abbildung 52: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

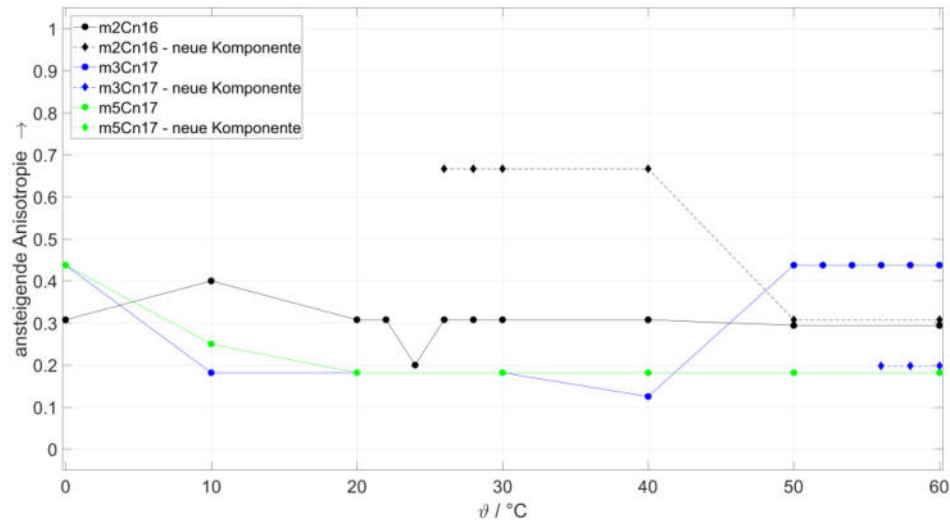


Abbildung 53: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

Diese Ergebnis, aus Abbildung 54, mit den Polymeren der Endgruppe B kann auch anhand von Polymeren mit der Endgruppe C bestätigt werden, siehe Abbildung 55.

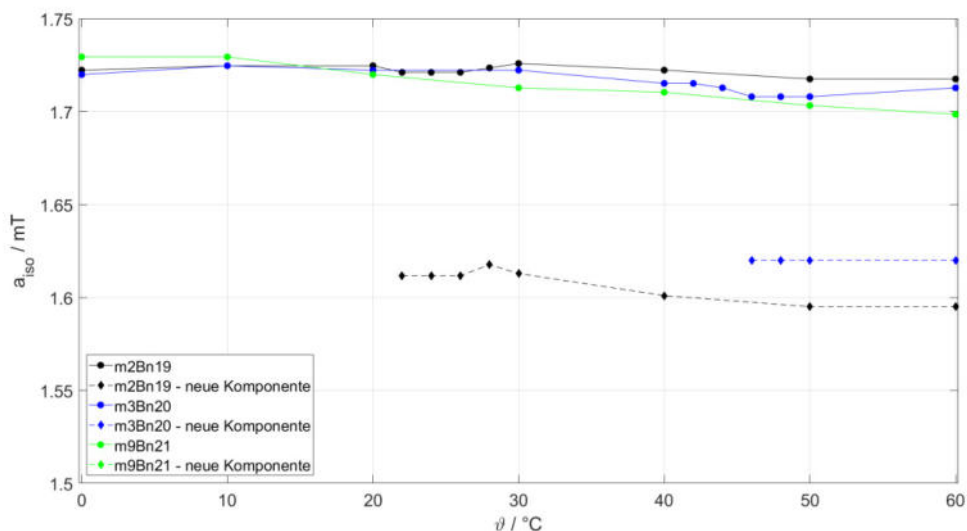


Abbildung 54: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

Obwohl die Auswertungen ein Kugelmodell mit dichtem, hydrophoben Zentrum bei einem Polymerkollaps zeigen, unterscheidet sich dennoch die Polarität der Zentren dieser Kugelmodelle in Abhängigkeit der Endgruppe voneinander, und spiegelt die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.3.5 wider. Die Hyperfeinaufspaltung der neu entstehenden TEMPO-Spezies von Polymer **m2Bn19** und **m3Bn20** nehmen Werte von 1,61 mT bis 1,62 mT an. Die Hyperfeinaufspaltungswerte von der Polymere **m2Cn16** und **m3Cn17** betragen 1,64 mT und 1,66 mT.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur

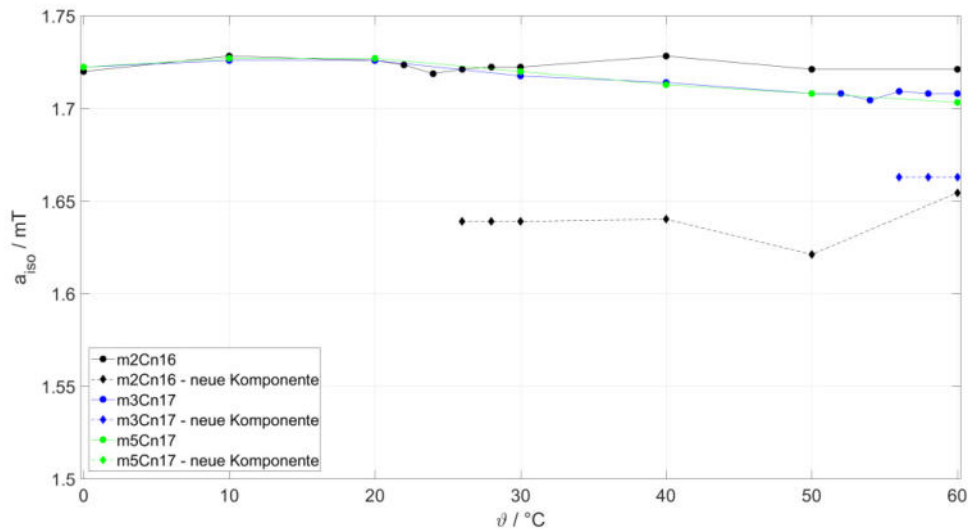
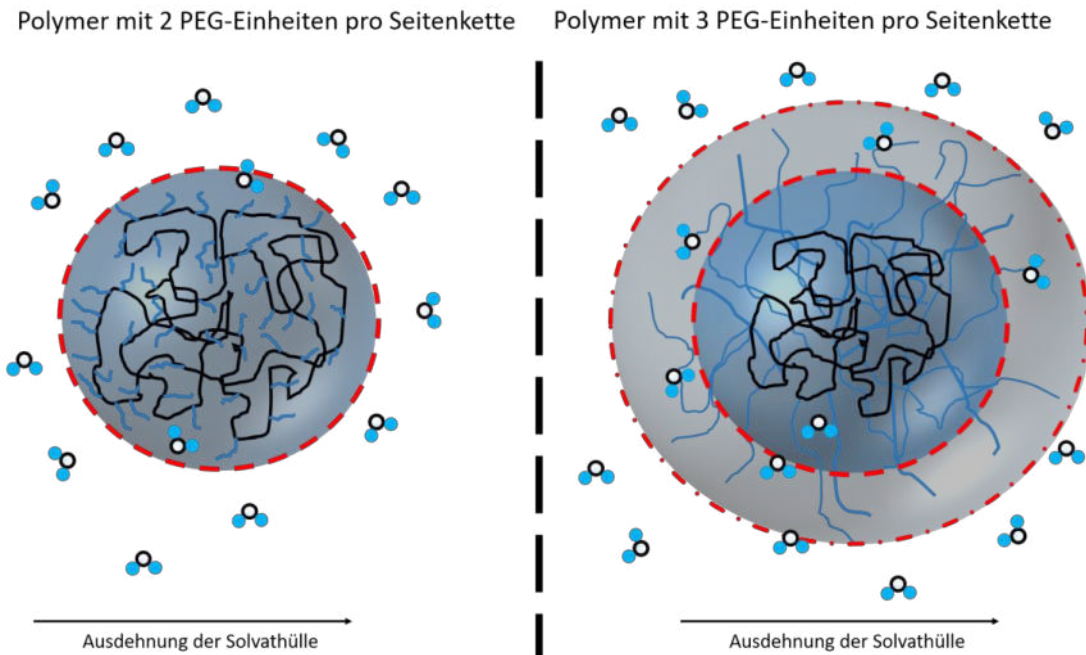


Abbildung 55: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

In Schema 14 ist die Solvationsstruktur mit ansteigender PEG-Anzahl pro Seitenkette dargestellt. Polymere mit 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette besitzen gegenüber Polymeren mit 3 PEG-Segmenten pro Seitenkette ein dichteres Zentrum und darauf folgend auch eine schärfere Abgrenzung zum Solvent. Eine Erweiterung der Seitenketten durch PEG-Segmente erweitert und lockert diese Abschirmung, welche jeweils als rote Umrandung dargestellt ist. In der nun ausgedehnteren Solvathülle ist eine Diffusion von Spinsonden schneller möglich. Die Erweiterung der PEG-Einheiten pro Seitenkette setzt diesen Trend fort. Aufgrund schnellerer Diffusion nehmen die relativen Abstände aller Moleküle zu und die Segmentdichteverteilungen ab. Es kann somit kein signifikanter Unterschied zwischen TEMPO-Molekülen, welche vom Wasser solvatisiert sind, und TEMPO-Molekülen, welche von Polymer-Einheiten beeinflusst sind, detektiert werden. Gleichmaßen steigt damit die Solvatisierung der Polymere, sodass Polymere mit hydrophoben Endgruppen oder mit langen hydrophoben Hauptketten in Lösung gehalten werden können.

# Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der inneren, chemischen Struktur



Schema 14: Schematische Darstellung der Solvathülle von Polymeren unterschiedlicher Anzahl an PEG-Einheiten. Links: Polymer (schwarz) in Wasser mit 2 PEG-Einheiten pro Seitenkette (hellblaue, kurze Seitenketten). Rechts: Polymer (schwarz) mit 3 PEG-Einheiten pro Seitenkette (lange blaue Seitenketten) in Wasser.

---

## 4.2 Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur - Topologie

In Kapitel 4.1 konnte herausgefunden werden, wie sich Variationen in der Endgruppe, der Seitenkettenanzahl und der Anzahl an PEG-Segmenten pro Seitenkette auf kollabierende Polymere und dem Solvationsverhalten auswirken. Es konnte gezeigt werden, wie sich die Endgruppe in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften auf den Trägheitsmittelpunkt, dem Zentrum des Kugelmodells eines kollabierten Polymers, auswirken. Die Anzahl der Seitenketten beeinflusst die makroskopische Polymeraggregation, jedoch nicht das hydrophobe Zentrum eines einzelnen, kollabierenden Polymers. Die PEG-Anzahl pro Seitenkette hingegen nimmt weniger Einfluss auf die makroskopische Trübung, ist jedoch ausschlaggebend für die Dichte am Trägheitsmittelpunkt.

Den Untersuchungen zur Polymerstruktur und den Polymersegmenten schließt sich die Frage an, wie sich ein LCST-Polymer verhält, wenn die Topologie geändert wird. Das Polymergerüst spielt in verschiedenen Anwendungsgebieten der Chemie eine wichtige Rolle, beispielsweise als Trägermaterial, sowie homogene oder heterogene Katalysen, biomedizinischen Verabreichungsanwendungen oder photoakustische Bildgebungen in medizinischen Bereichen.<sup>[26]–[28],[31],[81]–[86]</sup> Die Struktur-Funktions-Beziehung kann, beispielsweise in Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius, sehr wichtig werden, insbesondere um eine ausreichende Permeation in Zellen zu gewährleisten.<sup>[31],[87]</sup> Informationen über Wechselwirkungen von eingeschlossenen Molekülen in diesen kollabierten Polymeren, sowie eine Wechselwirkung mit der Kern-Schale vor und nach einem thermischen Kollaps, könnten interessant sein.<sup>[26],[36],[87]–[89]</sup> Für solche Untersuchungen wurden LCST-Polymere in ihrer Topologie geändert, indem beispielsweise Seitenketten über die Klick-Chemie-Ansätze kovalent miteinander verbunden wurden.<sup>[30],[83],[88]–[94]</sup> Mit der Änderung der Topologie werden die einnehmbaren Konformationszustände deutlich eingeschränkt. Vor allem das Verhalten des Zentrums, mit Fokus auf die Hydratisierung, wird damit maßgeblich beeinflusst.<sup>[88],[90]</sup> Über einen rein hydrodynamischen Radius hinausgehend können mit Hilfe der EPR-Spektroskopie Informationen von einzelnen Komponenten der Nanopartikel gewonnen werden, welche ebenfalls für die verschiedenen Anwendungsgebiete relevant sein können. Die nachfolgenden

Ergebnisse und das Verhalten dieser untersuchten Einzel-Ketten-Nanopartikel, sind im Rahmen dieser Arbeit nur in wässriger Umgebung relevant. Eine Erweiterung aller bisherigen Messungen in organischen Lösungsmitteln sind mit Sicherheit ebenfalls interessant, wurden jedoch aufgrund des bisherigen Umfangs jedoch noch nicht durchgeführt.

Für eine gleichermaßen aussagekräftige Untersuchung wie in Kapitel 4.1 wurden mit denselben Parametern, die SCNPs mittels der EPR-Spektroskopie untersucht. Die Temperaturreihen wurden äquivalent zu Kapitel 4.1 gemessen. Um mögliche Effekte der Spinsonden-Diffusion differenzieren zu können, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde TEMPO sowohl als Sonde hinzugegeben, als auch während der Polymersynthese kovalent an das Polymer gebunden. Mit der kovalenten Anbindung einer nitroxidbasierten Spinsonde an ein Makromolekül, auch Spin-Labeling genannt, kann sich die Rotationsdynamik ändern, sodass gezielt Informationen über das Verhalten des Polymers an der Labelingposition erhalten werden.<sup>[40],[42],[95]</sup> Die Rotationskorrelationszeiten, die Anisotropie oder die Polarität der Spinsonden-Umgebung kann sich so ändern. Durch die gehinderte Diffusion der Sonde aufgrund der Bindung sind dann diese Änderungen der Umgebung auch auf das umliegende Polymer zu übertragen. In Abbildung 56 sind links oben **Polymer I**, links unten **SCNP I**, rechts oben **SL-Polymer I** und rechts unten **SL-SCNP I** dargestellt.

Das Präfix „SL“ verdeutlicht dabei noch einmal die kovalente Bindung der Sonde an das Makromolekül. Die Messungen zeigen, insbesondere durch die Fixierung der Spinsonden durch kovalente Bindung im Zentrum des SCNPs, signifikante Unterschiede, wie bei der Hyperfeinspaltung, der Rotationskorrelationszeit, der Anisotropie, sowie dem Heisenberg Spinaustausch.

In der nachfolgenden Abbildung 57 sind die EPR-Spektren der Temperaturreihenmessung von **Polymer I** dargestellt. Die zugehörigen, makroskopischen Messungen, von **Polymer I** zeigten eine Trübung bei 48 °C.<sup>[29]</sup> Mit steigender Temperatur wird erwartungsgemäß die Hyperfeinaufspaltung reduziert. Die aus den EPR-Spektren ermittelte SKIK-Auftragung von **Polymer I** zeigt eine Änderung des Solvatationsverhaltens bei 46 °C auf, siehe Abbildung 58.

## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

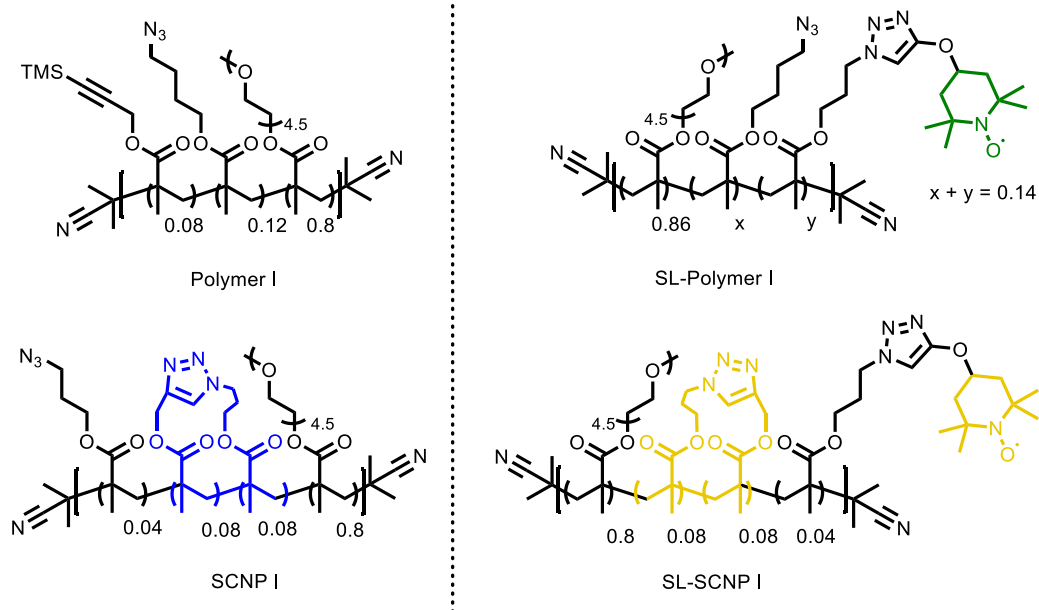


Abbildung 56: Strukturen von Polymeren und EPR-aktiven spinmarkierten Polymeren. Oben links **Polymer I**, Oben rechts **SL-Polymer I**, Unten links **SCNP I** und Unten rechts **SL-SCNP I**. Angepasst an die Darstellungen von Hoffmann und Roos et al.<sup>[25],[29]</sup> und veröffentlicht unter der Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) Lizenz.

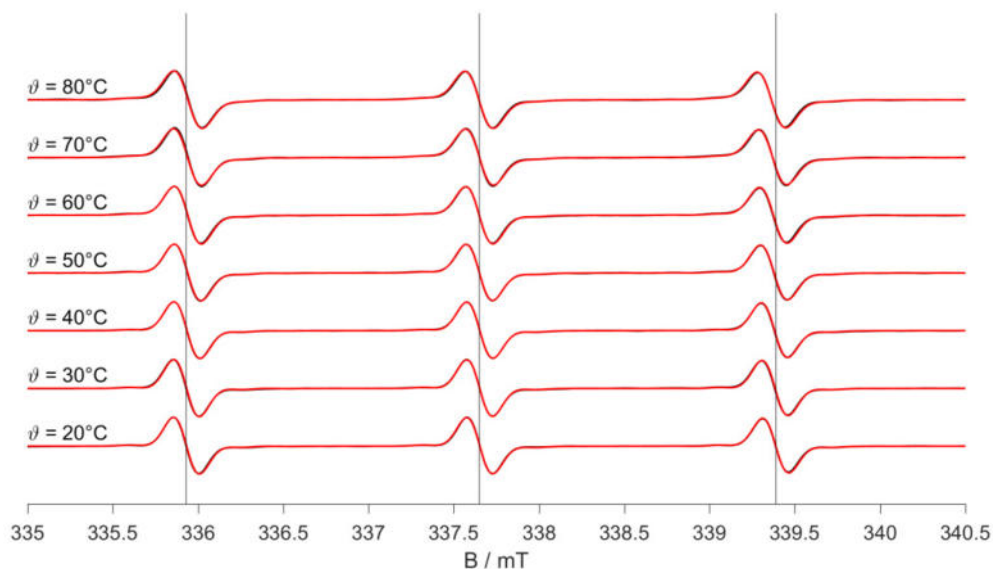


Abbildung 57: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **Polymer I**.



## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

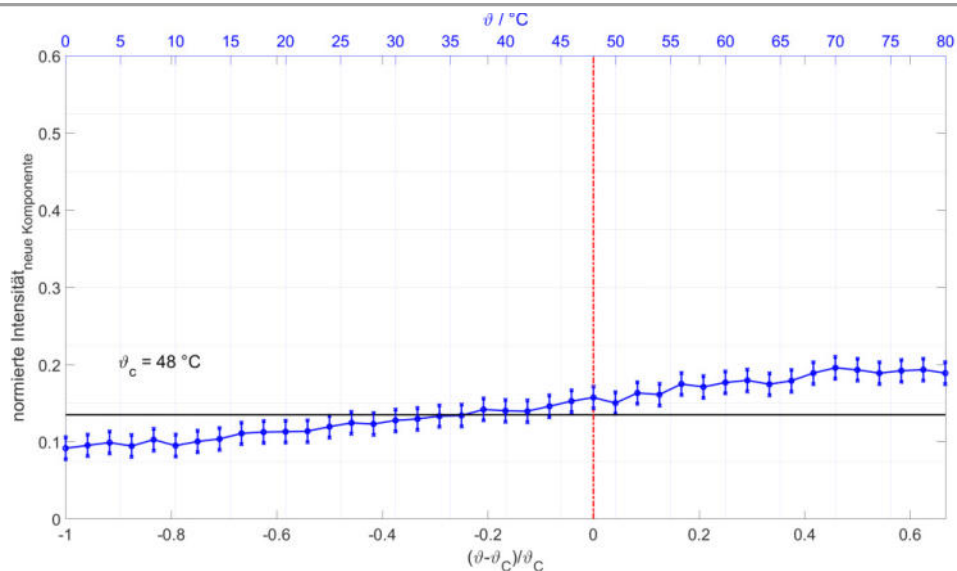


Abbildung 58: SKIK von Polymer **Polymer I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

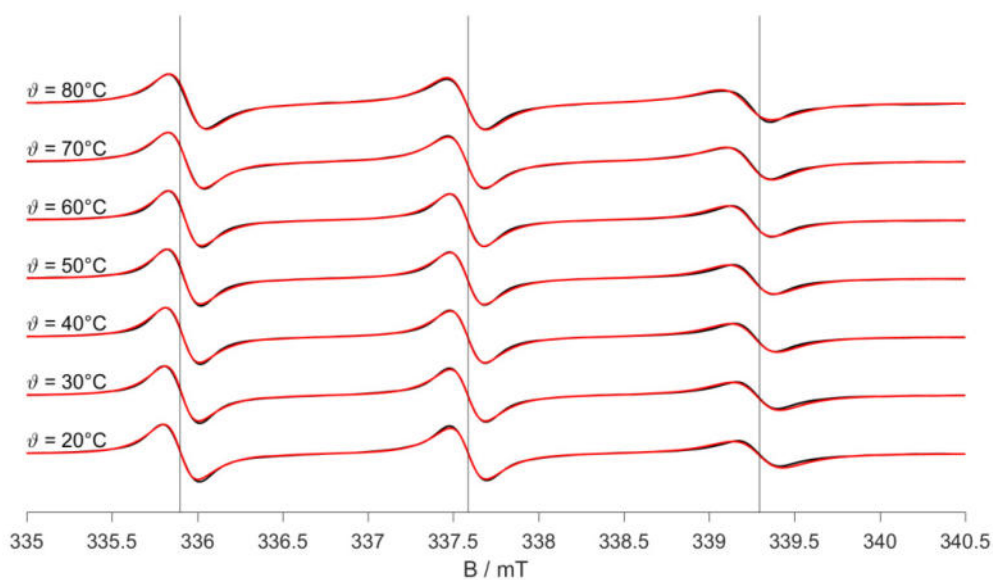


Abbildung 59: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **SL-SCNP I**. Die Zahlenwerte in der rechten Spalte geben das jeweilige prozentuale Komponentenverhältnis an.

Bei einem Vergleich der EPR-Spektren von **Polymer I** in Abbildung 57 mit den EPR-Spektren von **SL-SCNP I** in Abbildung 59 werden die Unterschiede in den Parametern bereits deutlich. Vor allem im Hochfeldsignal ist zu erkennen, dass die Intensität bei den Spektren von **SL-Polymer I**, als auch die Linienbreite unterschiedlich sind. Ebenso scheint die Hyperfeinaufspaltung, insbesondere bei höheren Temperaturen, geringer zu sein als zu erwarten wäre.

Für einen besseren Vergleich der EPR-Spektren sind für eine Temperatur von 20 °C die EPR-Spektren von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer I** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und der **TEMPO Referenz** (rot) in Abbildung 60 zusammengestellt. Als **TEMPO Referenz** ist dabei solvatisiertes TEMPO in Wasser zu verstehen. Die Konzentration der TEMPO-Moleküle, welche als Sonden eingesetzt wurden, wurde an die Konzentration der gelabelten Polymere angelehnt. Die Intensität des Hochfeldsignals von **SL-Polymer I** (grün) ist geringer als die Intensität der **TEMPO Referenz**. Die Hyperfeinaufspaltung zeigt bei 20 °C keinen signifikanten Unterschied. Die Intensitätsdifferenz ist auf die kovalente Anbindung von TEMPO an **SL-Polymer I** zurück zu führen. **SL-SCNP I** (gelb) zeigt zur **TEMPO Referenz**, als auch zum **SL-Polymer I** eine abweichende Spektrenform.

Bei dem Polymer **SL-SCNP I** mit einem Trübungspunkt von 65 °C<sup>[29]</sup> zeigt die SKIK-Auftragung eine makroskopischen Trübung bei 64 °C auf, siehe Abbildung 61. Äquivalent zu den Auswertungen aus Kapitel 4.1.3 kann aus den Simulationen beispielsweise ein Komponentenverhältnis, welches übereinstimmend mit der SKIK-Auftragung sein sollte, dargestellt werden. Die Simulationen für alle Polymere sind im Anhang aufgeführt. Die Simulationen, welche empirisch an die EPR-Spektren angeglichen werden, konnten jedoch keine neuen Komponenten bestätigen. Auch wenn beide Methoden zur Änderungen der Hyperfeinaufspaltungen durch Temperaturerhöhung, sowie einen mögliche, zunehmende Linienbreite berücksichtigen, ist die Ursache für diese Abweichung zueinander durch weitere Faktoren gegeben. Die SKIK-Auftragung berücksichtigt den Anstieg eines Intensitätsverhältnisses bei einem bestimmten Magnetfeld in Relation zur Basislinie, unter Berücksichtigung von der 3-Sigma-Signifikanz. Bei einem empirischen Angleichen von Simulationskurven zum EPR-Spektrum können solche geringfügigen Unterschiede nicht immer sinnvoll angepasst werden.

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

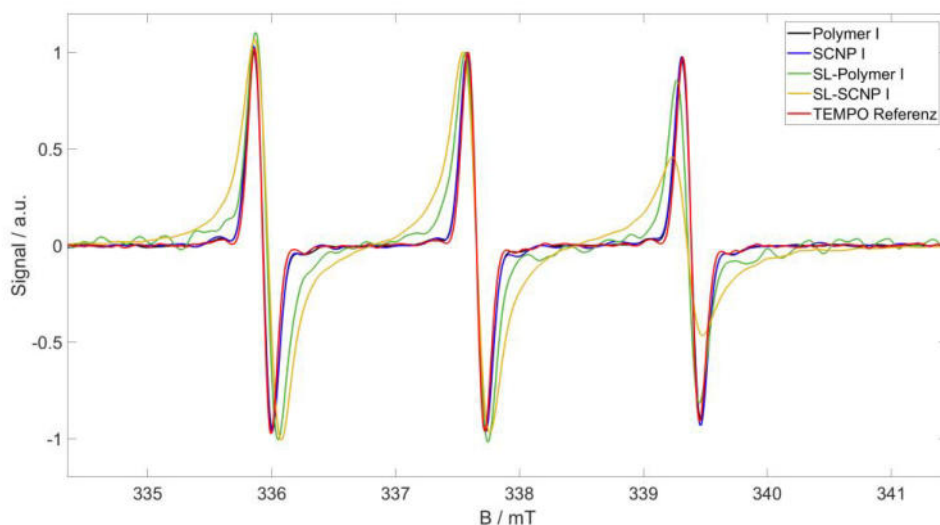


Abbildung 60: Gegenüberstellung der CW-EPR-Spektren von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer I** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und **TEMPO Referenz** (rot).

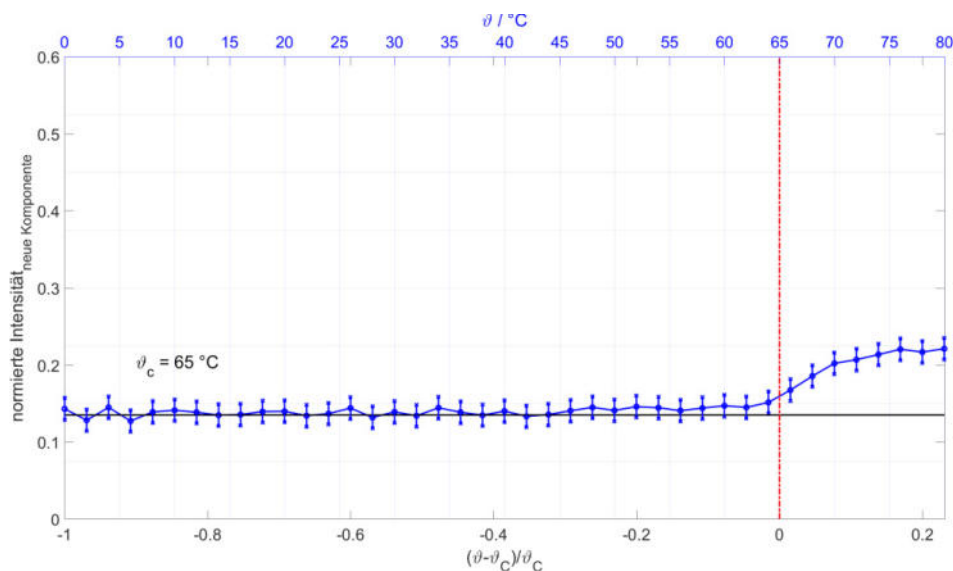


Abbildung 61: SKIK von Polymer **SL-SCNP I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

Im Gegensatz zu den SKIK-Auftragungen jedoch berücksichtigen Simulationen beispielsweise Änderungen in den Intensitätsverhältnissen von Tief-, Zentral-, und Hochfeldsignalen zueinander, vergleiche Kapitel 4.1.3.5, sowie Änderungen im Intensitätsverhältnis zwischen

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

Maximum und Minimum eines Signals. Die SKIK-Auftragung und die durchgeführten Simulationen sind daher zueinander kein Widerspruch, sondern sich komplementär ergänzende Auswertungsmethoden. Wird angenommen, dass sich mehrere TEMPO-Spezies in einer Probe befinden, welche sich jedoch nicht signifikant voneinander unterscheiden anhand von Parametern wie der Hyperfeinaufspaltung, so können identifizierte Änderungen in den Simulationen auch mit Änderungen von beiden Spezies gleichzeitig gleichgesetzt werden, sodass eine Differenzierung in verschiedene Spezies nicht notwendig ist.

Die Simulationen zeigen, dass die TEMPO-Sonden in Lösung mit und ohne Polymer eine ähnliche Rotationsdynamik zeigen, entsprechend also unabhängig von der Anwesenheit des Polymer sind und somit auf vernachlässigbare intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem amphiphilen TEMPO und den Polymeren hinweisen. Diese Vermutung gilt auch für Temperaturen oberhalb der Trübungstemperatur von diesen Polymeren.<sup>[25],[29]</sup> Im Gegensatz dazu haben die TEMPO-gelabelten Polymere **SL-Polymer I** und **SL-SCNP I** unterschiedliche Linienbreiten, Hyperfeinaufspaltungen und eine davon abweichende Rotationsdynamik. Die Hyperfeinaufspaltung für alle Polymere der SCNP-Thematik sind nachfolgend in Abbildung 62 aufgetragen.

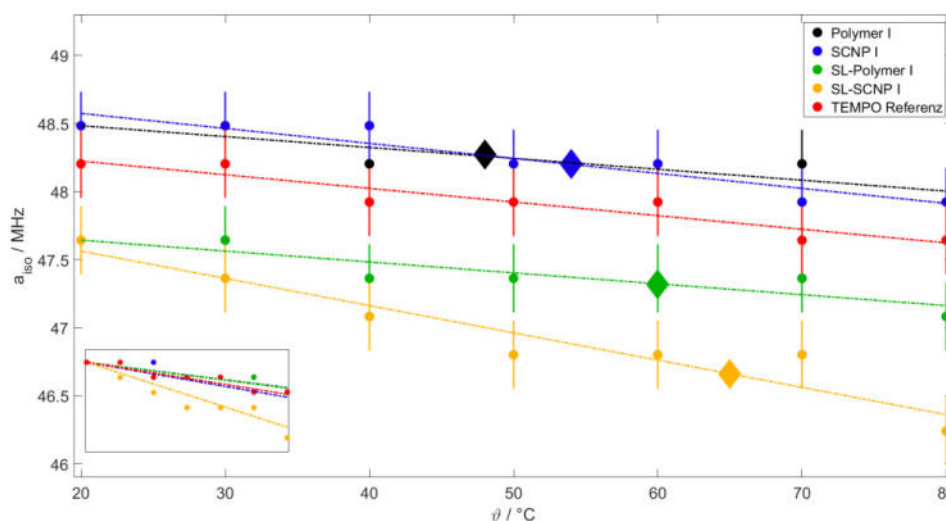


Abbildung 62: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und der **TEMPO Referenz** (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe).

Der auf den Anfangswert normierte Verlauf der Hyperfeinaufspaltung ist separiert in Abbildung 62 links unten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass mit steigender Temperatur die Hyperfeinaufspaltung für **SL-SCNP I** (gelb) stärker abnimmt. Die Normierung der Hyperfeinaufspaltung auf den Anfangswert bei 0 °C zeigt für die anderen Polymerproben außerdem, dass diese sich nicht signifikant von dem erwarteten Verlauf unterscheiden, wiedergegeben durch die **TEMPO Referenz**. Mit Ausnahme von **SL-SCNP I** kann die Reduzierung der Hyperfeinaufspaltung mit zunehmender Temperatur vollständig durch die Abschwächung von Wasserstoffbrückenbindungen und damit auch einer Reduzierung der Polarität auf die zunehmende thermische Diffusion von Wasser zurückgeführt werden. Die umgebende Polarität der TEMPO-Spezies innerhalb des **SL-SCNP I** ist geringer als bei den anderen Proben und von den thermischen Einflüssen aufgrund einer ansteigenden Diffusion zu differenzieren. Die geringere Polarität kann außerdem nicht auf die vorhandene Anbindung an das Polymer begründet werden, da die Unterschiede auch gegenüber **SL-Polymer I** existieren.

Während der Simulationen wurden für die Anpassungen an die EPR-Spektren bei Anwesenheit von SCNPs und Polymeren der Heisenberg Spinaustausch benötigt, um die Spektrenform bezüglich der Basislinie und den Linienbreiten physikalisch sinnvoll darstellen zu können. Der Heisenberg Spinaustausch ist ein Parameter, welcher eine hohe, lokale Spinsonden-Konzentration und eine hohe Frequenz an Spinsonden-Kollision widerspiegelt. Die Werte der Simulationen für den Heisenberg Spinaustausch sind in Abbildung 63 dargestellt.

Bei **Polymer I** konnte ab 60 °C eine Heisenberg Spinaustausch Frequenz von 0,2 MHz ermittelt werden. Diese Heisenberg Spinaustausch Frequenz steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei 80 °C Werte von 0,6 MHz. Sind die Spinsonden hingegen kovalent an das Makomolekül gebunden, so sind auch die Heisenberg Spinaustausch Frequenzen größer. Bei dem offenkettigen, gelabelten **SL-Polymer I** werden entsprechend Austauschfrequenzen von 1,2 MHz bei 50 °C benötigt, um eine ausreichende Anpassung der Simulation an die EPR-Spektren zu erreichen. Das gelabelte **SL-SCNP I** weist bei jeder Temperatur eine Heisenberg Spinaustausch Frequenz von 5,7 MHz auf und steigt ab einer Temperatur von 70 °C auf einen Wert von 6,6 MHz an. Auch Änderungen in der Rotationskorrelationszeit der TEMPO-Label bei den SCNPs weisen auf Umstrukturierungen und Änderungen im Solvationsverhalten im

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

inneren des Nanopartikels hin, siehe Abbildung 64. Die Rotationskorrelationszeiten von der **TEMPO Referenz** und den TEMPO-Sonden in den wässrigen Lösungen von **Polymer I** und **SCNP I** zeigen keine signifikanten Unterschiede.

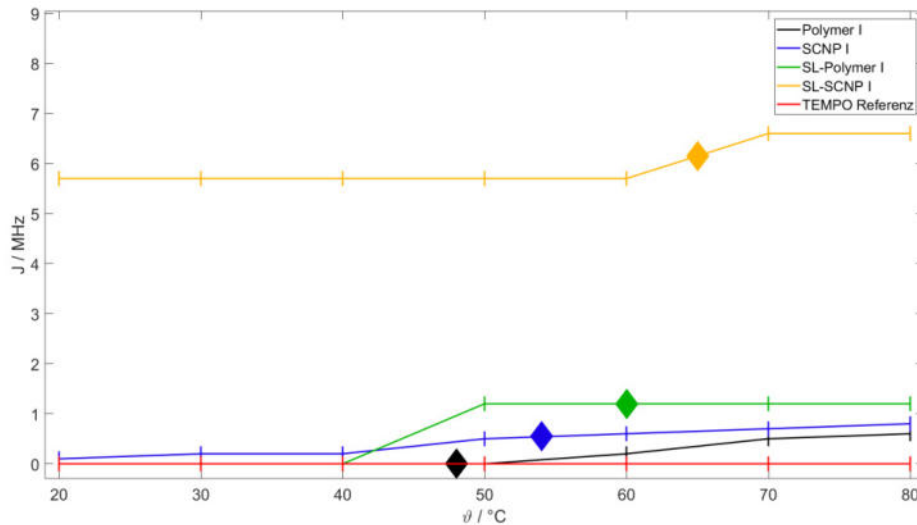


Abbildung 63: Auftragung der Heisenberg Spinaustausch Frequenz gegen die Temperatur von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und der **TEMPO Referenz** (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe).

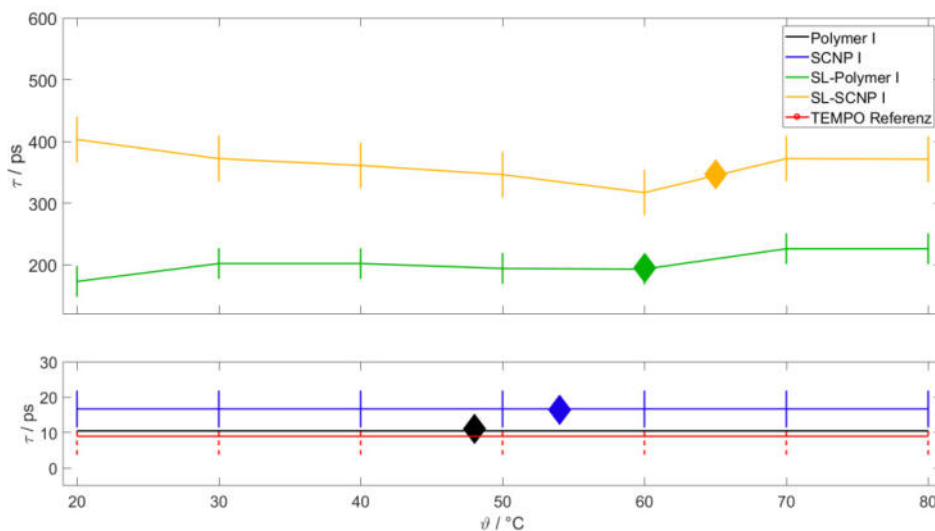


Abbildung 64: Auftragung der Rotationskorrelationszeit gegen die Temperatur von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und der **TEMPO Referenz** (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe).

Die TEMPO-Sonden können unabhängig von den anwesenden Makromolekülen und von möglichen Polymeraggregationen, beispielsweise zwischen dem Zentrum eines kollabierten Polymers und der Polymerumgebung innerhalb der EPR-Zeitskala diffundieren, vergleiche auch Kapitel 4.1.3. Die Rotationskorrelationszeit bleibt auch mit steigender Temperatur konstant. Wenn das TEMPO kovalent an das Polymer gebunden ist, sind diese Prozesse der Diffusion ist nicht möglich. **SL-SCNP I** und **SL-Polymer I** verfügt daher über höhere Rotationskorrelationszeiten bei vergleichbaren Temperaturen. Für **SL-SCNP I** beträgt die Rotationskorrelationszeit 403 ps bei 0 °C. Mit steigender Temperatur nimmt die Rotation zu, sodass der Wert bei 60 °C auf 317 ps fällt. Mit dem intermolekularen Kollabieren des **SL-SCNP I** wird die Rotationskorrelationszeit wieder erhöht auf 372 ps und bleibt konstant. Für **SL-Polymer I** ist der Verlauf etwas dazu zu differenzieren. Die Rotationskorrelationszeit nimmt einen Wert von 173 ps bei 0 °C, steigt kontinuierlich an und nimmt einen Wert von 194 ps bei einer Temperatur von 60 °C an. Anschließend wird mit dem makroskopischen intermolekularen Kollaps eine Rotationskorrelationszeit von 226 ps bei 80 °C erreicht. Anhand dieser beiden Verläufe der Rotationskorrelationszeit lässt sich bereits auf ein unterschiedliches Verhalten aufgrund der Topologie schließen.

Während intra- und intermolekulare Wechselwirkungen bei **Polymer I** mit steigender Temperatur zunehmen und so das TEMPO-Label eine zunehmende Rotationseinschränkung widerfährt, bleibt das TEMPO-Label im Zentrum des SCNPs davon unberührt. Daraus folgend sinkt die Rotationkorrelationszeit des TEMPO-Label von **SCNP I** an. Mit Betrachtung der Rotationskorrelationszeit kann auch, analog zu Kapitel 4.1.3, die Anisotropie ausgewertet werden, dargestellt in Abbildung 65.

Für jede Probe verhält sich die Anisotropie etwas anders. Die **TEMPO Referenz** weist, mit Berücksichtigung der chemischen Struktur des Moleküls, ein erwartungsgemäß isotropes Rotationsverhalten mit einem Wert von 0,79 auf. Dies ist auch zu erkennen an den näherungsweise jeweils gleich intensiven Maxima des Tief-, Zentral- und Hochfeldes in den entsprechenden EPR-Spektren und der für ein TEMPO-Molekül erwarteten Linienbreite. Bei Anwesenheit eines Polymers verschiebt sich dieses Verhalten in Richtung anisotroper Rotationen, beispielsweise bei **Polymer I** mit einem Wert von 0,83. Die Anisotropie ist mit einem

## Das Solvatationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

Wert von 0,85 noch einmal größer, wenn die Topologie eines offenkettigen Polymers mit der Topologie des **SL-SCNP I** verglichen wird. **SL-Polymer I** weist eine ansteigende Anisotropie mit steigender Temperatur auf.

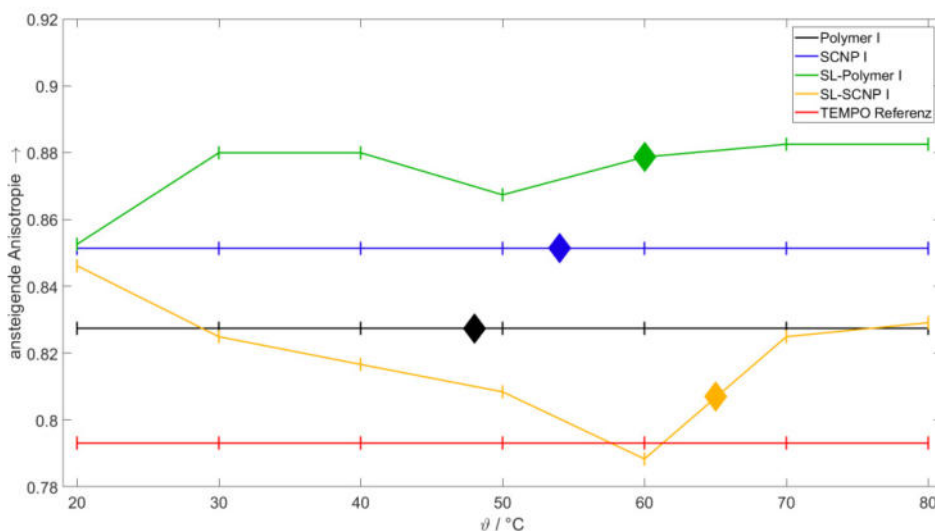


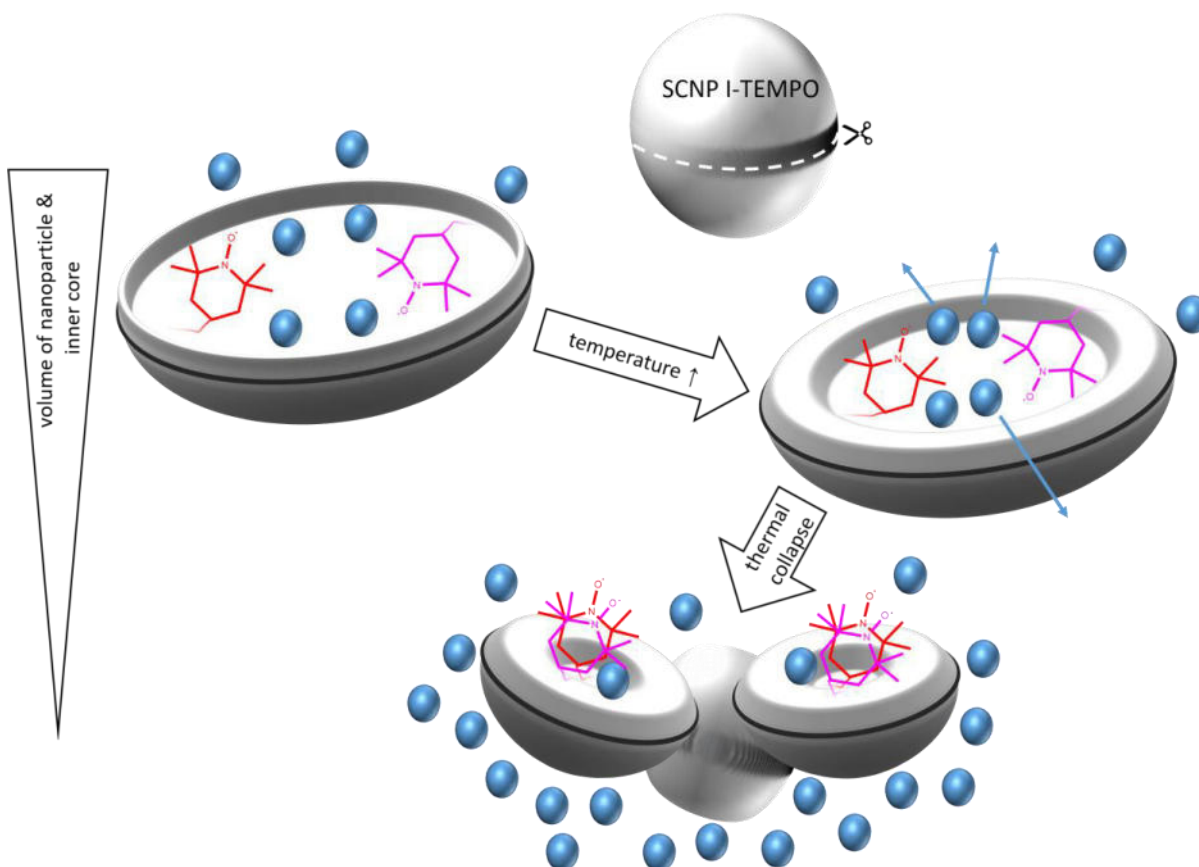
Abbildung 65: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur von **Polymer I** (schwarz), **SCNP I** (blau), **SL-Polymer I** (grün), **SL-SCNP I** (gelb) und der **TEMPO Referenz** (rot) mit makroskopischen Trübungstemperaturen (Diamant-Symbol in zugehörigen Farbe).

In Zusammenhang mit einem vergleichsweise konstanten Anstieg der Rotationskorrelationszeit zeigt sich somit, wie die ansteigende Temperatur die Diffusion des Polymers und die Bewegung der TEMPO-Label erhöht wird, währenddessen gleichzeitig durch ansteigende intra- und intermolekulare Wechselwirkungen die Rotation um die Raumachsen des TEMPOs eingeschränkt werden. Bei der makroskopischen Trübungstemperatur werden die entsprechenden intermolekularen Wechselwirkungen noch einmal größer. Die Anisotropie, als auch die Rotationskorrelationszeit von der TEMPO-Label von **Polymer I** nehmen entsprechend sprunghaft zu, siehe Abbildung 64 und Abbildung 65. Die Anisotropie von **SL-SCNP I** hingegen nimmt ab. Die **TEMPO Referenz** zeigt jedoch, dass die Rotationskorrelationszeit konstant bleiben müsste. Steigt die Temperatur, und die Rotationskorrelationszeit, sowie die Anisotropie nehmen ab, steht den im Zentrum lokalisierten TEMPO-Label entsprechend mehr Raum zur Verfügung. Gleichzeitig bleibt jedoch wiederum die Heisenberg Spinaustausch Frequenz über die gesamte Temperatur konstant, sodass der Abstand zwischen den Spinlabel mit Mittel nicht



## Das Solvationsverhalten von LCST-Polymeren in Abhängigkeit der äußeren, chemischen Struktur

ansteigt, trotz zunehmender Schwingungen, verdeutlicht durch den zunehmenden grauen Rand der SCNPs, dargestellt in Schema 15.



Schema 15: Schematische Darstellung des **SL-SCNP I** Kollapses. Mit ansteigender Temperatur wird Wasser aus dem Kern des SCNPs verdrängt, woran sich ein intermolekularer Kollaps weiterer **SL-SCNP I**-Moleküle anschließt.

Zusätzlich dazu nimmt die Hyperfeinaufspaltung stärker ab, als der erwartete Verlauf vermuten lässt, siehe Abbildung 62. Die größere Verfügbarkeit des Raumes kann nur ein Resultat der Dehydratisierung des SCNP-Zentrums sein, verdeutlicht in Schema 15 mit der Diffusion von Wasser aus dem Zentrum des SCNPs heraus. Diese Dehydratisierung ermöglicht eine schnellere Rotation, und damit eine Reduzierung der Rotationskorrelationszeit. Die Polarität sinkt dabei stärker ab, wie die Simulationen quantitativ zeigen bei einem gleichzeitigen Abfallen der Anisotropie. Die Gesamtheit der Parameter lässt damit auf eine Kompartimentierung innerhalb

des SCNPs schließen. Während zunächst das Zentrum des SCNPs dehydratisiert wird, sind ab einer makroskopischen Trübungstemperatur von 65 °C intermolekulare Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Mit dem thermischen Kollaps und den intermolekularen SCNP-Aggregation werden die jeweils einzelnen SCNP-Moleküle noch einmal komprimiert, sodass die jeweiligen sprunghaften Änderungen von Heisenberg Spinaustausch, Rotationskorrelationszeit und Anisotropie begründet werden.

Der kombinierte Ansatz von Spinsonden- und Spin-Labeling-Untersuchungen liefert zusammengefasst folgende Informationen über die Polymertopologie:

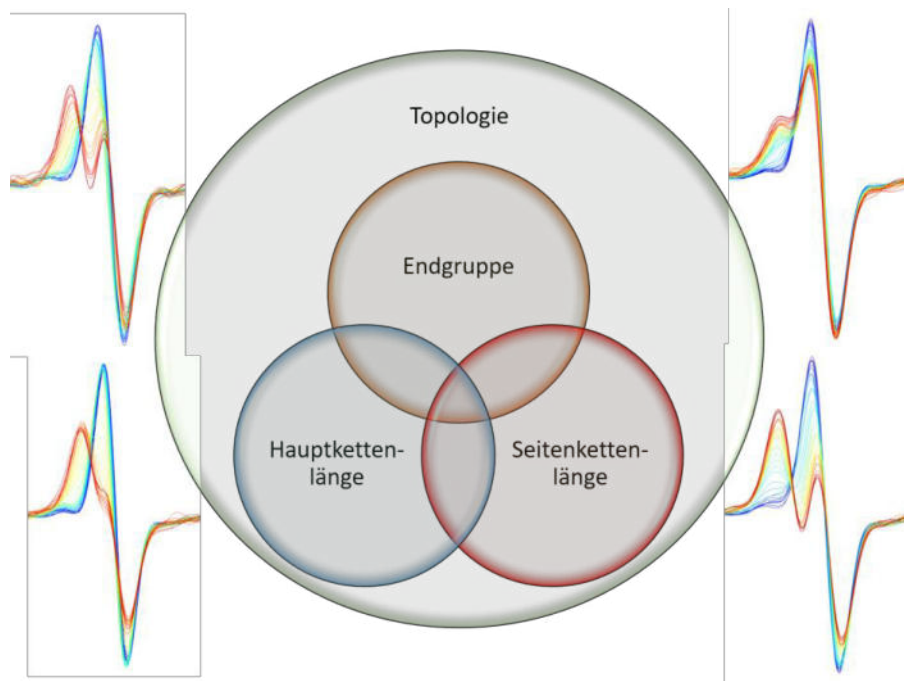
- (1) Effekte einer Kompartimentierung, wie sie auch schon bei Hydrogelen beobachtet wurden, können bestätigt werden.<sup>[56]</sup>
- (2) Einer Nanokompartimentierung, überlagert von einem thermischen Kollaps, sowie die Dehydratisierung von offenkettigen Polymere und Nanopartikeln kann mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht werden.
- (3) Die Seitenketten in **SL-Polymer I** wechselwirken sehr gut mit anderen Seitenketten des gleichen Moleküls und mit Seitenketten eines anderen Polymer-Moleküls, sodass in Abhängigkeit der Konzentration intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen dominieren.
- (4) Die ringartig angeordneten Seitenketten des SCNPs unterliegen stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen, als intermolekularen Wechselwirkungen mit anderen Nanopartikeln, basierend auf den Trübungspunkten der SCNPs und den offenkettigen Polymeren.
- (5) Vor dem makroskopischen Kollaps findet ein Vorkollaps aufgrund der Dehydration und eine strukturelle Neuordnung statt, welche als Nanoinhomogenitäten in einer ansonsten homogenen Lösung zu verstehen sind.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Optimierung der Eigenschaften von Polymeren beeinflusst deren Anwendungsgebiete, die Handhabung und kann sich auch auf eine nachhaltige Verwendung von Polymeren auswirken. Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis der Struktur Eigenschafts Beziehung von Polymeren zu erhalten, vor allem in Bezug auf das Solvationsverhalten im wässrigen Medium.

Ausgehend von einem LCST Polymergrundgerüst wurden systematisch die Endgruppe, die Länge der Hauptkette und die Längen der Seitenketten variiert. Zusätzlich dazu wurde bei einem Seitenketten verknüpfbaren LCST Polymer die Topologie abgewandelt, um auch die Topologie in dem Verständnis der Struktur Eigenschafts Beziehung von Polymeren zu berücksichtigen, zusammengefasst in Schema 16.



Schema 16: Übersicht der geänderten Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Polymere.

Trübungsmessungen mit Durchlicht fokussieren intermolekulare Polymeraggregationen und intermolekulare Wechselwirkungen und ermöglichen damit eine makroskopische Betrachtungsweise auf das Solvationsverhalten von Polymeren in Abhängigkeit der Temperatur. Mit Hilfe der EPR Spektroskopie, dem Einsatz von Spinsonden und, insbesondere bei der Änderung der Topologie, die Methodik des Spin Labelings, kann ein nanoskopisches Verständnis bezüglich eines intramolekularen Verhaltens der Polymere und der Solvation erfolgen.

Diese Arbeit zeigte beispielsweise, dass die Anwesenheit der TEMPO Sonde keinen signifikanten, oder kontinuierlichen Einfluss auf den makroskopisch ermittelten Trübungspunkt aufweist. Gleichzeitig konnte jedoch ermittelt werden, dass TEMPO zwischen bereits verschiedenen kollabierten Polymeren zu vermittelt scheint.

Kollabierende Polymere, welche noch keine makroskopisch identifizierbaren, intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen, wurden mit der EPR Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass durch die richtige Wahl der Endgruppe, der Länge der Seitenkette durch PEG Einheiten und der Länge der Hauptkette das Aggregations- und Solvationsverhalten genauer eingestellt werden kann. Da hydrophile PEG Einheiten und hydrophobe C-C-Segmente der Hauptkette unterschiedliche Solvationen im wässrigem Medium besitzen, wirkt sich auch die Seitenkettenlänge gegensätzlich der Länge der Hauptkette aus, wie in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Gleichzeitig ergibt sich somit jedoch die Möglichkeit, anhand der chemischen Struktur der Polymere einen bestimmten, Trübungspunkt einstellen zu können. Um einen anwendungsorientierten Trübungspunkt einstellen zu können, muss das jeweilige Verhalten der Endgruppe, Seitenketten und Hauptkette bekannt sein. Mit Hilfe von makroskopischen Trübungsmessungen, der nanoskopischen EPR Spektroskopie, statistischen Betrachtungen, softwaregestützter spektroskopischer Simulationen und Analyse von EPR-Spektren, sowie der Auswertung von Ergebnissen nach Qualitätsmanagement Maßstäben konnten die Einflüsse der Endgruppe, Seitenketten und Hauptkette separiert, quantifiziert und systematisiert werden. Die Endgruppe besitzt bei diesen Auswertungen den größten Einfluss, gefolgt von der Seitenkette. Eine einzelne PEG Einheit besitzt den kleinsten Einfluss. Eine Erhöhung der PEG Einheiten kann aber entsprechend den Einfluss auf das gesamte Polymer erhöhen und damit das

entgegengesetzte Solvatationsverhalten der Seitenketten, als auch einer sich entgegengesetzt verhaltenen Endgruppe überkompensieren.

So zeigte sich ebenfalls in dieser Arbeit, dass eine Carboxylgruppe die Löslichkeit eines Polymers deutlich erhöht, und gleichzeitig kann bestätigt werden, dass eine Säuregruppe einen gesonderten Effekt auf die Spinaktivität aufzeigt. Soll stattdessen eine Alkylgruppe als Endgruppe eingesetzt werden, so wirkt sich die Länge der Alkylgruppe auch auf das kollabierende Polymer aus. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, wie sich eine Dodecylgruppe im Gegensatz zu einer Butylgruppe auf die Hauptketten auswirkt. Weiterführend konnte der Einfluss der Seitenketten analysiert werden. Kurze Seitenkette, mit zwei PEG Einheiten pro Seitenkette, hatten einen konstanten Einfluss auf den Trübungspunkt. Dieser lineare Einfluss, bestätigt mit den zuvor durchgeführten statistischen Betrachtungen, ermöglichten eine Vorausberechnung der Trübungstemperatur. Mit drei PEG-Einheiten pro Seitenkette konnte diese Vorhersage allerdings nicht in dieser Form weitergeführt werden. Wie sich in der Auswertung zeigte, ist dabei vor allem die Dichte bei der Hauptkette des intramolekular kollabierten Polymers entscheidend.

Die Auswertungen der Topologie zeigten, dass durch den kombinierten Einsatz von Spinsonden- und Spin Labeling Untersuchungen der Effekte einer Kompartimentierung, wie sie auch schon bei Hydrogelen beobachtet werden konnte Bestätigung findet.<sup>[56]</sup> Es konnte eine Nanokompartimentierung, überlagert von einem thermischen Kollaps, sowie die Dehydratisierung von offenkettigen Polymere und Nanopartikeln untersucht und dessen Verständnis erweitert werden. Zusätzlich konnte vor dem makroskopischen Kollaps ein Vorkollaps aufgrund der Dehydration und eine strukturelle Neuordnung identifiziert werden, welche als Nanoinhomogenitäten in einer ansonsten homogenen Lösung stehen werden kann. Eine Erweiterung von den eingesetzten Endgruppen, einer weiteren systematischen Variation der Seitenketten und Hauptketten, sowie weitere Topologieänderungen als weiterführende Studien an diesen Polymeren könnten die Einflüsse der Endgruppe, Seitenketten und Hauptkette die Erkenntnisse optimieren. Weitere Spezifizierungen und Quantifizierungen ermöglichen dann Erweiterung von Anwendungsmöglichkeiten und eine ressourcensparendere, nachhaltigere Handhabung von Polymeren.

Da die durchgeführten Untersuchungen im wässrigen Medium sattgefunden haben, ist ebenso eine analoge Untersuchung der Polymere in organischen Lösungsmitteln denkbar. Insbesondere die Fragestellungen, ob die Systematik der Einflussparameter bestehend bleibt, spielt auch für weitreichende Anwendungen eine große Rolle.

---

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier (Hrsg.) *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**
- [2] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76, 1985
- [3] J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad et al., *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79, 1801
- [4] Z. Evgrafova, B. Voigt, A. H. Roos, G. Hause, D. Hinderberger, J. Balbach, W. H. Binder, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2019**, 21, 20999
- [5] E. Gil, S. Hudson, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 1173
- [6] D. Kurzbach, M. Schömer, V. S. Wilms, H. Frey, D. Hinderberger, *Macromolecules* **2012**, 45, 7535
- [7] M. J. Taylor, P. Tomlins, T. S. Sahota, *Gels (Basel, Switzerland)* **2017**, 3
- [8] T. Terashima, *Journal of oleo science* **2020**, 69, 529
- [9] J. C. Foster, S. Varlas, B. Couturaud, Z. Coe, R. K. O'Reilly, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 2742
- [10] X. Wang, Z. An, *Macromolecular rapid communications* **2019**, 40
- [11] T. Seki, *BCSJ* **2018**, 91, 1026
- [12] L. Li, K. Raghupathi, C. Song, P. Prasad, S. Thayumanavan, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, 50, 13417
- [13] A. M. Nyström, K. L. Wooley, *Accounts of chemical research* **2011**, 44, 969
- [14] S. Jain, F. S. Bates, *Science (New York, N.Y.)* **2003**, 300, 460
- [15] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science (New York, N.Y.)* **2002**, 297, 967
- [16] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromolecular rapid communications* **2012**, 33, 1898
- [17] J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, 46, 3459
- [18] A. S. Hoffman, *Artificial organs* **1995**, 19, 458
- [19] D. Kurzbach, M. J. N. Junk, D. Hinderberger, *Macromolecular rapid communications* **2013**, 34, 119
- [20] B. Wunderlich, *Thermochimica Acta* **2003**, 403, 1

- [21] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602
- [22] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, **2013**
- [23] V. Hildebrand, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 731
- [24] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2109
- [25] A. H. Roos, J. F. Hoffmann, W. H. Binder, D. Hinderberger, *Soft matter* **2021**, *17*, 7032
- [26] M. A. M. Alqarni, C. Waldron, G. Yilmaz, C. R. Becer, *Macromolecular rapid communications* **2021**
- [27] R. Chen, E. B. Berda, *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1836
- [28] J. Chen, J. Wang, Y. Bai, K. Li, E. S. Garcia, A. L. Ferguson, S. C. Zimmerman, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 13695
- [29] J. F. Hoffmann, A. H. Roos, F.-J. Schmitt, D. Hinderberger, W. H. Binder, *Angewandte Chemie* **2020**
- [30] J. A. Pomposo, A. J. Moreno, A. Arbe, J. Colmenero, *ACS omega* **2018**, *3*, 8648
- [31] H. Frisch, B. T. Tuten, C. Barner-Kowollik, *Isr. J. Chem.* **2020**, *60*, 86
- [32] S. Aoshima, H. Oda, E. Kobayashi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2407
- [33] S. Han, M. Hagiwara, T. Ishizone, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8312
- [34] H. Dautzenberg, Y. Gao, M. Hahn, *Langmuir* **2000**, *16*, 9070
- [35] J.-F. Lutz, O. Akdemir, A. Hoth, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13046
- [36] D. Schmaljohann, *Advanced drug delivery reviews* **2006**, *58*, 1655
- [37] A. Dijkstra, A. Marino-González, A. Mairata I Payeras, I. W. Arends, R. A. Sheldon, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6826
- [38] G. Sorin, R. Martinez Mallorquin, Y. Contie, A. Baralle, M. Malacria, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, *Angewandte Chemie* **2010**, *49*, 8721
- [39] P. J. Wright, A. M. English, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8655
- [40] Y. Pan, S. Neupane, J. Farmakes, B. Liu, W. Sun, Z. Yang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2017**, *55*, 1770
- [41] C. Vazquez Reyes, N. S. Tangprasertchai, S. D. Yogesha, R. H. Nguyen, X. Zhang, R. Rajan, P. Z. Qin, *Cell biochemistry and biophysics* **2017**, *75*, 203



- [42] G. E. Fanucci, D. S. Cafiso, *Current opinion in structural biology* **2006**, *16*, 644
- [43] S. Ling, W. Wang, L. Yu, J. Peng, X. Cai, Y. Xiong, Z. Hayati, L. Zhang, Z. Zhang, L. Song et al., *Scientific reports* **2016**, *6*, 20025
- [44] C. Hintze, F. Schütze, M. Drescher, S. Mecking, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 32289
- [45] D. S. Cafiso, *Accounts of chemical research* **2014**, *47*, 3102
- [46] M. Ji, S. Ruthstein, S. Saxena, *Accounts of chemical research* **2014**, *47*, 688
- [47] A. L. Turner, O. Braide, F. D. Mills, G. E. Fanucci, J. R. Long, *Biochimica et biophysica acta* **2014**, *1838*, 3212
- [48] Y. Li, M. S. Budamagunta, J. Luo, W. Xiao, J. C. Voss, K. S. Lam, *ACS nano* **2012**, *6*, 9485
- [49] Z. Yang, M. R. Kurpiewski, M. Ji, J. E. Townsend, P. Mehta, L. Jen-Jacobson, S. Saxena, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*
- [50] H. S. McHaourab, P. R. Steed, K. Kazmier, *Structure (London, England : 1993)* **2011**, *19*, 1549
- [51] X. Zhang, S. W. Lee, L. Zhao, T. Xia, P. Z. Qin, *RNA (New York, N.Y.)* **2010**, *16*, 2474
- [52] J. Hunold, J. Eisermann, M. Brehm, D. Hinderberger, *The journal of physical chemistry. B* **2020**, *124*, 8601
- [53] L. J. Kirschenbaum, P. Riesz, *Ultrasonics sonochemistry* **2012**, *19*, 1114
- [54] M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter, G. Wegner, H. W. Spiess, A. Zhang, D. Hinderberger, *Angewandte Chemie* **2010**, *49*, 5683
- [55] M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter, G. Wegner, H. W. Spiess, A. Zhang, D. Hinderberger, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10832
- [56] M. J. N. Junk, U. Jonas, D. Hinderberger, *Small* **2008**, *4*, 1485
- [57] D. Kurzbach, M. N. Reh, D. Hinderberger, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2011**, *12*, 3566
- [58] M. H. Levitt, *Spin dynamics. Basics of nuclear magnetic resonance*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Hoboken, NJ, San Francisco, CA, **2008**
- [59] D. Goldfarb, S. Stoll (Hrsg.) *eMagRes Books*, Wiley, Chichester, West Sussex, **2018**

- [60] D. Hinderberger (Hrsg.) *EPR spectroscopy in polymer science*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**
- [61] L. J. Berliner, J. Reuben (Hrsg.) *Biological Magnetic Resonance*, Springer US, Boston, MA, **1989**
- [62] H.-J. Mittag, *Qualitätsregelkarten*, Hanser, München, Wien, **1993**
- [63] E. Dietrich, *Statistische Verfahren zur Maschinen- und Prozessqualifikation*, 6. Aufl., Hanser Verlag, München, **2009**
- [64] S. A. Lim, *Statistical Process Control for the Food Industry. A Guide for Practitioners and Managers*, John Wiley & Sons Incorporated, Newark, **2019**
- [65] N. M. Laurendeau, *Statistical thermodynamics. Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, New York, **2005**
- [66] J. Hunold, T. Wolf, F. R. Wurm, D. Hinderberger, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2019**, 55, 3414
- [67] J. Eisermann, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle / Saale, **2019**
- [68] J. Eisermann, A. F. Roth, D. Hinderberger, *The journal of physical chemistry. B* **2019**, 123, 8154
- [69] M. J.N.Junk, *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**
- [70] P. Rieger, *Electron Spin Resonance. Analysis and Interpretation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**
- [71] T. Aoyama, T. Kinoshita, M. Nio, *Atoms* **2019**, 7, 28
- [72] J. Zhang, Z. Luz, H. Zimmermann, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 279
- [73] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**
- [74] U. Cerajewski, J. Träger, S. Henkel, A. H. Roos, M. Brehm, D. Hinderberger, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2018**, 20, 29591
- [75] D. Hinderberger, H. W. Spiess, G. Jeschke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3698
- [76] F. Schneider, M. Plato, *Elektronenspin-Resonanz: Experimentelle Technik*, Karl Thieme, München, **1971**

- 
- [77] S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2006**, 178, 42
- [78] V. P. Timofeev, A. Y. Misharin, Y. V. Tkachev, *BIOPHYSICS* **2011**, 56, 407
- [79] M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter, G. Wegner, H. W. Spiess, A. Zhang, D. Hinderberger, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 1229
- [80] R. I. Zhdanov (Hrsg.) *Bioactive Spin Labels*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**
- [81] D. Cui, P. Li, X. Zhen, J. Li, Y. Jiang, A. Yu, X. Hu, K. Pu, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1903461
- [82] Y. Liu, T. Pauloehrl, S. I. Presolski, L. Albertazzi, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 13096
- [83] J. Chen, E. S. Garcia, S. C. Zimmerman, *Accounts of chemical research* **2020**, 53, 1244
- [84] J. Chen, K. Li, J. S. L. Shon, S. C. Zimmerman, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142, 4565
- [85] K. Li, B. Liu, *Chemical Society reviews* **2014**, 43, 6570
- [86] M. H. Barbee, Z. M. Wright, B. P. Allen, H. F. Taylor, E. F. Patteson, A. S. Knight, *Macromolecules* **2021**, 54, 3585
- [87] E. Verde-Sesto, A. Arbe, A. J. Moreno, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, J. A. Pomposo, *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 2292
- [88] J. Rubio-Cervilla, E. González, J. A. Pomposo, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2017**, 7
- [89] J. A. Pomposo, J. Rubio-Cervilla, A. J. Moreno, F. Lo Verso, P. Bacova, A. Arbe, J. Colmenero, *Macromolecules* **2017**, 50, 1732
- [90] J. Rubio-Cervilla, P. Malo de Molina, B. Robles-Hernández, A. Arbe, A. J. Moreno, A. Alegría, J. Colmenero, J. A. Pomposo, *Macromolecular rapid communications* **2019**, 40
- [91] A. Sanchez-Sanchez, I. Pérez-Baena, J. A. Pomposo, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2013**, 18, 3339
- [92] I. Perez-Baena, I. Asenjo-Sanz, A. Arbe, A. J. Moreno, F. Lo Verso, J. Colmenero, J. A. Pomposo, *Macromolecules* **2014**, 47, 8270
- [93] B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, G. Louche, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 7540
- [94] H. Frisch, F. R. Bloesser, C. Barner-Kowollik, *Angewandte Chemie* **2019**, 58, 3604

- [95] Y. Xia, Y. Li, A. O. Burts, M. F. Ottaviani, D. A. Tirrell, J. A. Johnson, N. J. Turro, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19953

---

## 7 Anhang

### 7.1 Statistische Berechnungen

Tabelle 9: Zusammentragung Polymer und mittlere relative Abstände der PEG-Segmente. Mit \* bezeichnete Polymere konnten für experimentelle Betrachtungen verwendet werden.

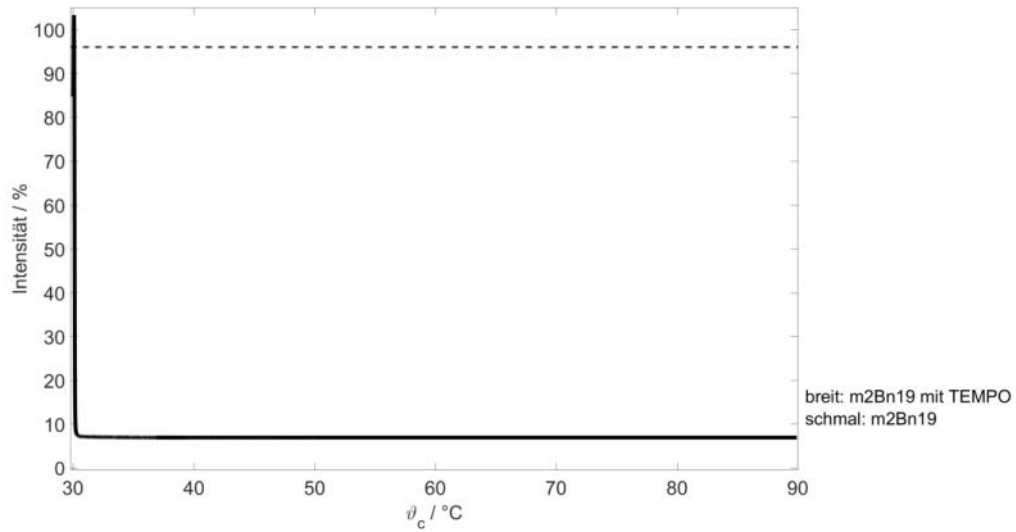
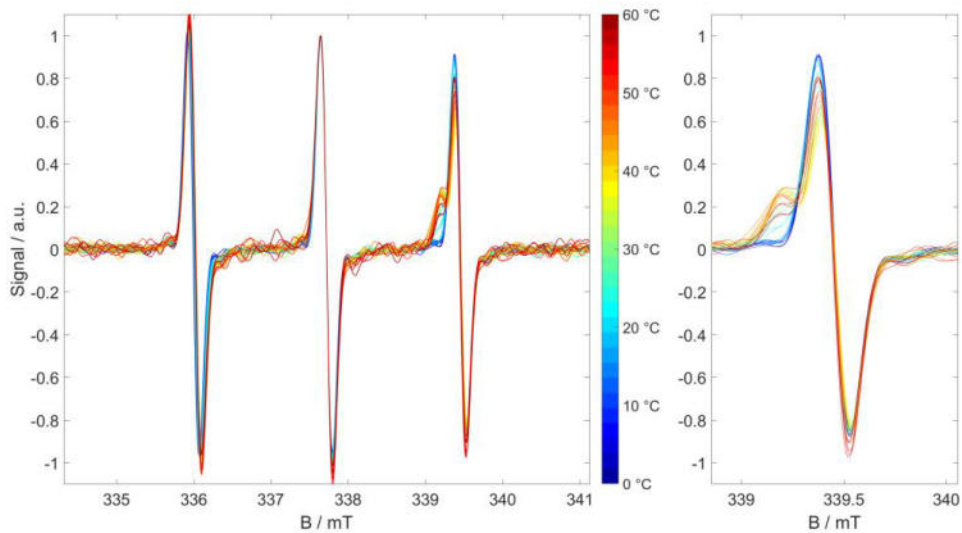
Polymer	$r_{\text{PEG-Segment}}$	Polymer	$r_{\text{PEG-Segment}}$	Polymer	$r_{\text{PEG-Segment}}$
<b>m9Cn10*</b>	3,89	<b>m3Cn17*</b>	13,54	<b>m2Bn27*</b>	29,01
<b>m2Cn04</b>	4,72	<b>m3Bn20*</b>	16,00	<b>m1Dn17</b>	33,08
<b>m9Cn14</b>	5,43	<b>m2Cn16*</b>	17,23	<b>m2Cn32*</b>	34,14
<b>m9Pn15</b>	5,89	<b>m2Dn16 *</b>	17,70	<b>m3Cn47*</b>	37,22
<b>m3Cn10*</b>	8,06	<b>m5Cn34*</b>	19,07	<b>m2Bn36*</b>	38,54
<b>m9Bn21*</b>	8,18	<b>m2Bn19*</b>	20,55	<b>m3Cn38</b>	39,44
<b>m2Cn08</b>	8,85	<b>m2Pn18</b>	21,63	<b>m2Pn38*</b>	40,99
<b>m9Cn24*</b>	9,33	<b>m2Cn21*</b>	22,50	<b>m2Pn50</b>	51,97
<b>m5Cn17*</b>	9,54	<b>m1Cn12</b>	22,91	<b>m2Cn49*</b>	52,16
<b>m5Cn13</b>	11,49	<b>m2Dn23*</b>	25,10	<b>m1Cn32</b>	59,42
<b>m9Cn30</b>	11,68	<b>m5Cn47*</b>	26,38	<b>m2Dn56*</b>	60,09
<b>m3Pn16*</b>	13,04	<b>m3Cn35*</b>	27,74	<b>m1Cn53</b>	97,92

---

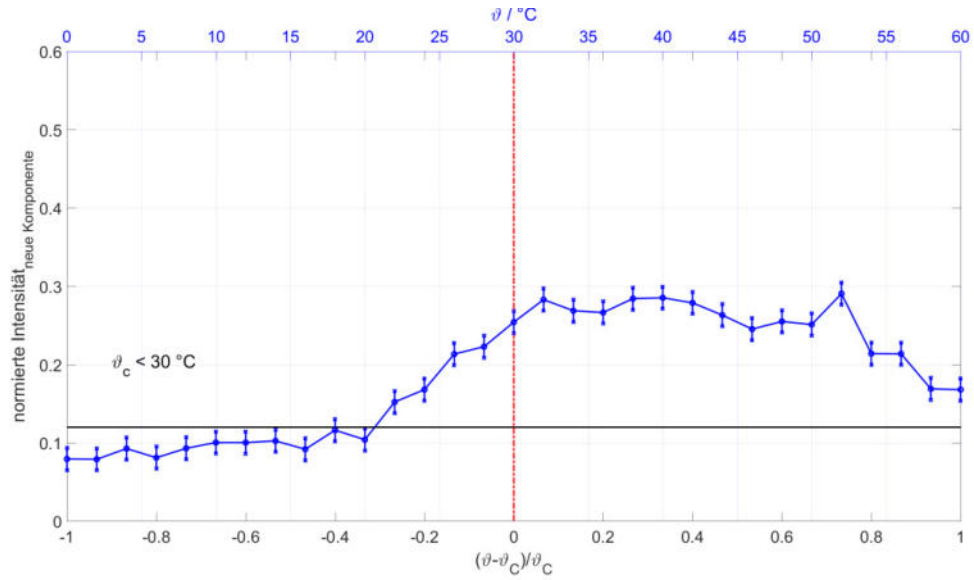
## Anhang

Tabelle 10: Zusammentragung Polymer und mittlere relative Abstände der C-C-Segmente. Mit \* bezeichnete Polymere konnten für experimentelle Betrachtungen verwendet werden.

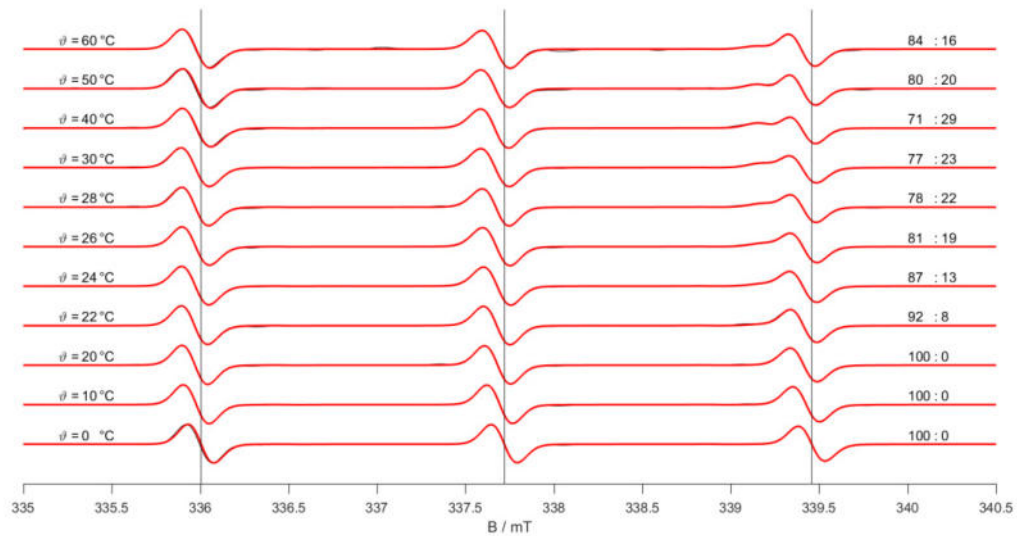
Polymer	$r_{C-C-Segment}$	Polymer	$r_{C-C-Segment}$	Polymer	$r_{C-C-Segment}$
<b>m1Cn53</b>	2,39	<b>m2Pn38*</b>	2,79	<b>m3Pn16*</b>	3,16
<b>m1Cn32</b>	2,40	<b>m2Bn19*</b>	2,79	<b>m5Cn34*</b>	3,62
<b>m1Cn12</b>	2,46	<b>m2Dn23*</b>	2,82	<b>m5Cn17*</b>	3,62
<b>m1Dn17</b>	2,51	<b>m2Cn08</b>	2,86	<b>m5Cn47*</b>	3,62
<b>m2Pn50</b>	2,68	<b>m2Dn16*</b>	2,86	<b>m3Cn38</b>	4,02
<b>m2Cn49*</b>	2,75	<b>m2Cn04</b>	3,04	<b>m9Cn14</b>	4,51
<b>m2Cn32*</b>	2,75	<b>m3Cn47*</b>	3,07	<b>m9Cn10*</b>	4,51
<b>m2Bn36*</b>	2,76	<b>m3Cn35*</b>	3,07	<b>m9Cn24*</b>	4,52
<b>m2Cn21*</b>	2,77	<b>m3Cn17*</b>	3,08	<b>m9Cn30</b>	4,52
<b>m2Dn56*</b>	2,77	<b>m3Bn20*</b>	3,10	<b>m9Bn21*</b>	4,53
<b>m2Bn27*</b>	2,77	<b>m2Pn18</b>	3,10	<b>m9Pn15</b>	4,56
<b>m2Cn16*</b>	2,78	<b>m3Cn10*</b>	3,12	<b>m5Cn13</b>	5,71

7.2 Polymer m2Bn19Anhang Abbildung 1: Trübungsmessungen von Polymer **m2Bn19**.Anhang Abbildung 2: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Bn19**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

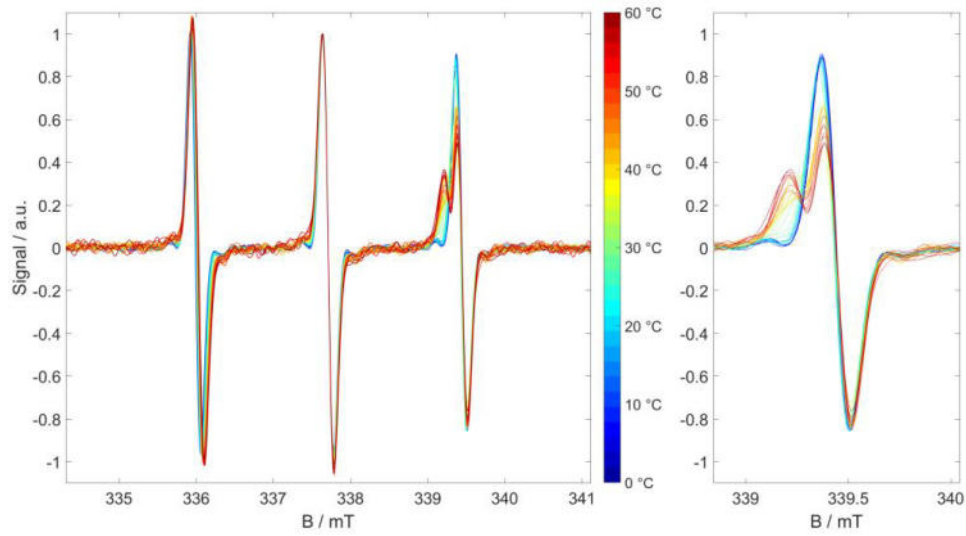


Anhang Abbildung 3: SKIK von Polymer **m2Bn19**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_C$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_C$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

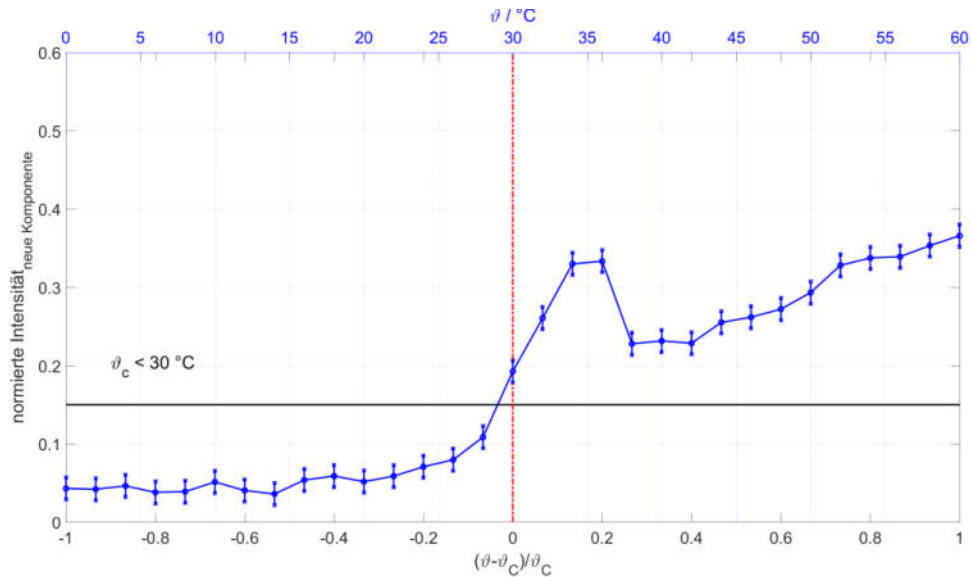


Anhang Abbildung 4: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Bn19**.



7.3 Polymer m2Bn27

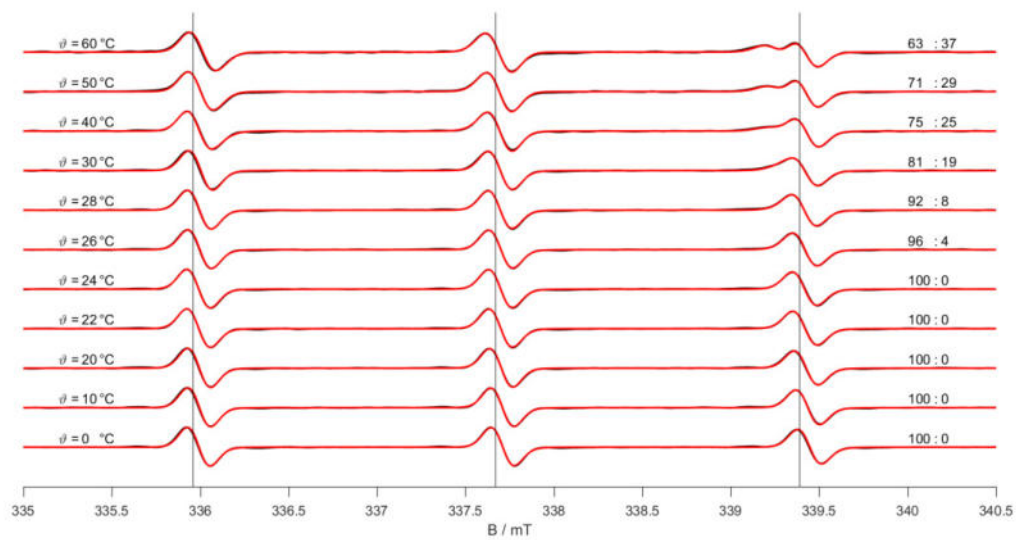
Anhang Abbildung 5: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Bn27**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.



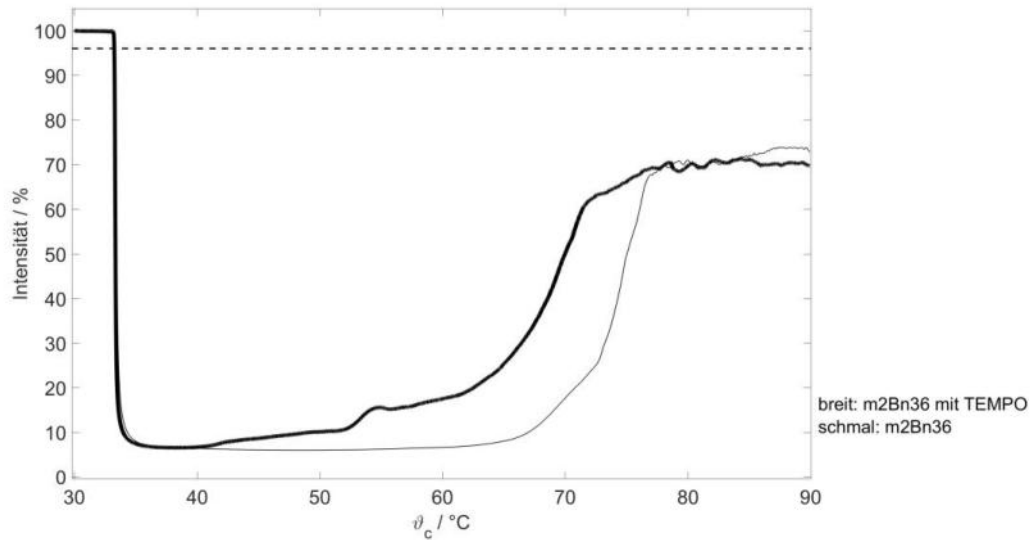
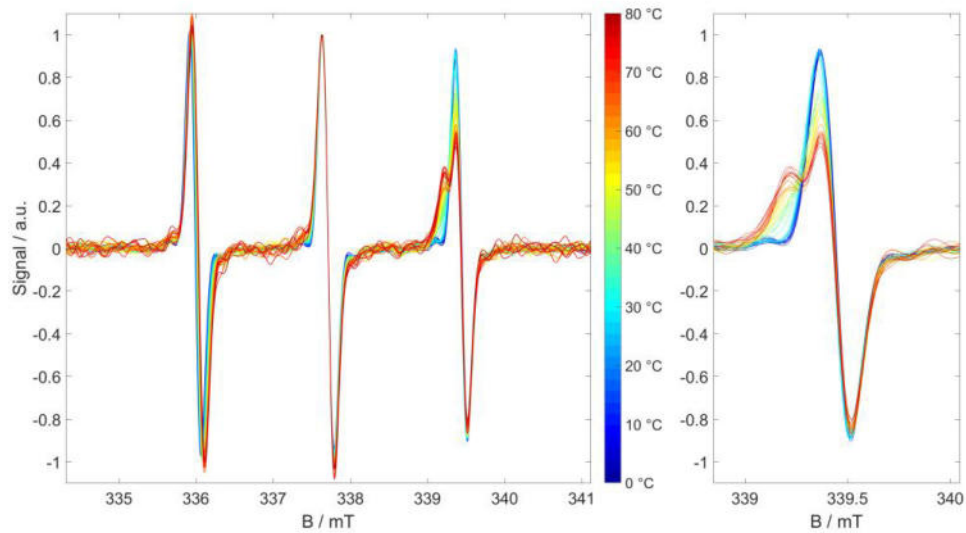
Anhang Abbildung 6: SKIK von Polymer **m2Bn27**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit

## Anhang

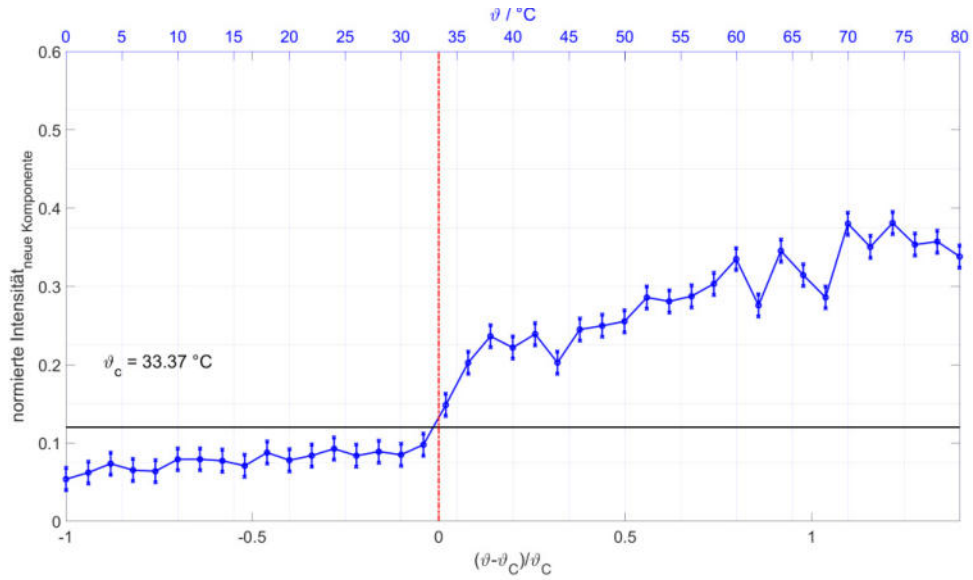
$\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



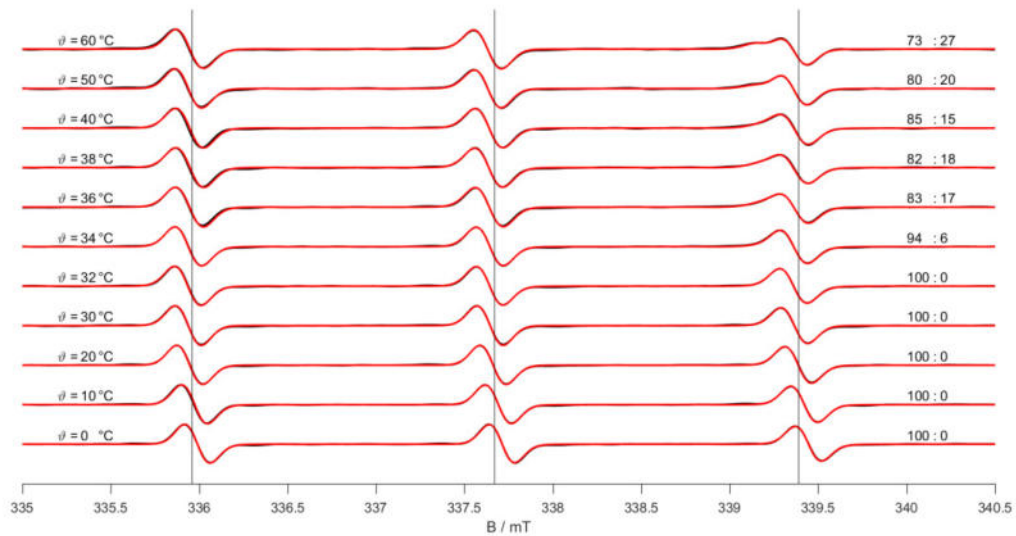
Anhang Abbildung 7: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Bn27**.

7.4 Polymer m2Bn36Anhang Abbildung 8: Trübungsmessungen von Polymer **m2Bn36**.Anhang Abbildung 9: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Bn36**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

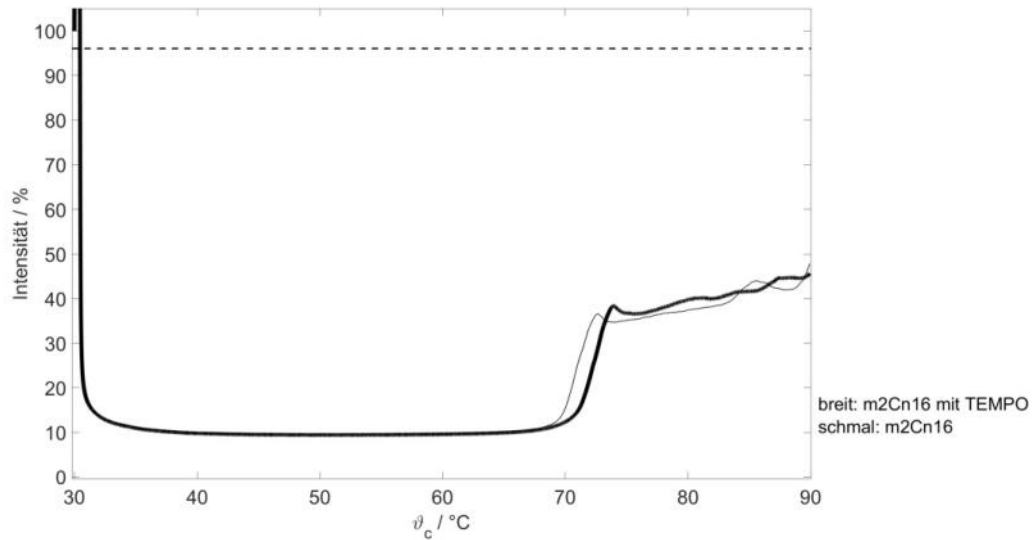
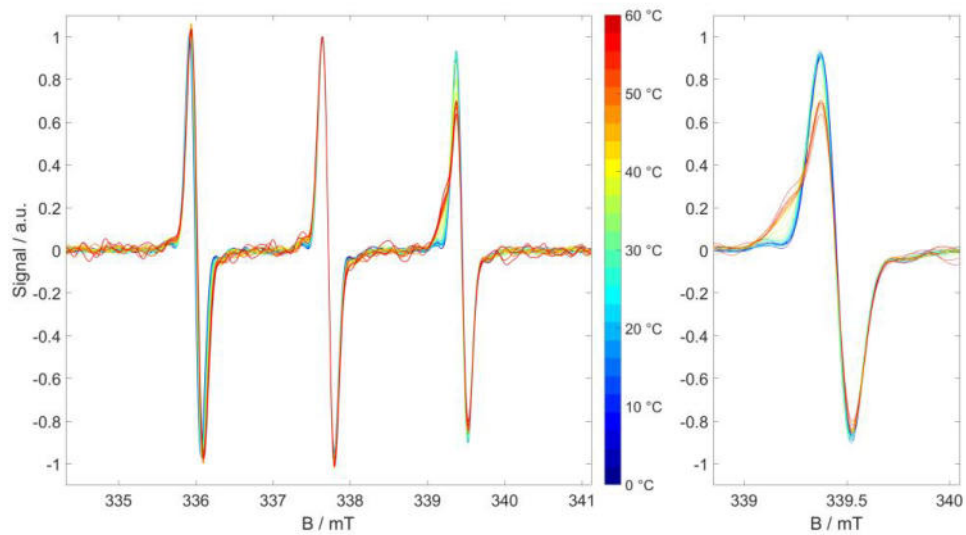
## Anhang



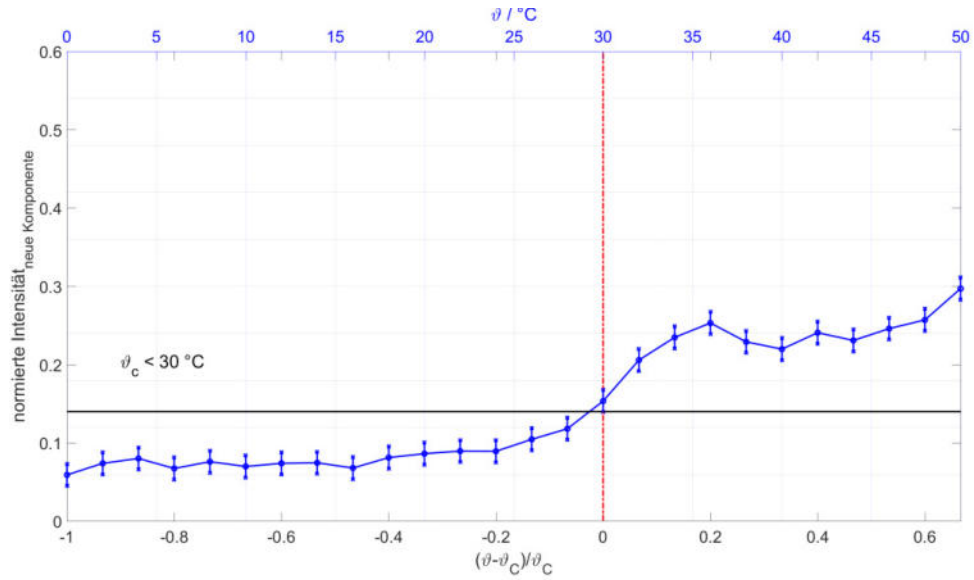
Anhang Abbildung 10: SKIK von Polymer **m2Bn36**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



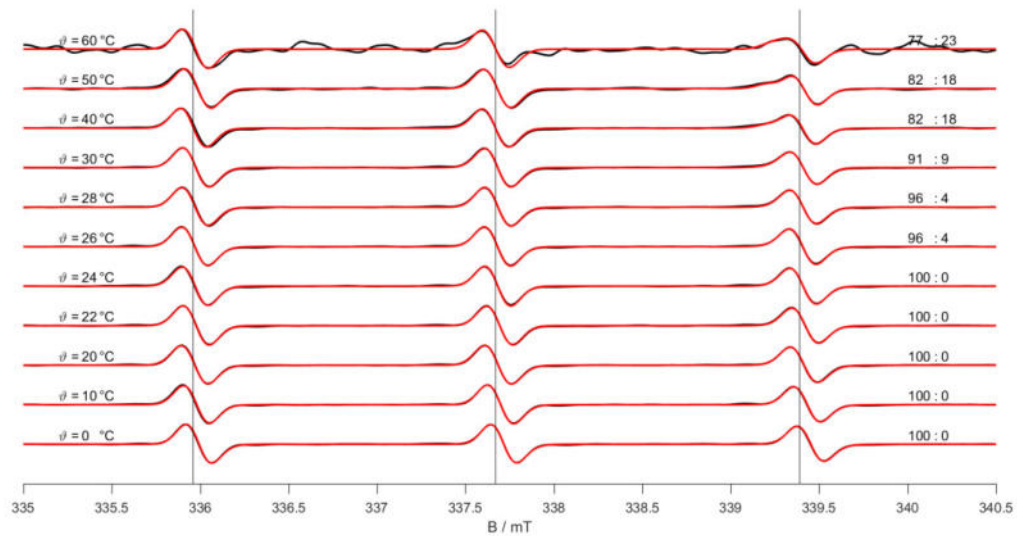
Anhang Abbildung 11: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Bn36**.

7.5 Polymer m2Cn16Anhang Abbildung 12: Trübungsmessungen von Polymer **m2Cn16**.Anhang Abbildung 13: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Cn16**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

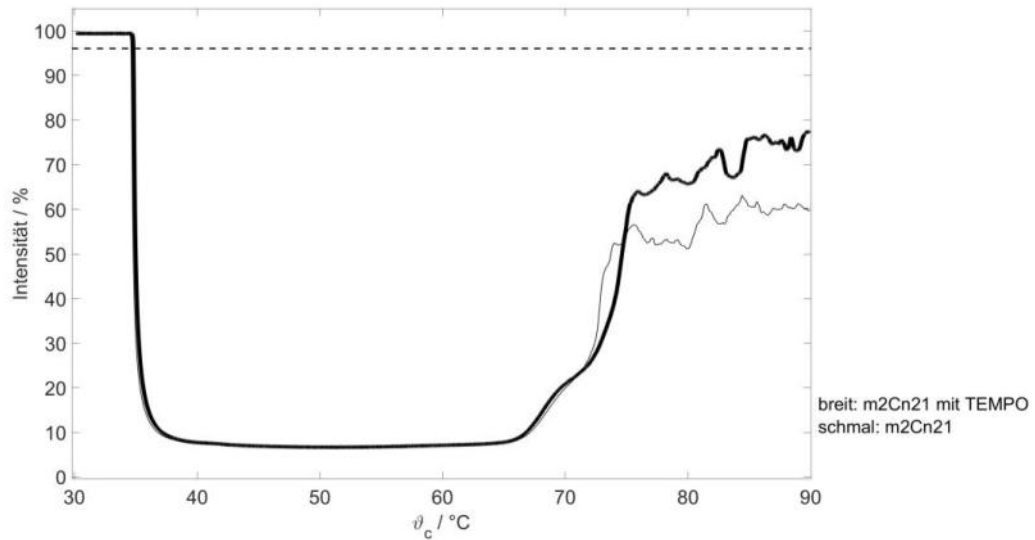
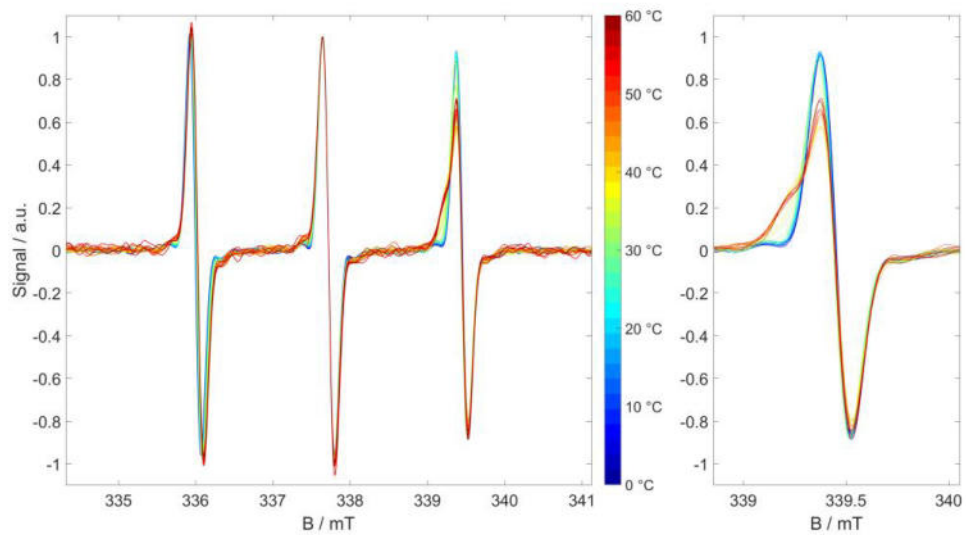
## Anhang



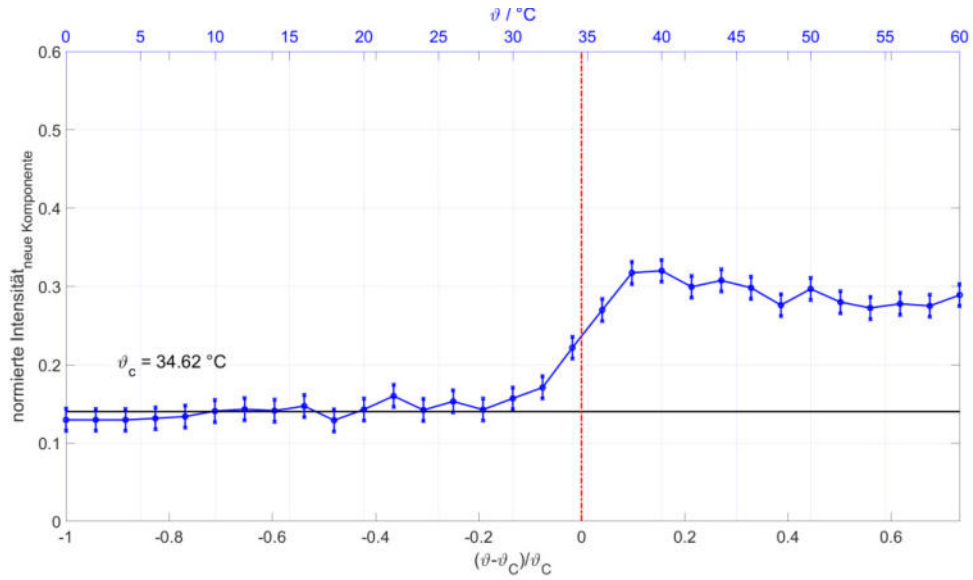
Anhang Abbildung 14: SKIK von Polymer **m2Cn16**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



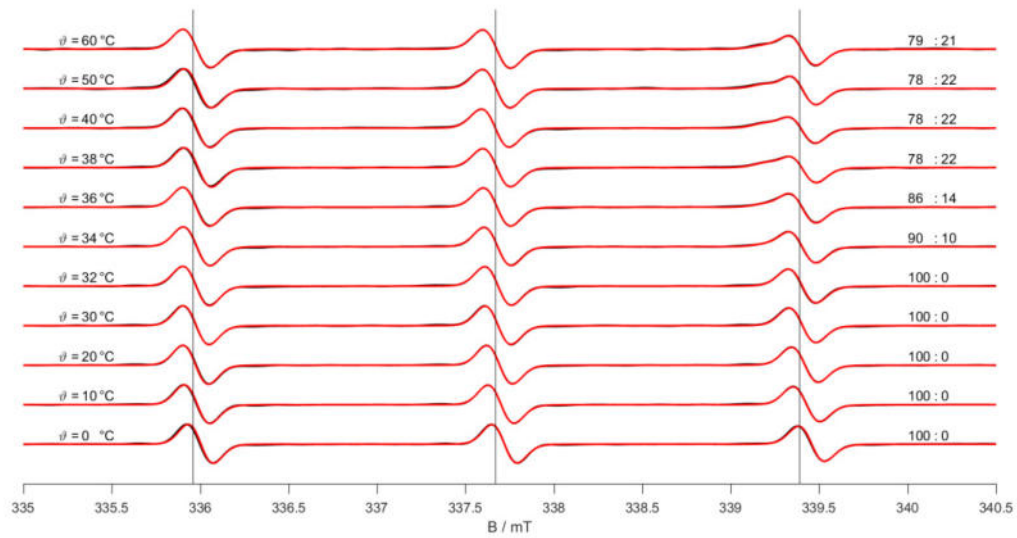
Anhang Abbildung 15: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Cn16**.

7.6 Polymer m2Cn21Anhang Abbildung 16: Trübungsmessungen von Polymer **m2Cn21**.Anhang Abbildung 17: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Cn21**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

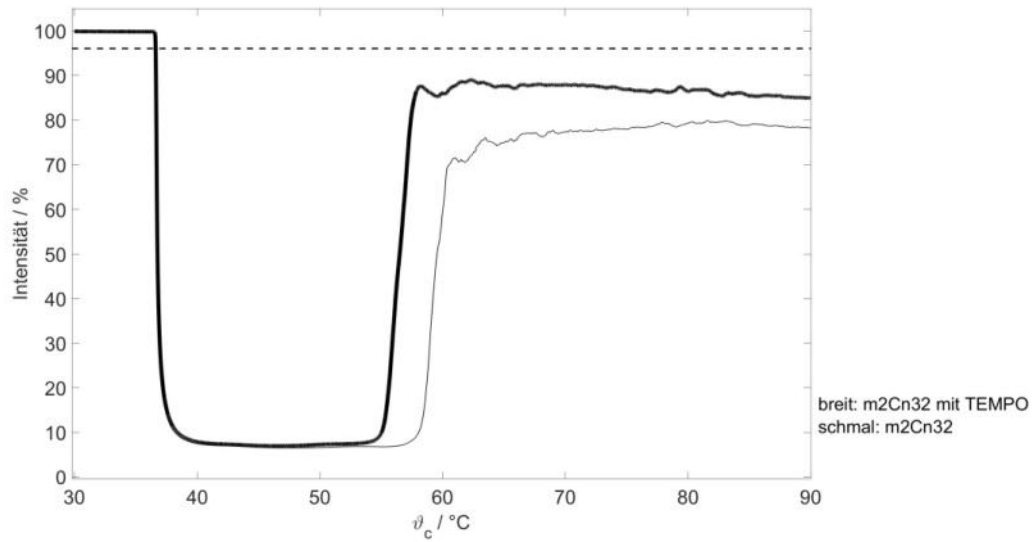
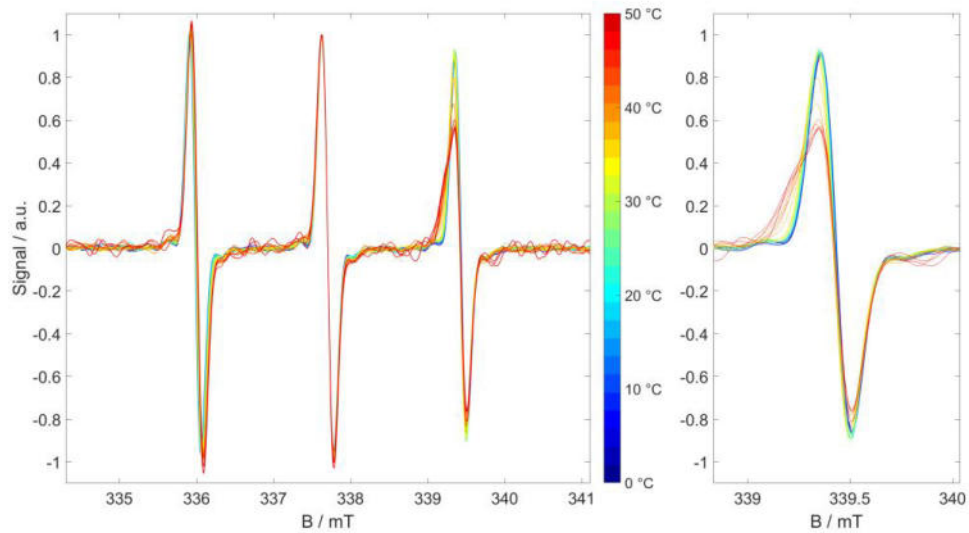


Anhang Abbildung 18: SKIK von Polymer **m2Cn21**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

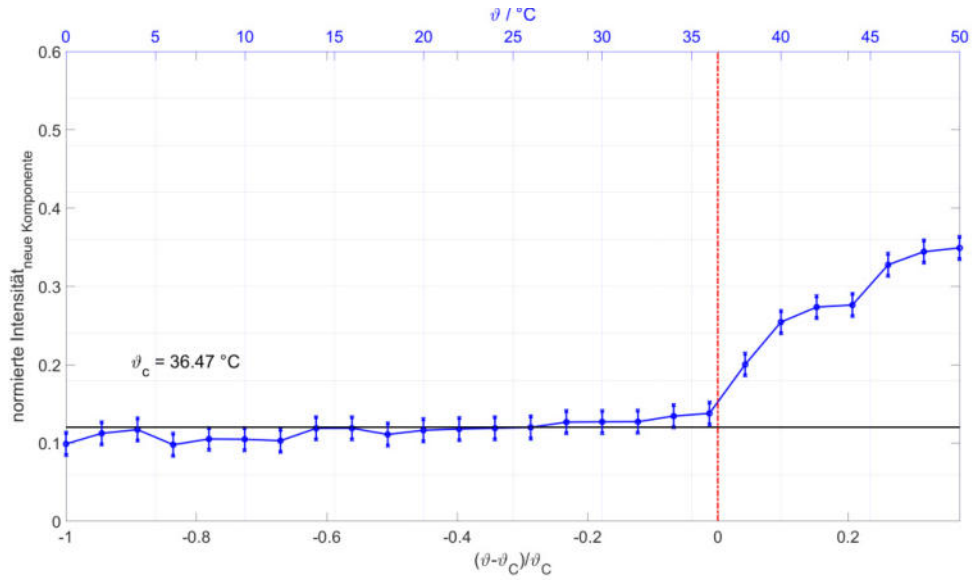


Anhang Abbildung 19: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Cn21**.

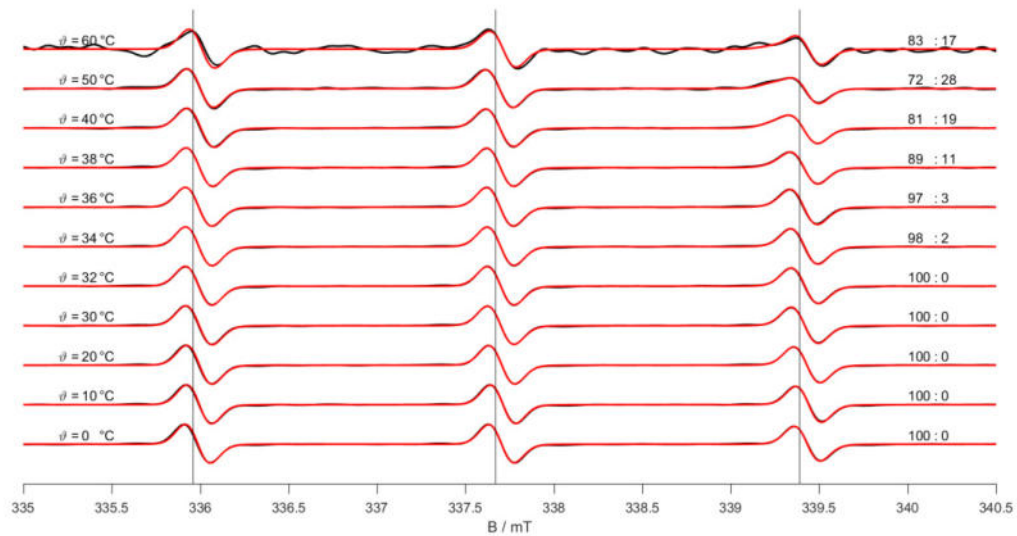


7.7 Polymer m2Cn32Anhang Abbildung 20: Trübungsmessungen von Polymer **m2Cn32**.Anhang Abbildung 21: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Cn32**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

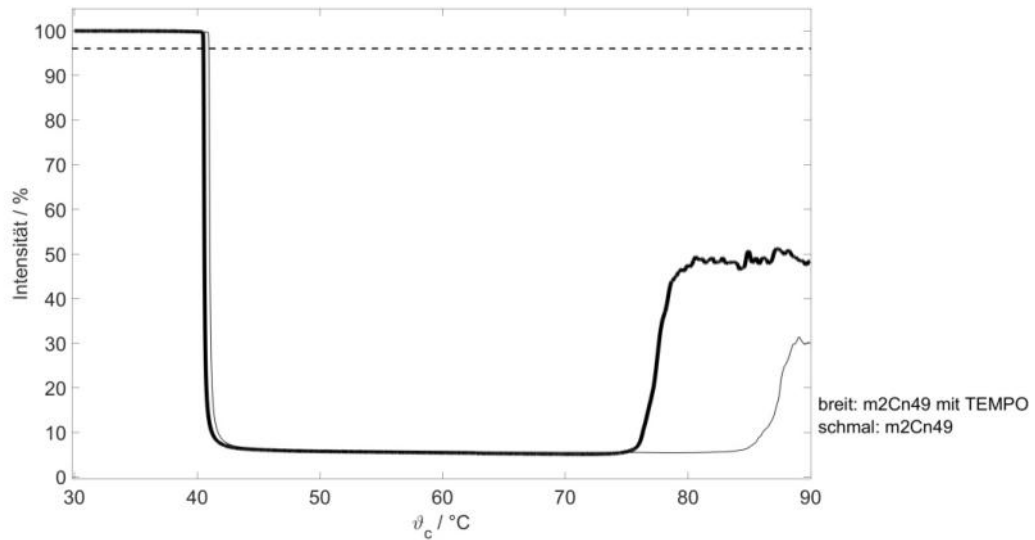
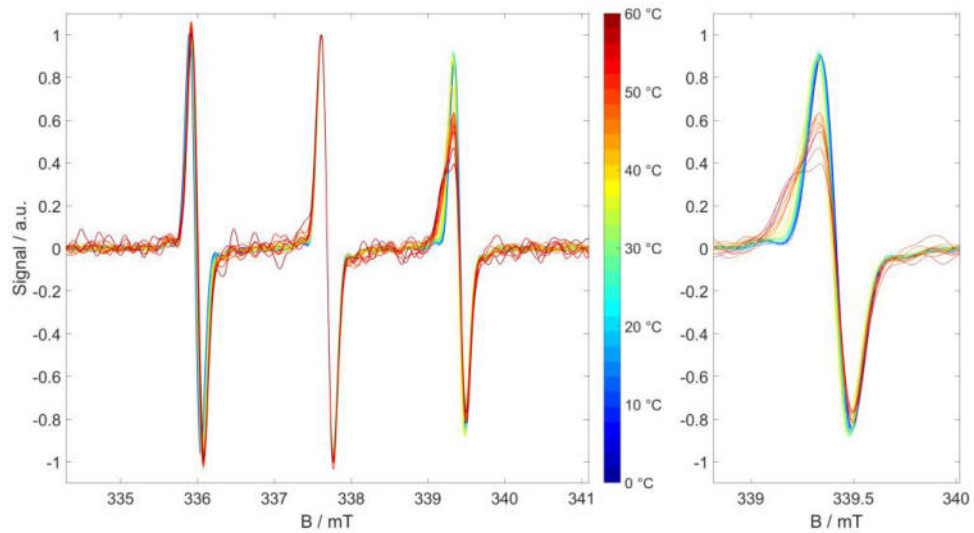
## Anhang



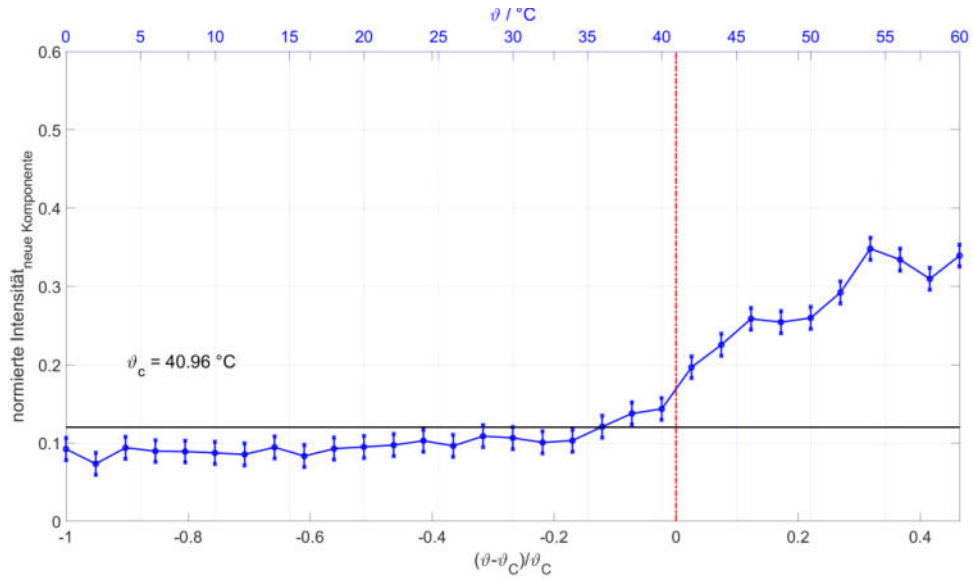
Anhang Abbildung 22: SKIK von Polymer **m2Cn32**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



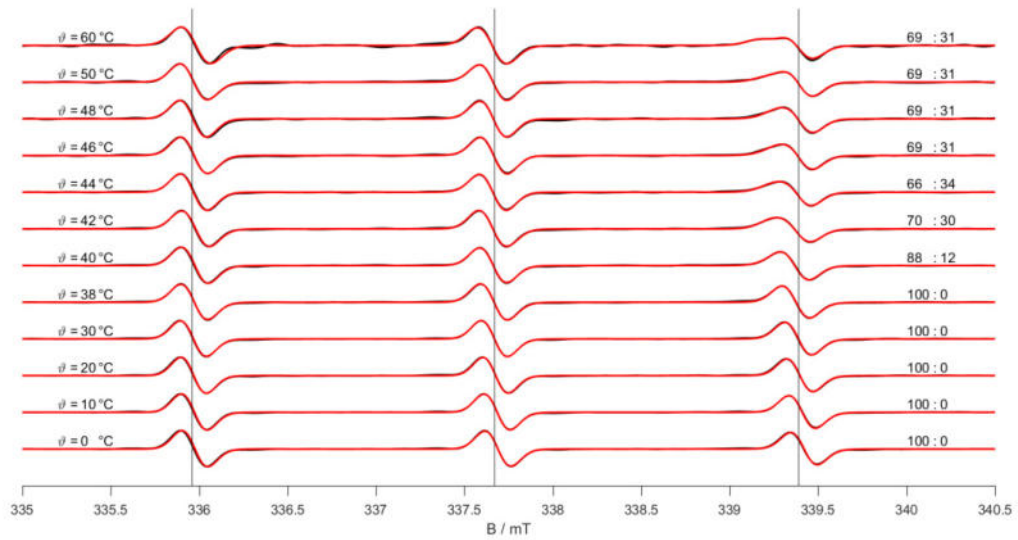
Anhang Abbildung 23: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Cn32**.

7.8 Polymer m2Cn49Anhang Abbildung 24: Trübungsmessungen von Polymer **m2Cn49**.Anhang Abbildung 25: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Cn49**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

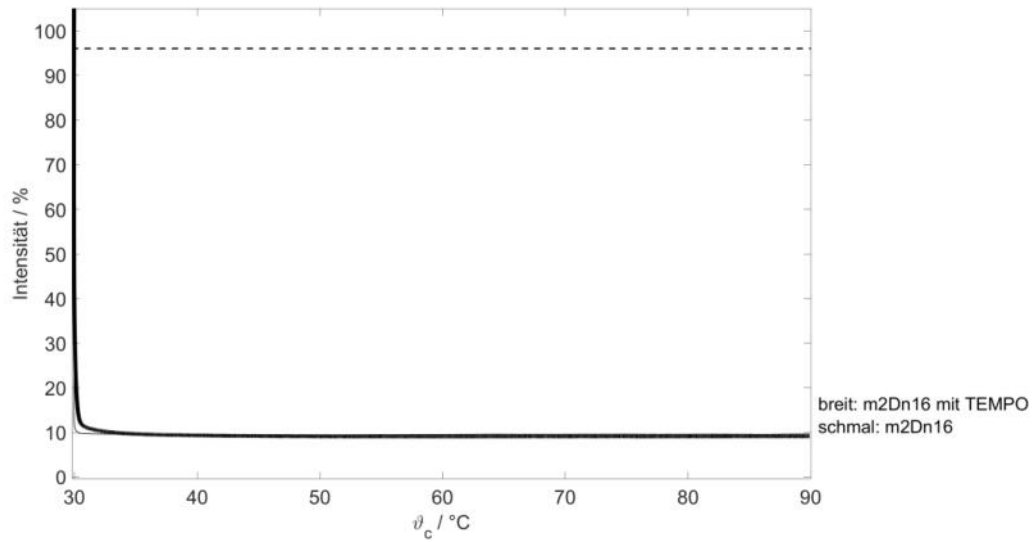
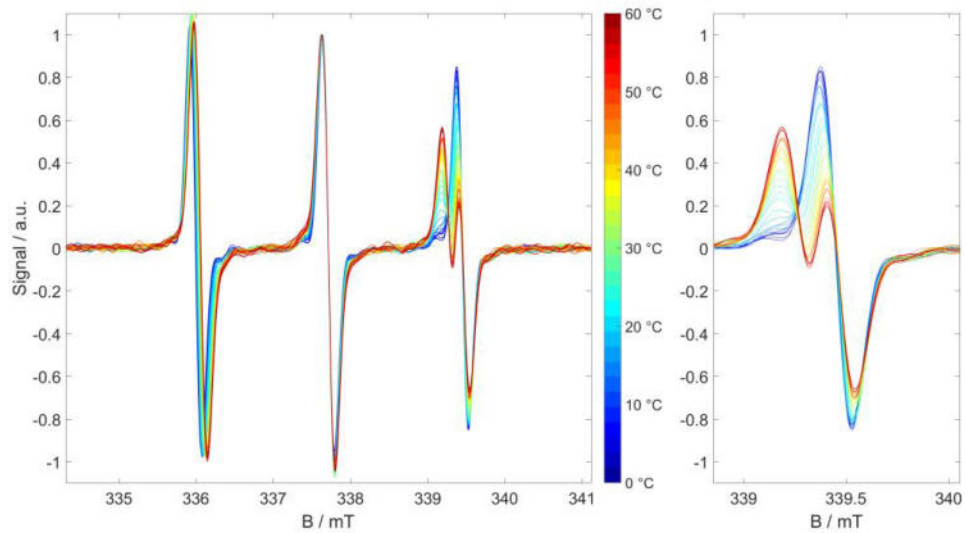
## Anhang



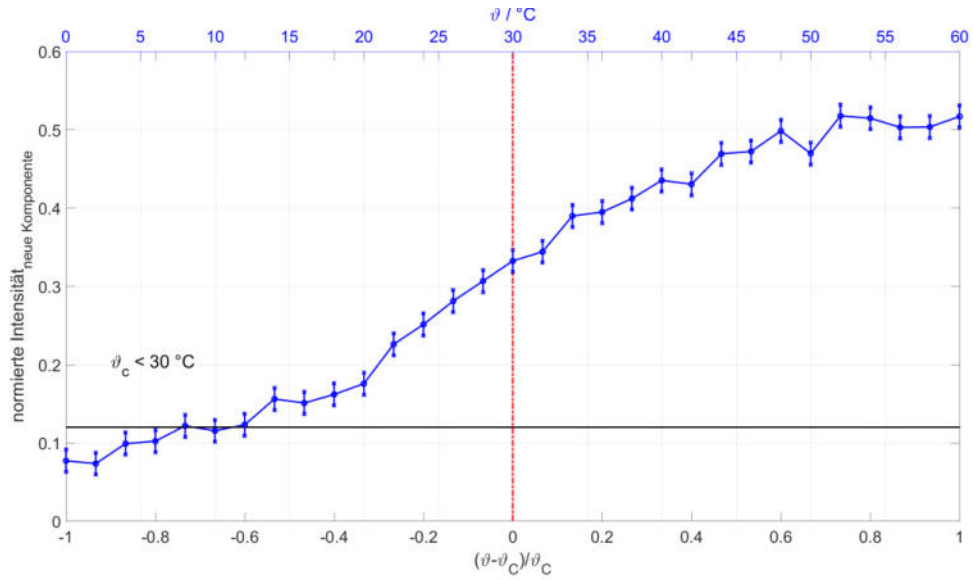
Anhang Abbildung 26: SKIK von Polymer **m2Cn49**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



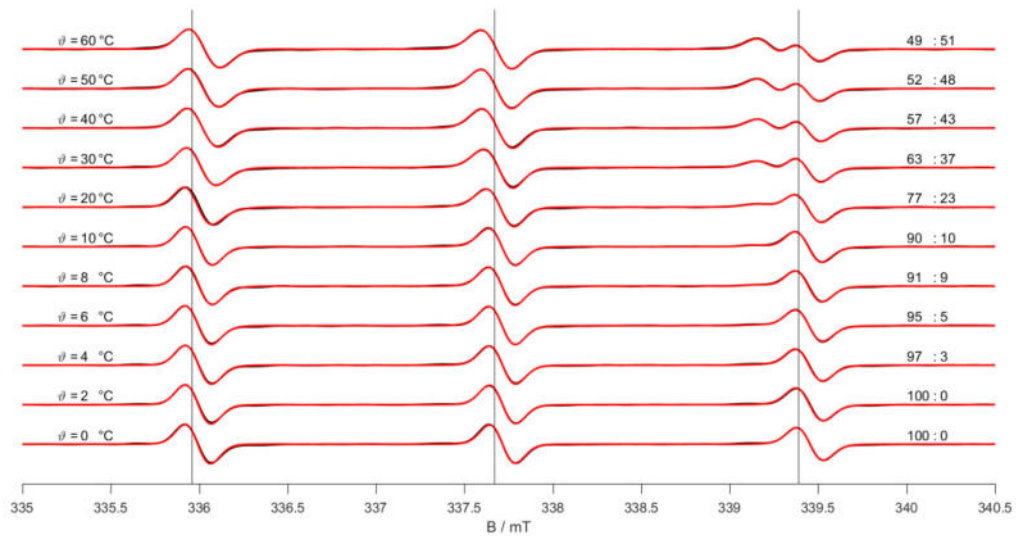
Anhang Abbildung 27: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Cn49**.

7.9 Polymer m2Dn16Anhang Abbildung 28: Trübungsmessungen von Polymer **m2Dn16**.Anhang Abbildung 29: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Dn16**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

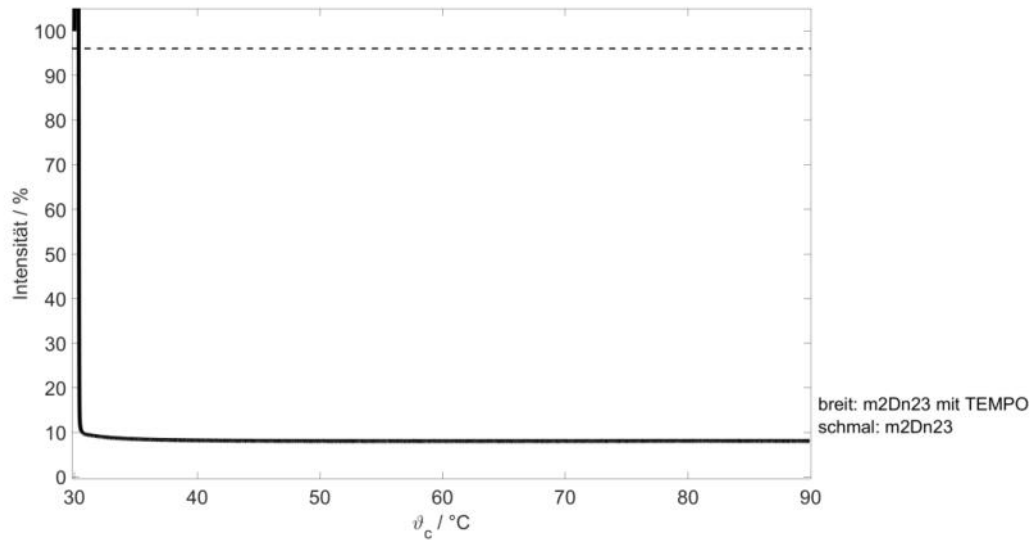
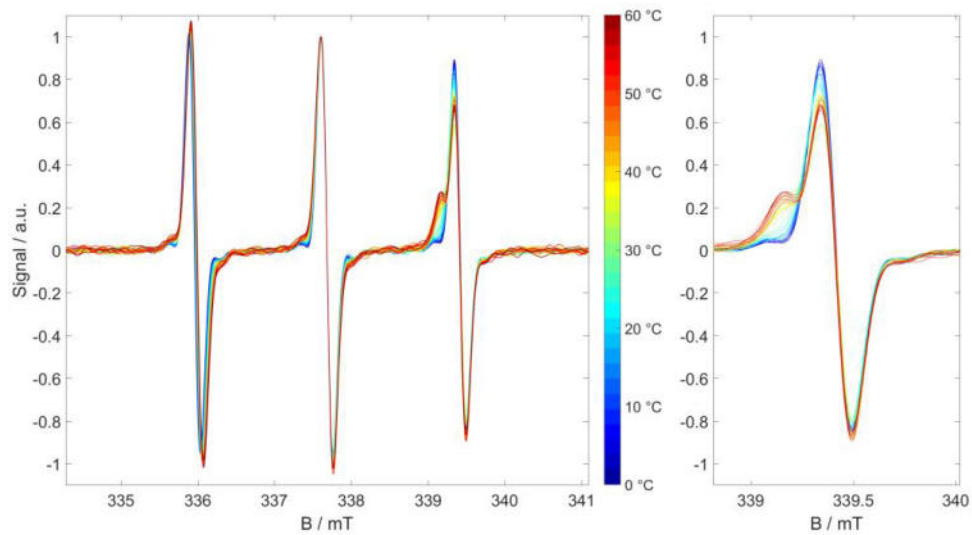
## Anhang



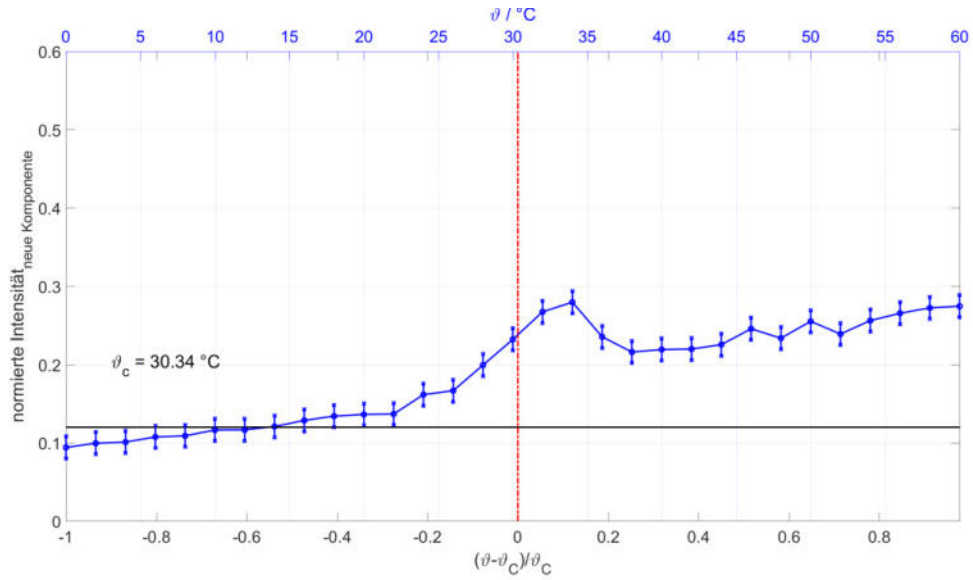
Anhang Abbildung 30: SKIK von Polymer **m2Dn16**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



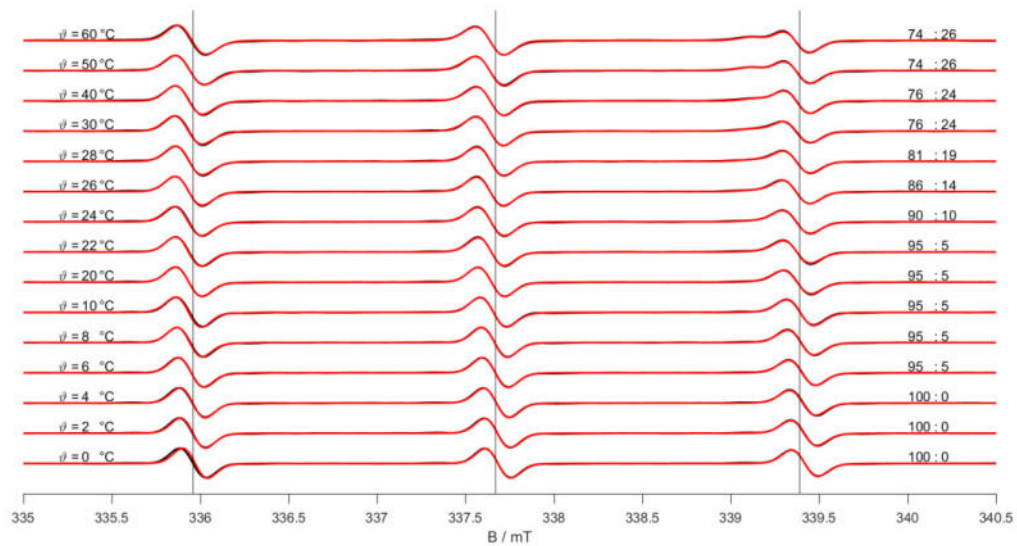
Anhang Abbildung 31: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Dn16**.

7.10 Polymer m2Dn23Anhang Abbildung 32: Trübungsmessungen von Polymer **m2Dn23**.Anhang Abbildung 33: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Dn23**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

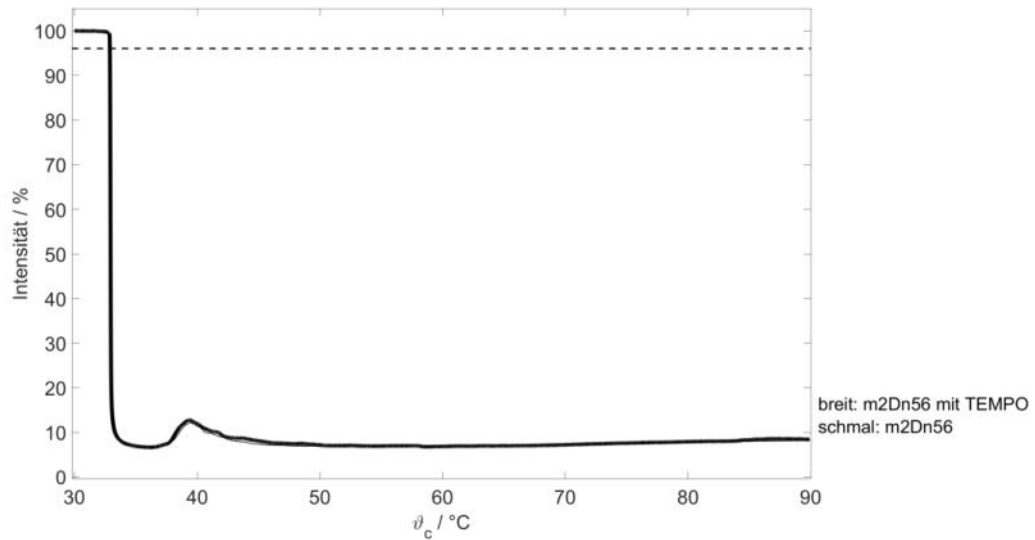
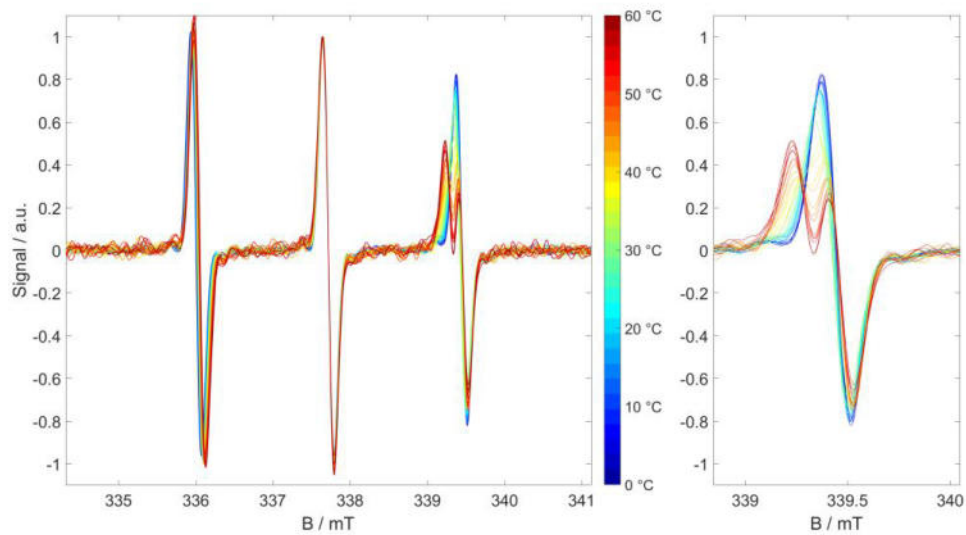


Anhang Abbildung 34: SKIK von Polymer **m2Dn23**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

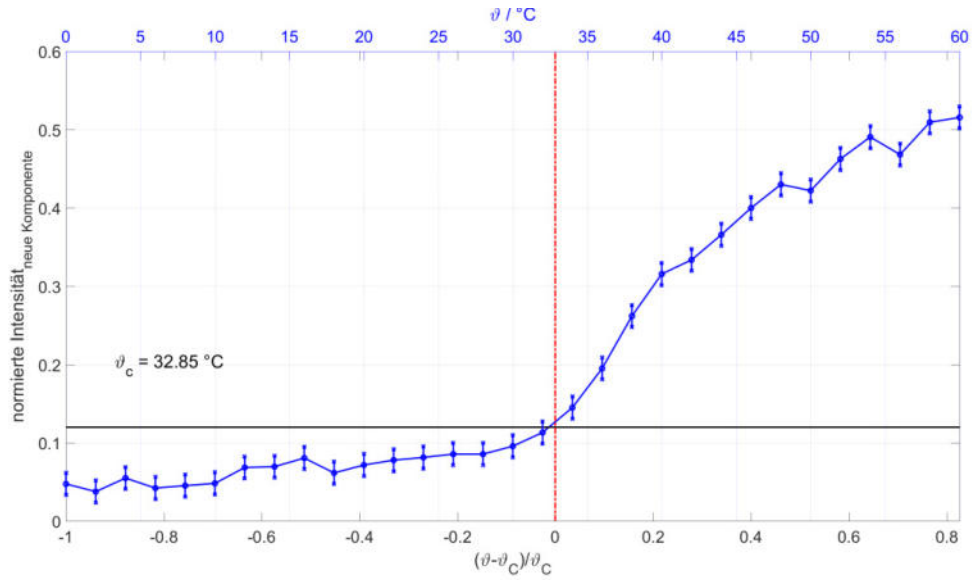


Anhang Abbildung 35: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Dn23**.

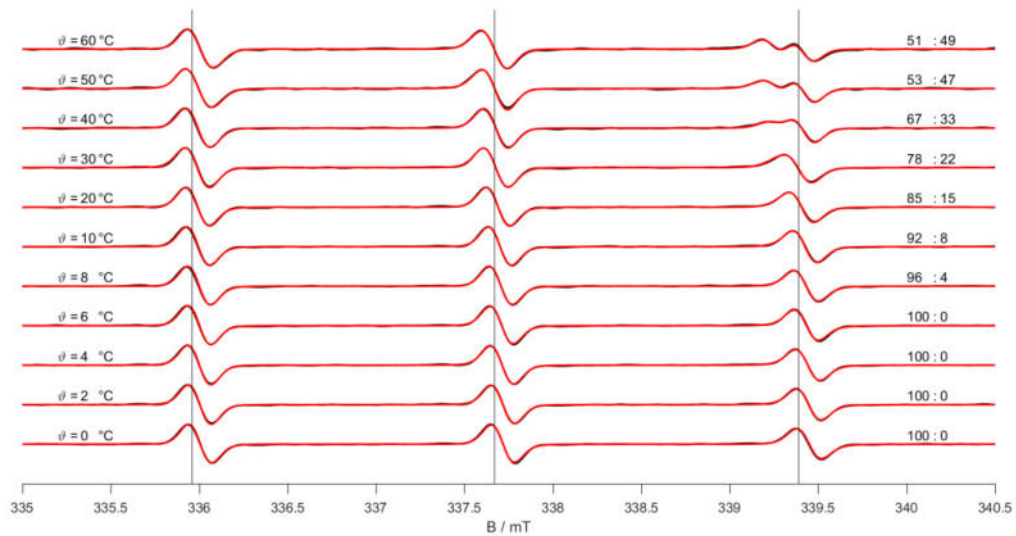


7.11 Polymer m2Dn56Anhang Abbildung 36: Trübungsmessungen von Polymer **m2Dn56**.Anhang Abbildung 37: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Dn56**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

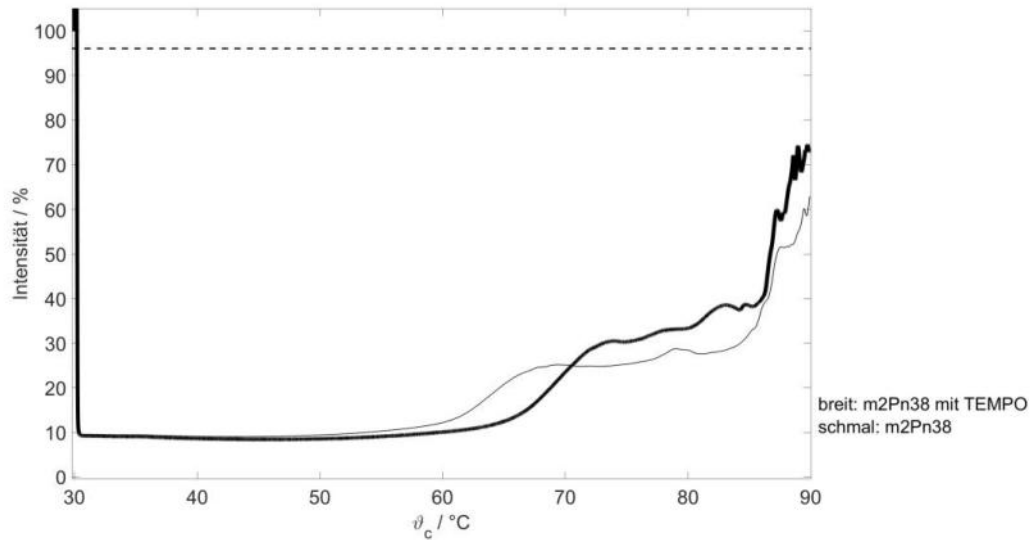
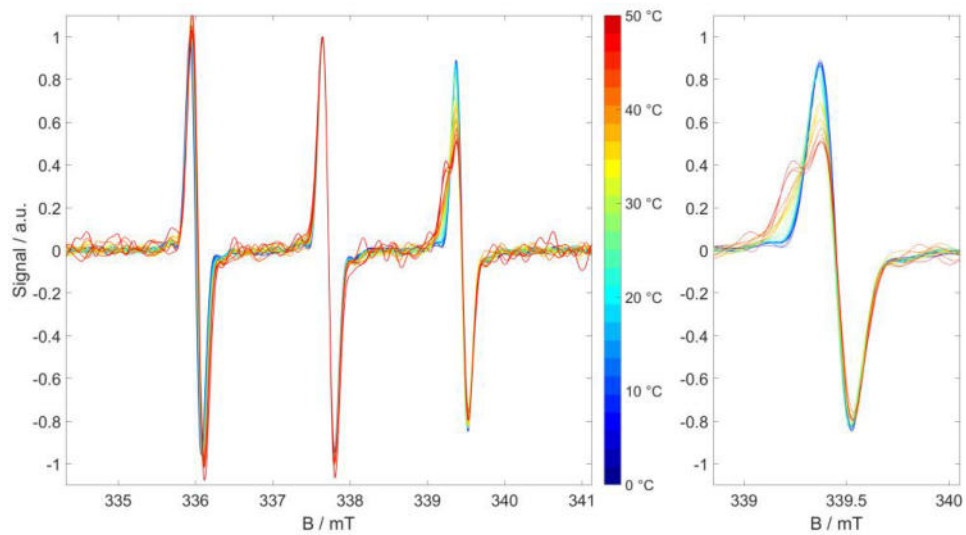
## Anhang



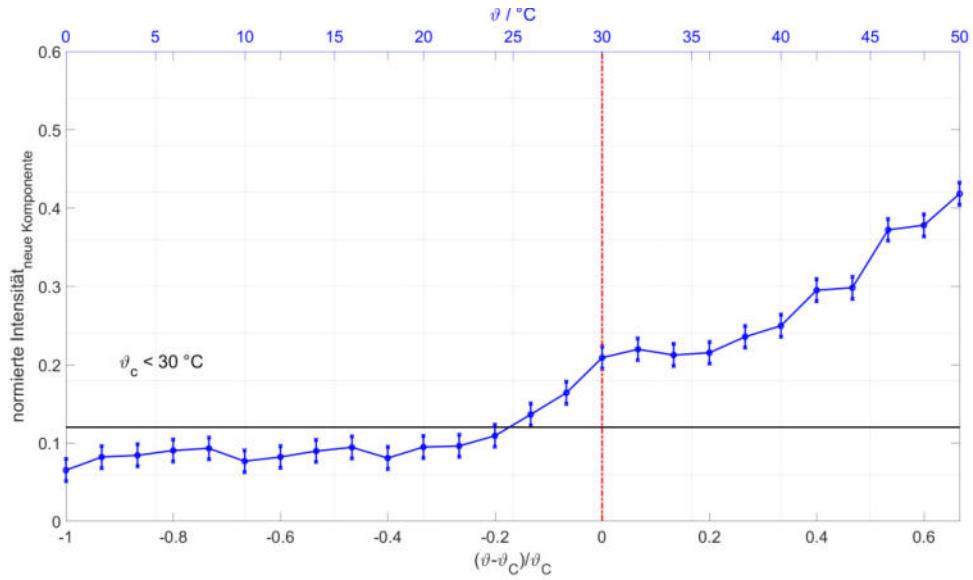
Anhang Abbildung 38: SKIK von Polymer **m2Dn56**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



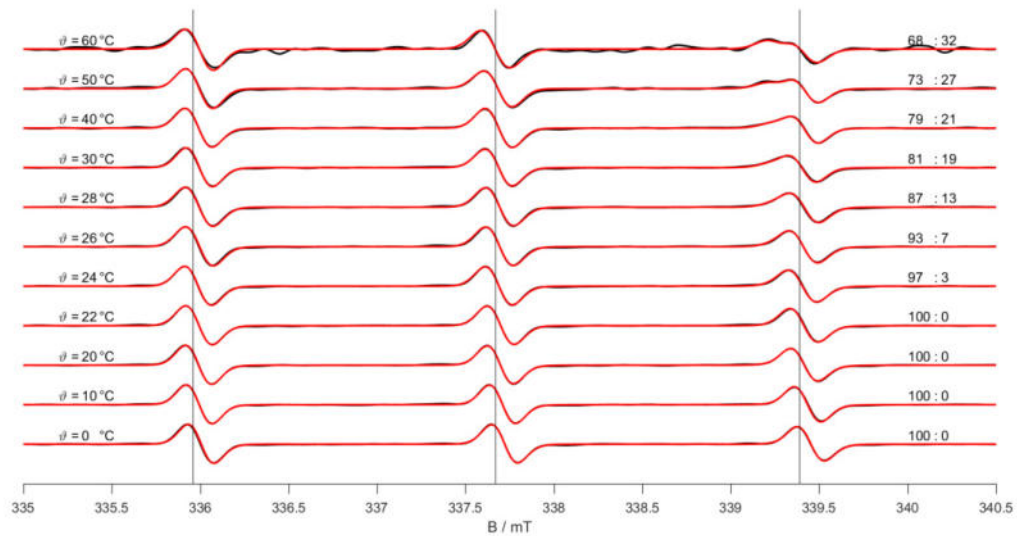
Anhang Abbildung 39: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Dn56**.

7.12 Polymer m2Pn38Anhang Abbildung 40: Trübungsmessungen von Polymer **m2Pn38**.Anhang Abbildung 41: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m2Pn38**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

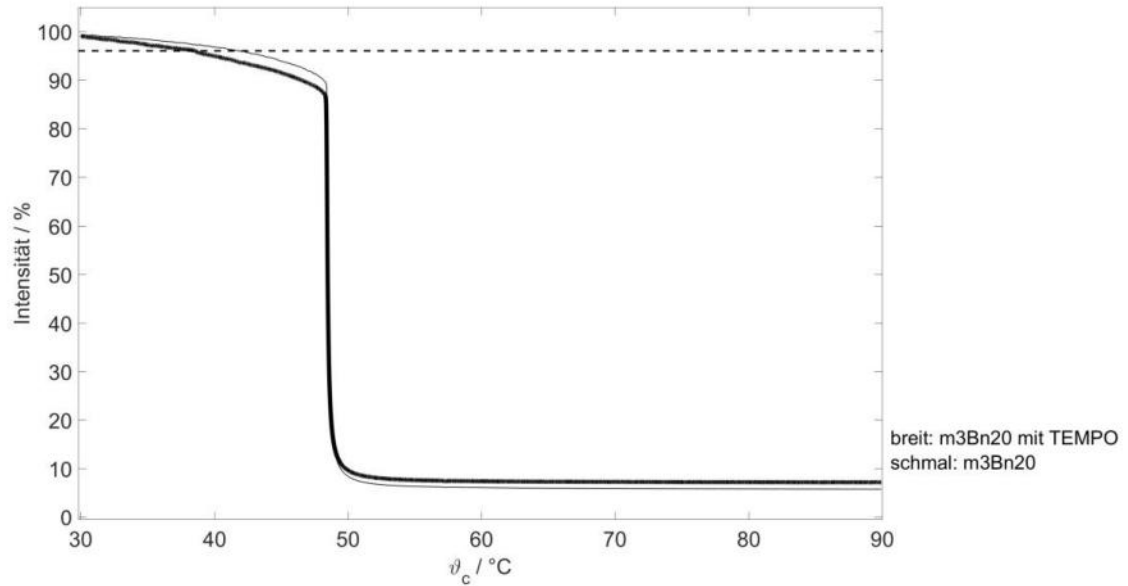
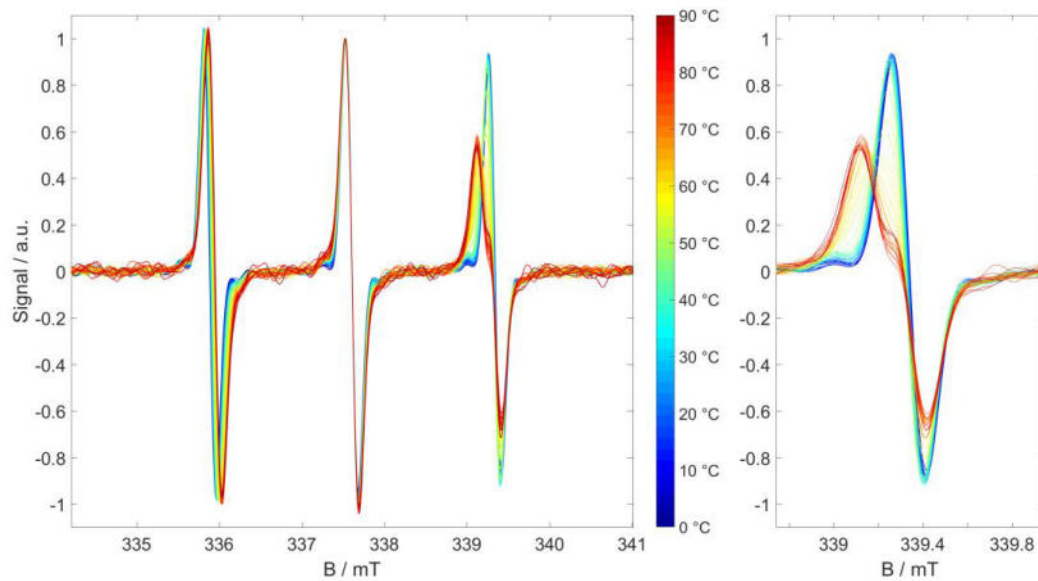
## Anhang



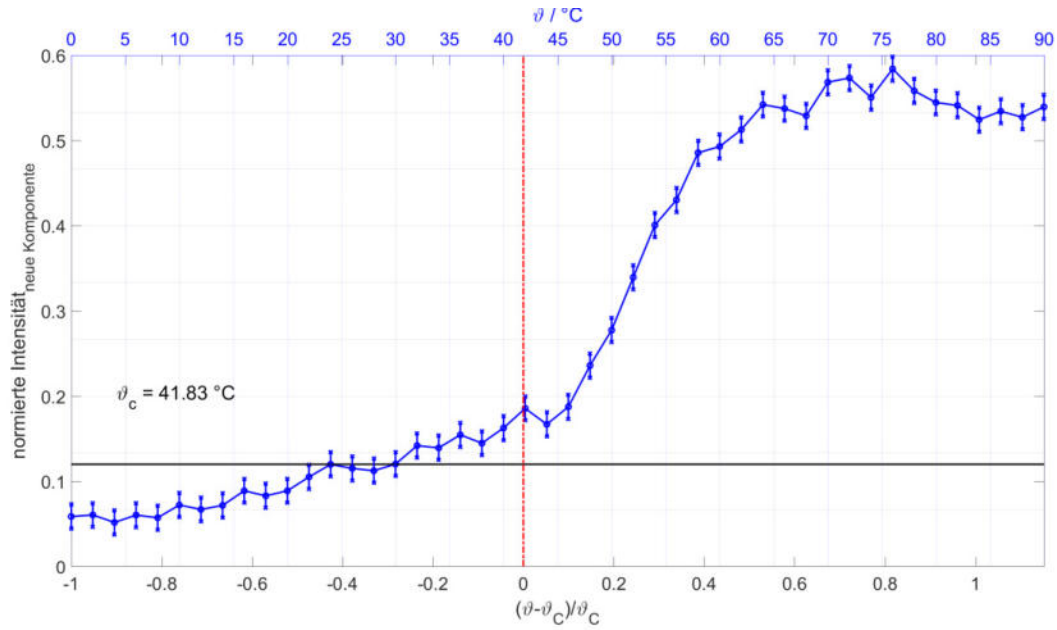
Anhang Abbildung 42: SKIK von Polymer **m2Pn38**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



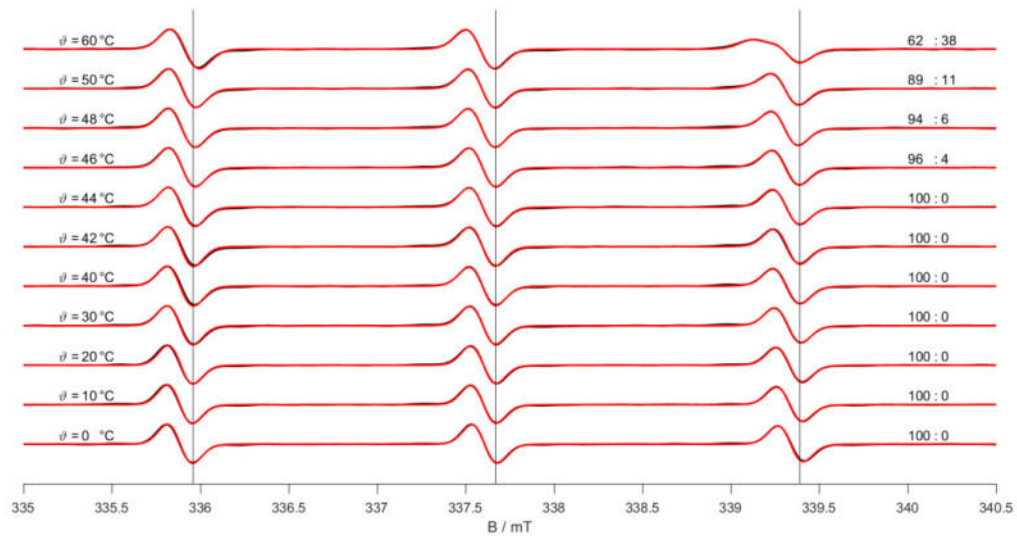
Anhang Abbildung 43: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m2Pn38**.

7.13 Polymer m3Bn20Anhang Abbildung 44: Trübungsmessungen von Polymer **m3Bn20**.Anhang Abbildung 45: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Bn20**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

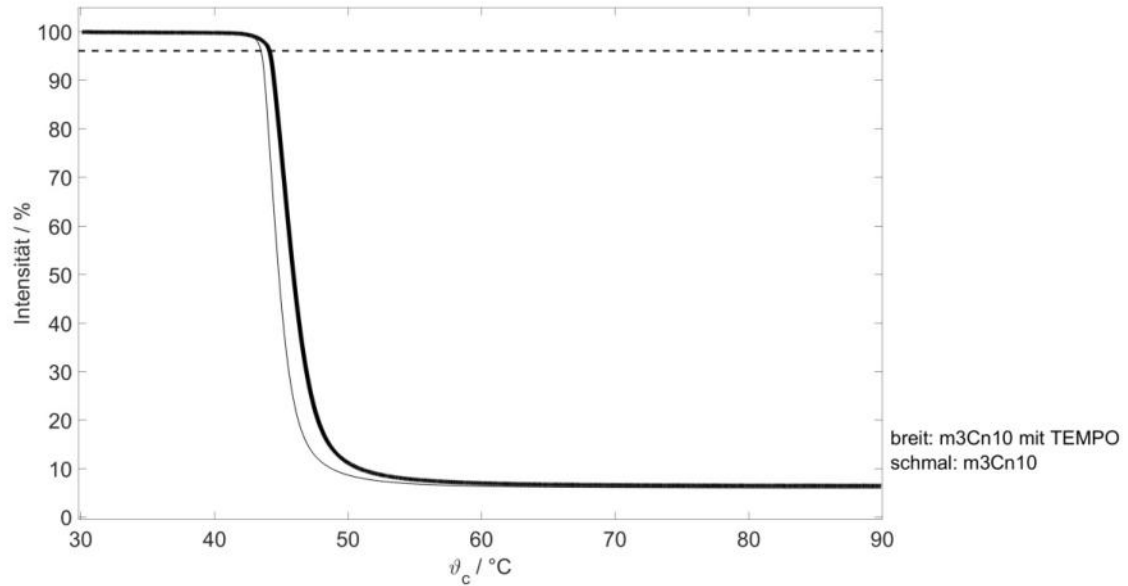
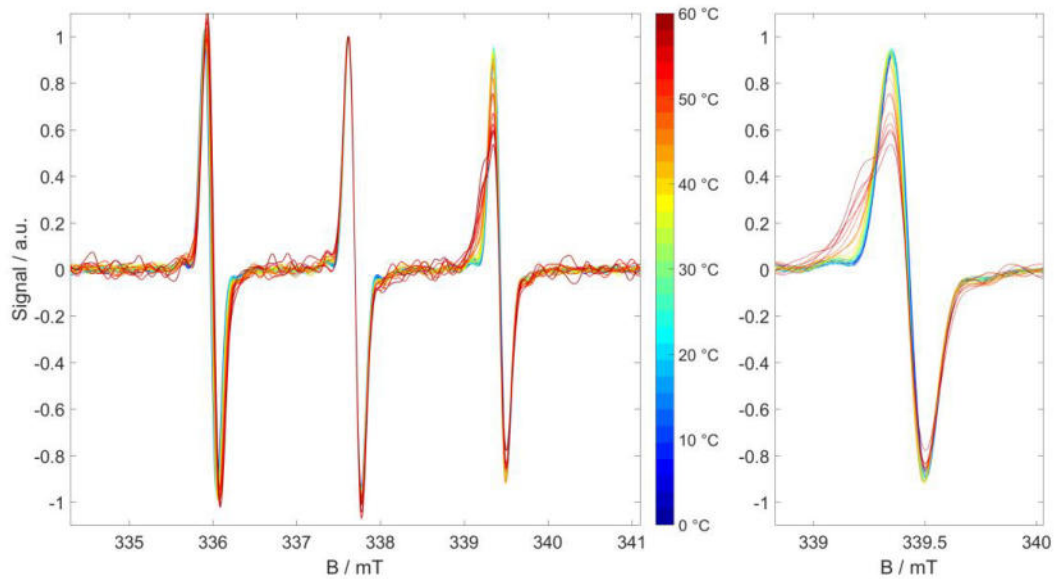
## Anhang



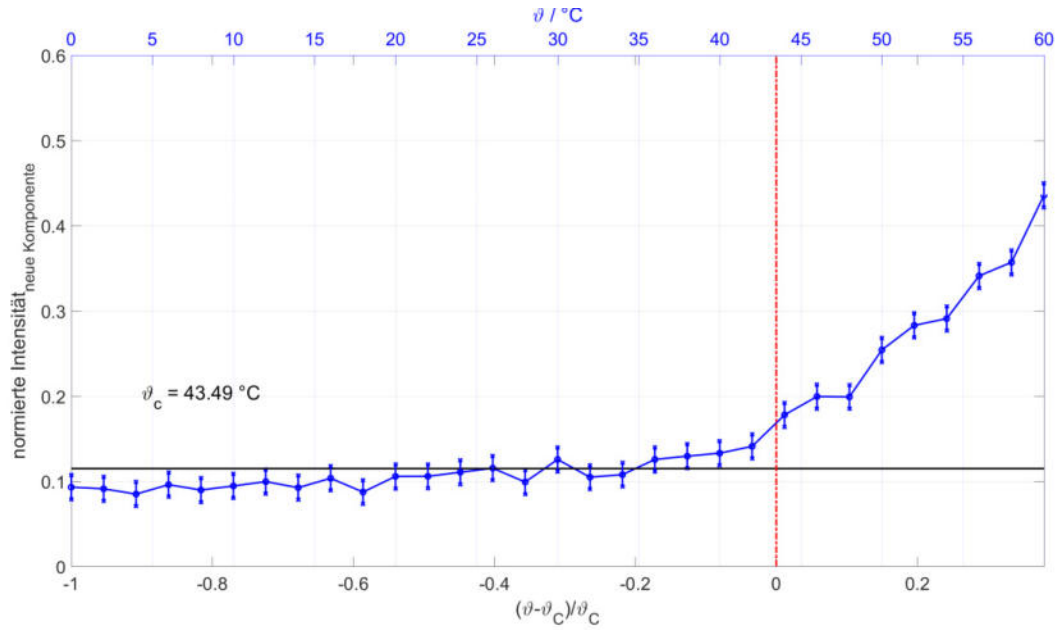
Anhang Abbildung 46: SKIK von Polymer **m3Bn20**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



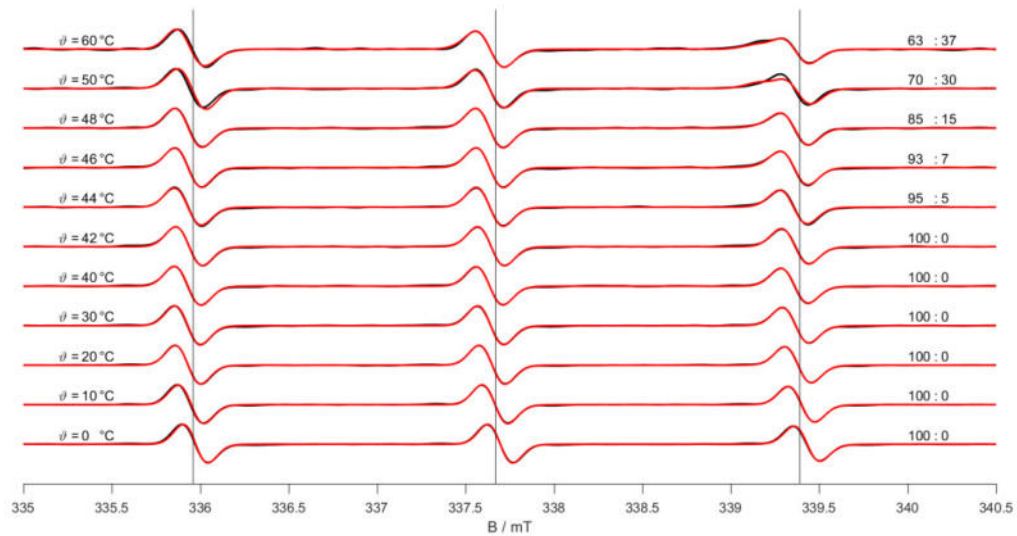
Anhang Abbildung 47: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Bn20**.

7.14 Polymer m3Cn10Anhang Abbildung 48: Trübungsmessungen von Polymer **m3Cn10**.Anhang Abbildung 49: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Cn10**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

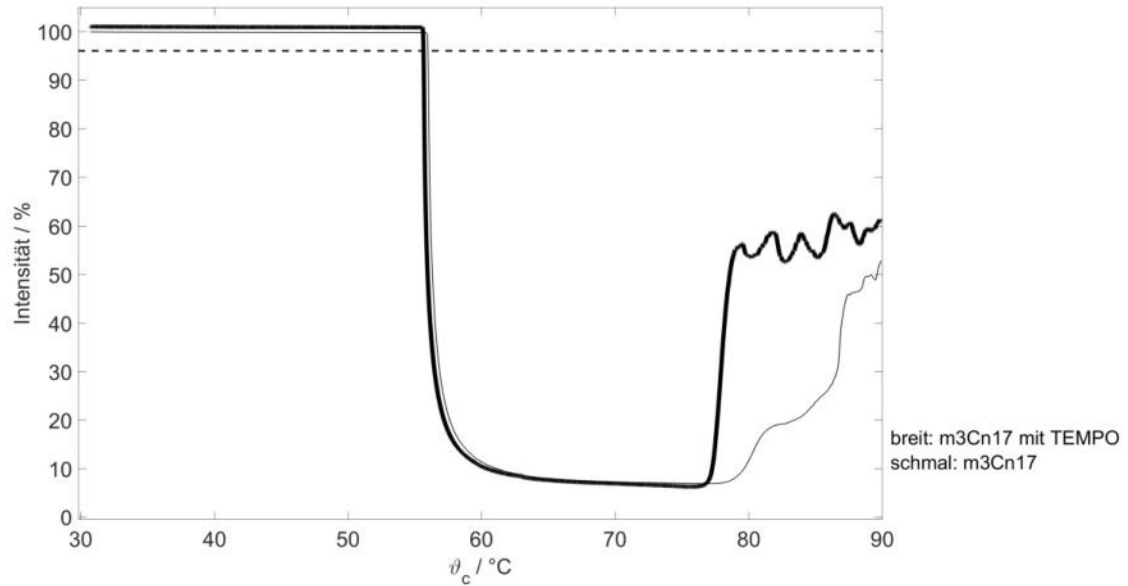
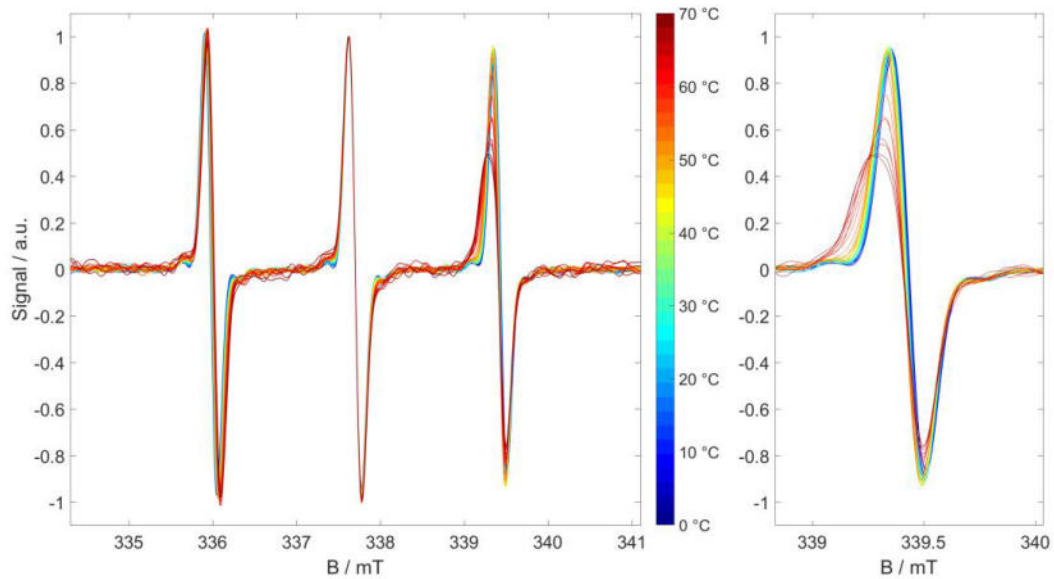


Anhang Abbildung 50: SKIK von Polymer **m3Cn10**.  $\theta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\theta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\theta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\theta_{\text{EPR}} = \theta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

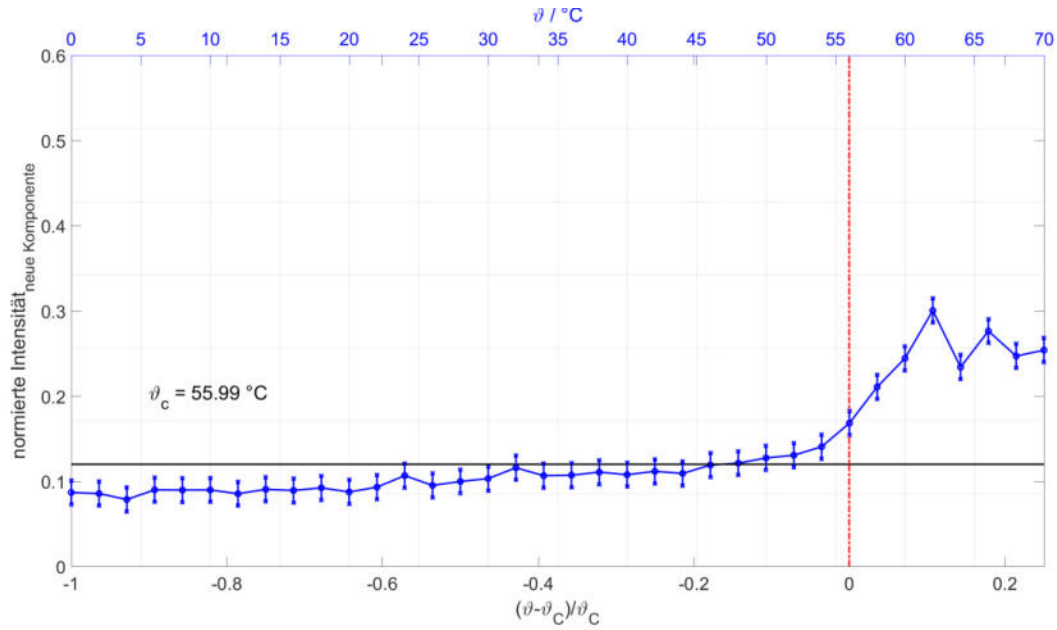


Anhang Abbildung 51: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Cn10**.

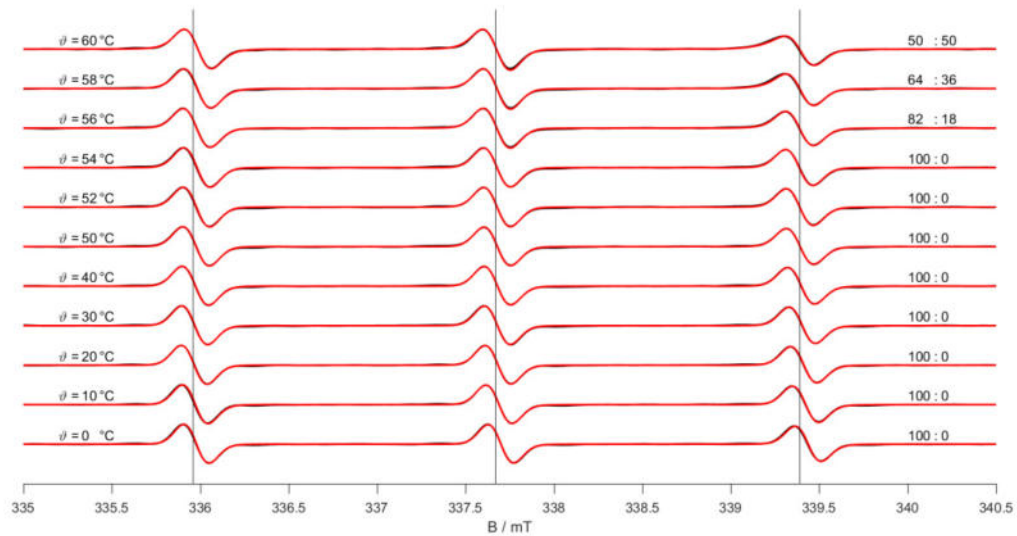


7.15 Polymer m3Cn17Anhang Abbildung 52: Trübungsmessungen von Polymer **m3Cn17**.Anhang Abbildung 53: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Cn17**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

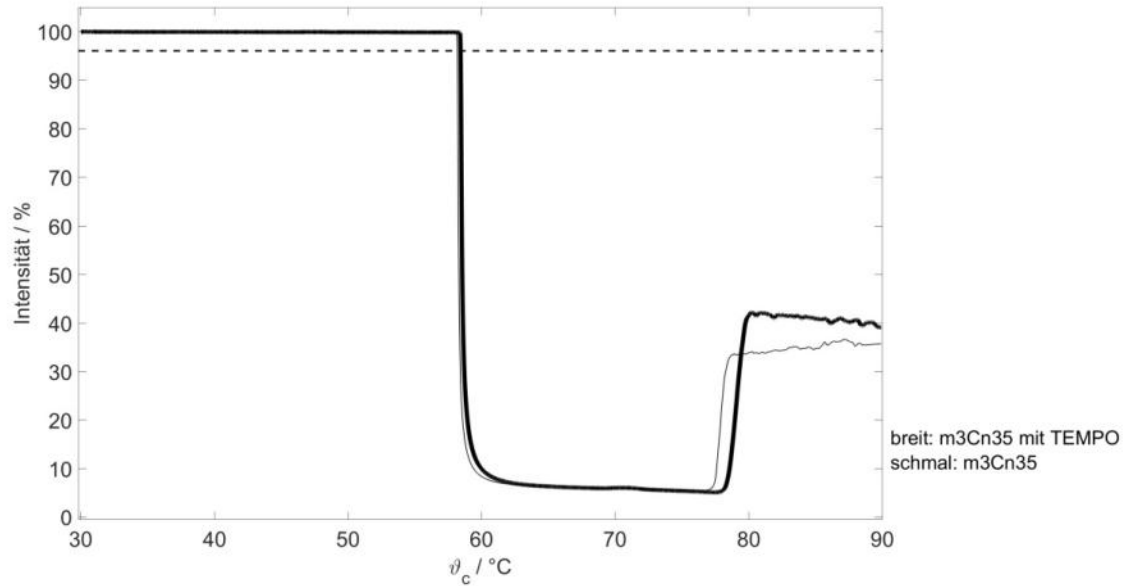
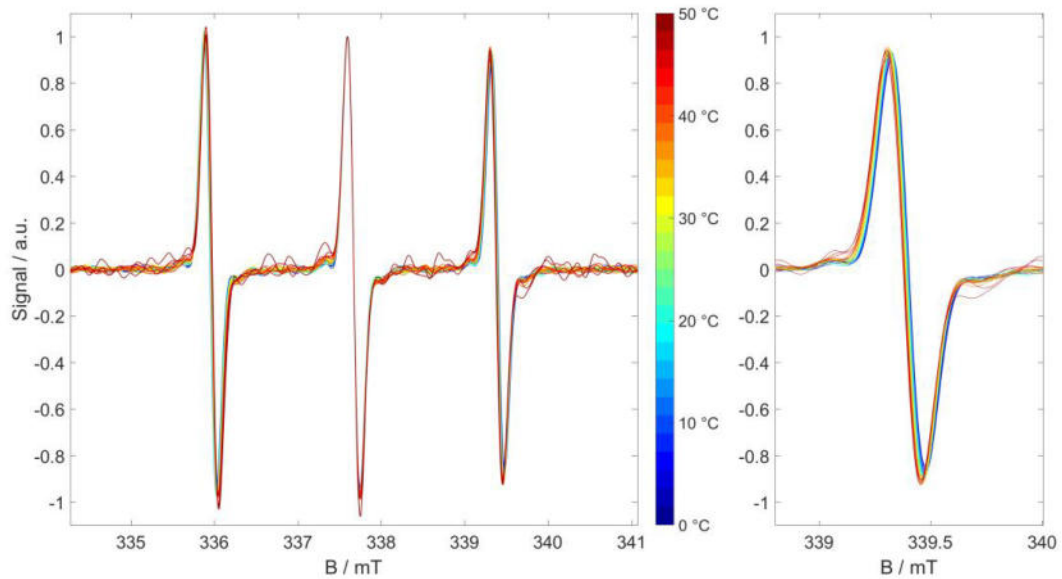
## Anhang



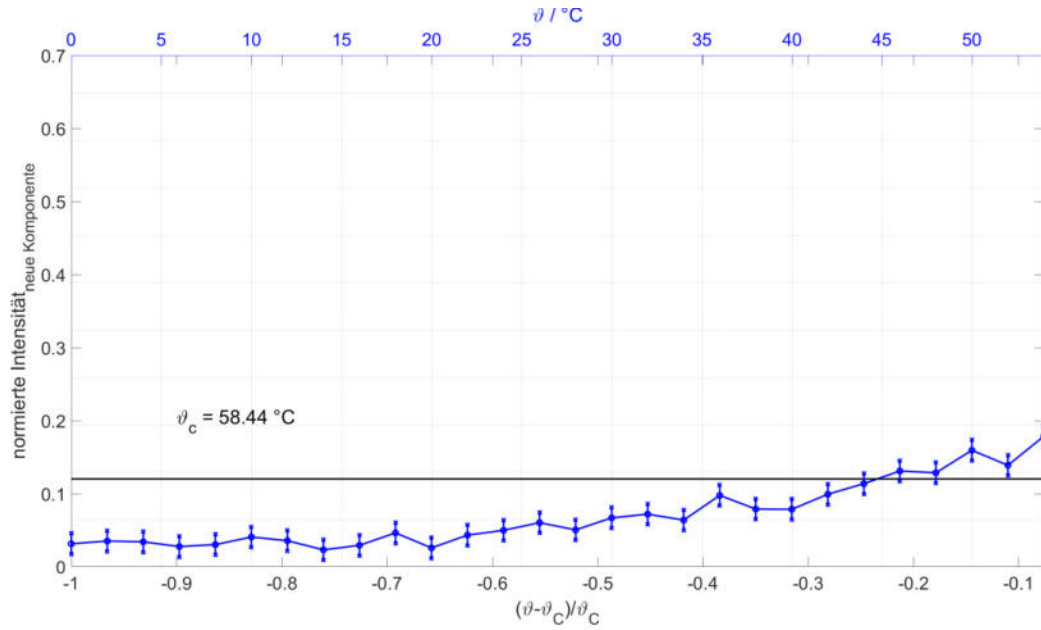
Anhang Abbildung 54: SKIK von Polymer **m3Cn17**.  $\theta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\theta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\theta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\theta_{\text{EPR}} = \theta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



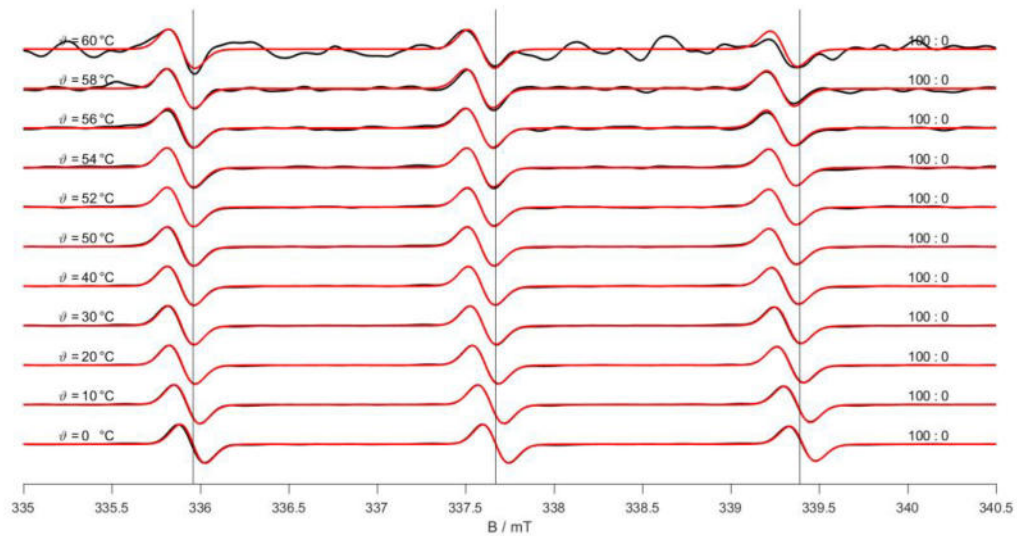
Anhang Abbildung 55: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Cn17**.

7.16 Polymer m3Cn35Anhang Abbildung 56: Trübungsmessungen von Polymer **m3Cn35**.Anhang Abbildung 57: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Cn35**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

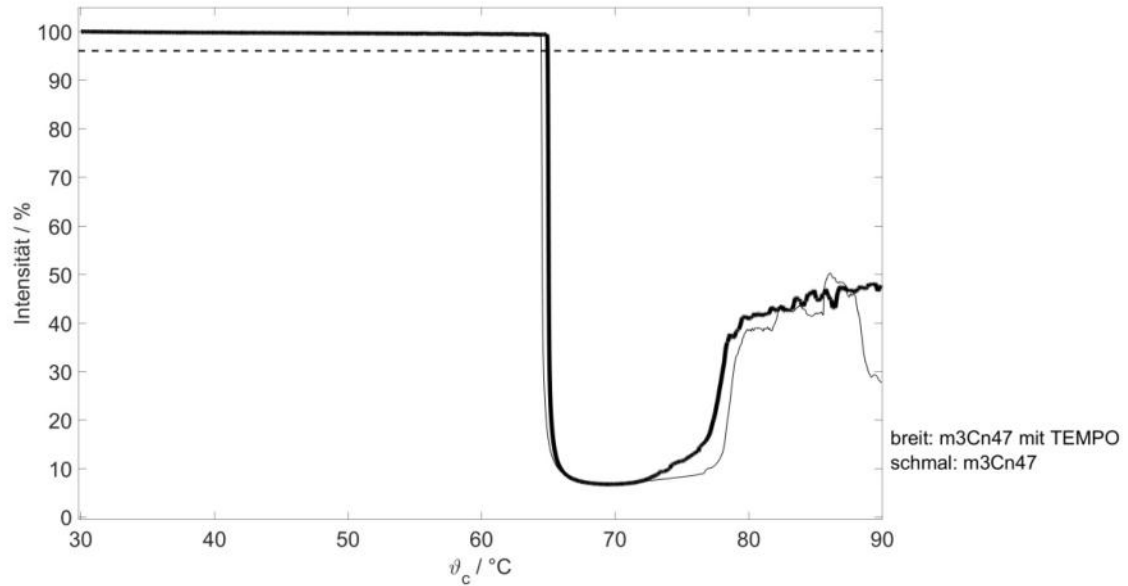
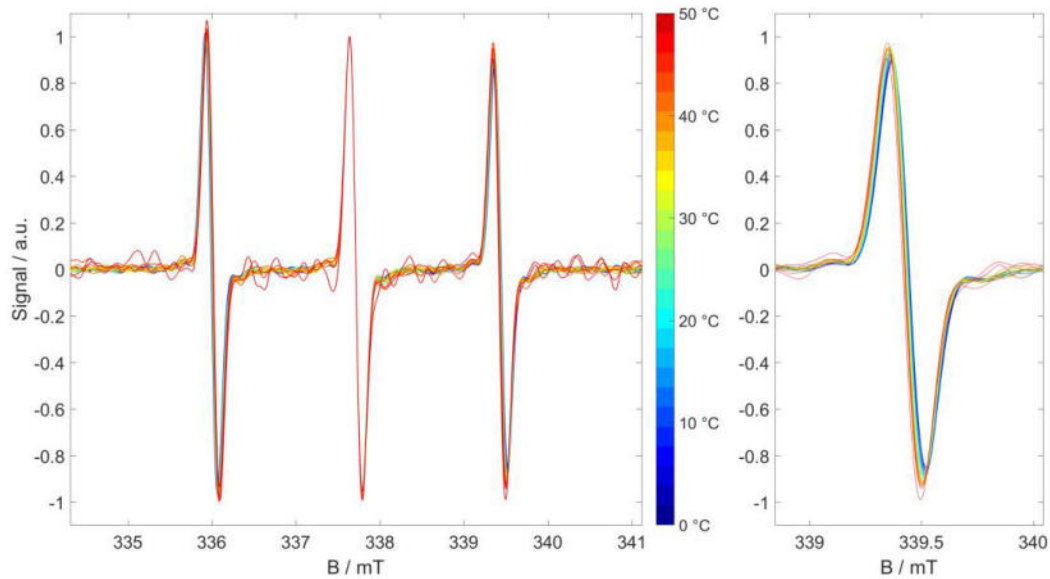
## Anhang



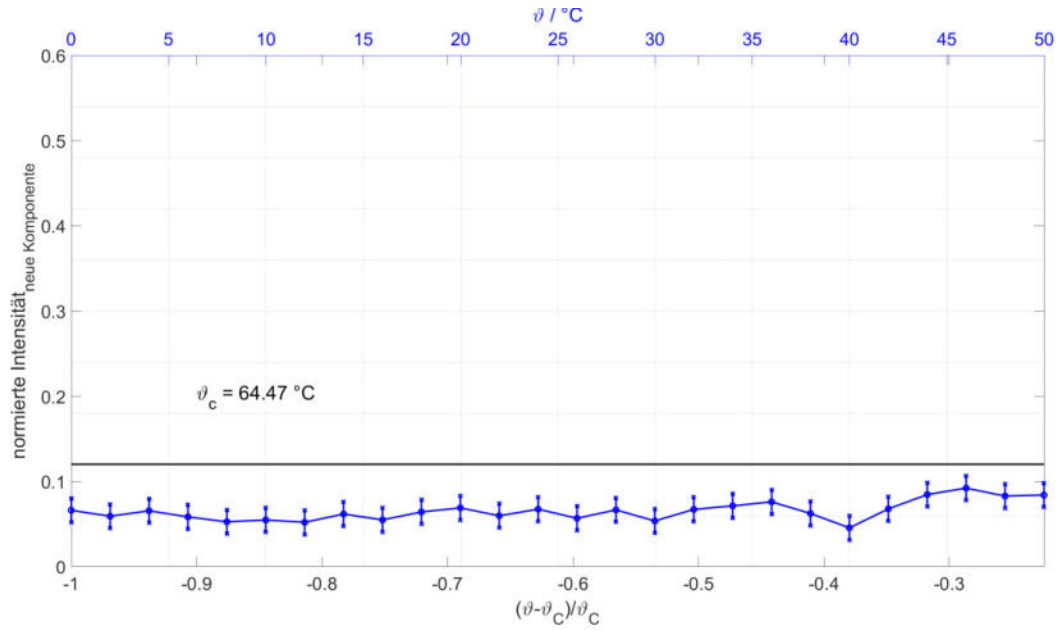
Anhang Abbildung 58: SKIK von Polymer **m3Cn35**.  $\theta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\theta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\theta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\theta_{\text{EPR}} = \theta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



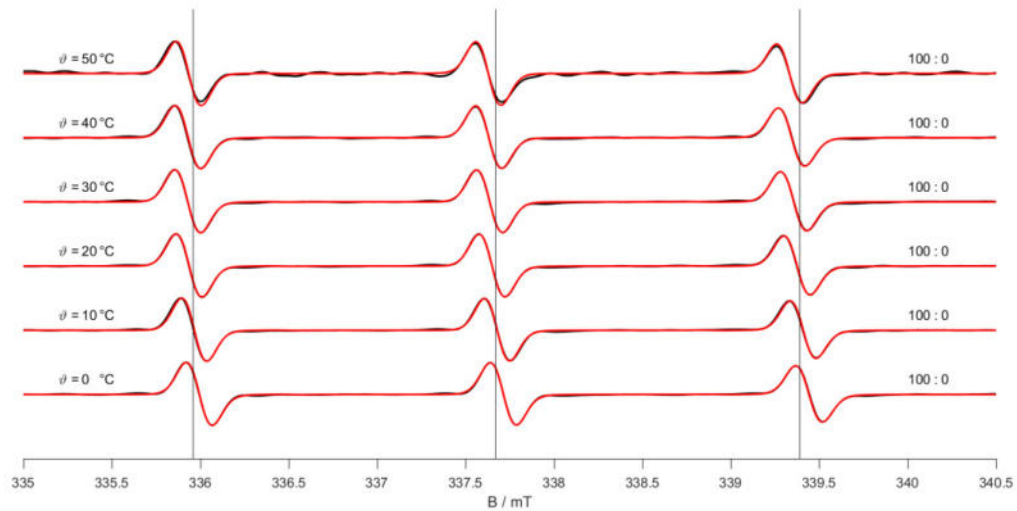
Anhang Abbildung 59: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Cn35**.

7.17 Polymer m3Cn47Anhang Abbildung 60: Trübungsmessungen von Polymer **m3Cn47**.Anhang Abbildung 61: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Cn47**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

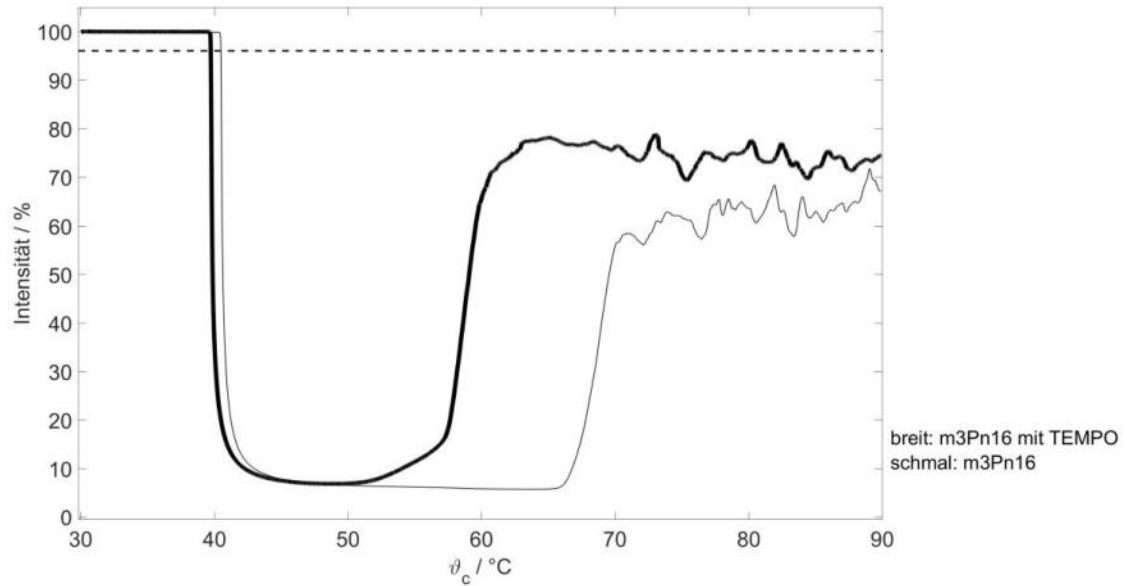
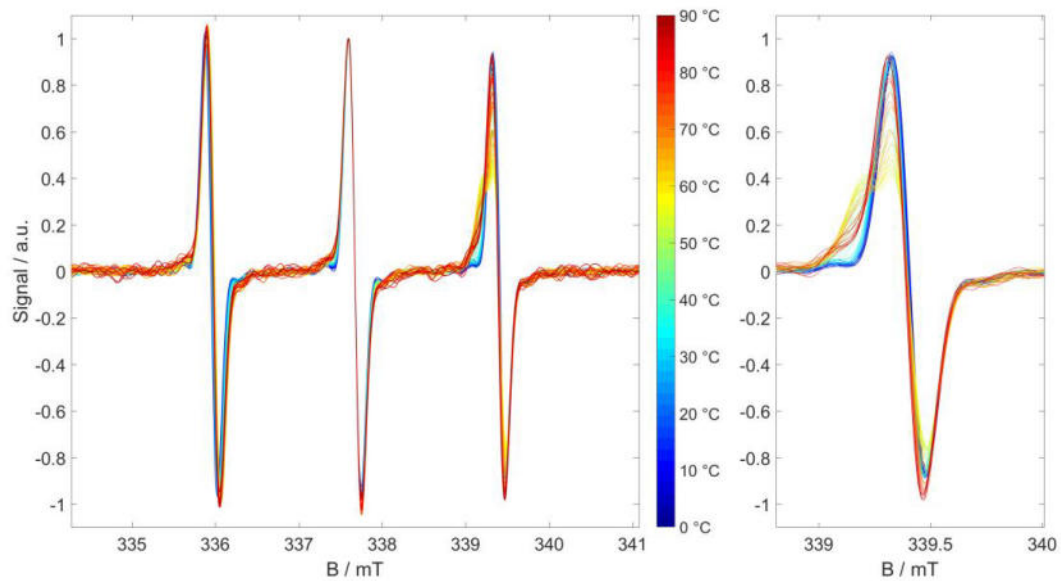
## Anhang



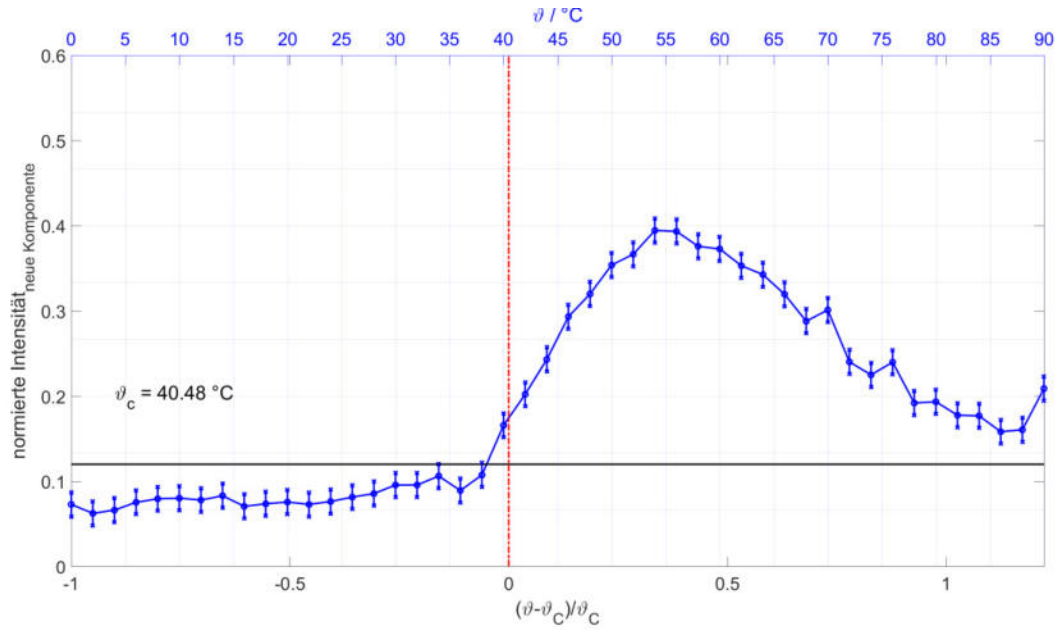
Anhang Abbildung 62: SKIK von Polymer **m3Cn47**.  $\theta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\theta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\theta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\theta_{\text{EPR}} = \theta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



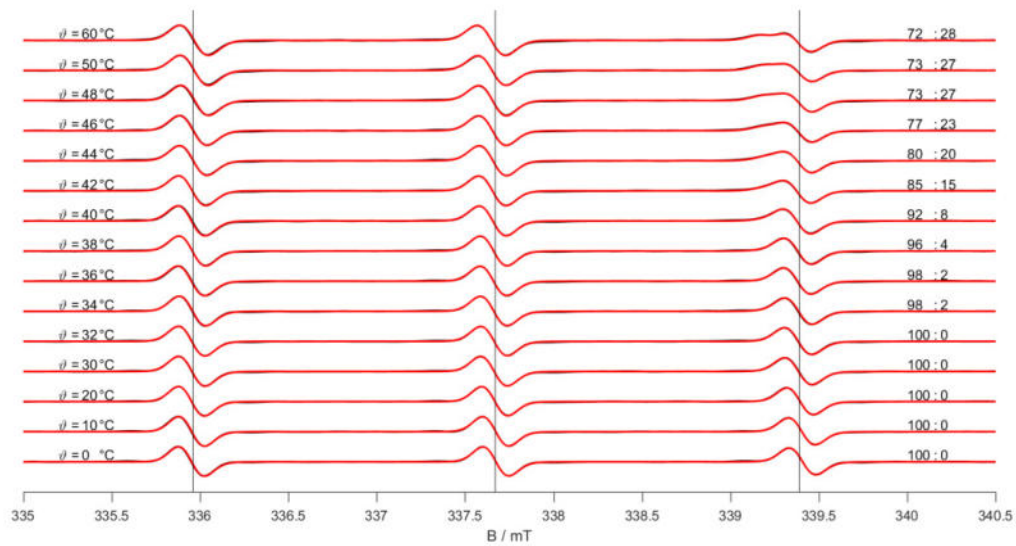
Anhang Abbildung 63: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Cn47**.

7.18 Polymer m3Pn16Anhang Abbildung 64: Trübungsmessungen von Polymer **m3Pn16**.Anhang Abbildung 65: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m3Pn16**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

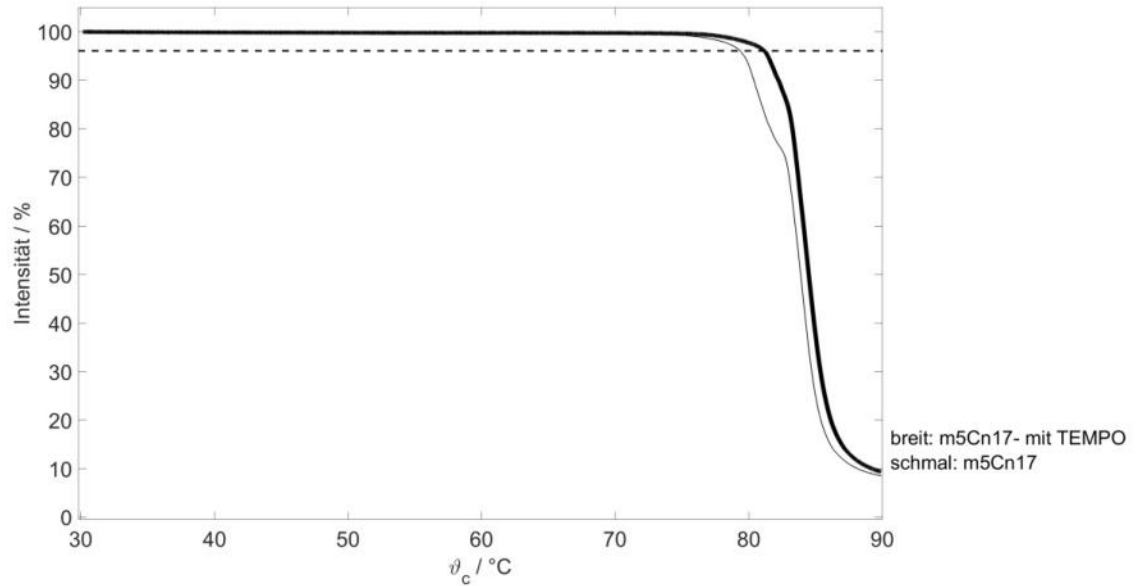
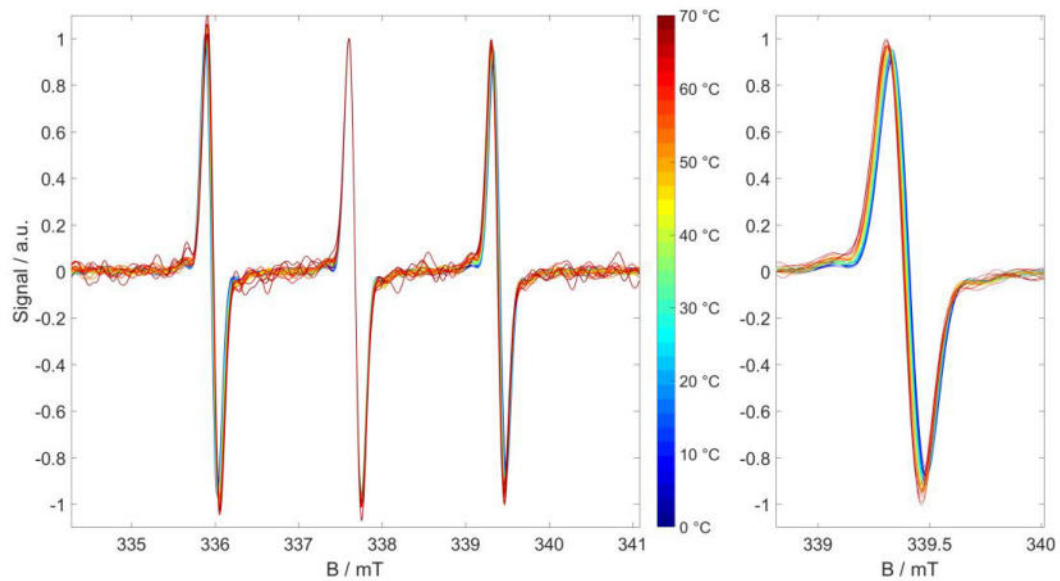


Anhang Abbildung 66: SKIK von Polymer **m3Pn16**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

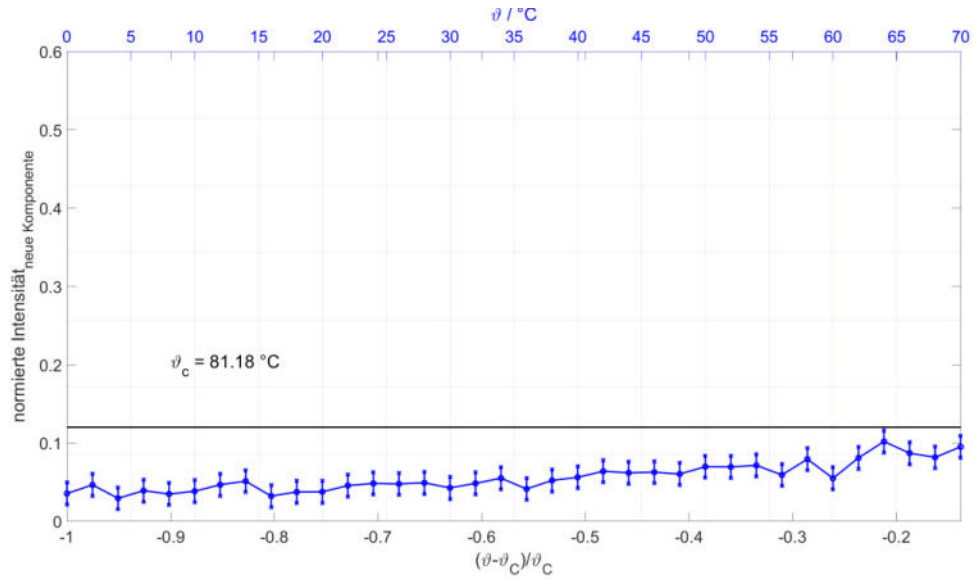


Anhang Abbildung 67: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m3Pn16**.

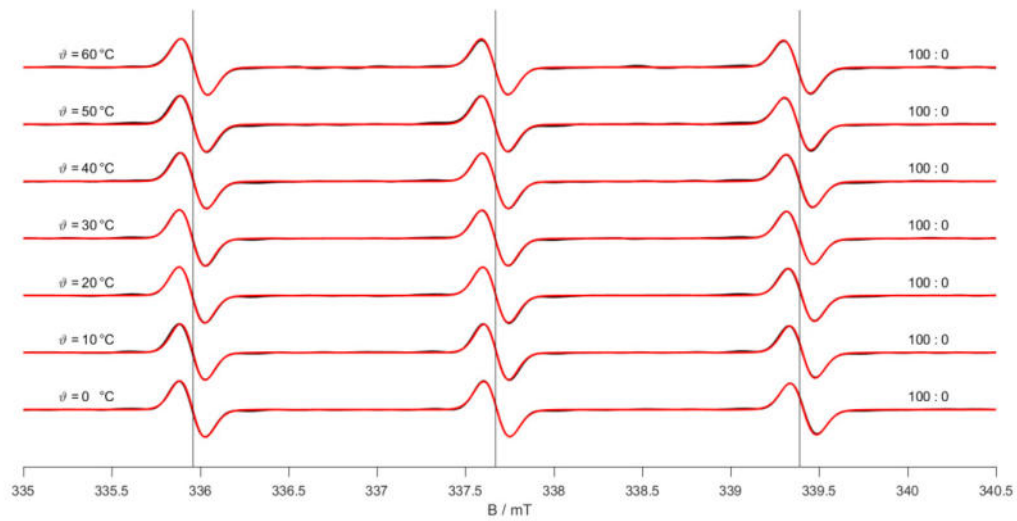


7.19 Polymer m5Cn17Anhang Abbildung 68: Trübungsmessungen von Polymer **m5Cn17**.Anhang Abbildung 69: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m5Cn17**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

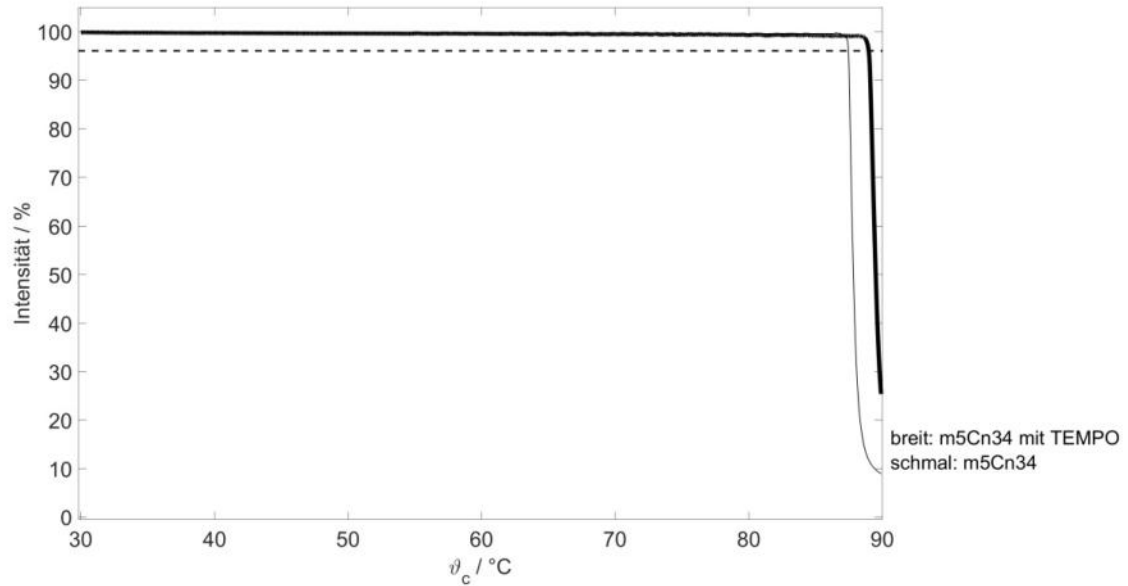
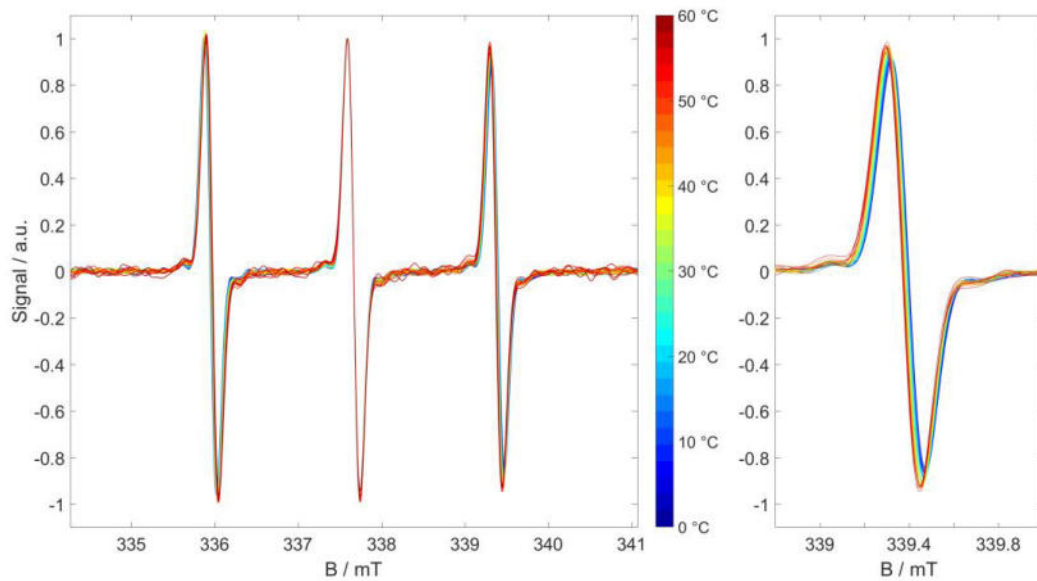
## Anhang



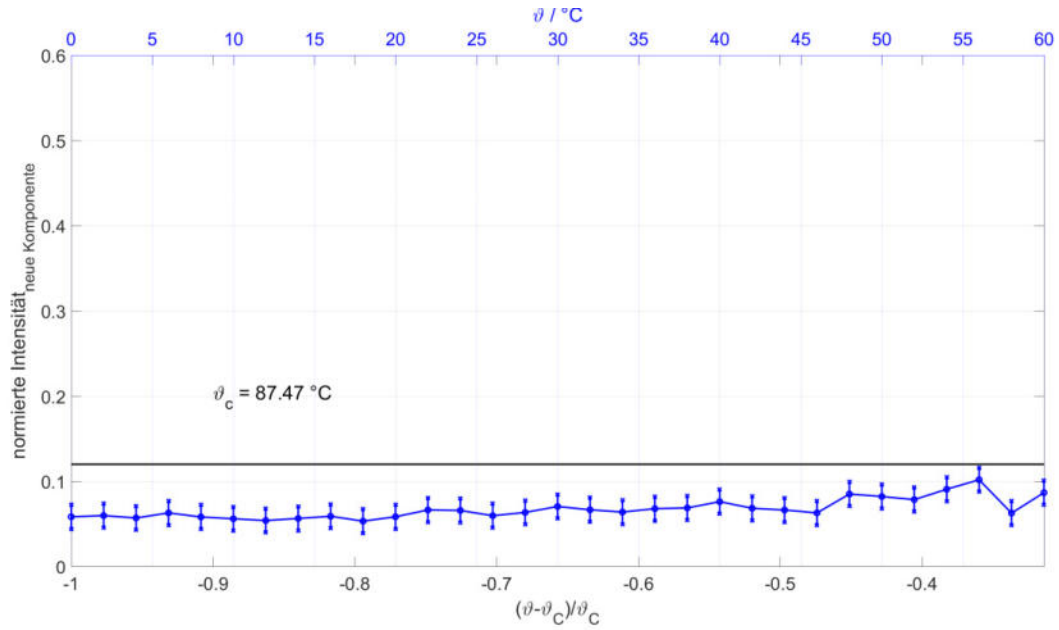
Anhang Abbildung 70: SKIK von Polymer **m5Cn17**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



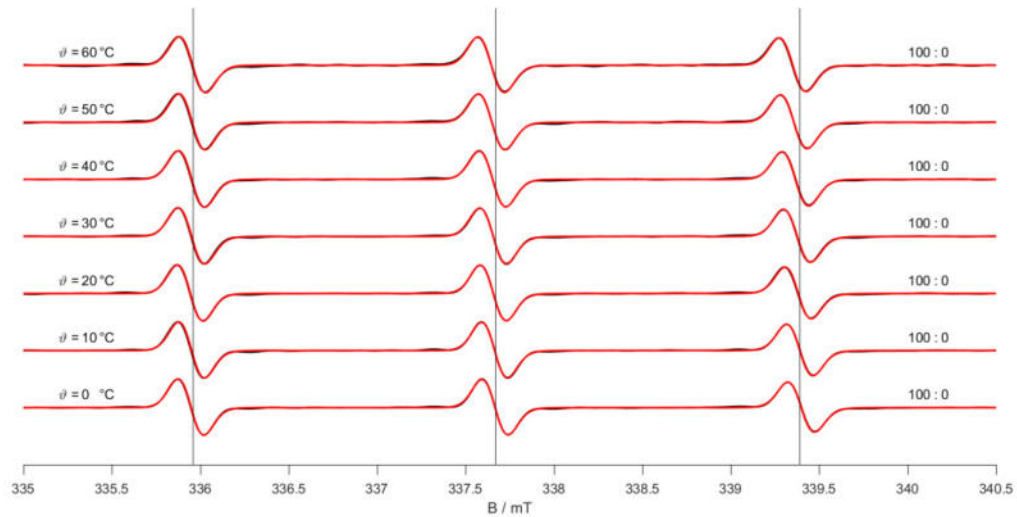
Anhang Abbildung 71: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m5Cn17**.

7.20 Polymer m5Cn34Anhang Abbildung 72: Trübungsmessungen von Polymer **m5Cn34**.Anhang Abbildung 73: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m5Cn34**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

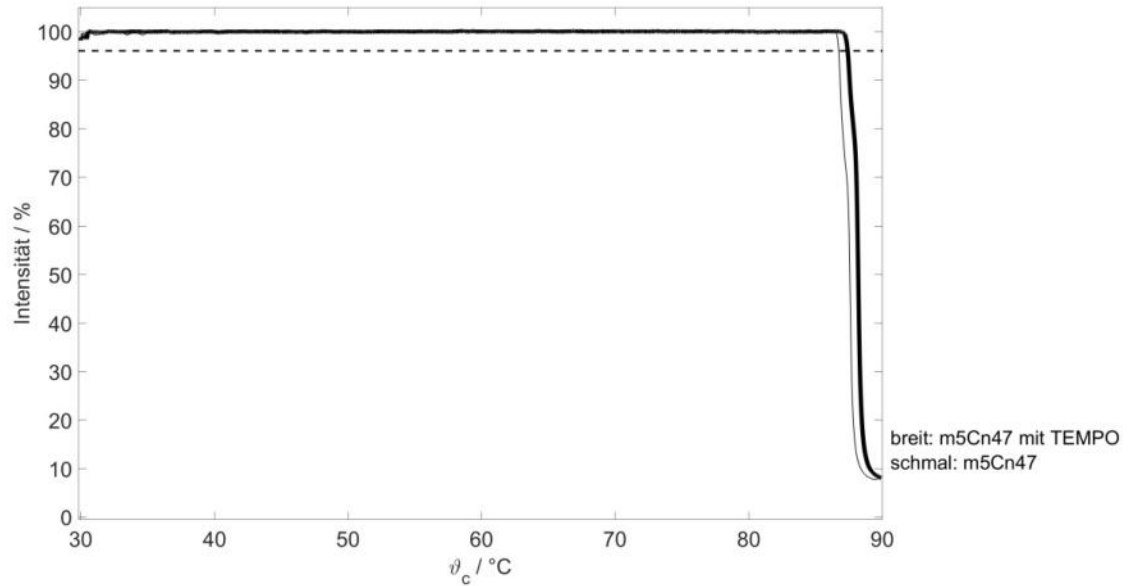
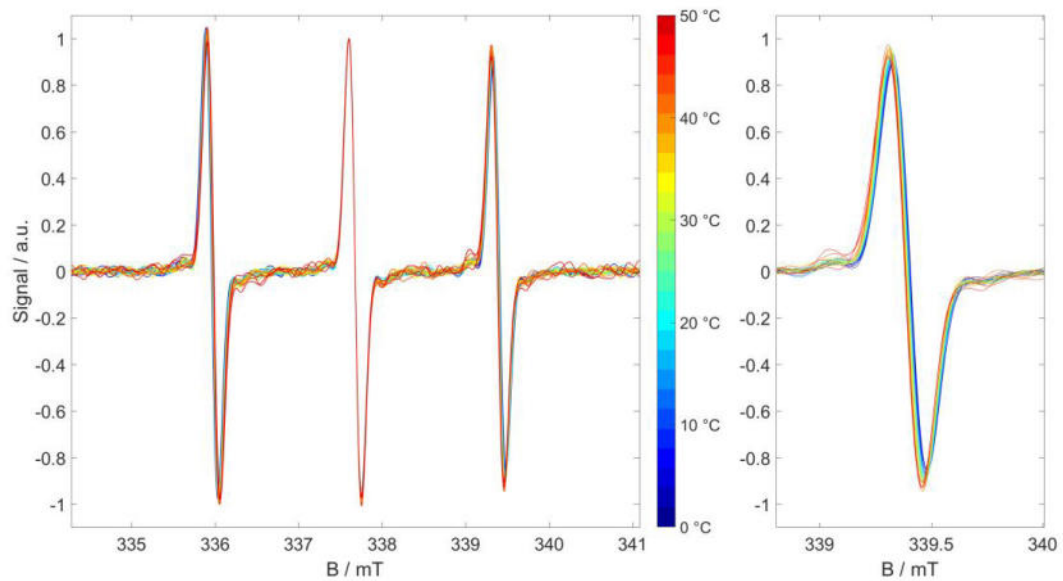
## Anhang



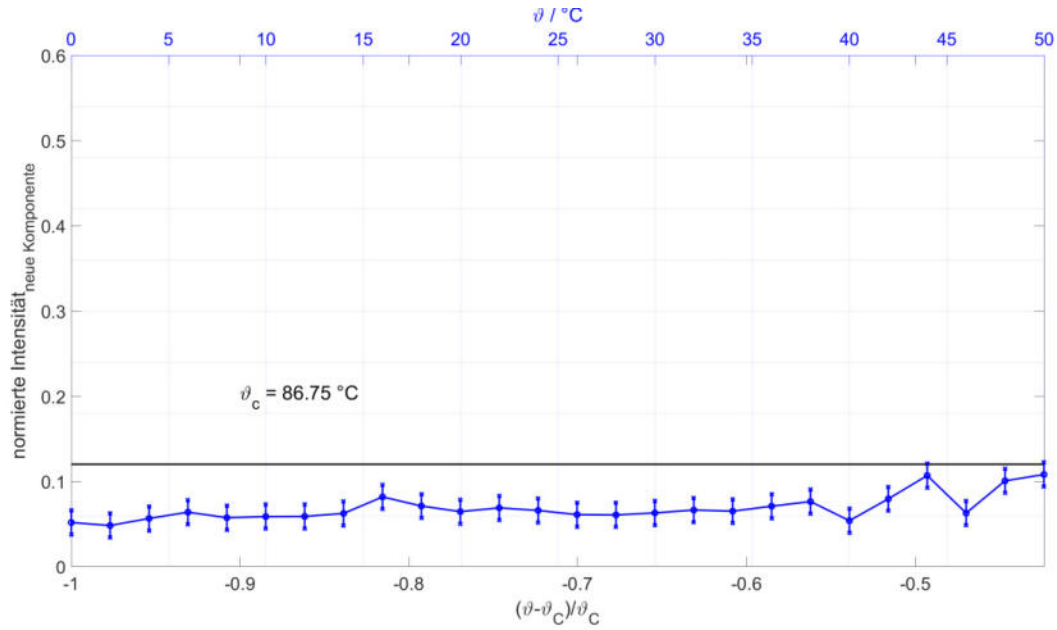
Anhang Abbildung 74: SKIK von Polymer **m5Cn34**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



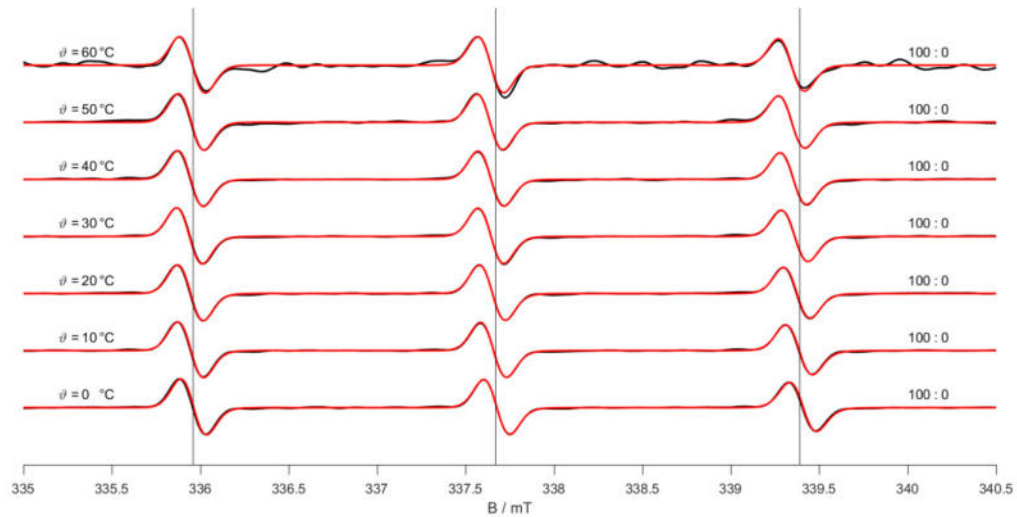
Anhang Abbildung 75: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m5Cn34**.

7.21 Polymer m5Cn47Anhang Abbildung 76: Trübungsmessungen von Polymer **m5Cn47**.Anhang Abbildung 77: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m5Cn47**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

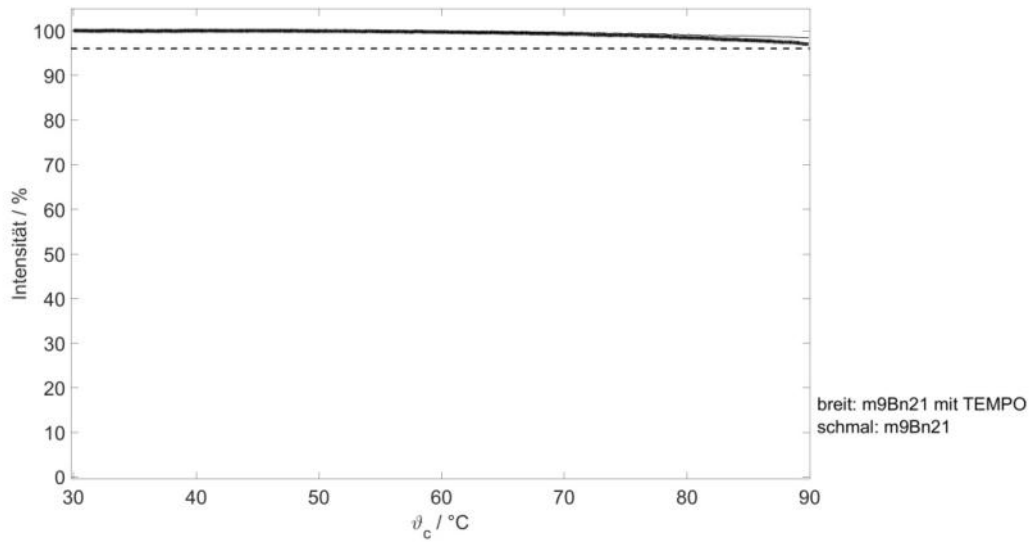
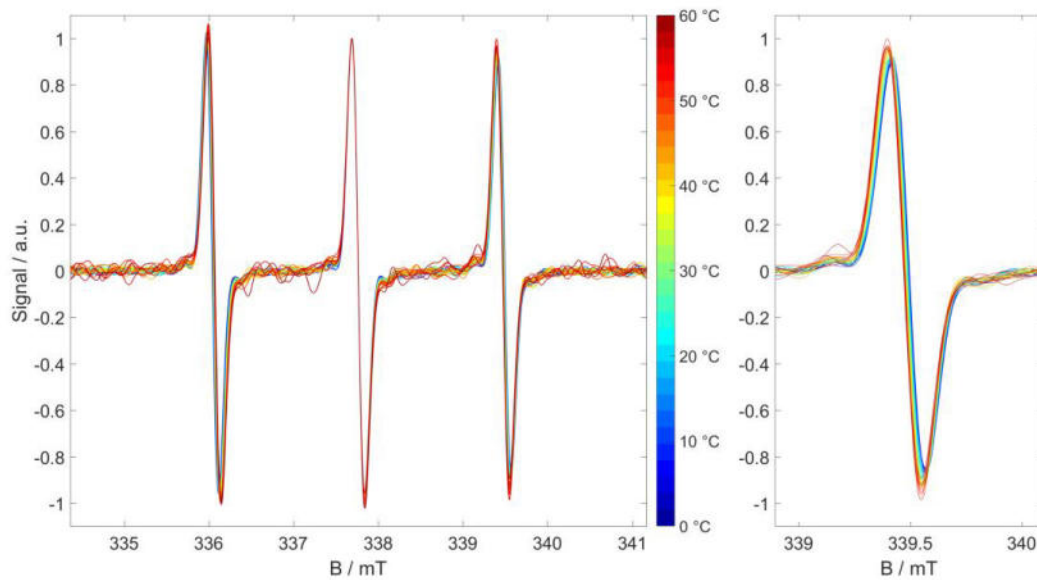
## Anhang



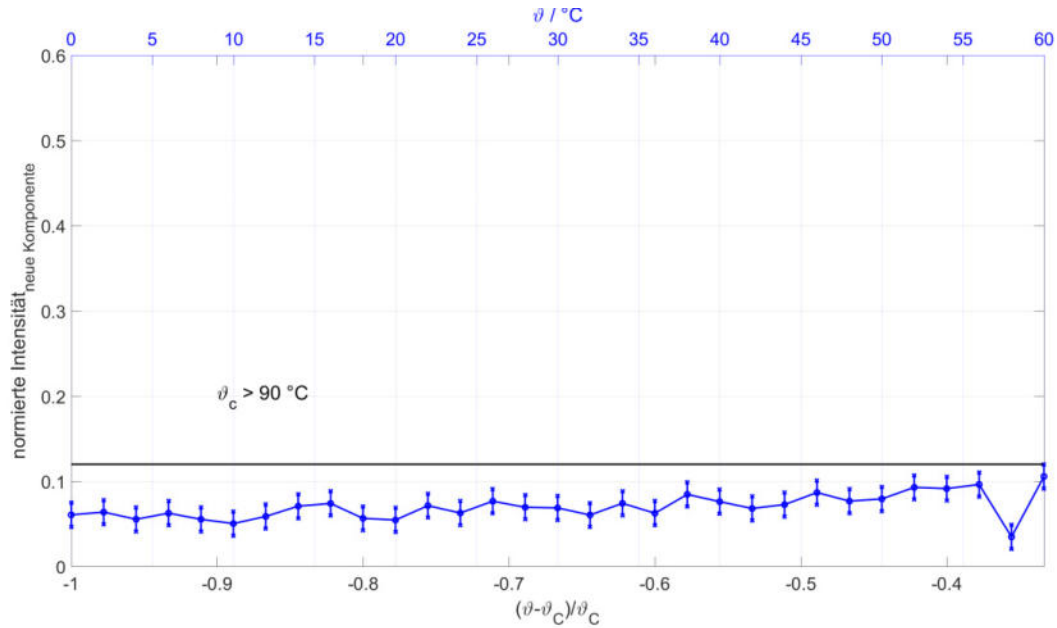
Anhang Abbildung 78: SKIK von Polymer **m5Cn47**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



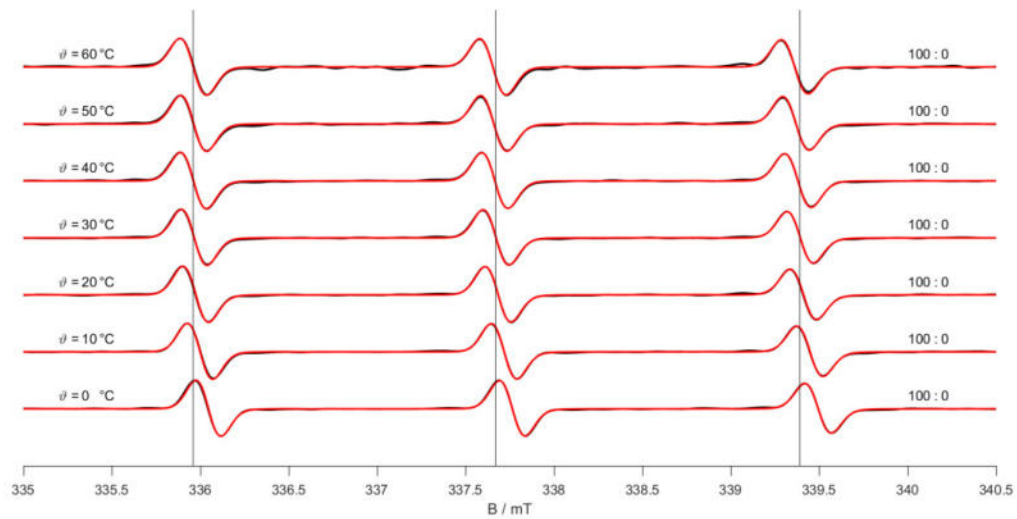
Anhang Abbildung 79: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m5Cn47**.

7.22 Polymer m9Bn21Anhang Abbildung 80: Trübungsmessungen von Polymer **m9Bn21**.Anhang Abbildung 81: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m9Bn21**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

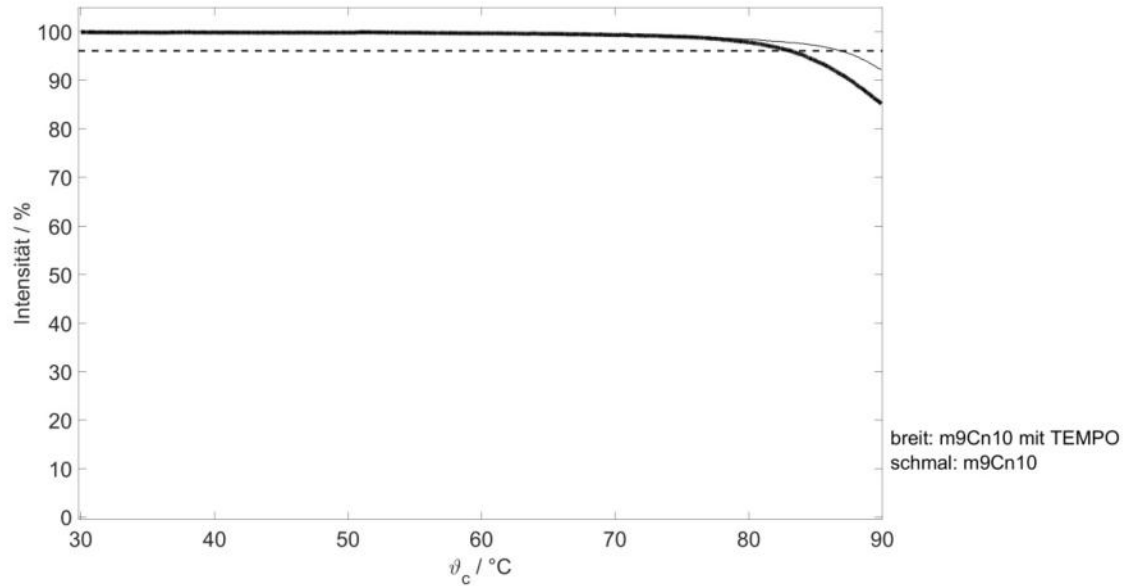
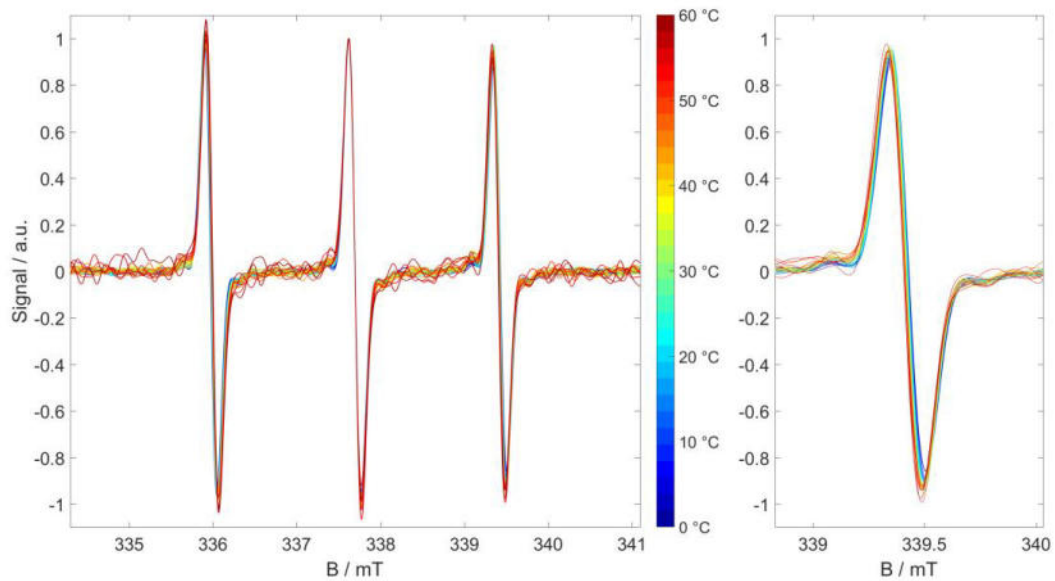


Anhang Abbildung 82: SKIK von Polymer **m9Bn21**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

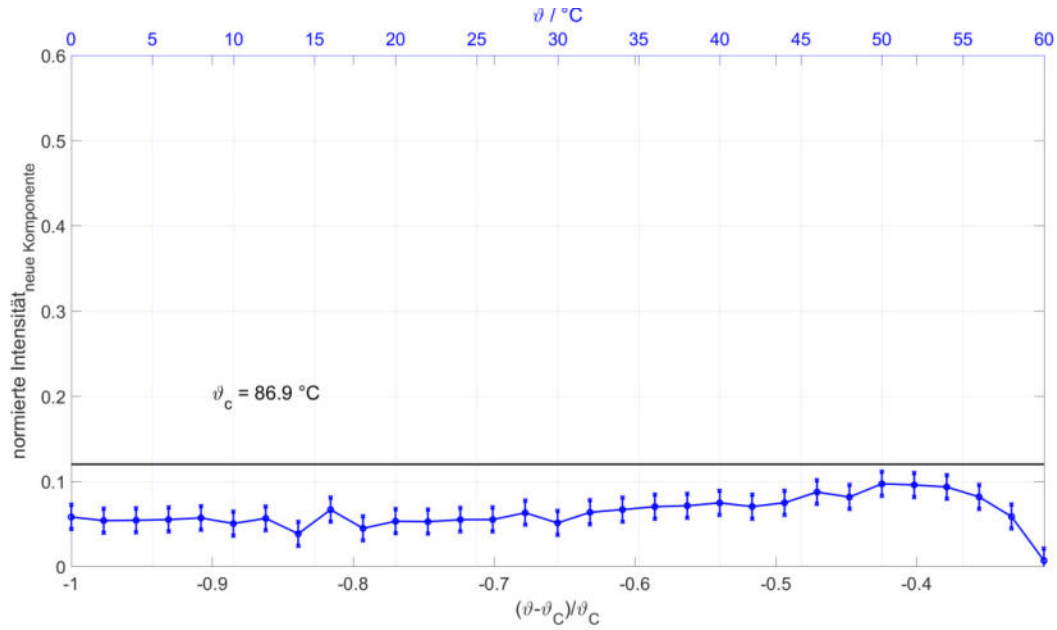


Anhang Abbildung 83: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m9Bn21**.

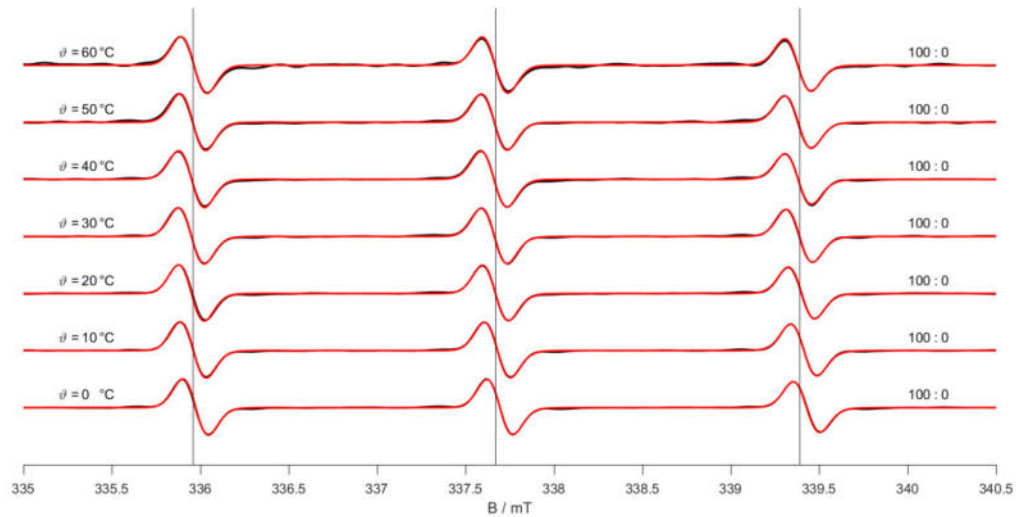


7.23 Polymer m9Cn10Anhang Abbildung 84: Trübungsmessungen von Polymer **m9Cn10**.Anhang Abbildung 85: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m9Cn10**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

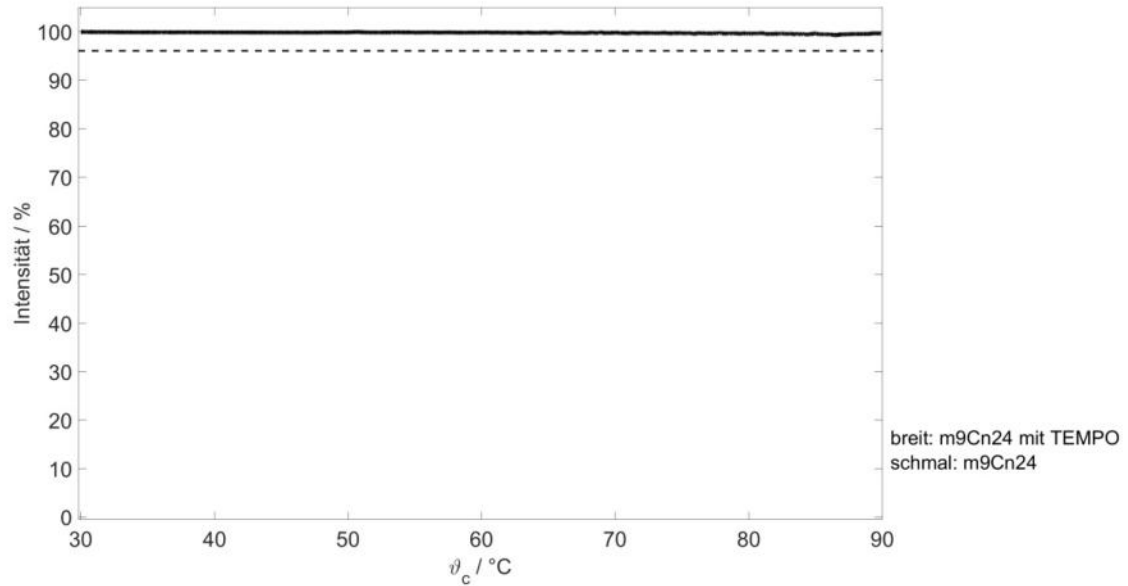
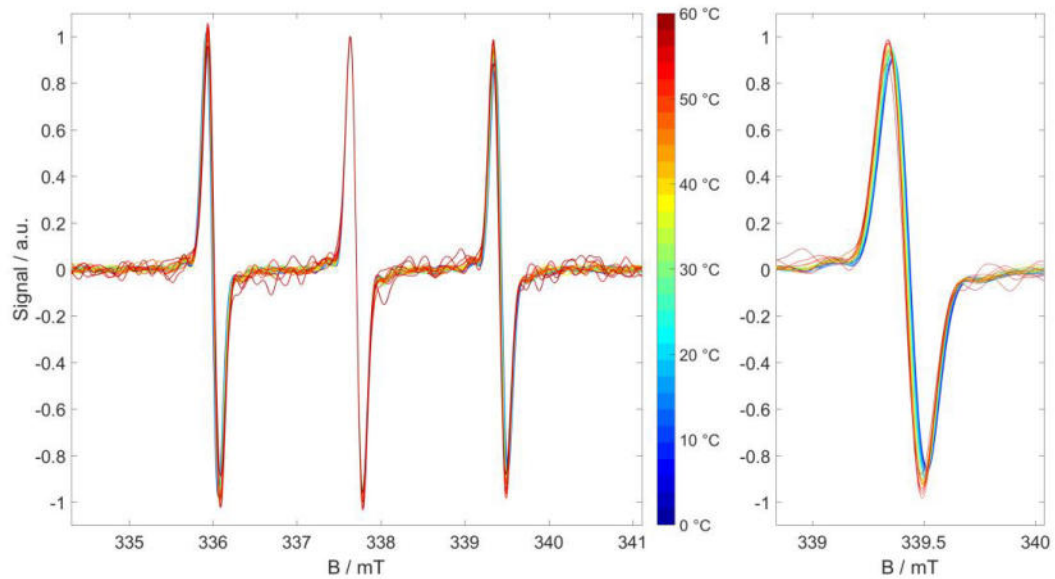
## Anhang



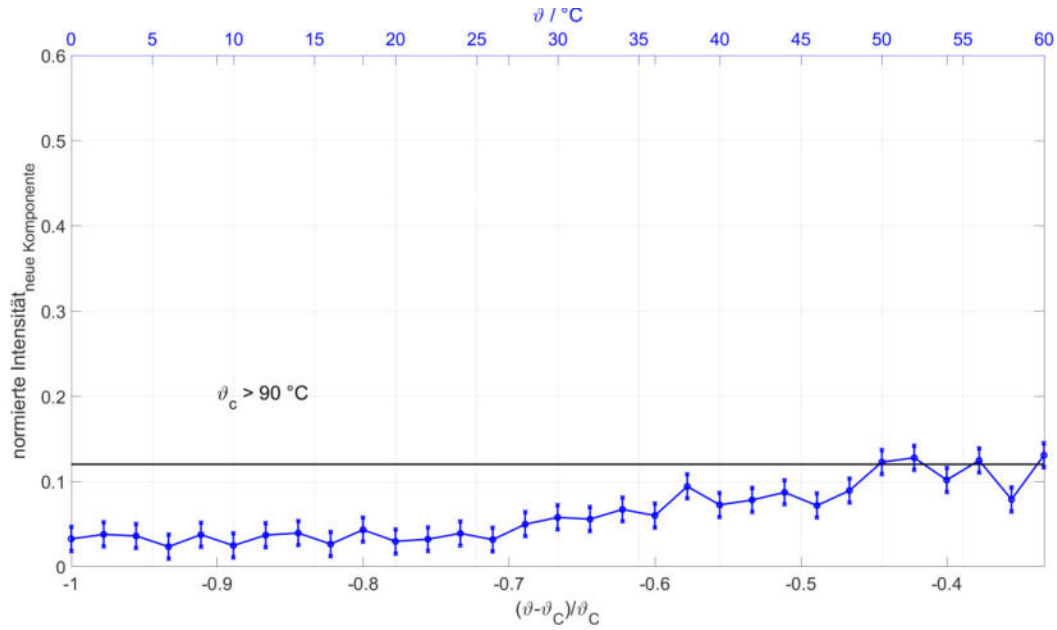
Anhang Abbildung 86: SKIK von Polymer **m9Cn10**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



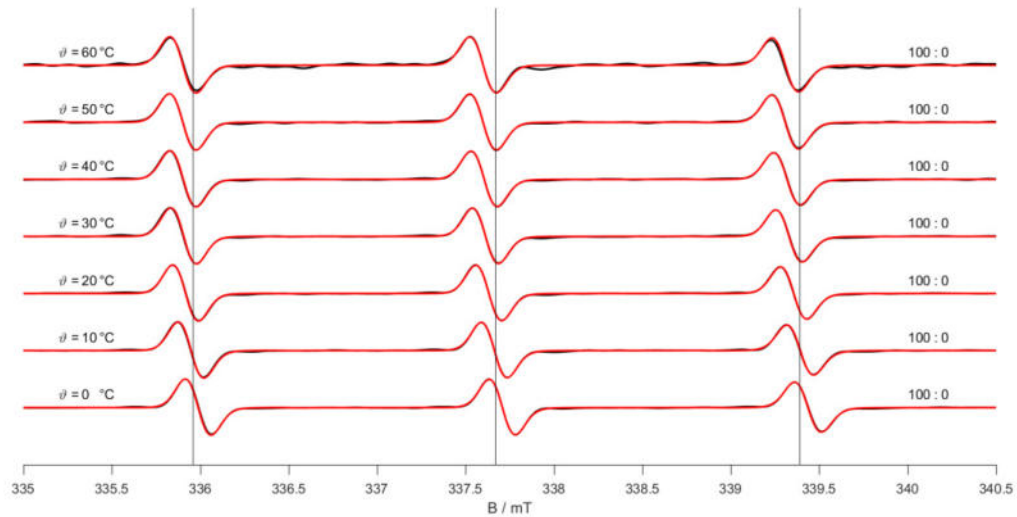
Anhang Abbildung 87: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m9Cn10**.

7.24 Polymer m9Cn24Anhang Abbildung 88: Trübungsmessungen von Polymer **m9Cn24**.Anhang Abbildung 89: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von Polymer **m9Cn24**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

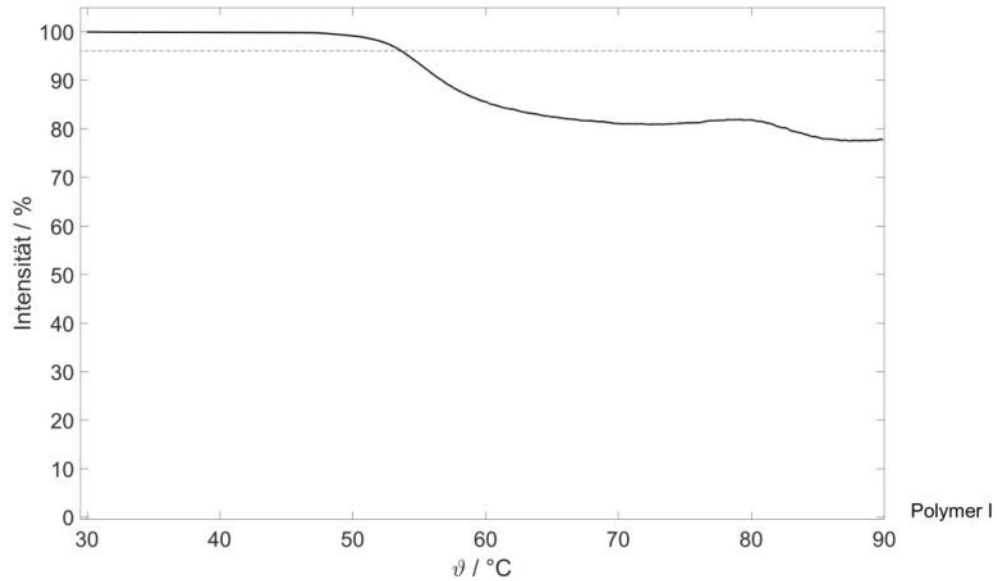
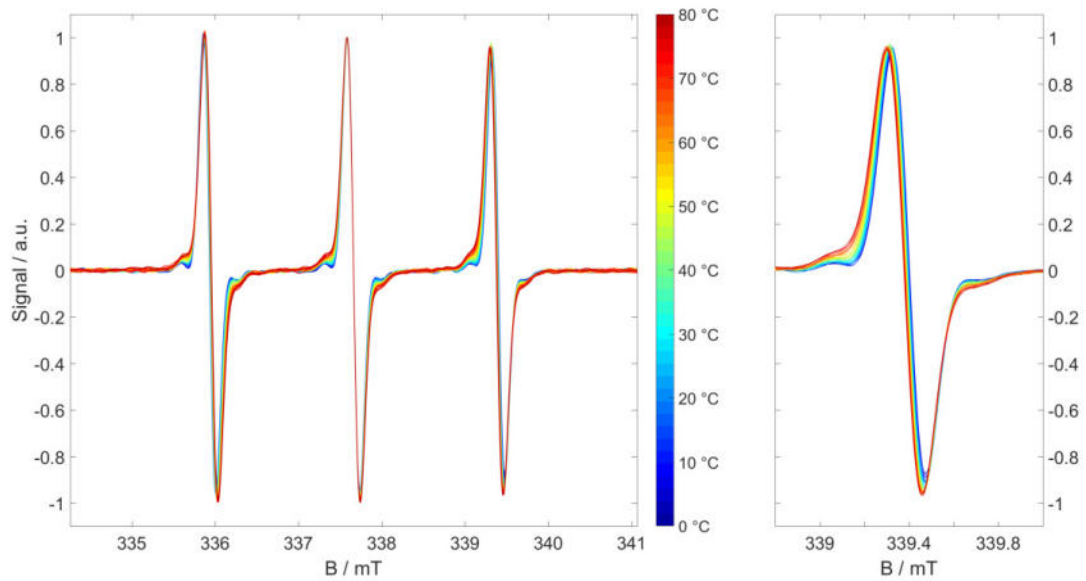
## Anhang



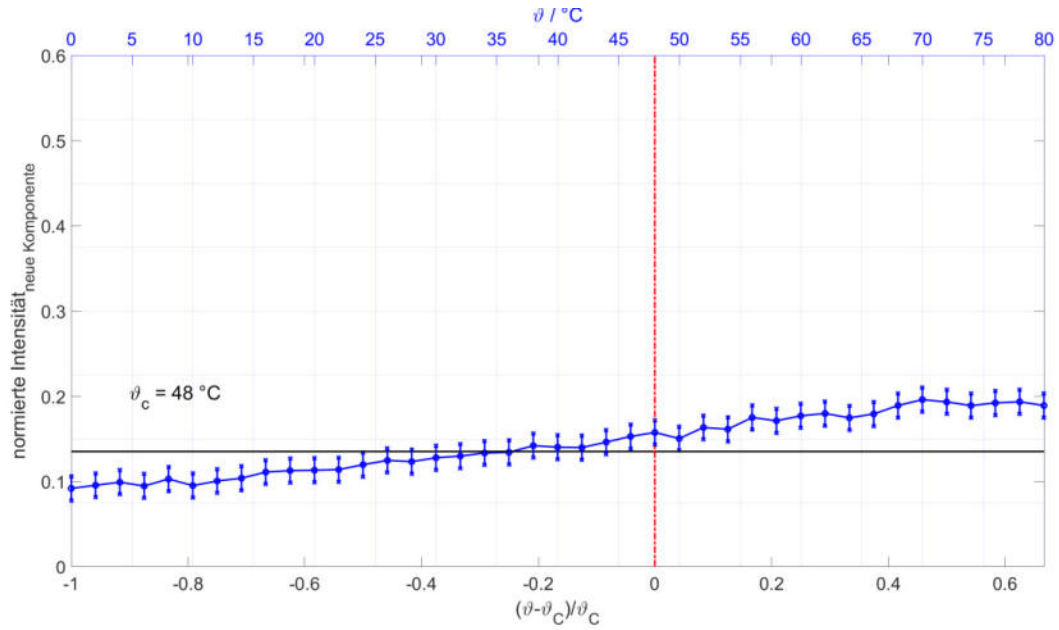
Anhang Abbildung 90: SKIK von Polymer **m9Cn24**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



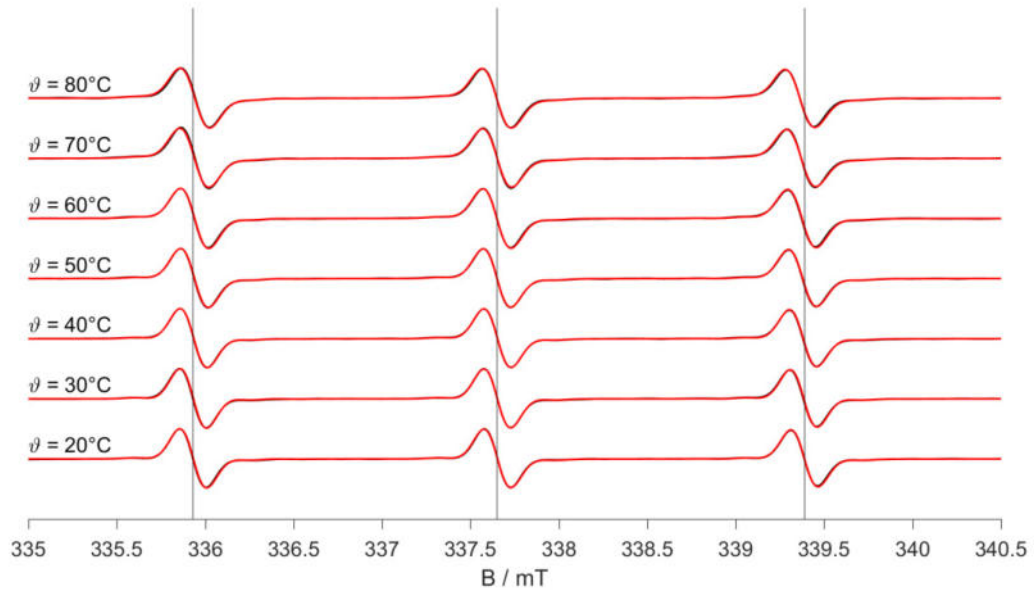
Anhang Abbildung 91: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von Polymer **m9Cn24**.

7.25 Polymer IAnhang Abbildung 92: Trübungsmessungen von **Polymer I**.Anhang Abbildung 93: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von **Polymer I**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

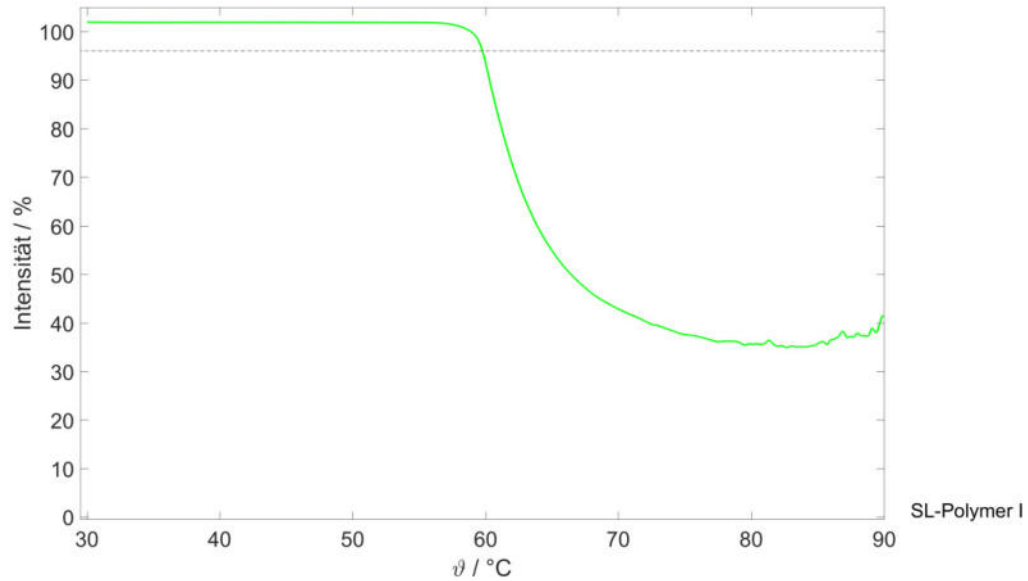
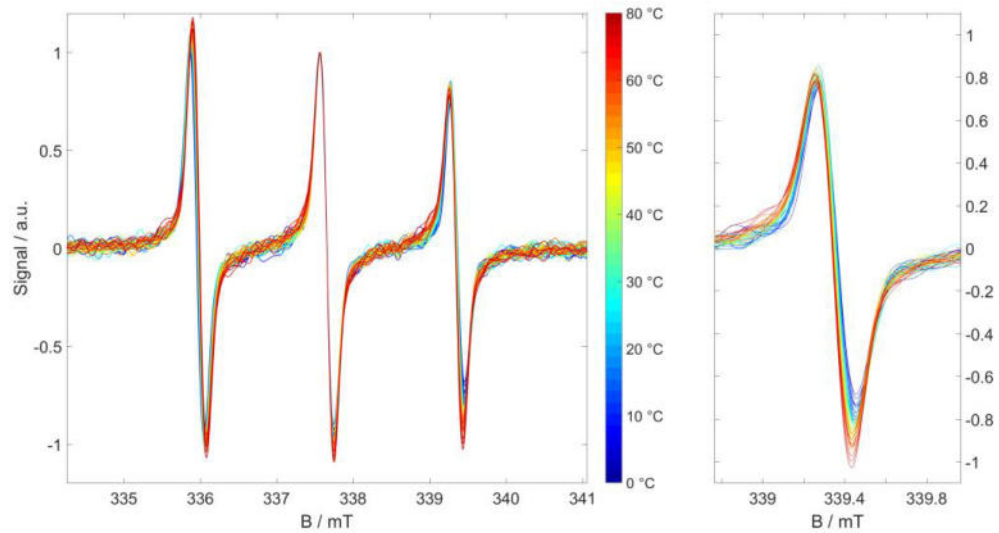
## Anhang



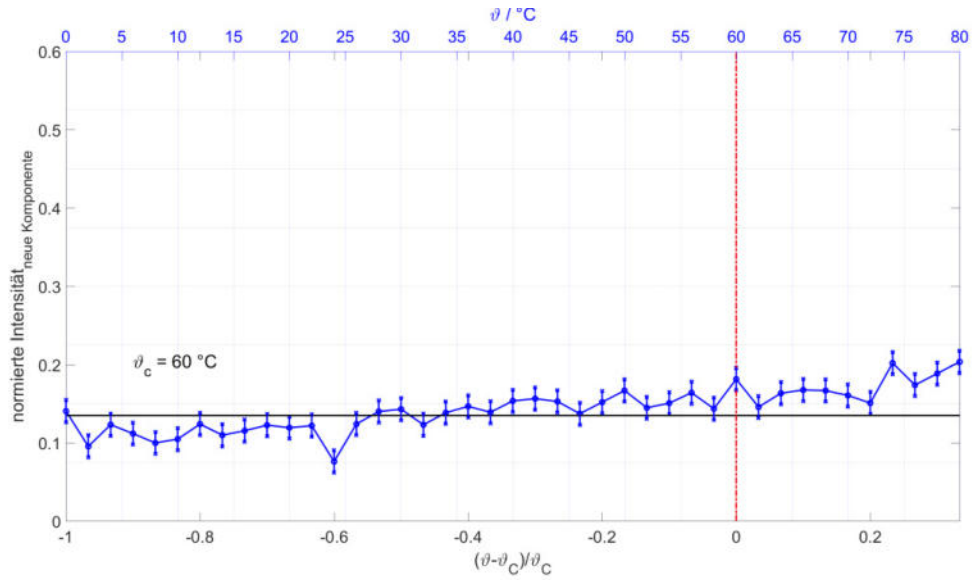
Anhang Abbildung 94: SKIK von **Polymer I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



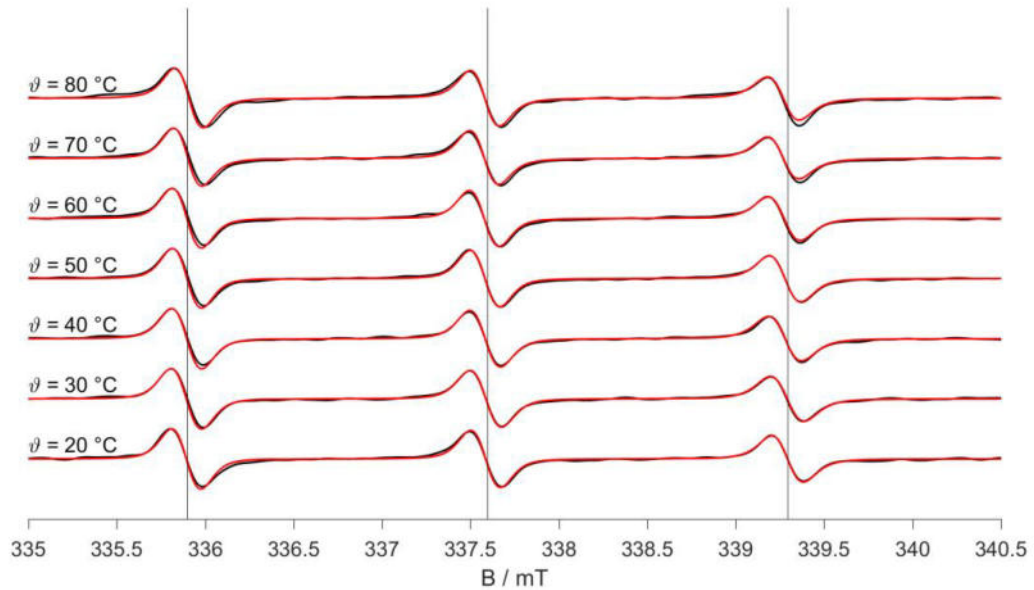
Anhang Abbildung 95: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **Polymer I**.

7.26 Polymer SL-Polymer IAnhang Abbildung 96: Trübungsmessungen von **SL-Polymer I**.Anhang Abbildung 97: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von **SL-Polymer I**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

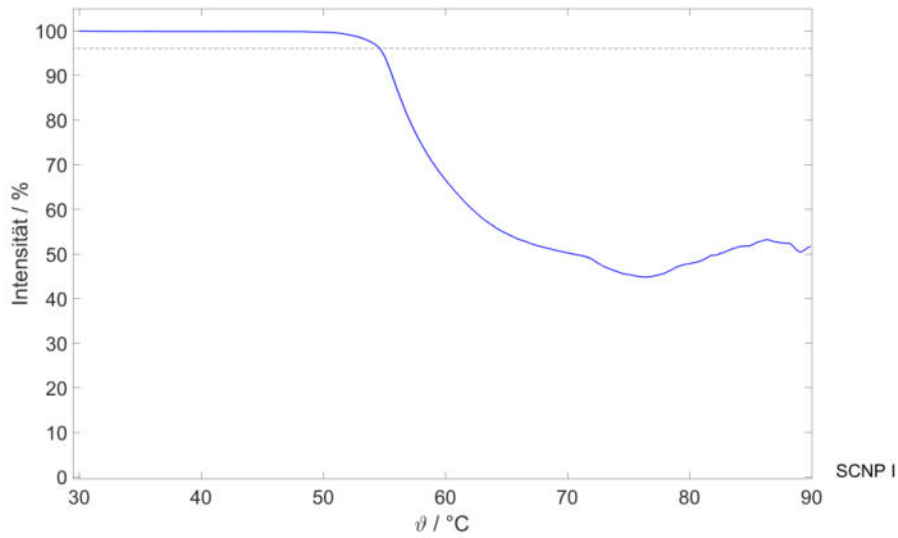
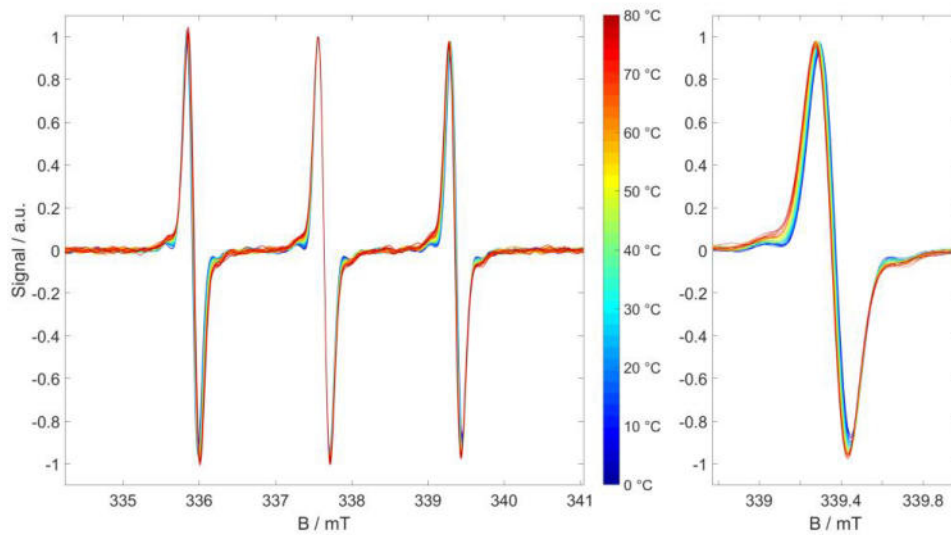


Anhang Abbildung 98: SKIK von Polymer **SL-Polymer I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

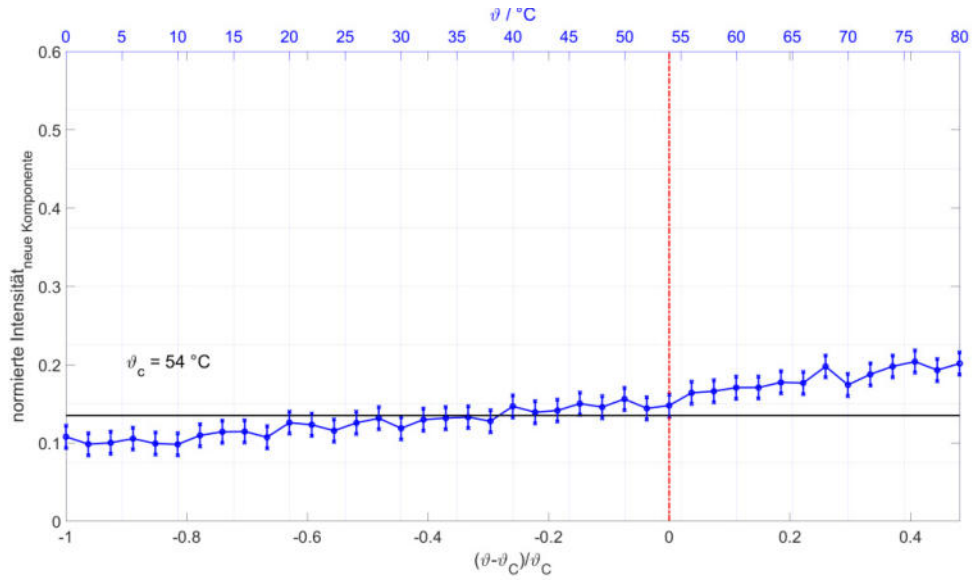


Anhang Abbildung 99: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **SL-Polymer I**.

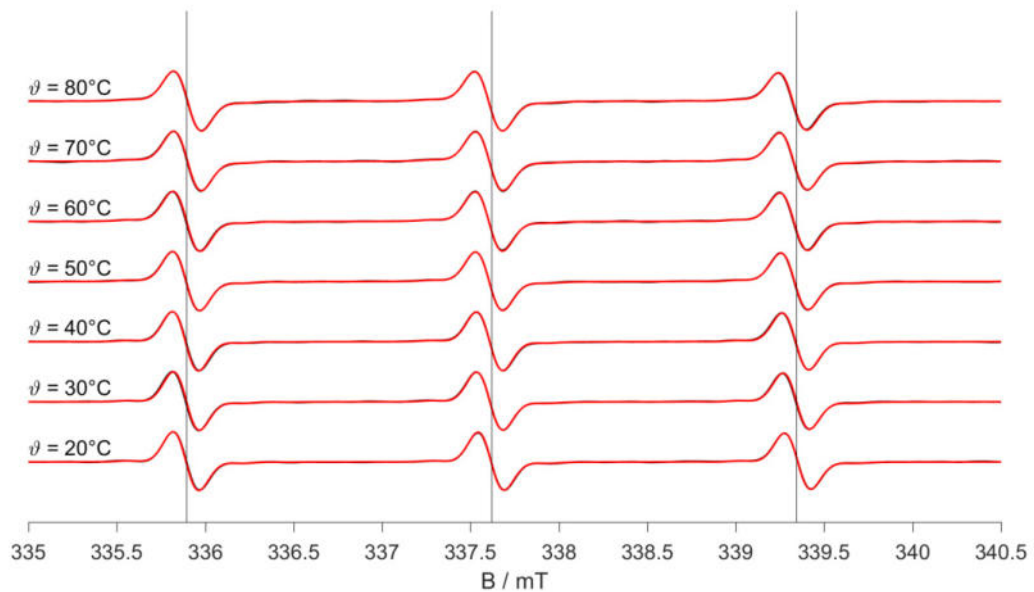


7.27 Polymer SCNP IAnhang Abbildung 100: Trübungsmessungen von **SCNP I**.Anhang Abbildung 101: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von **SCNP I**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

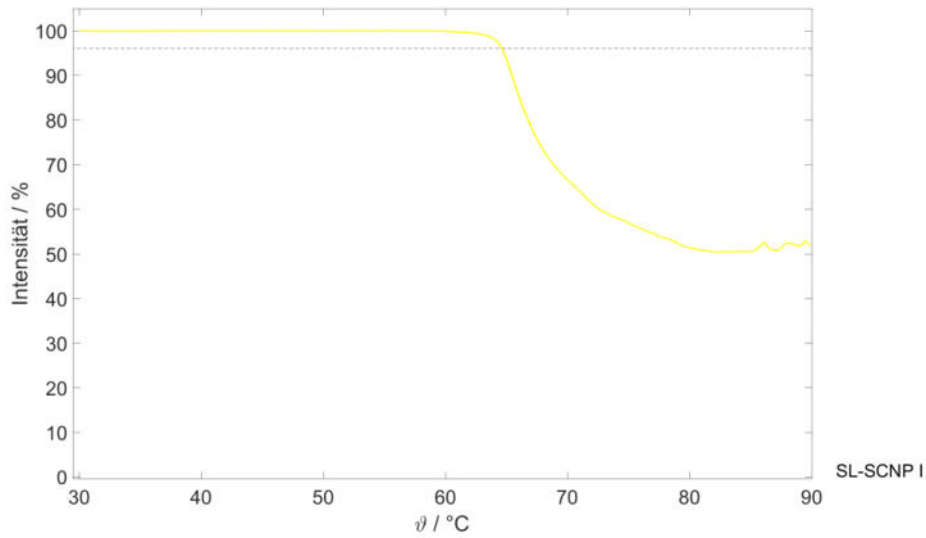
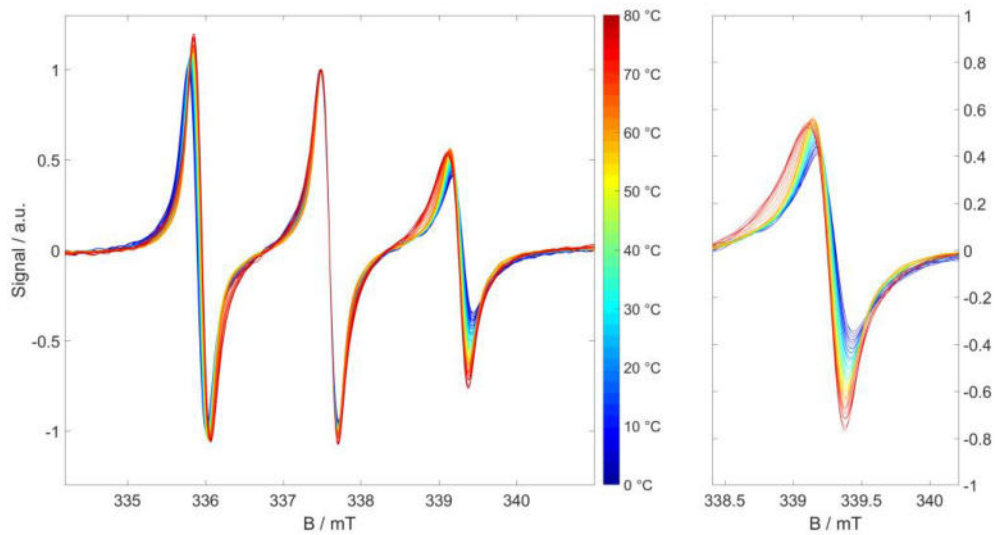
## Anhang



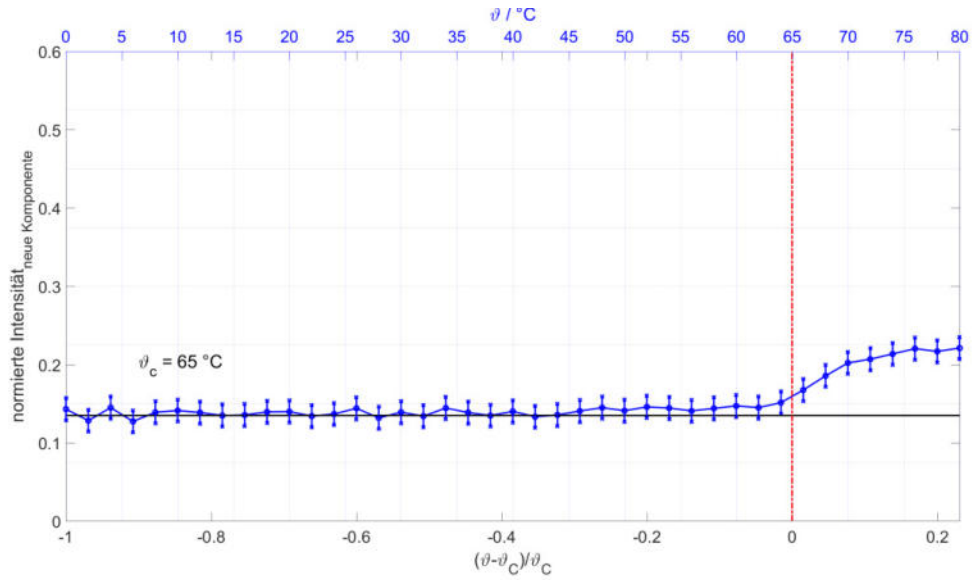
Anhang Abbildung 102: SKIK von Polymer **SCNP I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



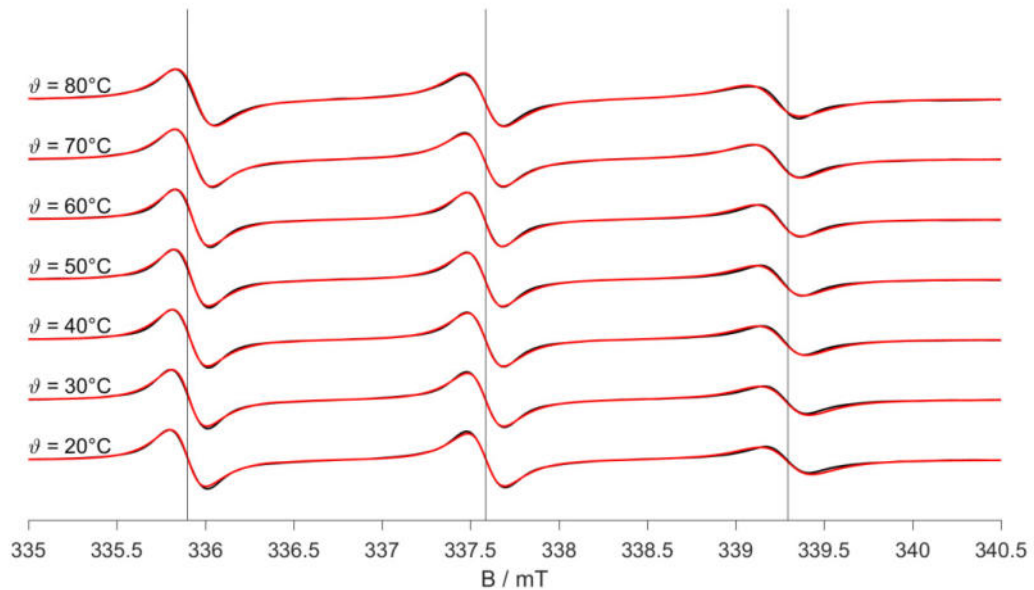
Anhang Abbildung 103: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **SCNP I**.

7.28 Polymer SL-SCNPAnhang Abbildung 104: Trübungsmessungen von **SL-SCNP I**.Anhang Abbildung 105: CW-EPR-Temperaturreihenspektren von **SL-SCNP I**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.

## Anhang

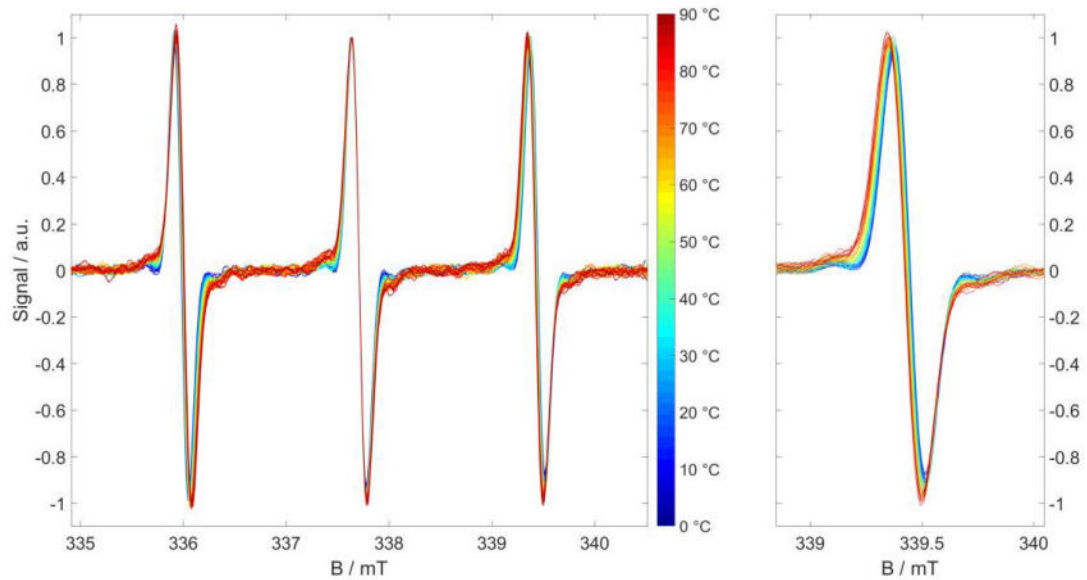


Anhang Abbildung 106: SKIK von Polymer **SL-SCNP I**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_c$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.

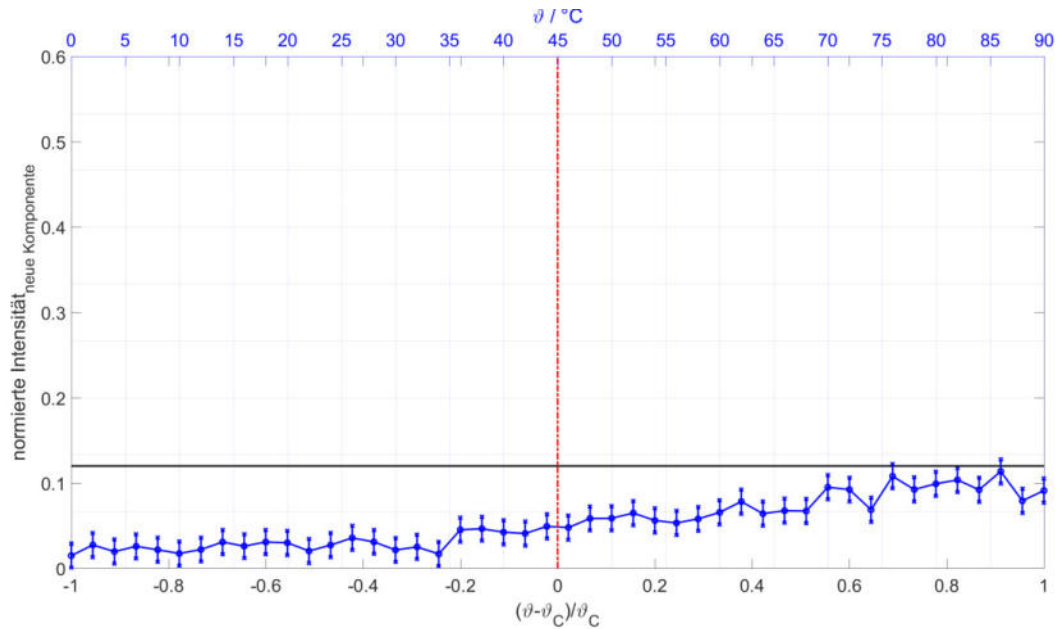


Anhang Abbildung 107: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen von **SL-SCNP I**.

## 7.29 TEMPO Referenz



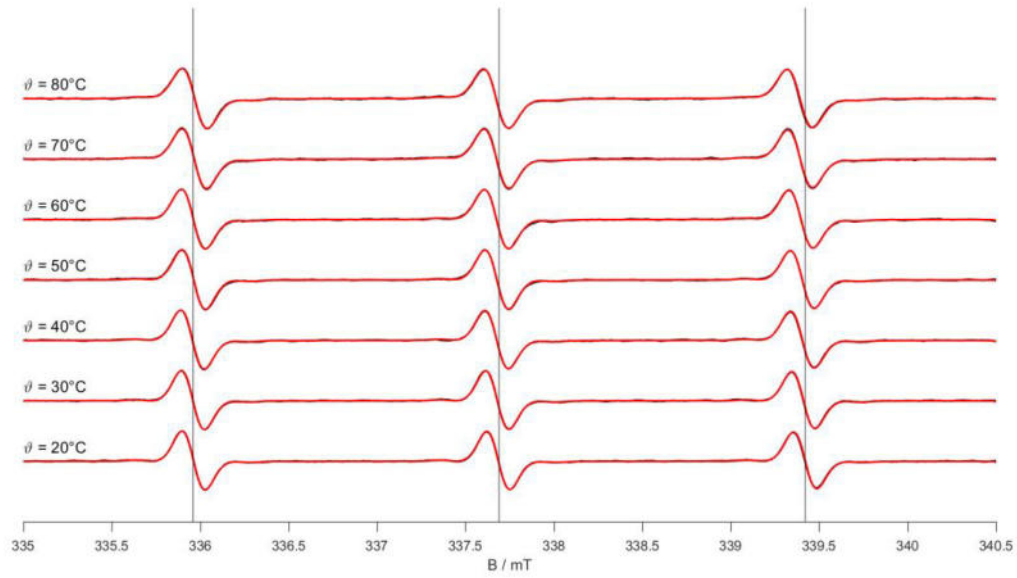
Anhang Abbildung 108: CW-EPR-Temperaturreihenspektren der **TEMPO Referenz**. Links: Normierung auf die jeweiligen Maxima des Zentralfeld-Signals bei jedem Temperaturschritt. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Hochfeld-Signals für eine bessere Anschaulichkeit.



Anhang Abbildung 109: SKIK der **TEMPO Referenz**.  $\vartheta$  stellt die Temperatur des jeweiligen EPR-Spektrums dar.  $\vartheta_C$  ist die Trübungstemperatur, hervorgehend aus den Trübungsmessungen. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit

## Anhang

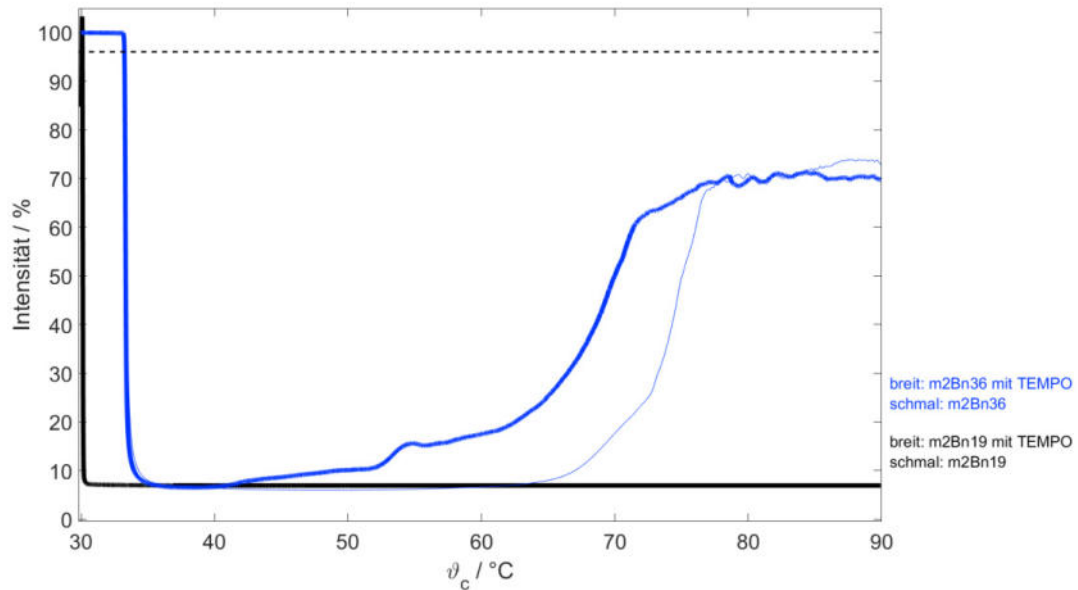
$\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ . Die schwarze Linie gibt den 3-Sigma-Grenzwert zur Basislinie aller EPR-Spektren dieser Temperaturreihe an.



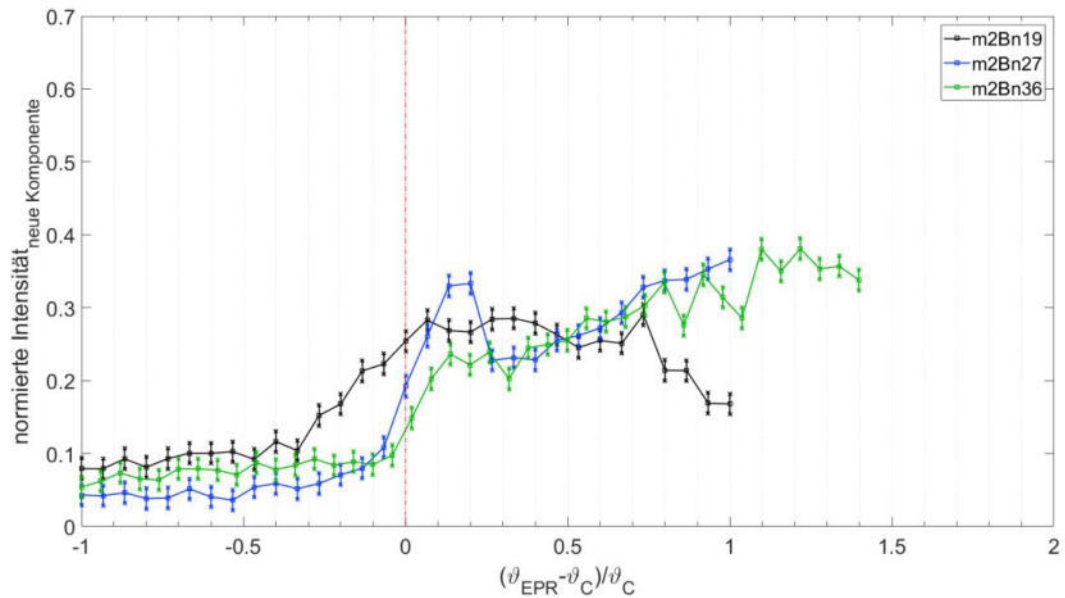
Anhang Abbildung 110: CW-EPR-Spektren und zugehörige Simulationen der **TEMPO Referenz**.

## 7.30 Exemplarische Gegenüberstellungen bei ansteigender Anzahl an Seitenketten

### 7.30.1 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl: $m = 2$ , Endgruppe B

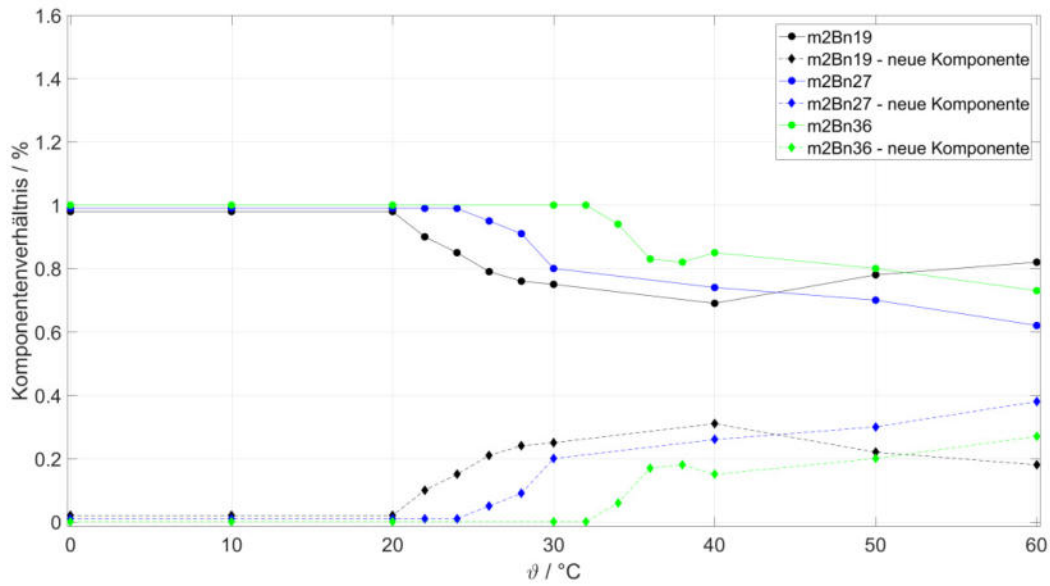


Anhang Abbildung 111: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Bn19** und **m2Bn36**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

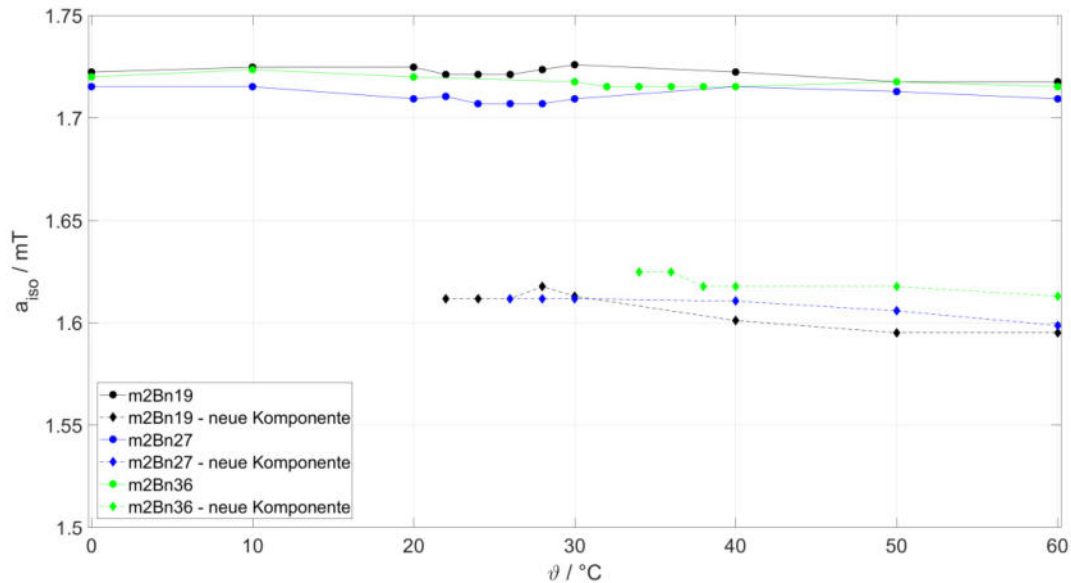


Anhang Abbildung 112: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang



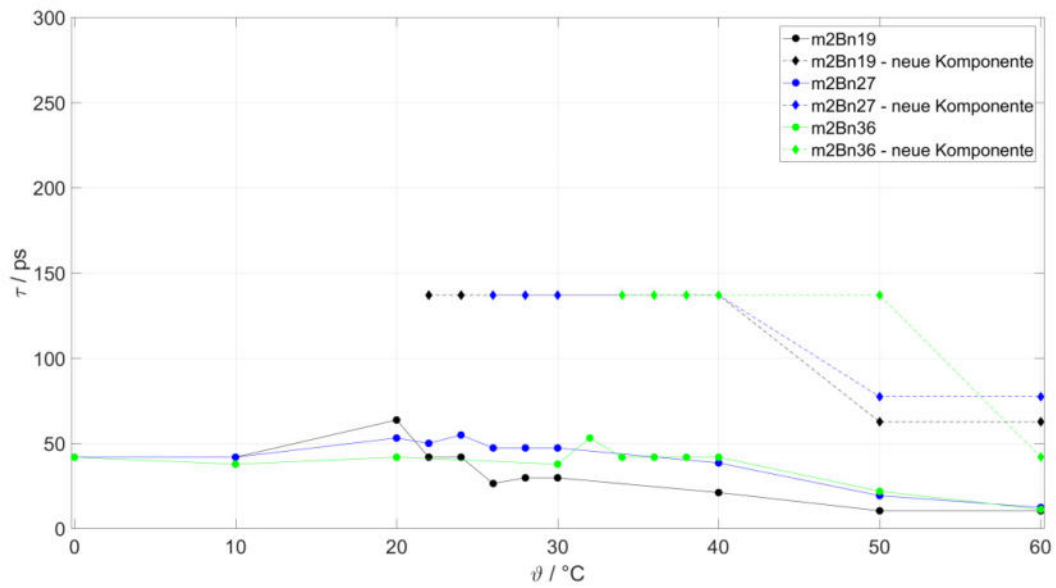
Anhang Abbildung 113: Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



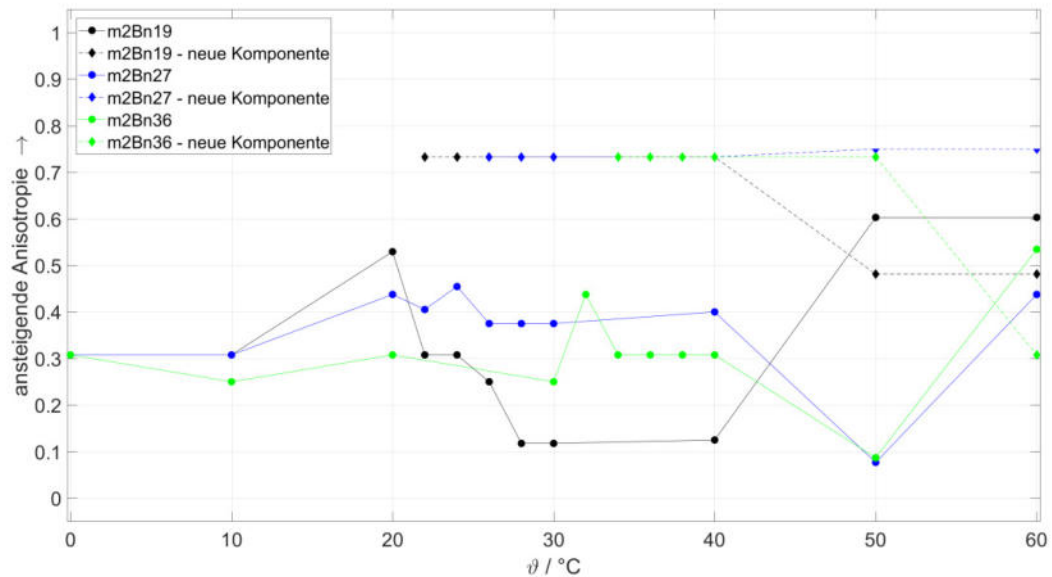
Anhang Abbildung 114: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



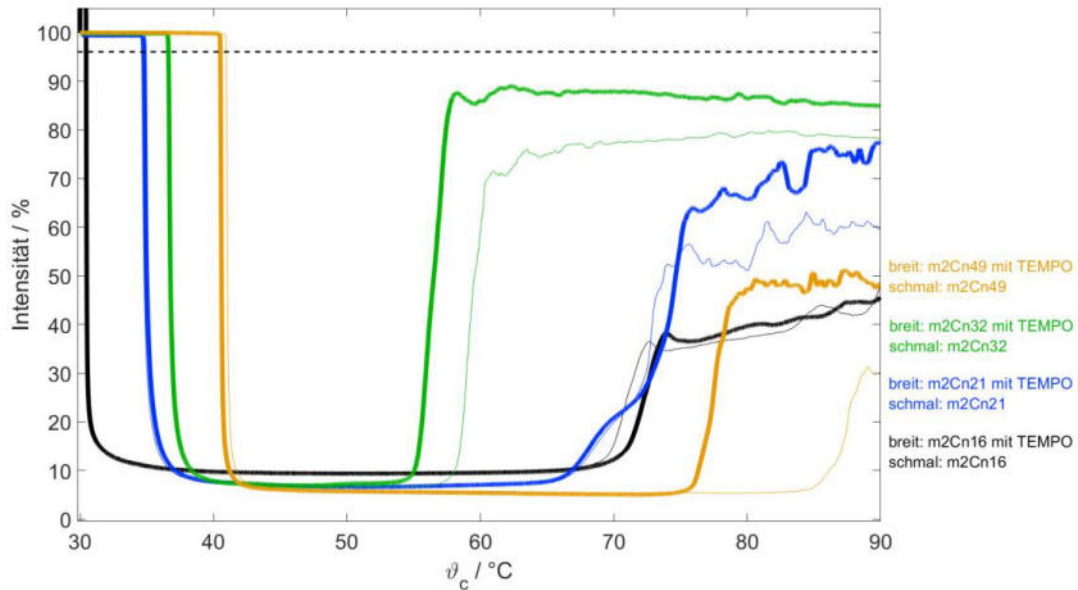
## Anhang



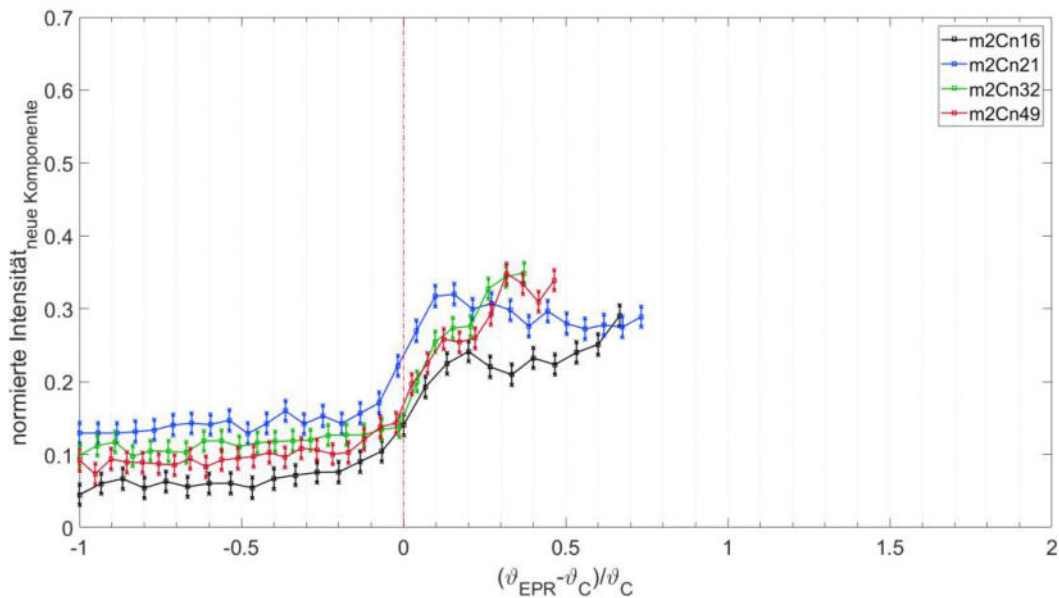
Anhang Abbildung 115: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



Anhang Abbildung 116: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Bn27** und **m2Bn36**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

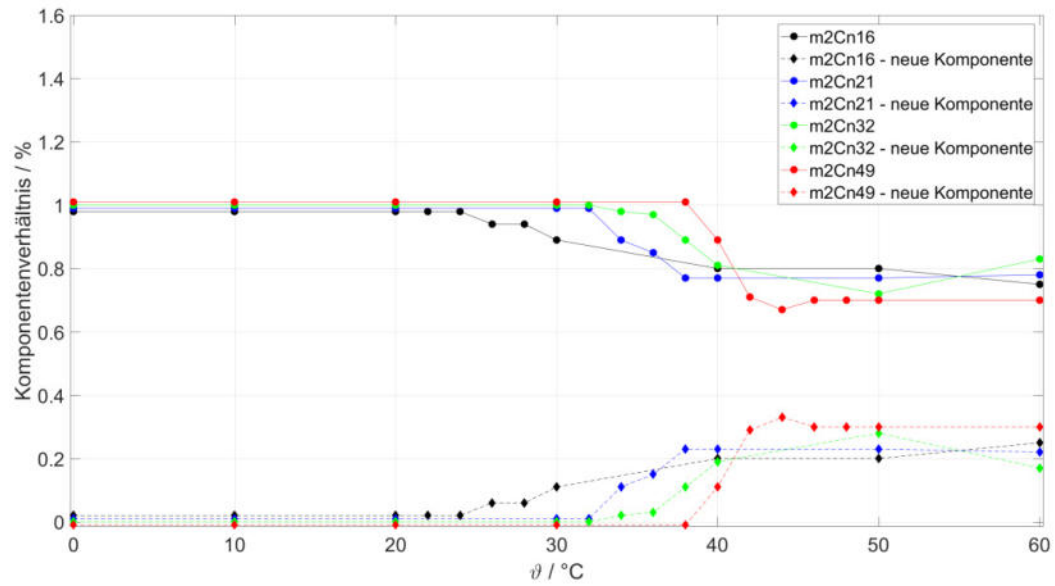
7.30.2 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl:  $m = 2$ , Endgruppe C

Anhang Abbildung 117: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

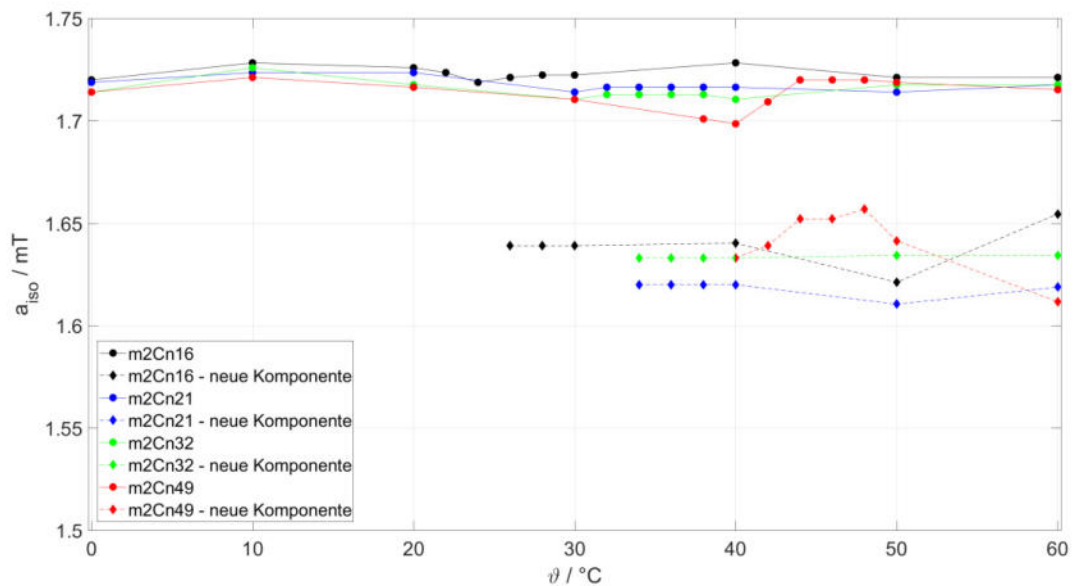


Anhang Abbildung 118: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .

## Anhang

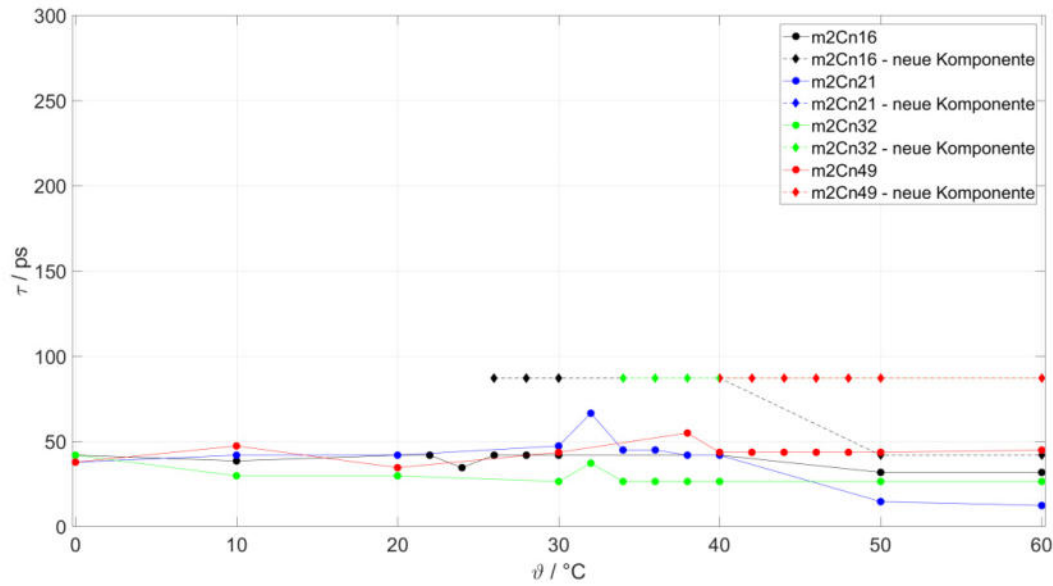


Anhang Abbildung 119 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

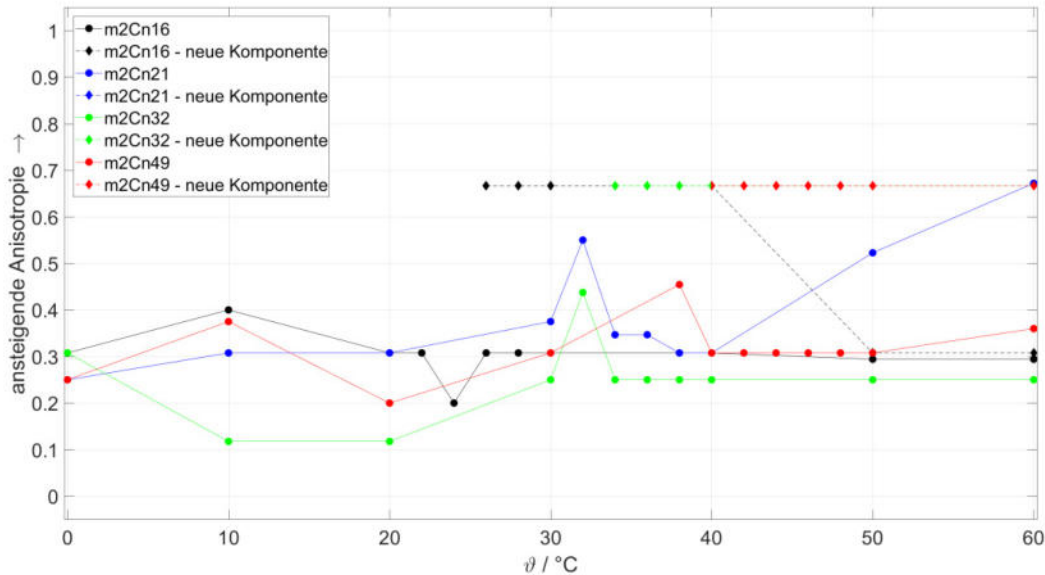


Anhang Abbildung 120: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

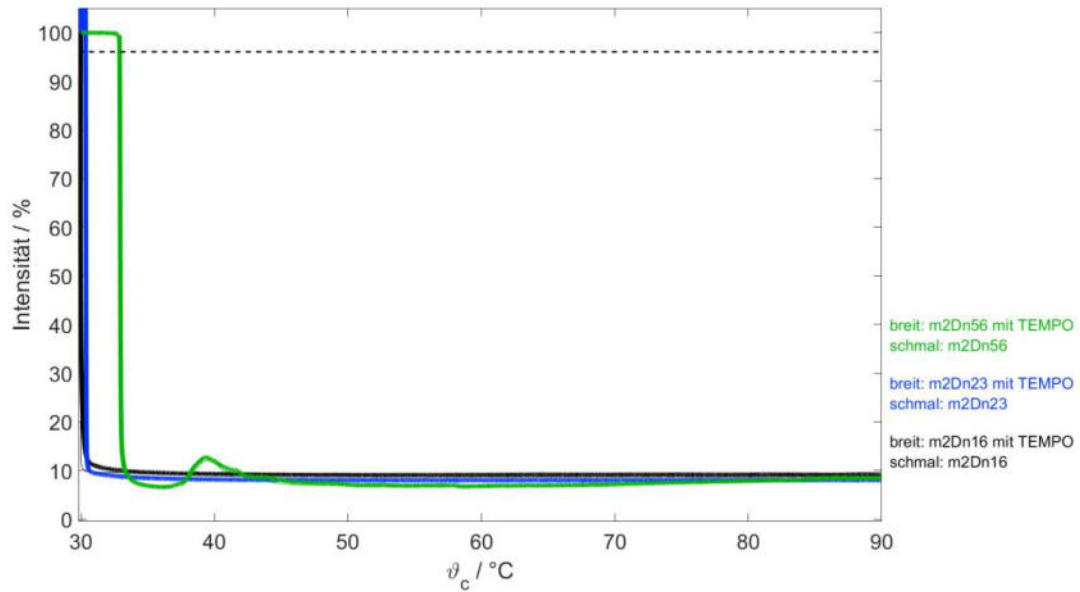


Anhang Abbildung 121: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

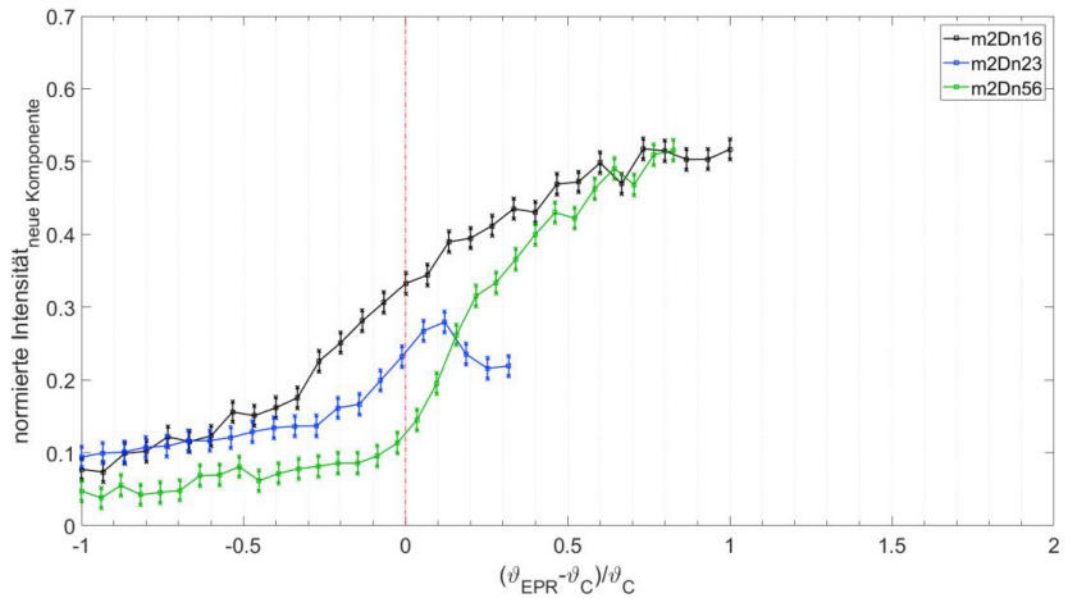


Anhang Abbildung 122: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m2Cn21**, **m2Cn32** und **m2Cn49**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.30.3 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl:  $m = 2$ , Endgruppe D

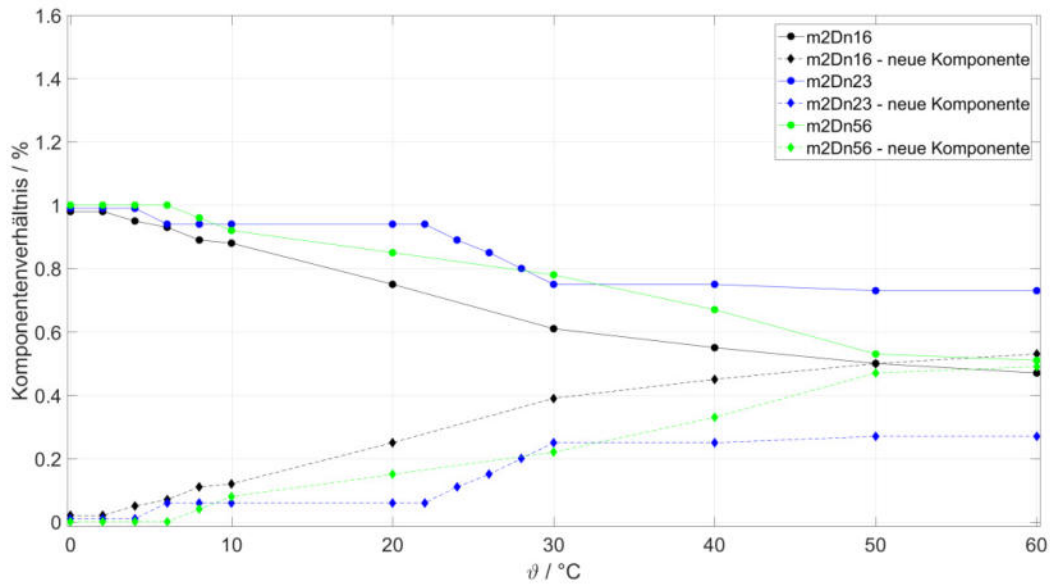


Anhang Abbildung 123: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

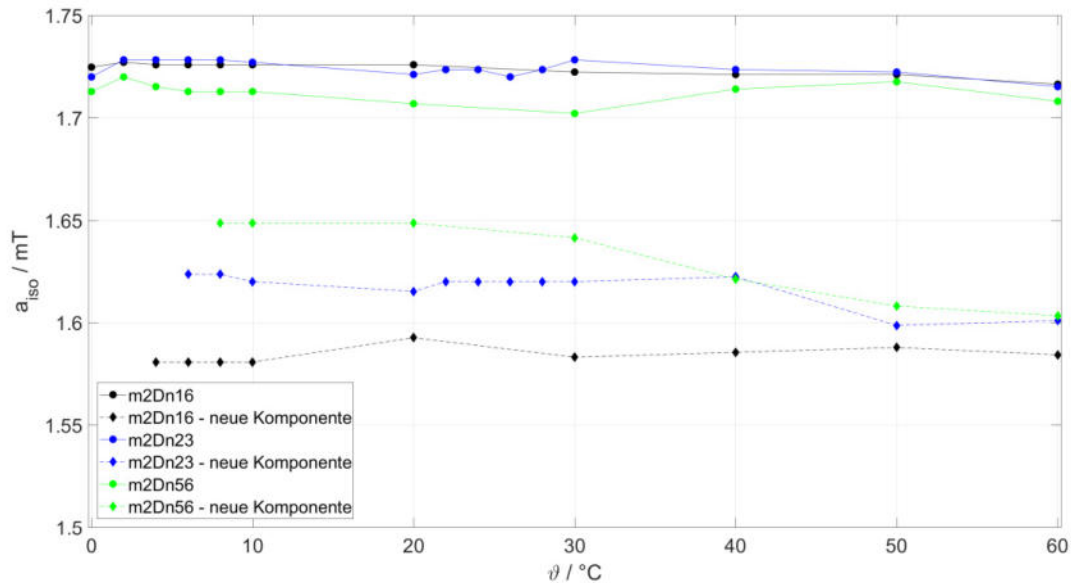


Anhang Abbildung 124: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang

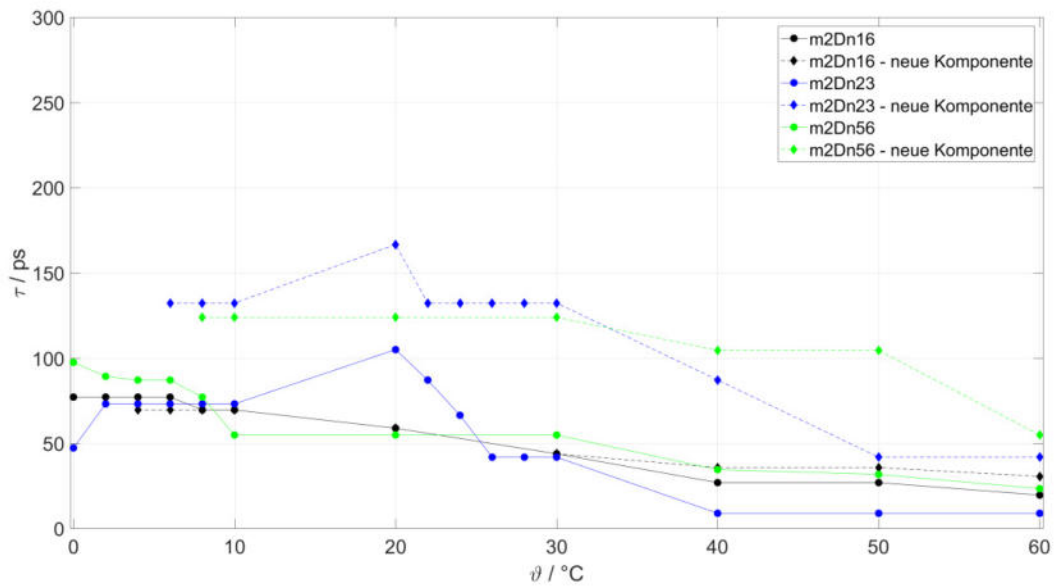


Anhang Abbildung 125 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

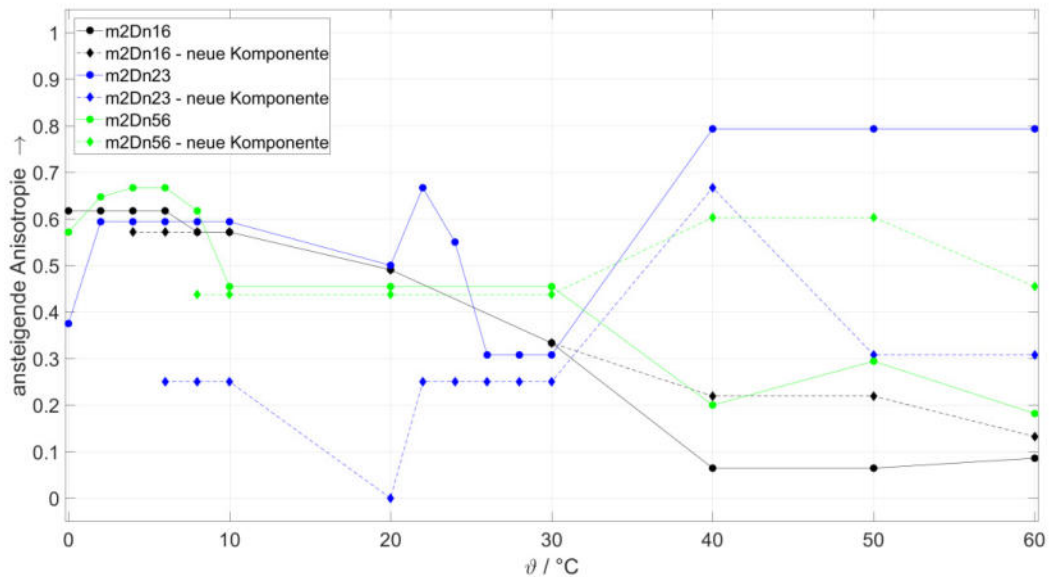


Anhang Abbildung 126: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

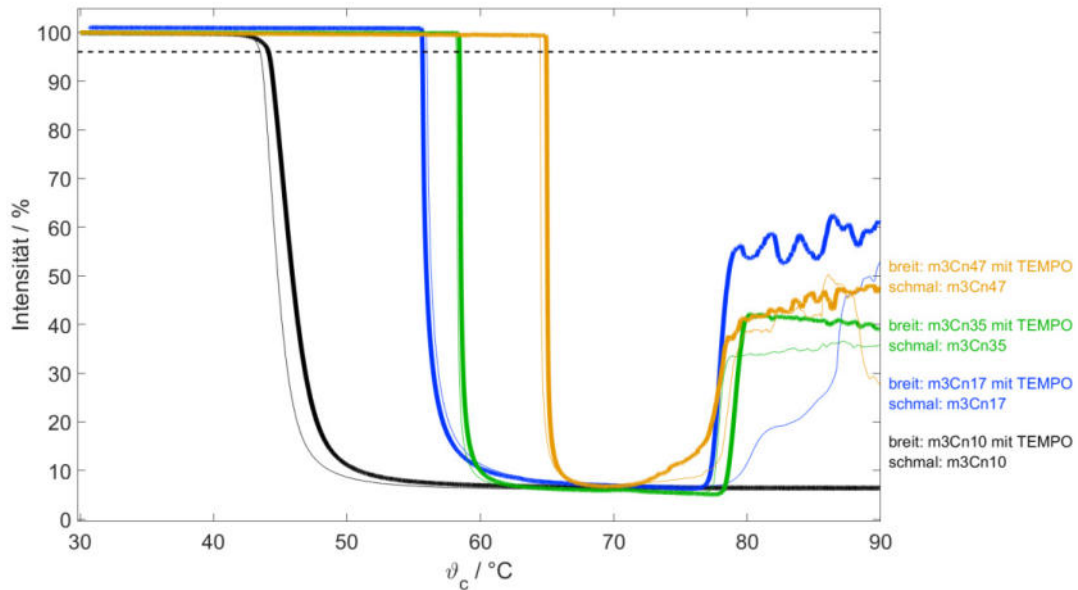


Anhang Abbildung 127: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

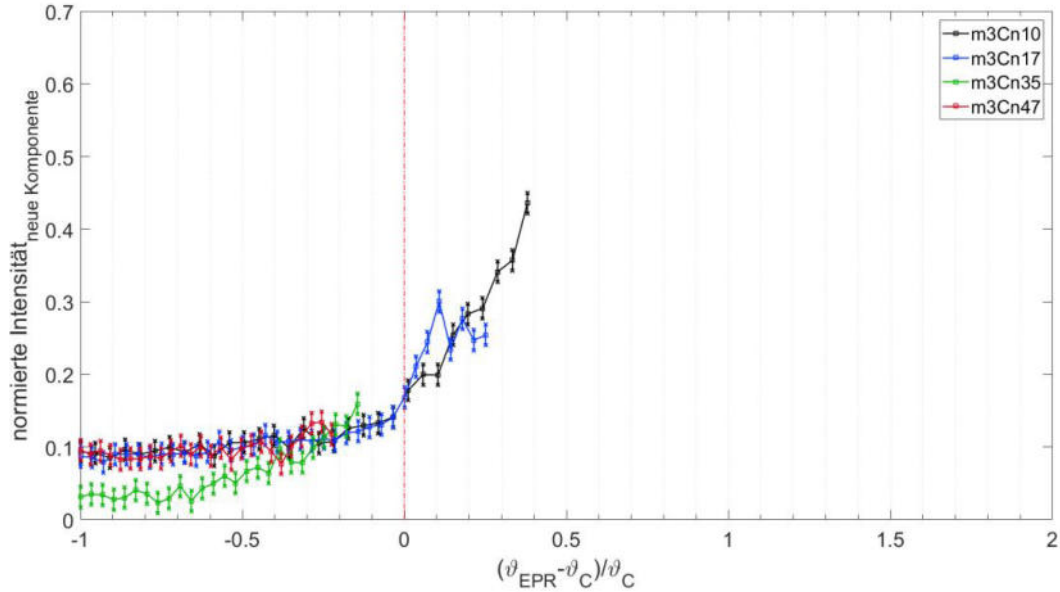


Anhang Abbildung 128: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Dn16**, **m2Dn23** und **m2Dn56**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.30.4 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl:  $m = 3$ , Endgruppe C



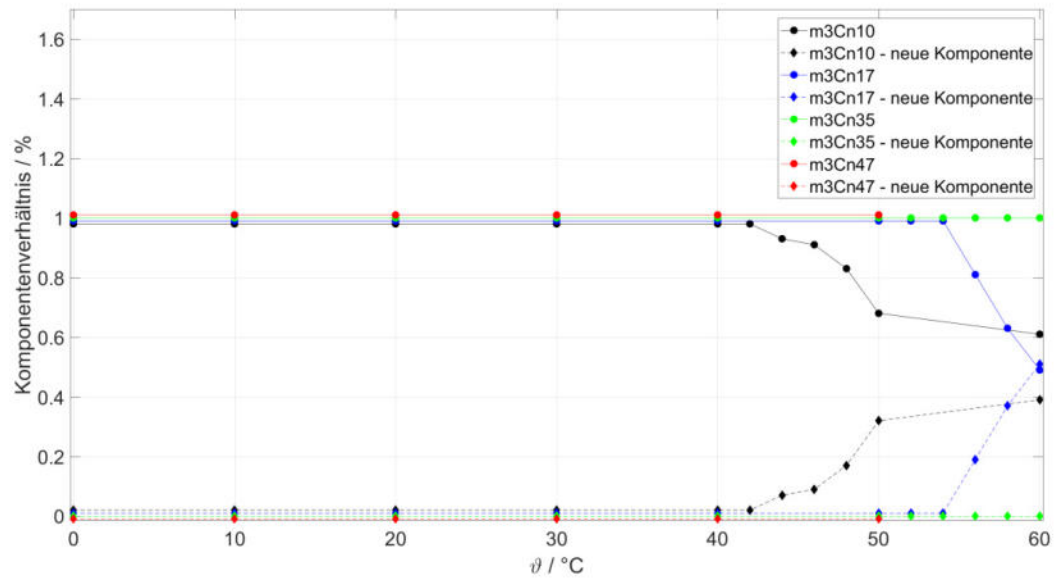
Anhang Abbildung 129: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.



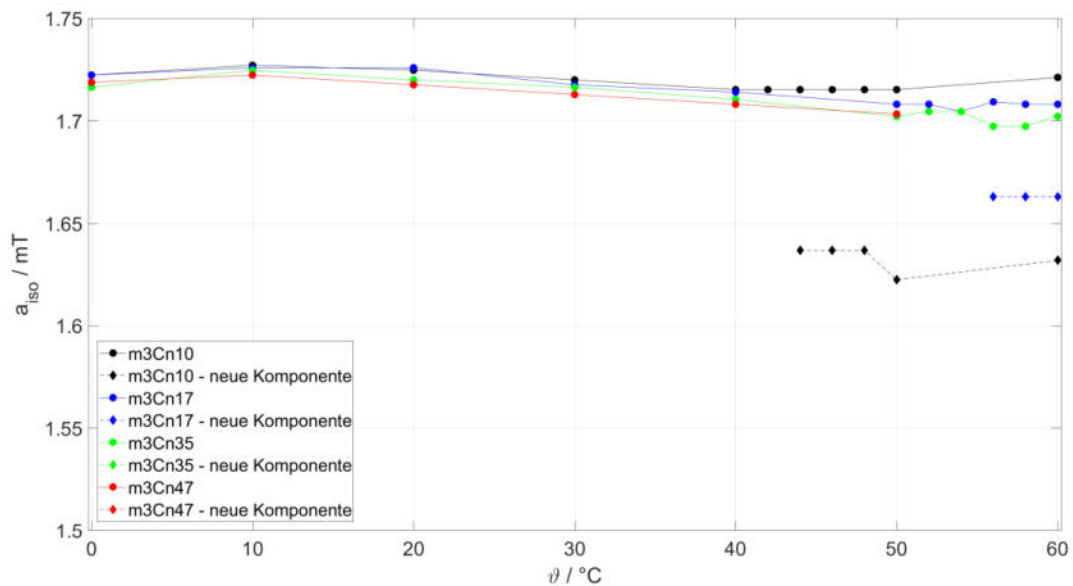
Anhang Abbildung 130: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .



## Anhang

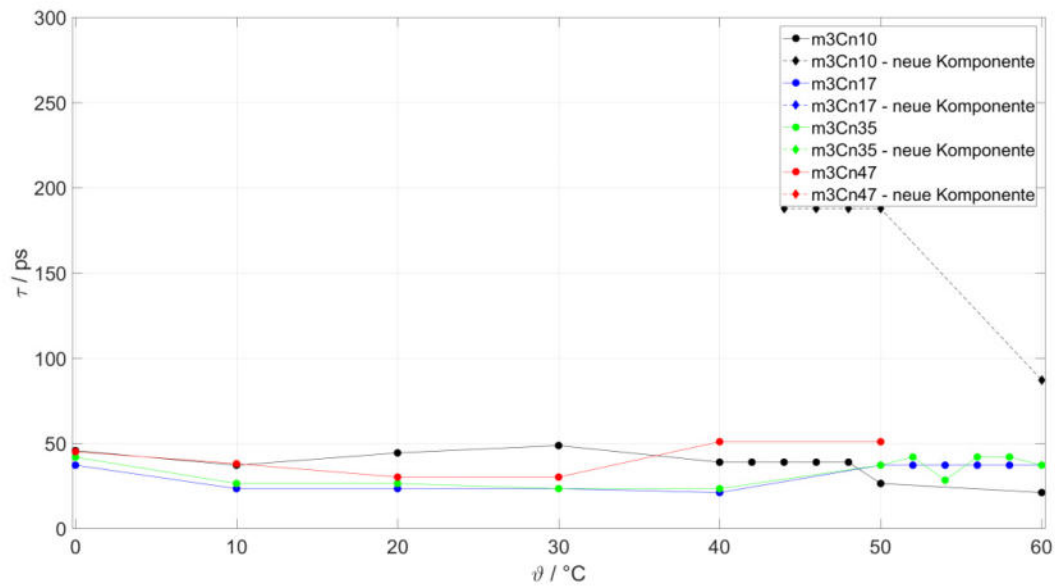


Anhang Abbildung 131 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

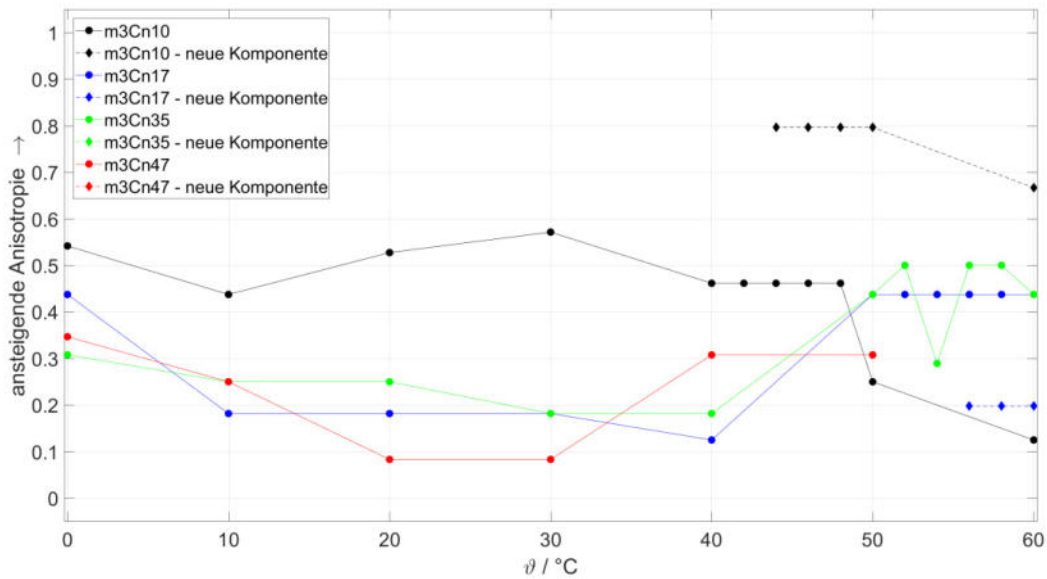


Anhang Abbildung 132: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

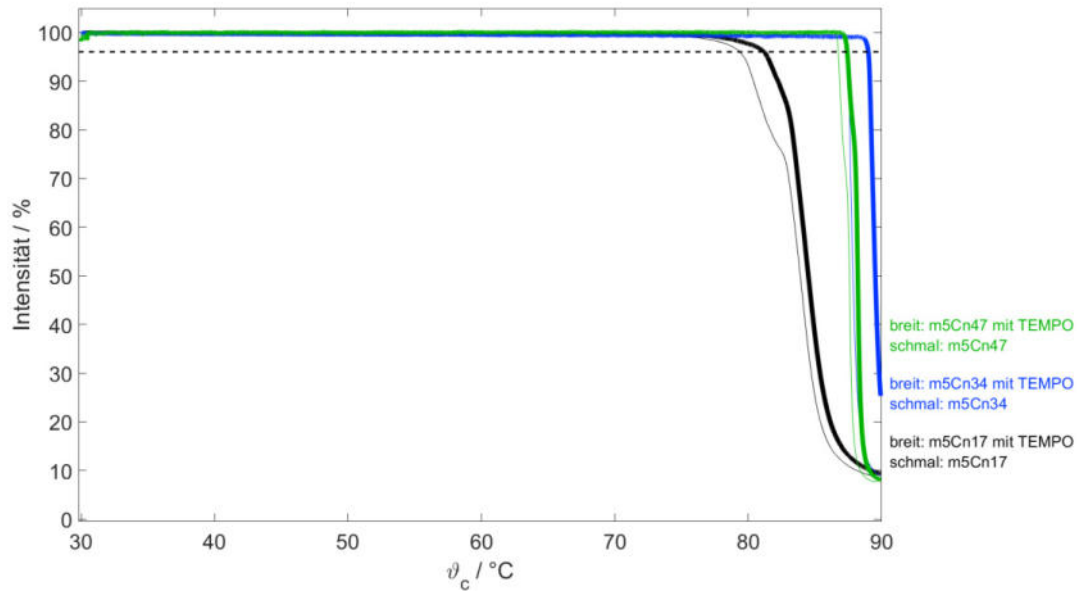


Anhang Abbildung 133: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

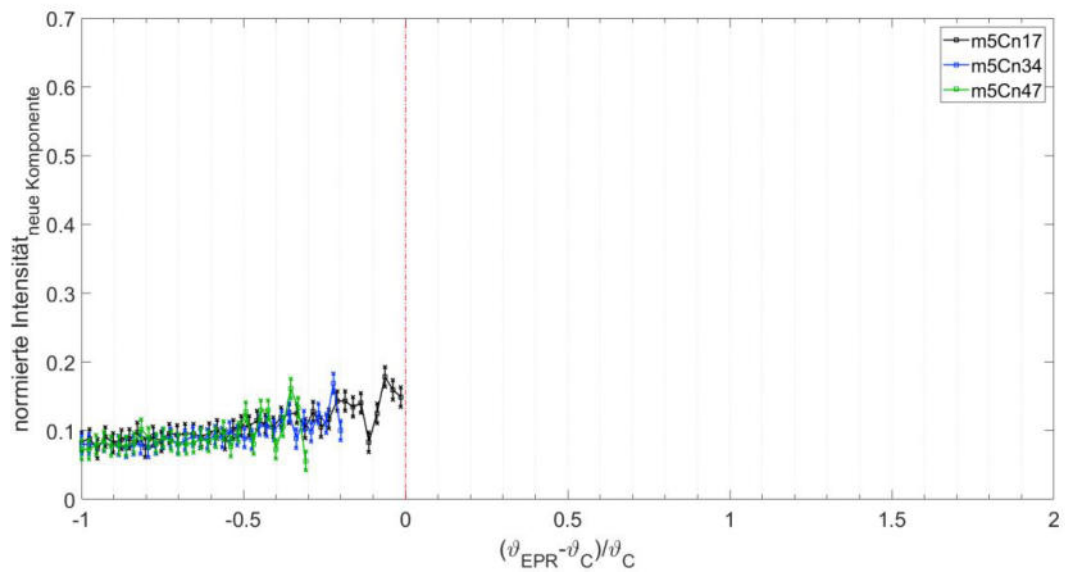


Anhang Abbildung 134: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10**, **m3Cn17**, **m3Cn35** und **m3Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.30.5 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl:  $m = 5$ , Endgruppe C

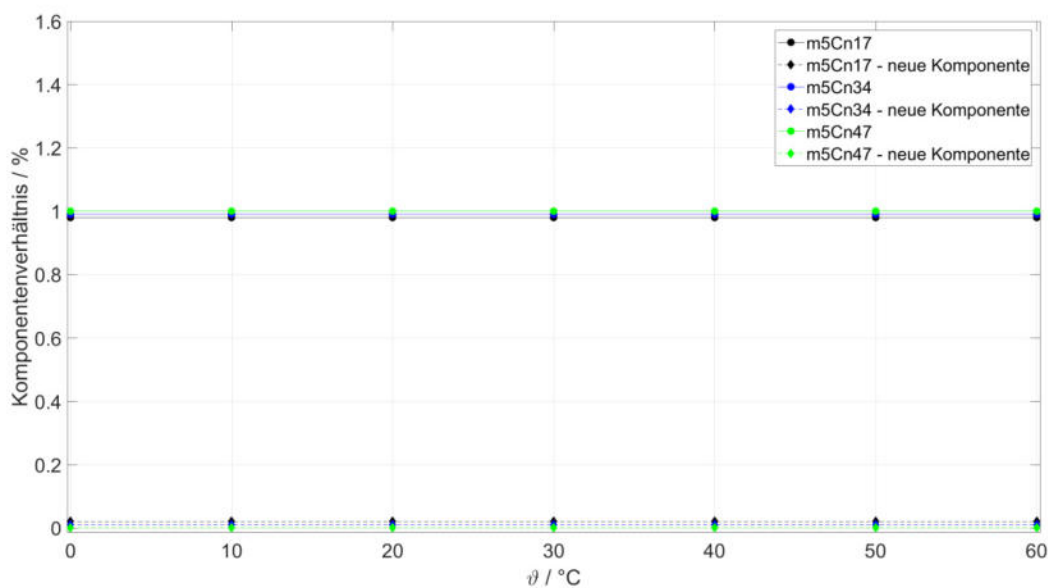


Anhang Abbildung 135: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

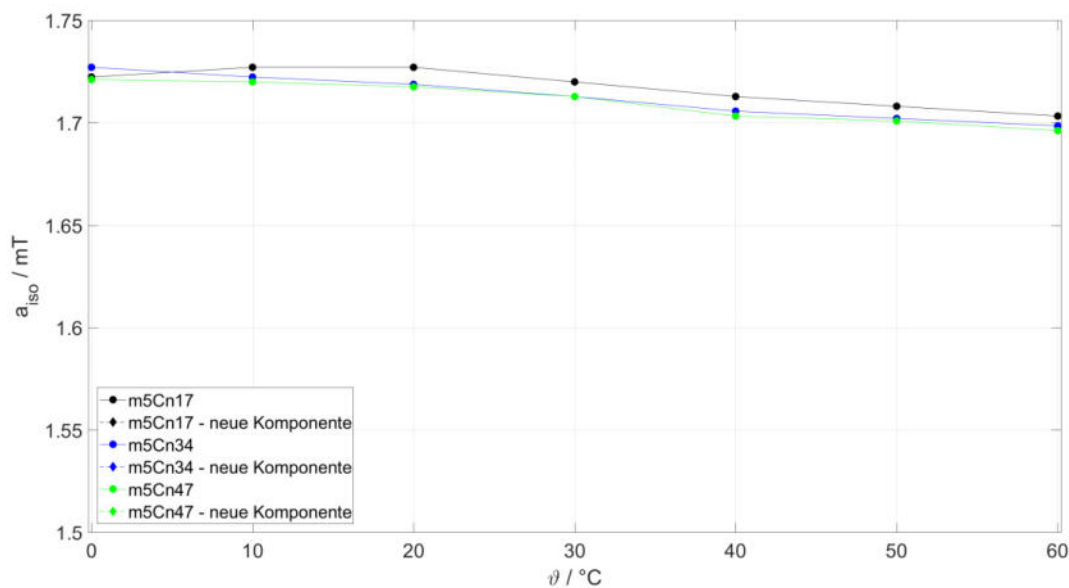


Anhang Abbildung 136: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang

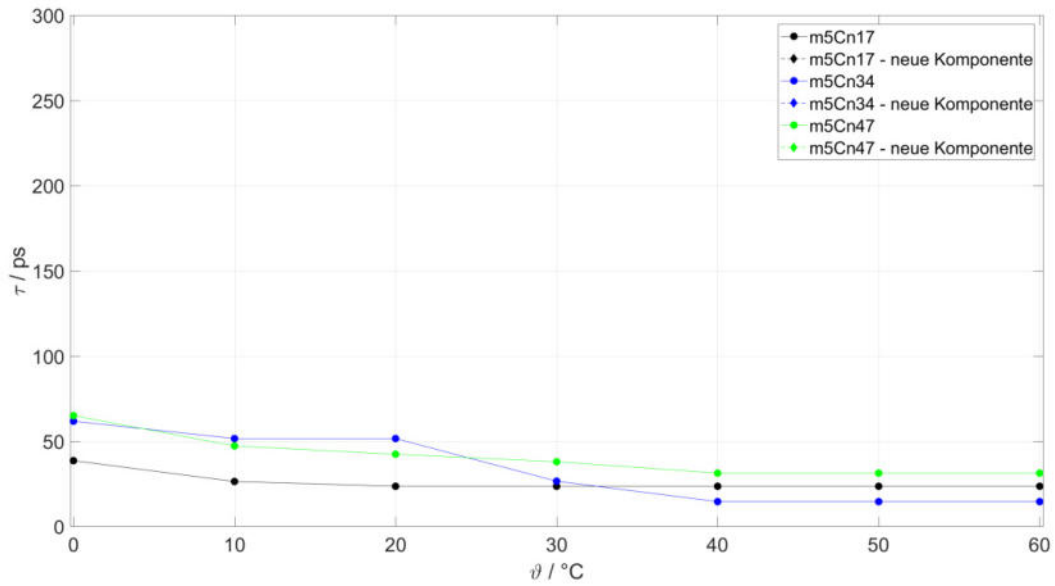


Anhang Abbildung 137 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

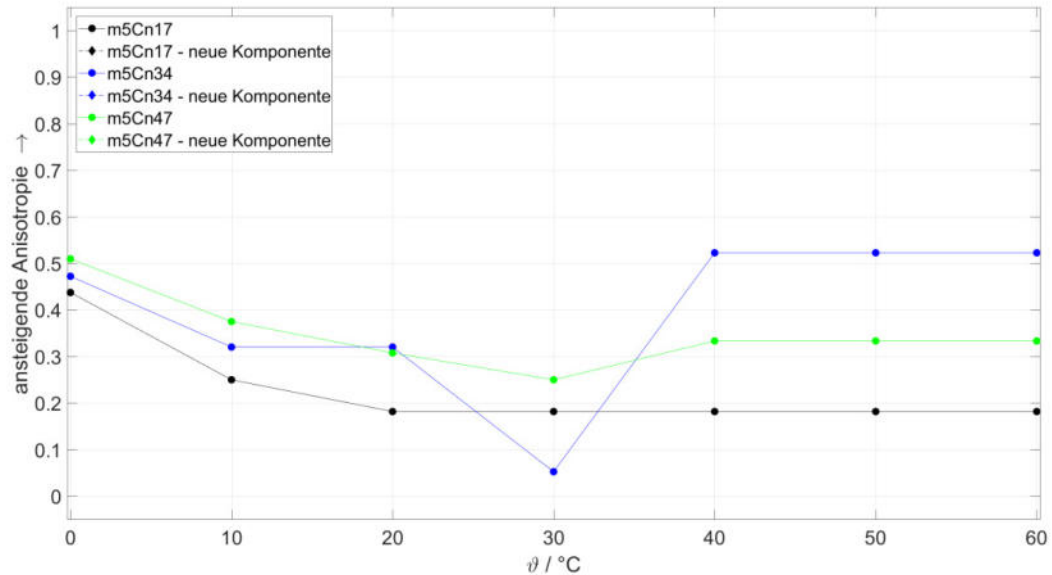


Anhang Abbildung 138: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

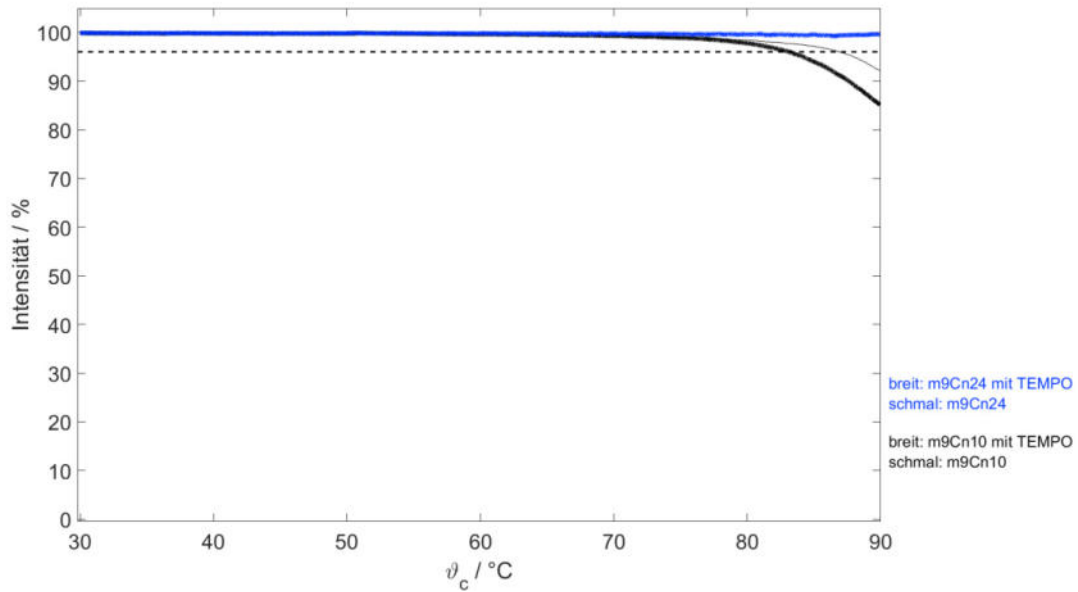


Anhang Abbildung 139: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

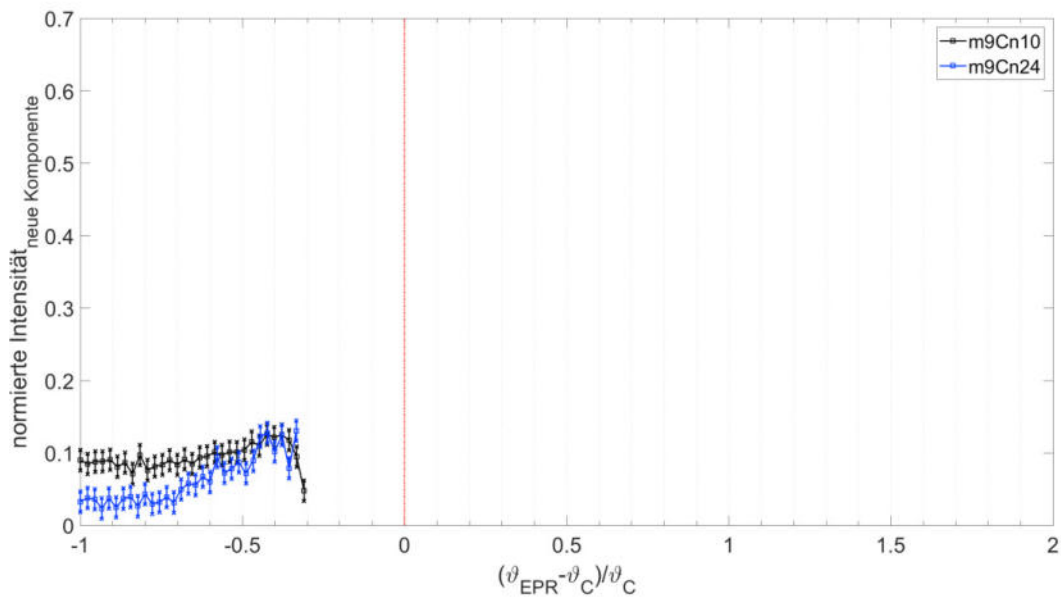


Anhang Abbildung 140: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m5Cn17**, **m5Cn34** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.30.6 Gegenüberstellung bei ansteigender Seitenkettenanzahl:  $m = 9$ , Endgruppe C

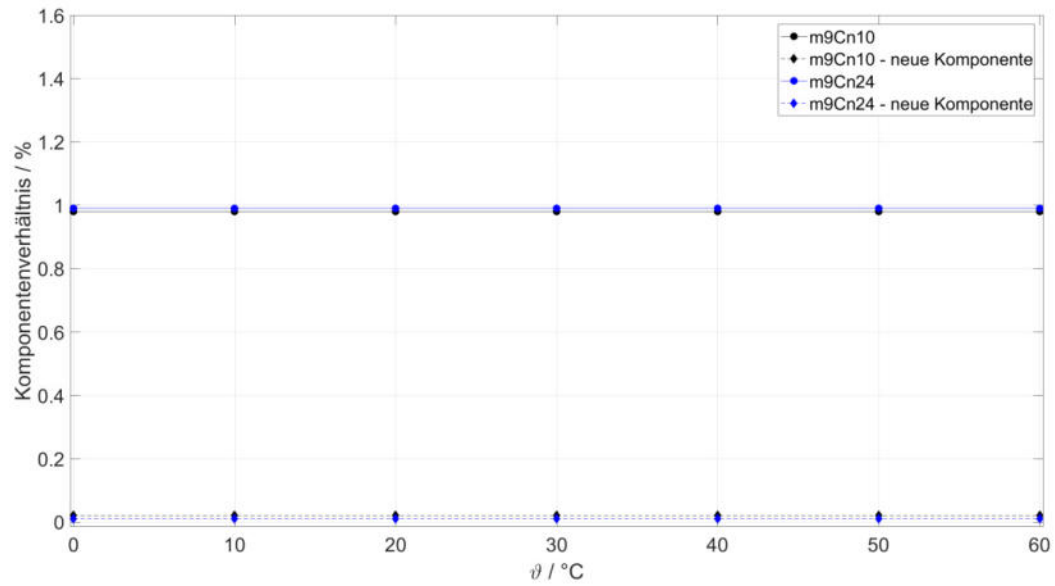


Anhang Abbildung 141: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

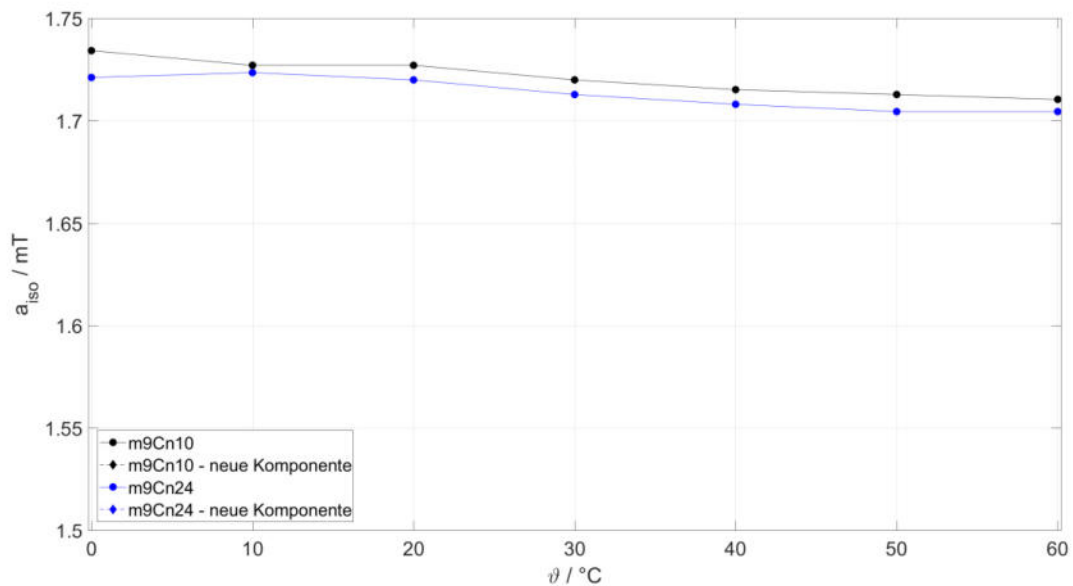


Anhang Abbildung 142: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .

## Anhang

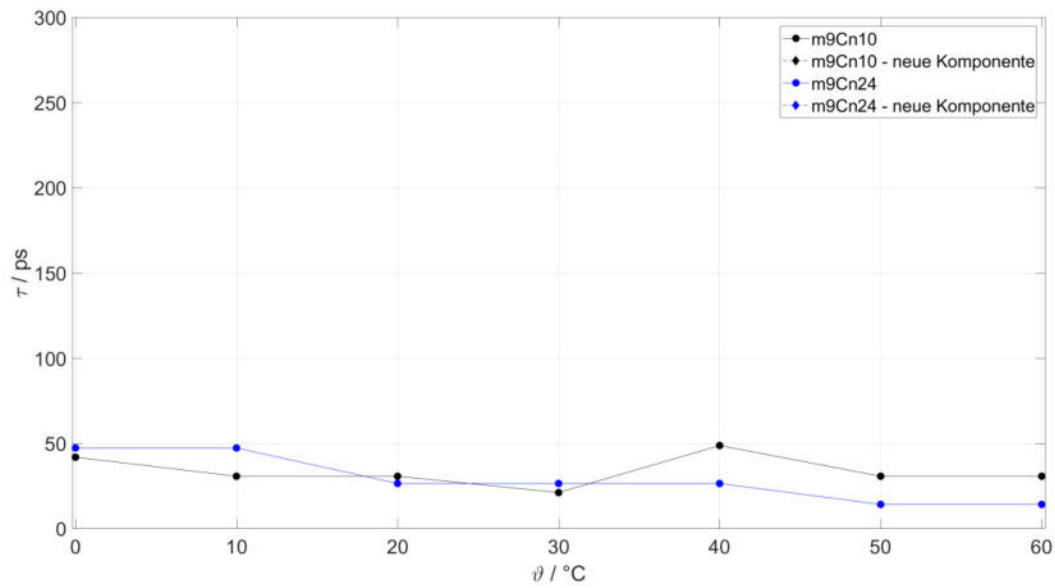


Anhang Abbildung 143 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

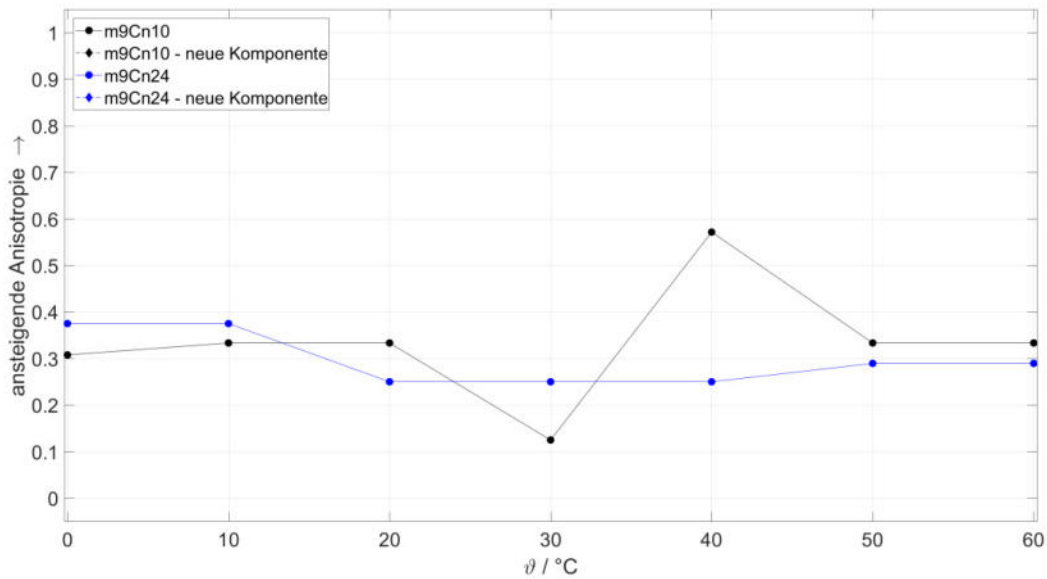


Anhang Abbildung 144: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang



Anhang Abbildung 145: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

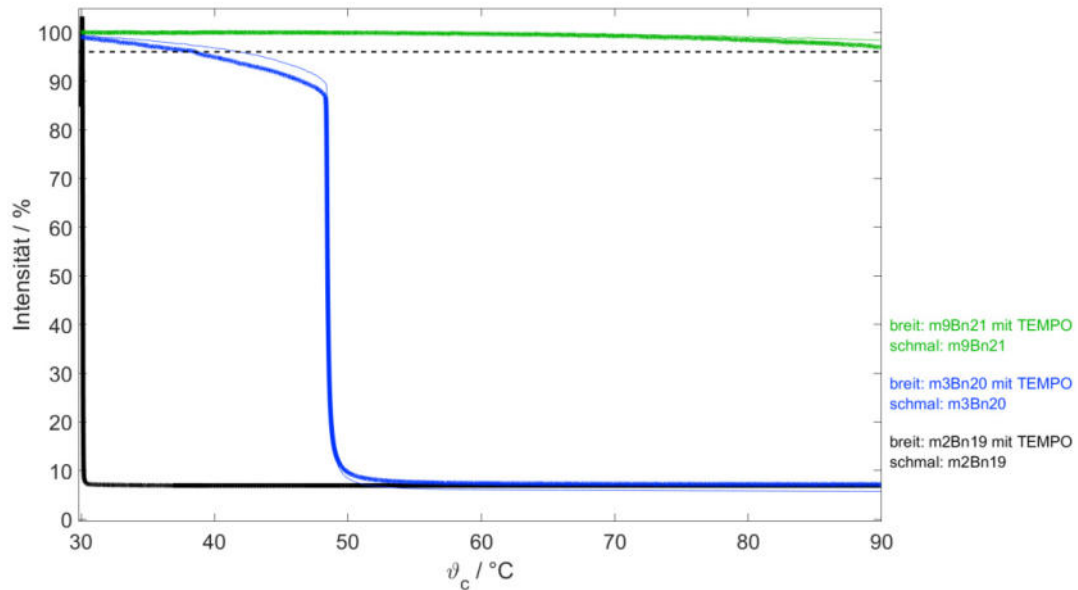


Anhang Abbildung 146: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m9Cn10** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

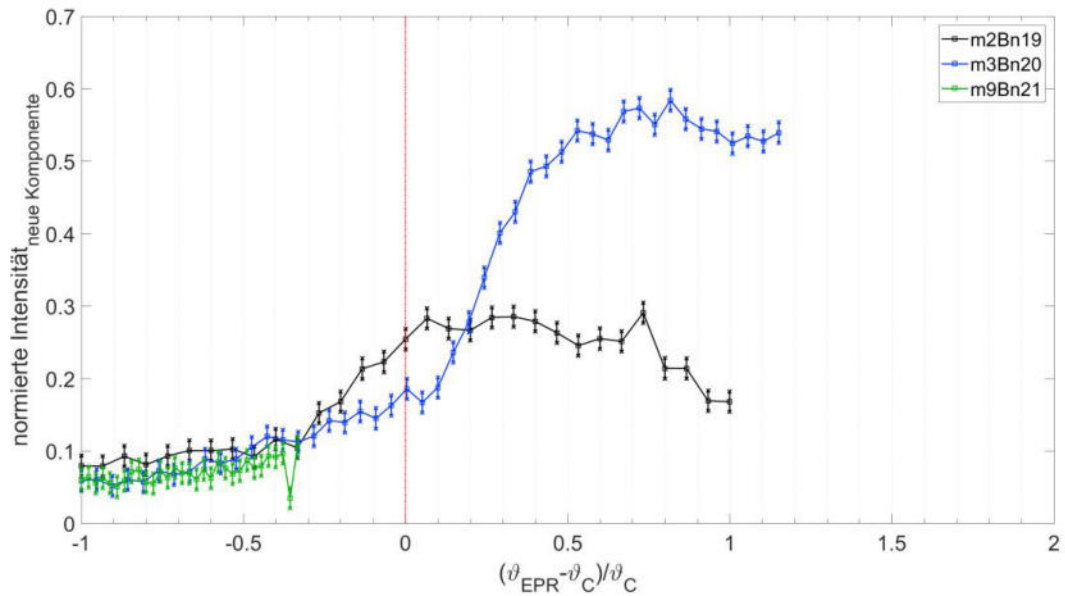


## 7.31 Exemplarische Gegenüberstellungen bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten

### 7.31.1 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten: $n \approx 20$ , Endgruppe B

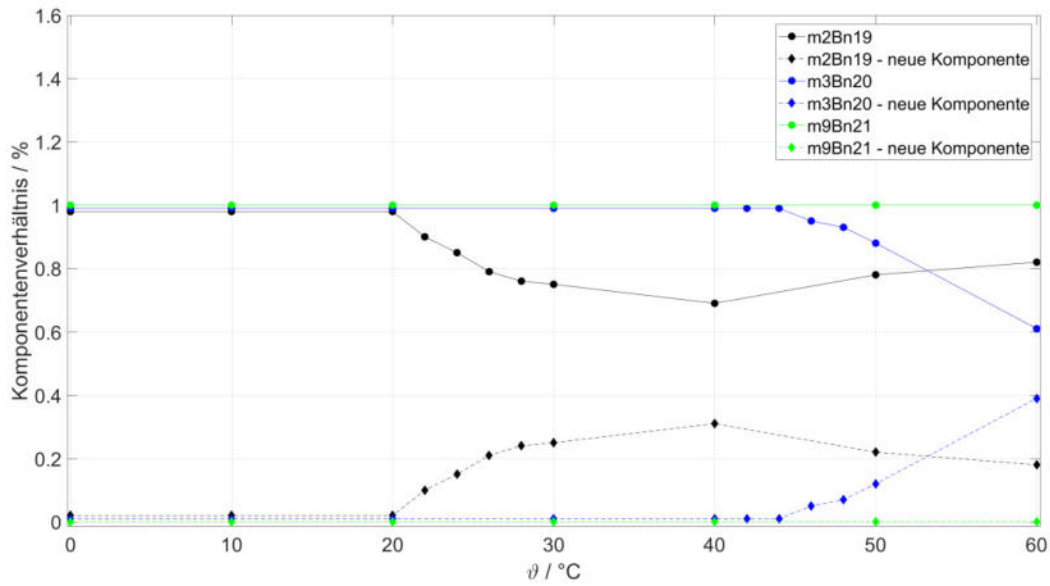


Anhang Abbildung 147: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

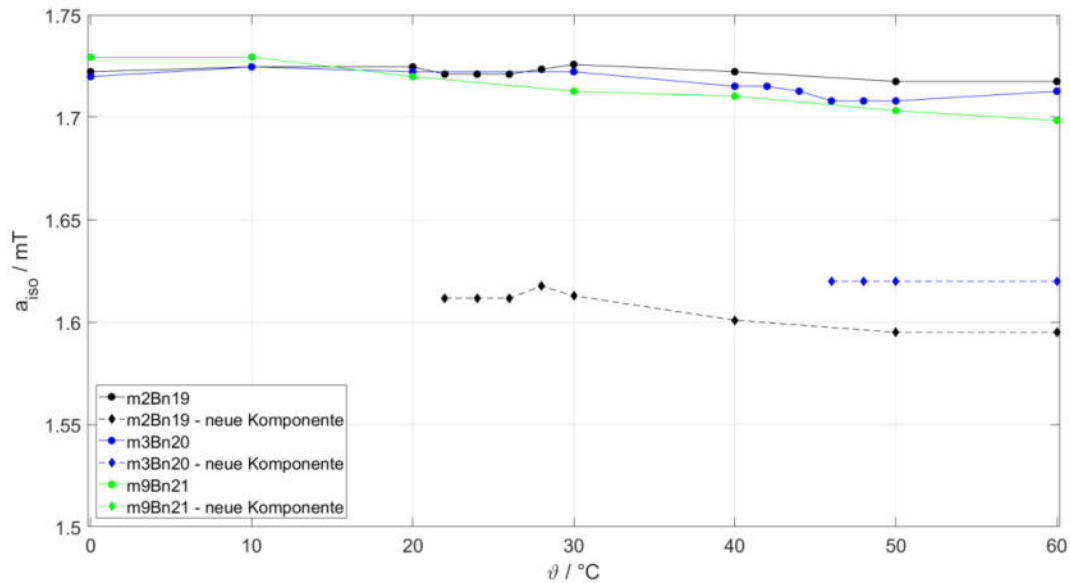


Anhang Abbildung 148: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang

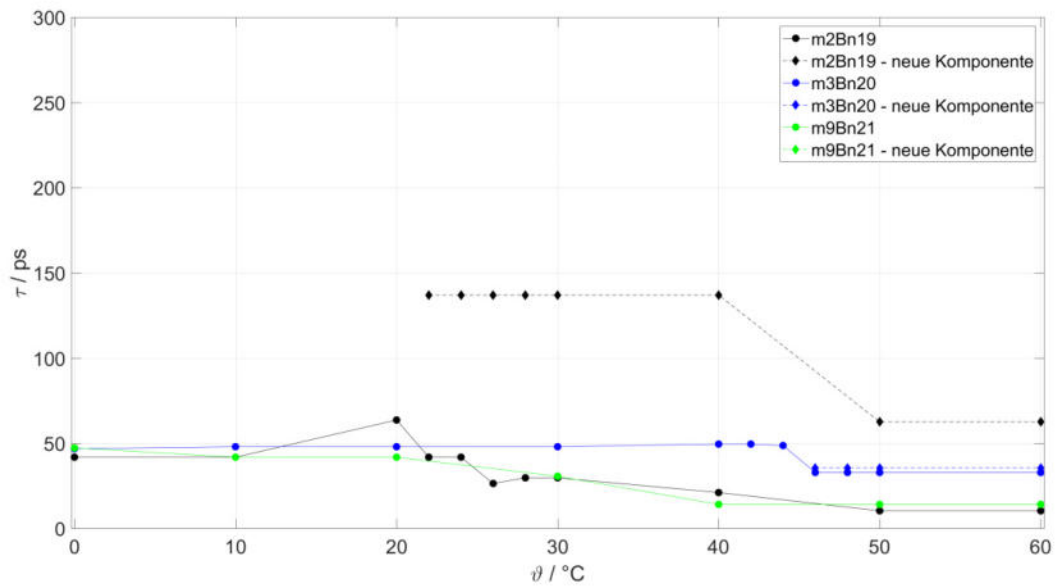


Anhang Abbildung 149 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

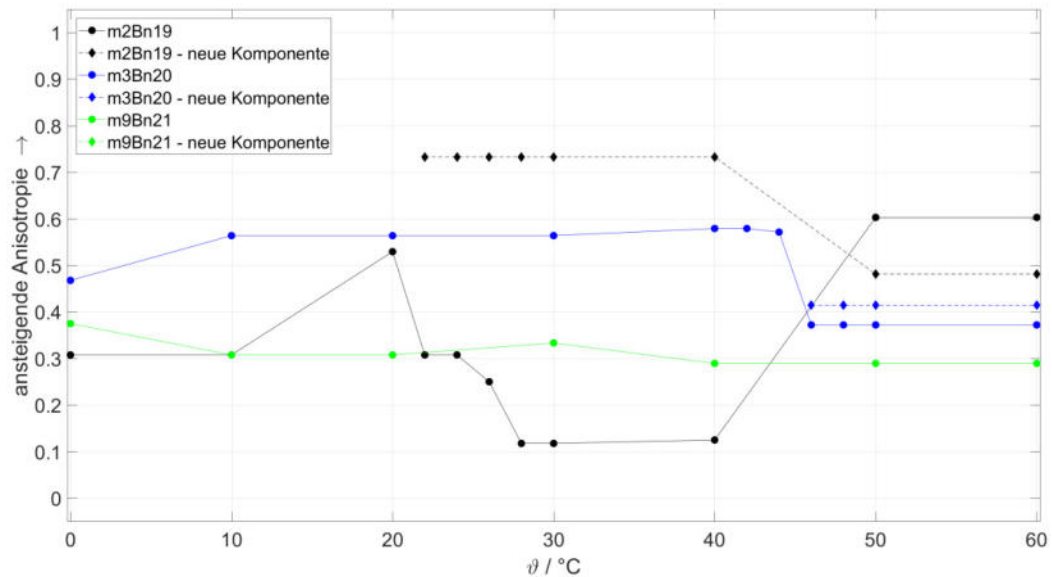


Anhang Abbildung 150: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

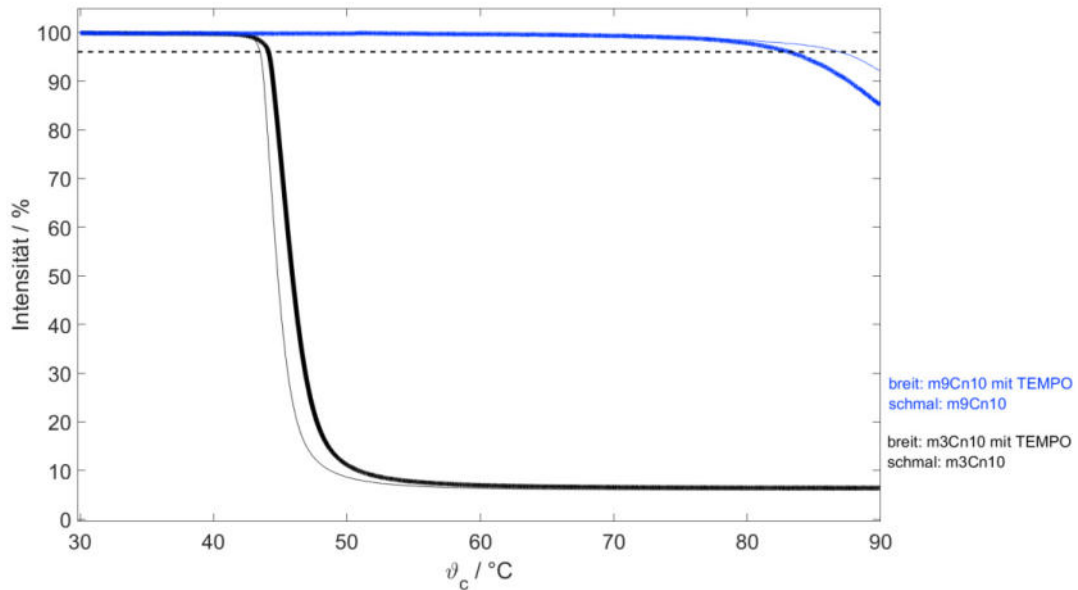


Anhang Abbildung 151: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

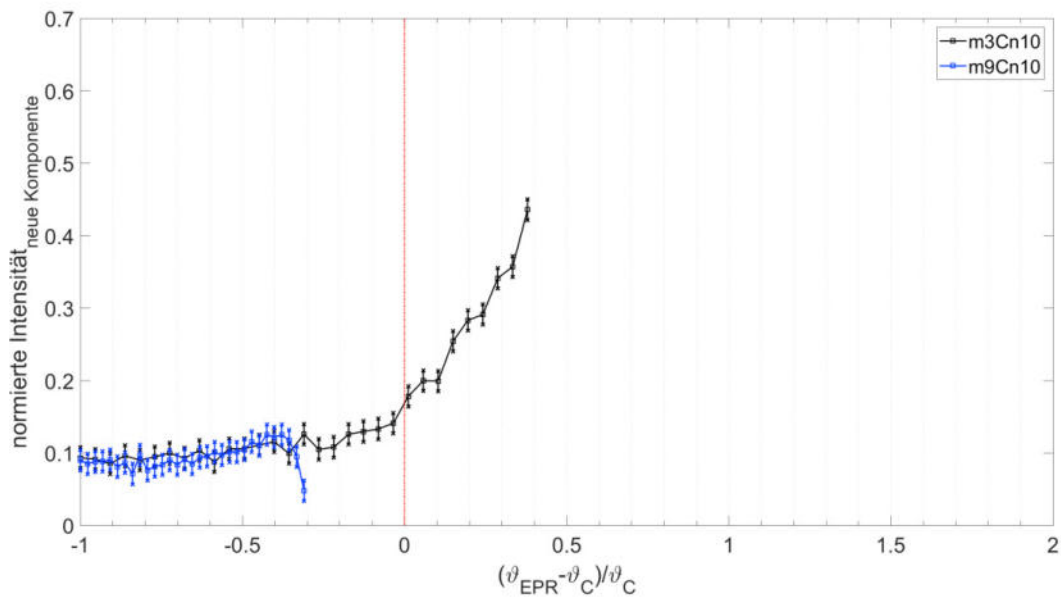


Anhang Abbildung 152: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m3Bn20** und **m9Bn21**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.31.2 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten:  $n \approx 10$ , Endgruppe C

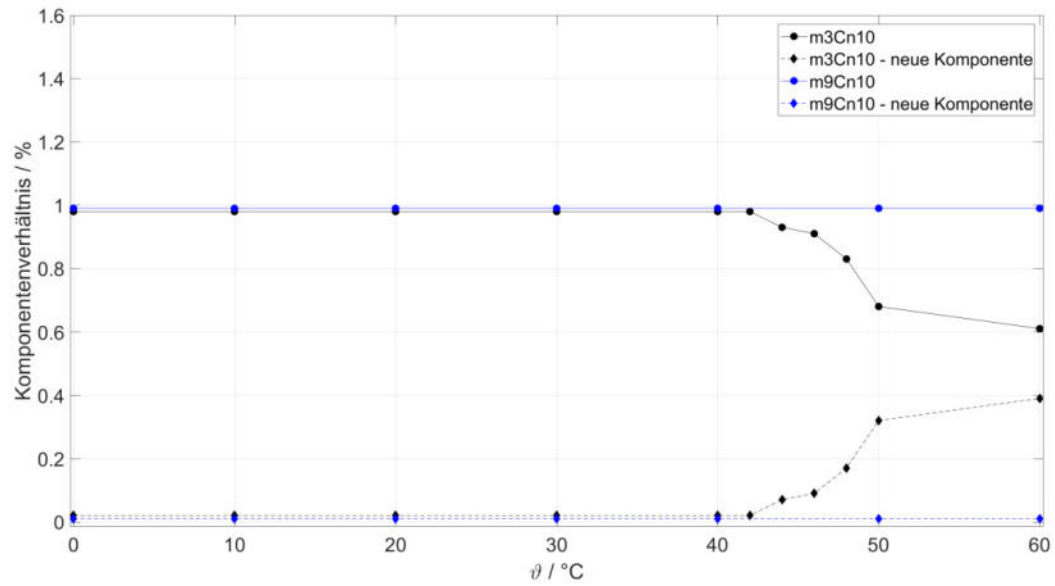


Anhang Abbildung 153: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

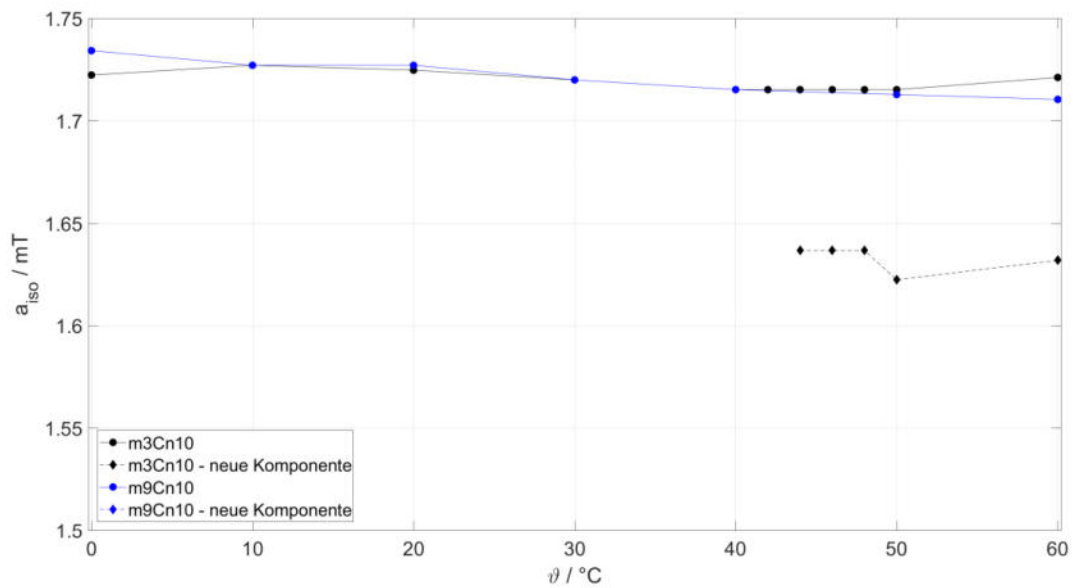


Anhang Abbildung 154: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang

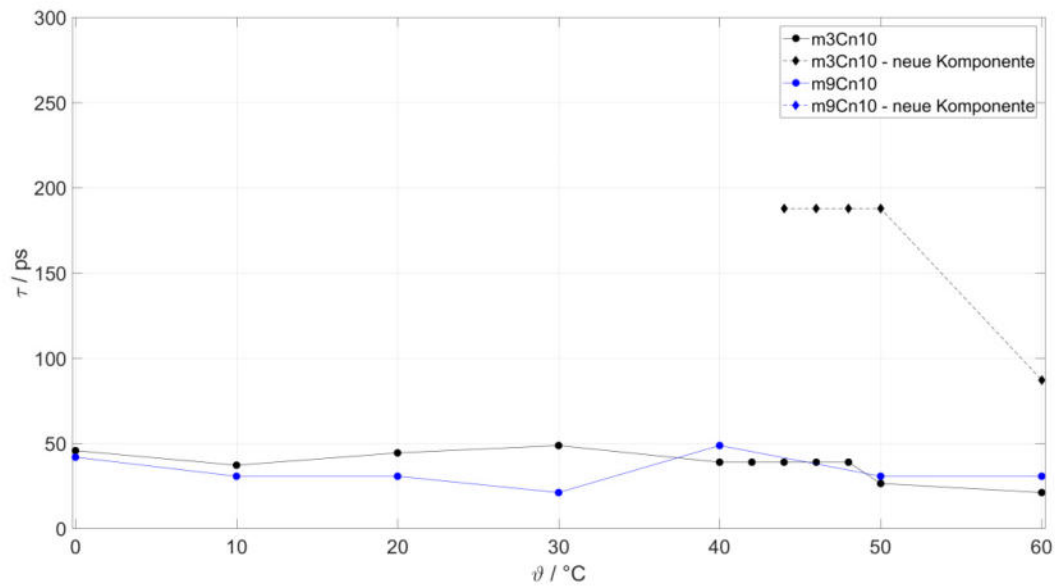


Anhang Abbildung 155 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

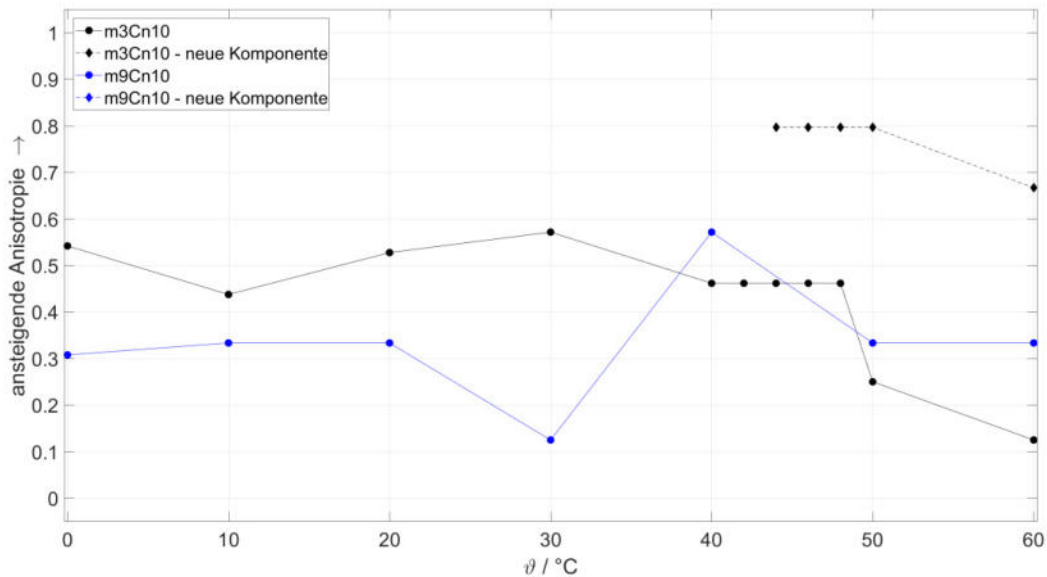


Anhang Abbildung 156: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

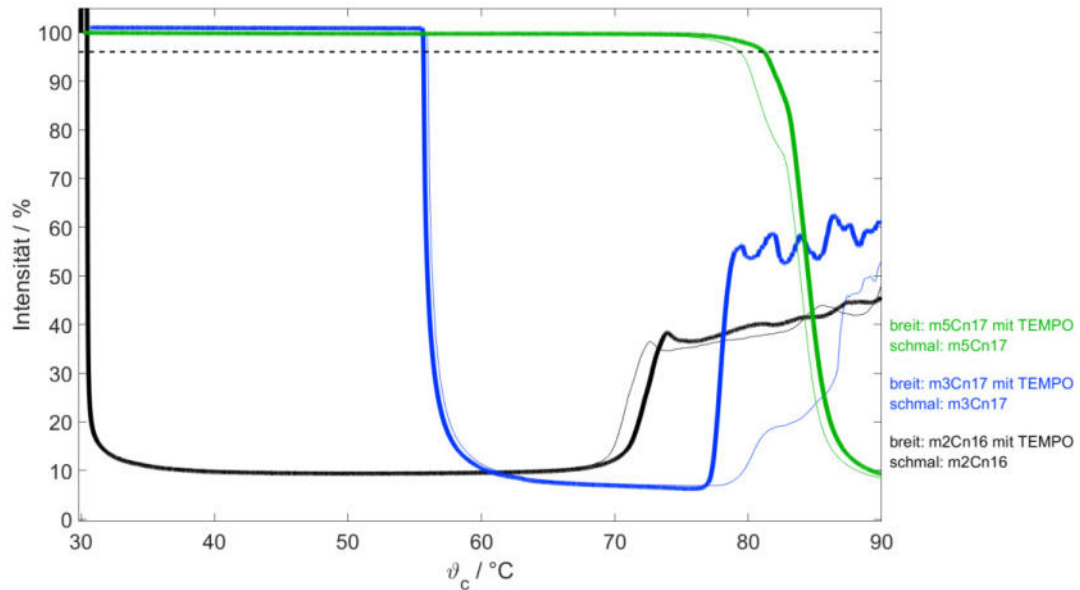


Anhang Abbildung 157: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

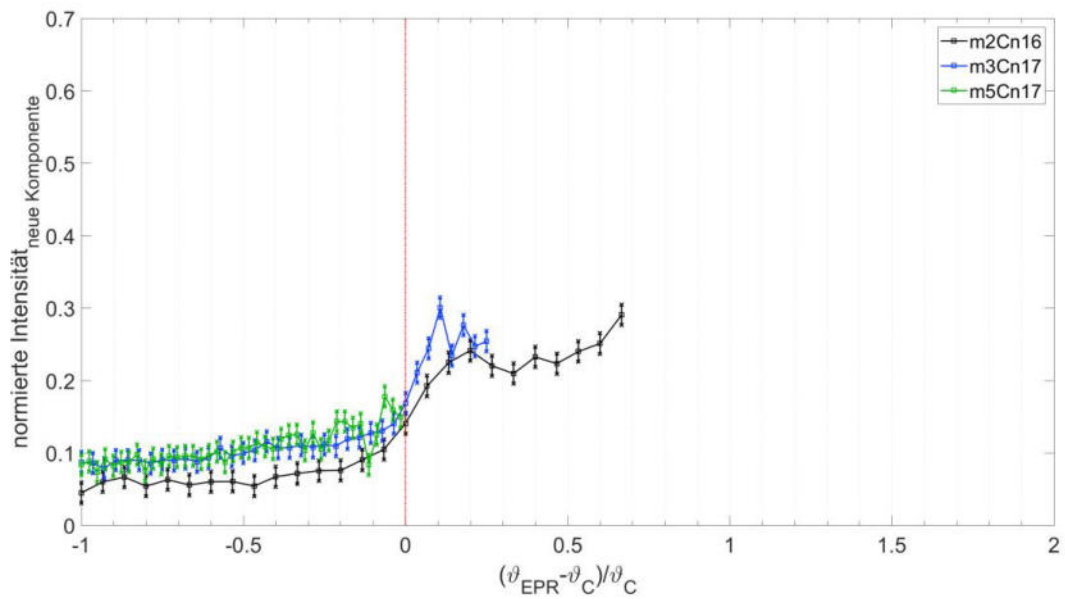


Anhang Abbildung 158: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m3Cn10** und **m9Cn10**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.31.3 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten:  $n \approx 17$ , Endgruppe C

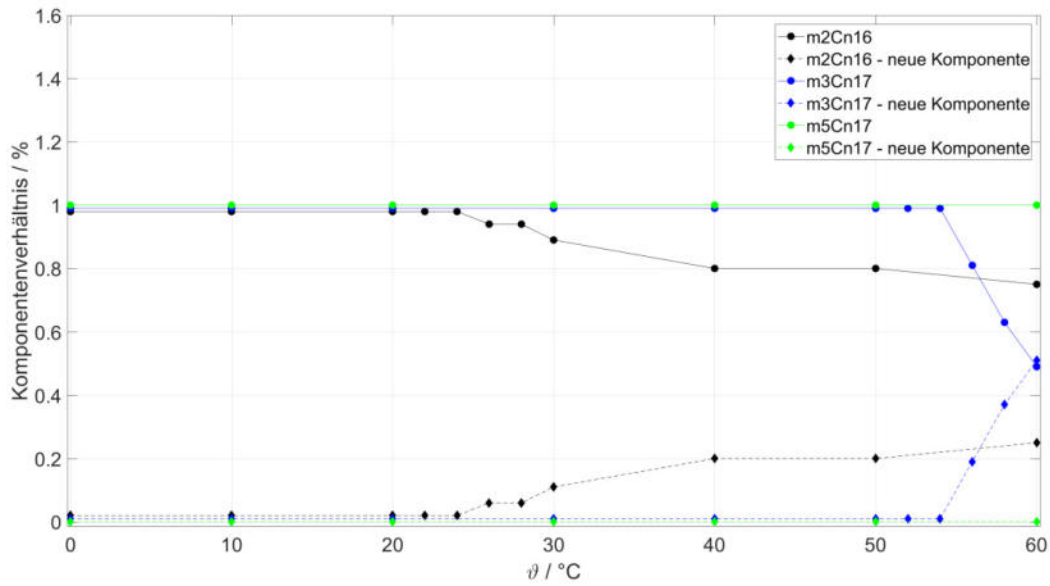


Anhang Abbildung 159: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

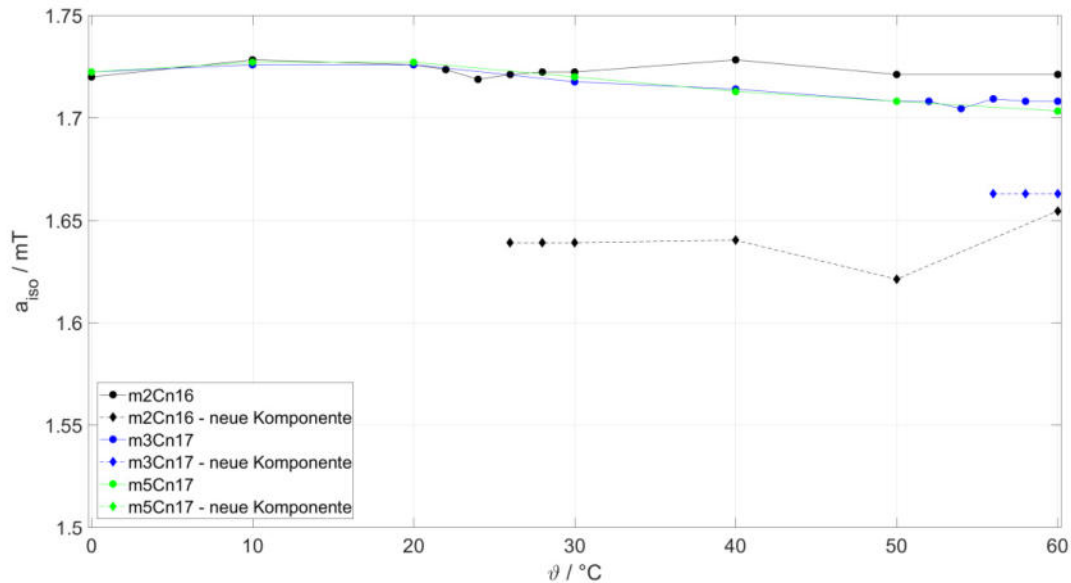


Anhang Abbildung 160: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang



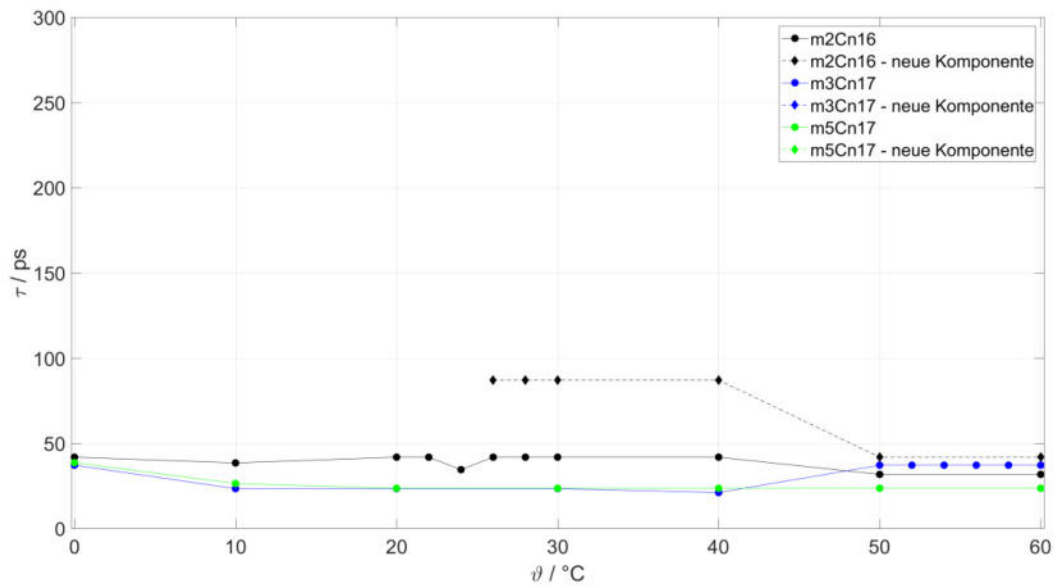
Anhang Abbildung 161 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



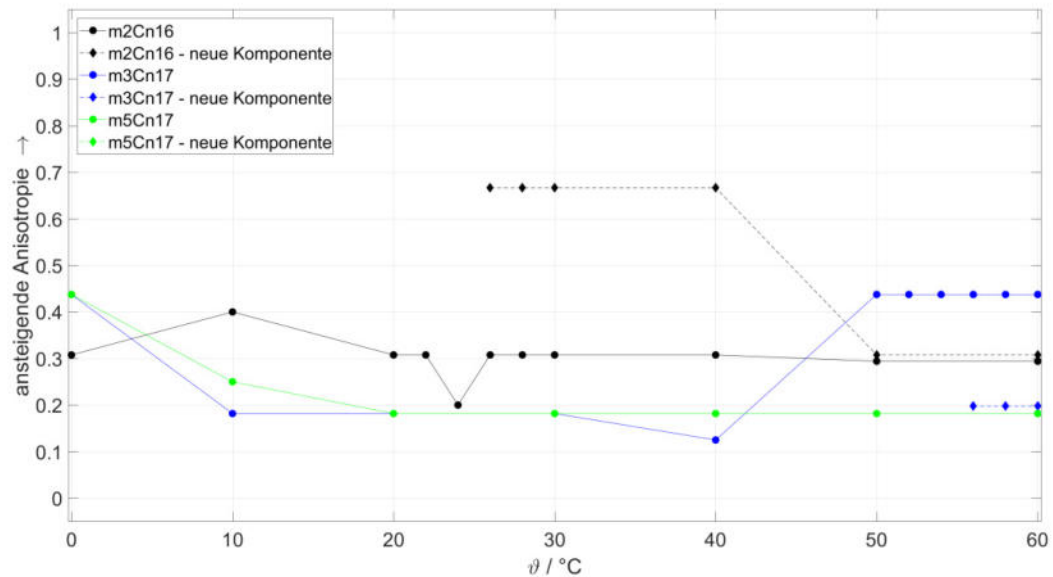
Anhang Abbildung 162: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



## Anhang

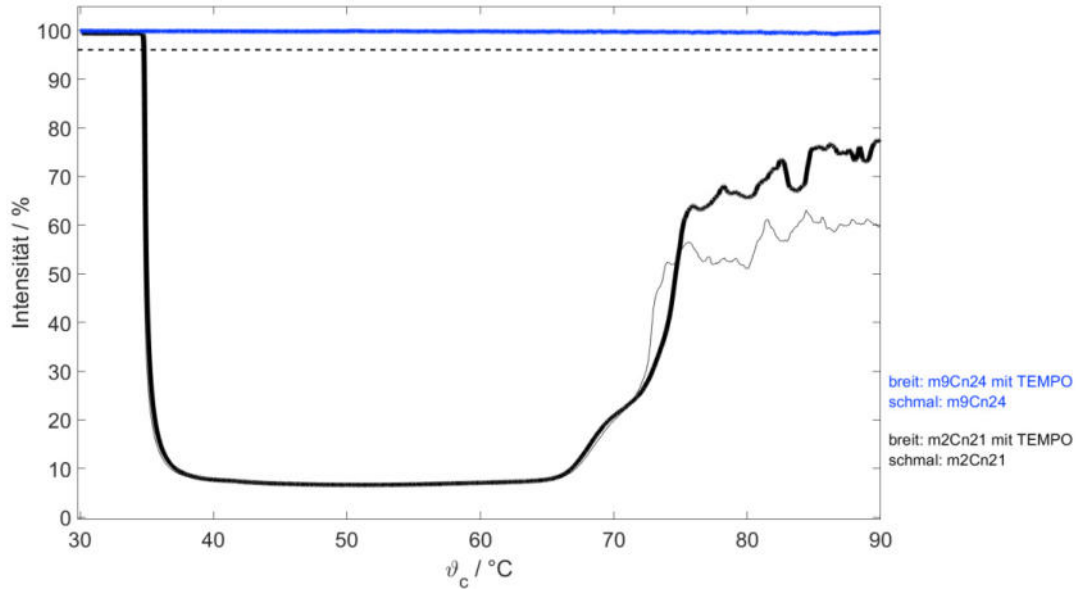


Anhang Abbildung 163: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

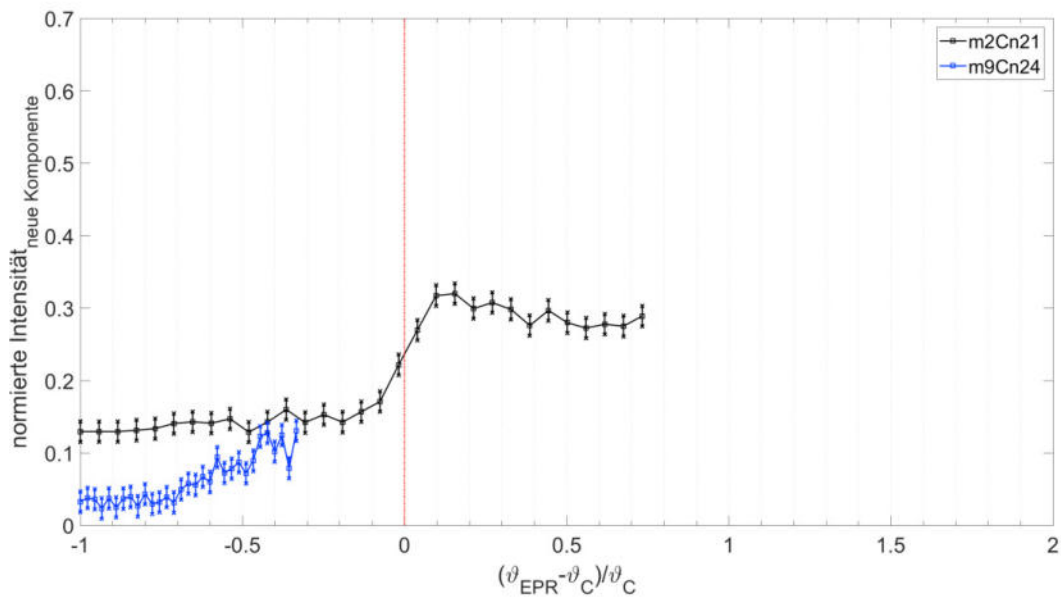


Anhang Abbildung 164: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn16**, **m3Cn17** und **m5Cn17**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.31.4 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten:  $n \approx 22$ , Endgruppe C

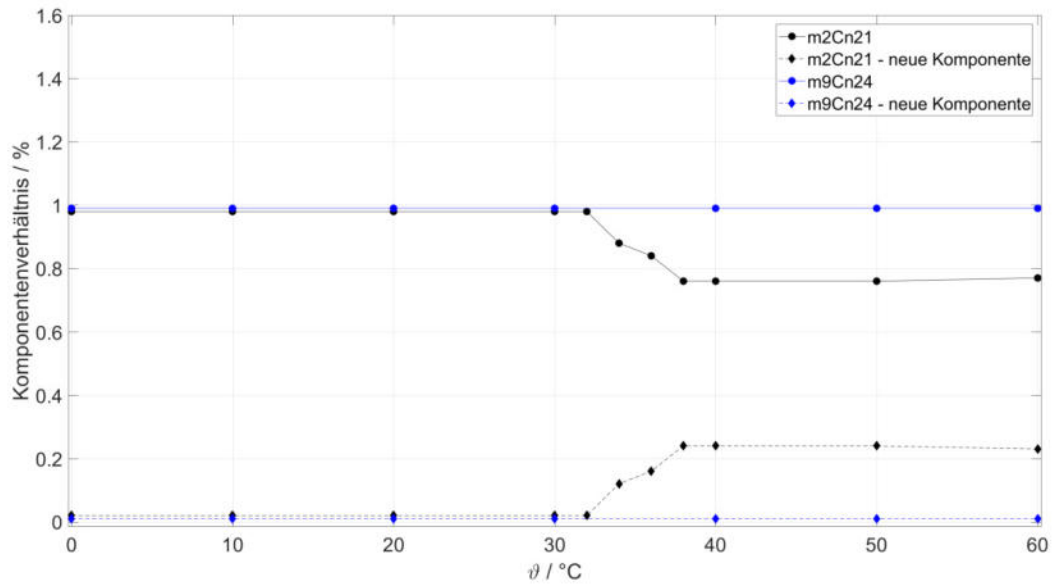


Anhang Abbildung 165: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

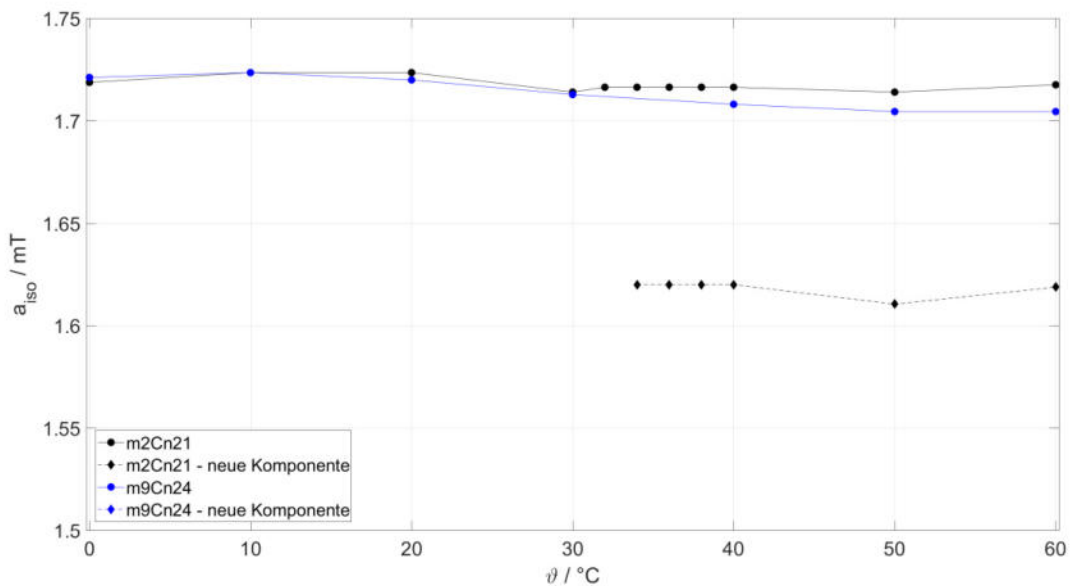


Anhang Abbildung 166: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .

## Anhang

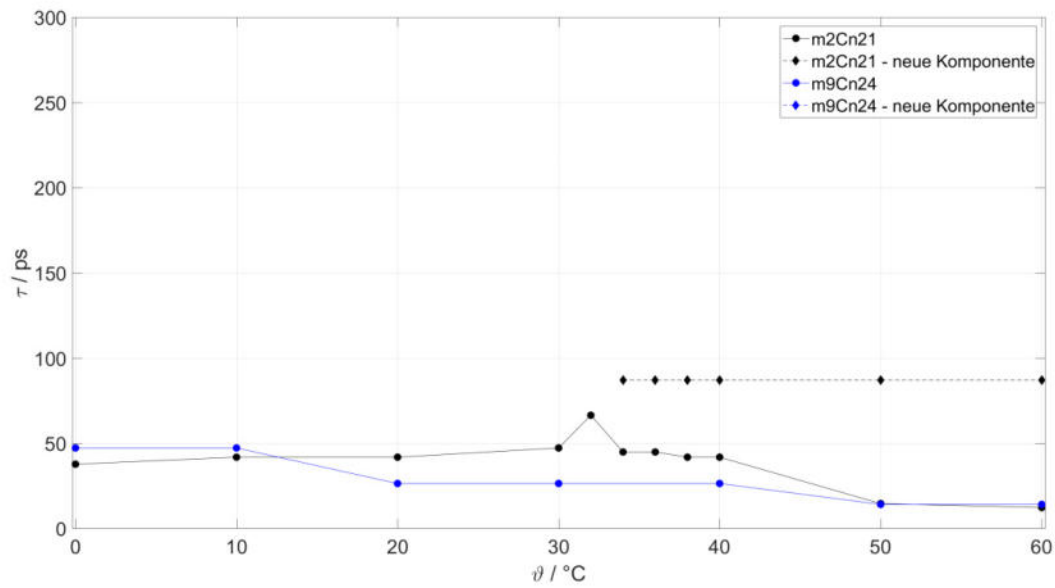


Anhang Abbildung 167 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

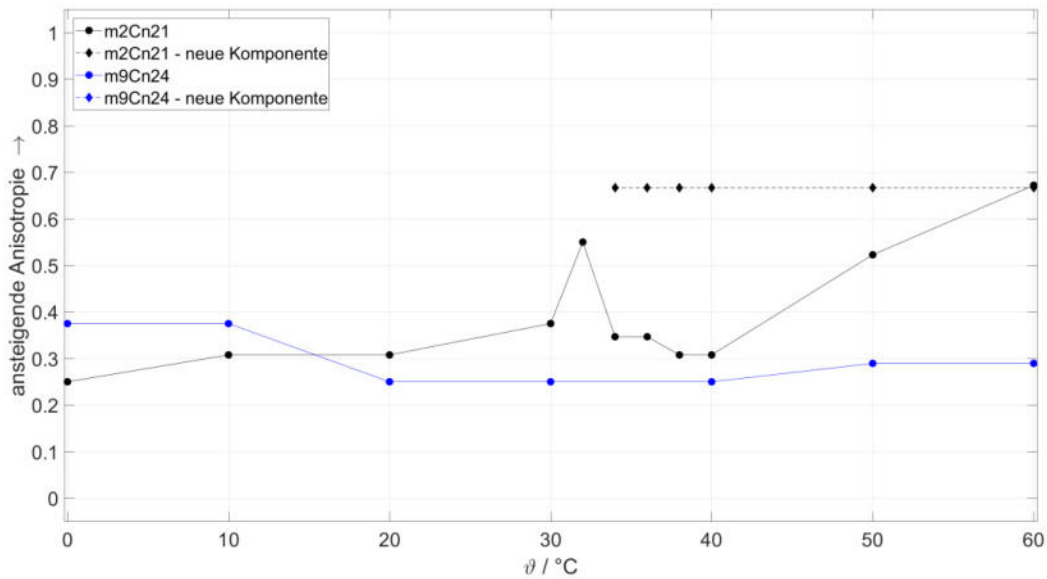


Anhang Abbildung 168: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

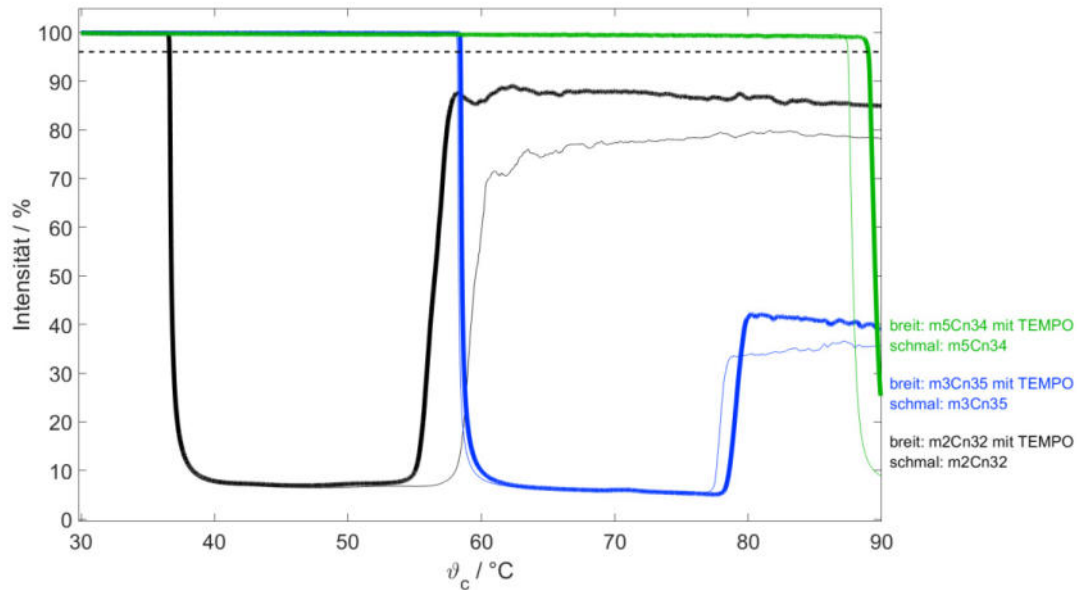


Anhang Abbildung 169: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

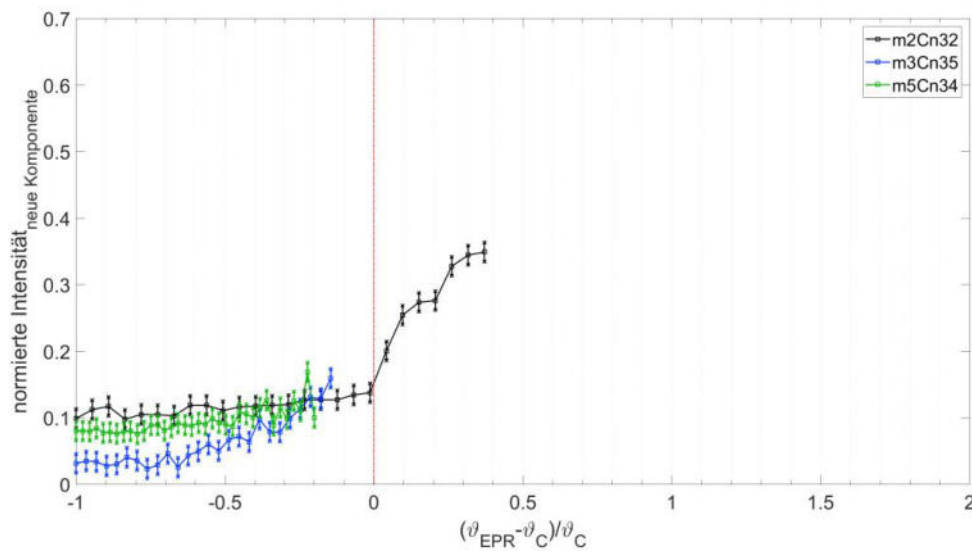


Anhang Abbildung 170: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn21** und **m9Cn24**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.31.5 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten:  $n \approx 34$ , Endgruppe C

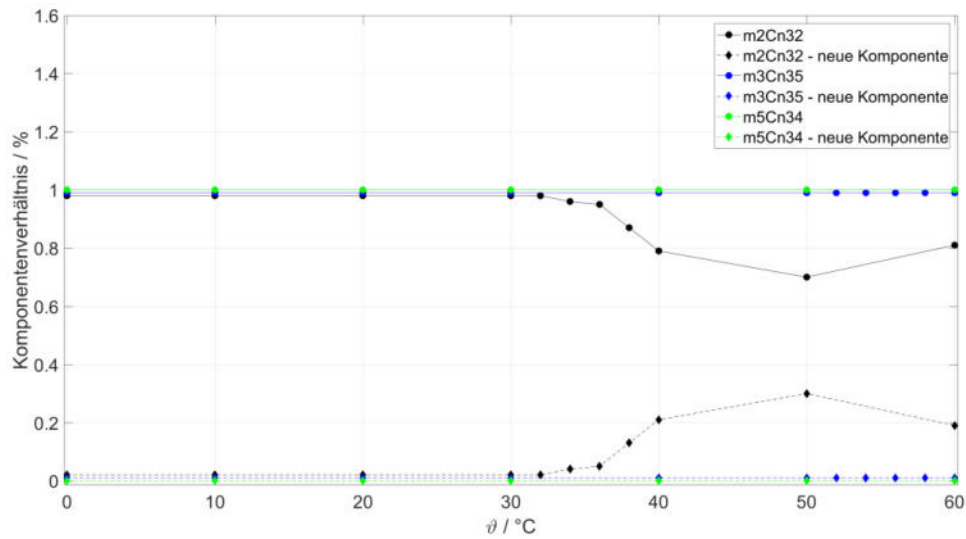


Anhang Abbildung 171: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

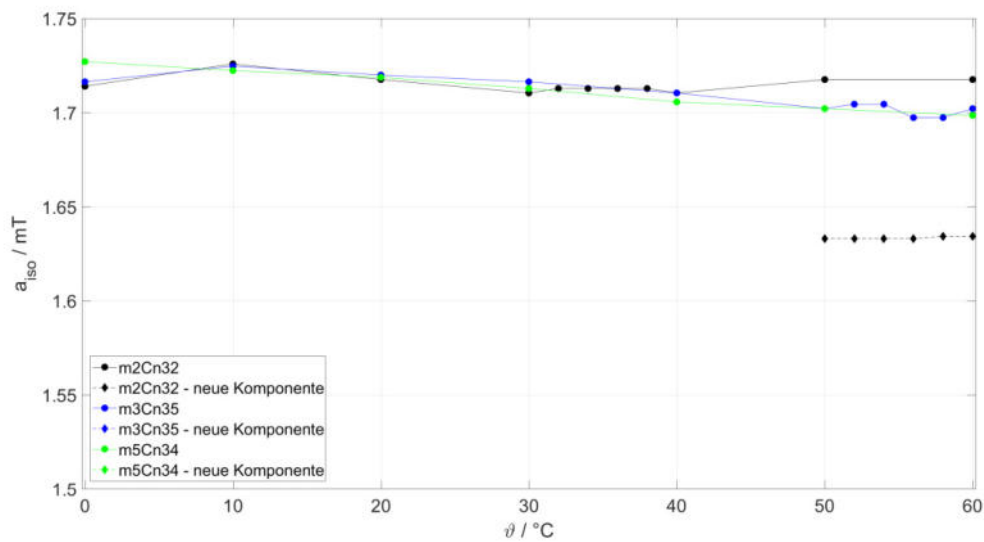


Anhang Abbildung 172: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .

## Anhang

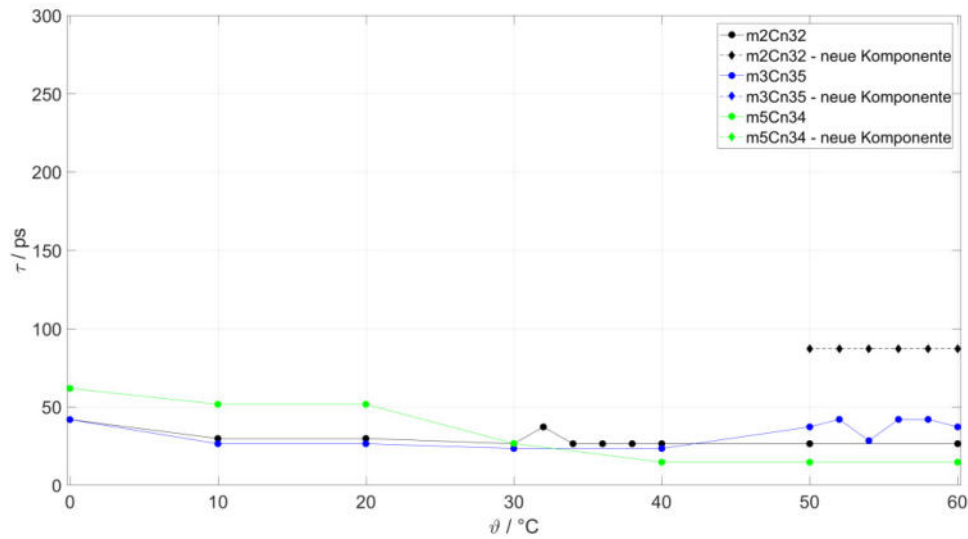


Anhang Abbildung 173 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

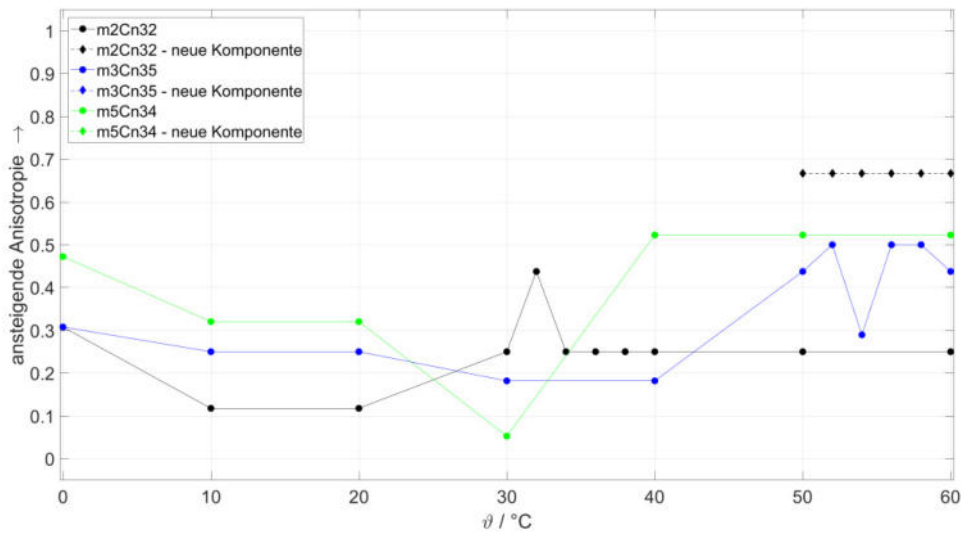


Anhang Abbildung 174: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

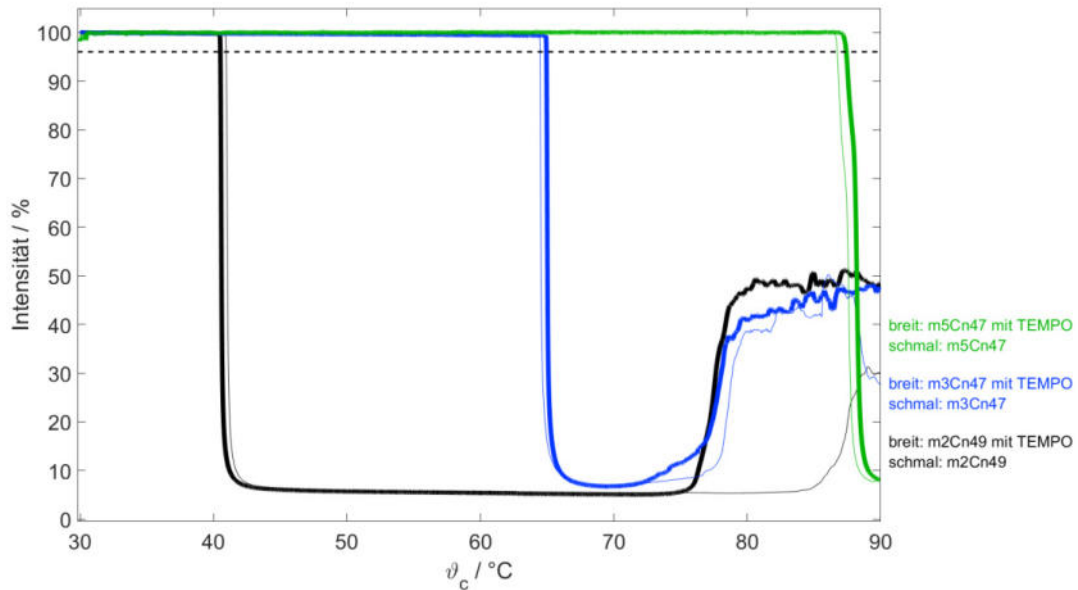


Anhang Abbildung 175: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

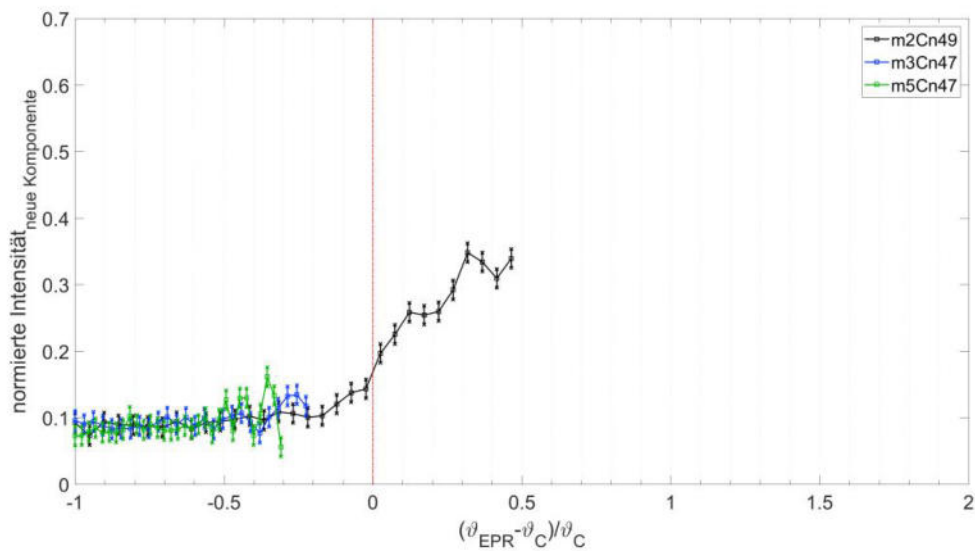


Anhang Abbildung 176: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn32**, **m3Cn35** und **m5Cn34**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.31.6 Gegenüberstellung bei ansteigender Anzahl an PEG-Einheiten:  $n \approx 47$ , Endgruppe C



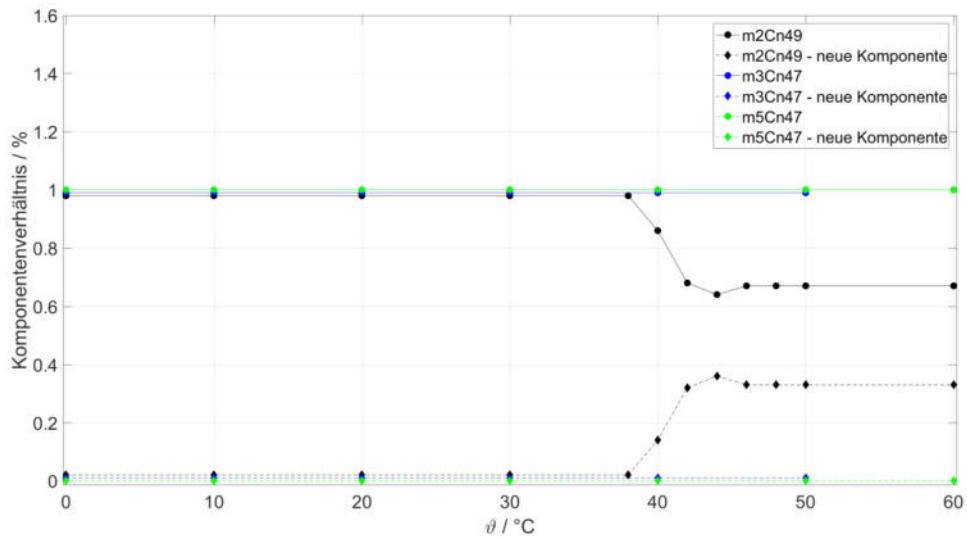
Anhang Abbildung 177: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.



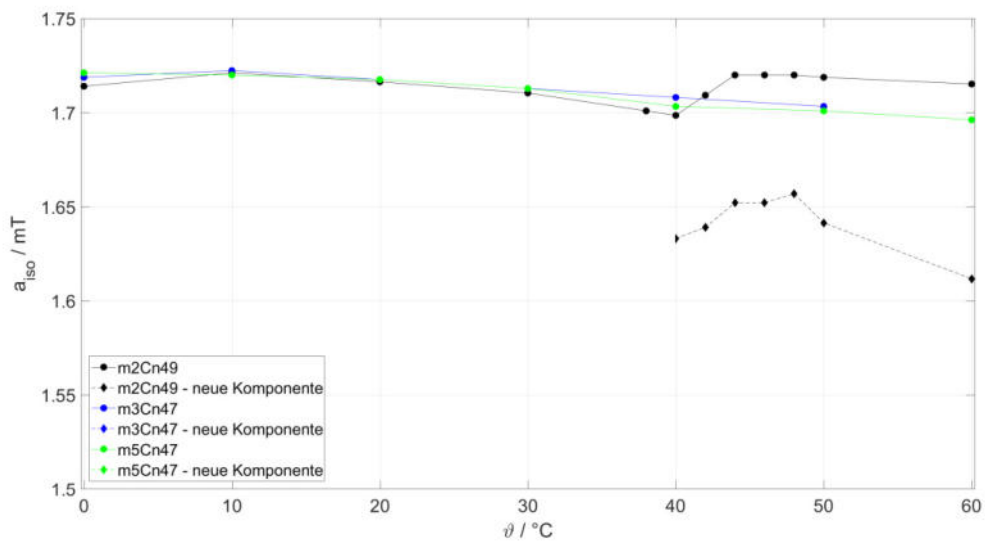
Anhang Abbildung 178: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{C}}$ .



## Anhang

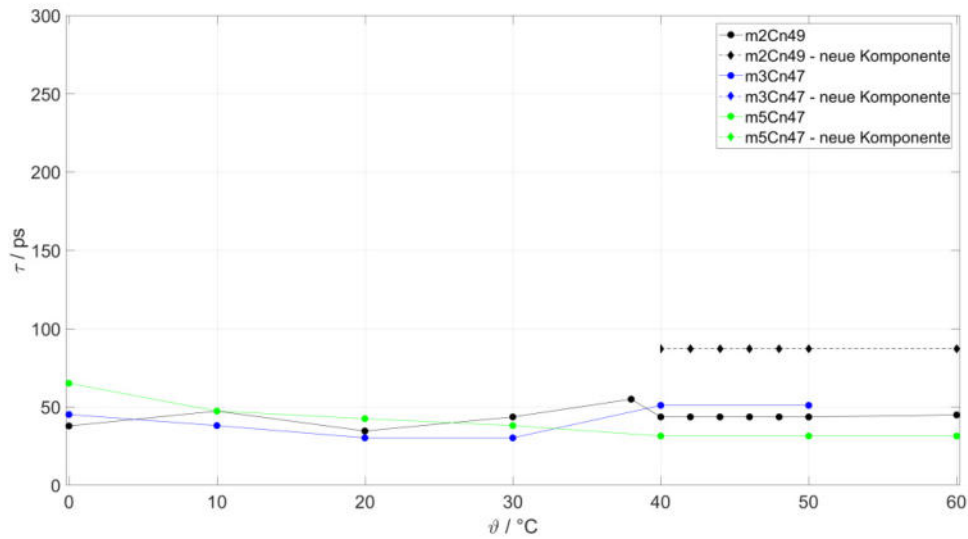


Anhang Abbildung 179 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

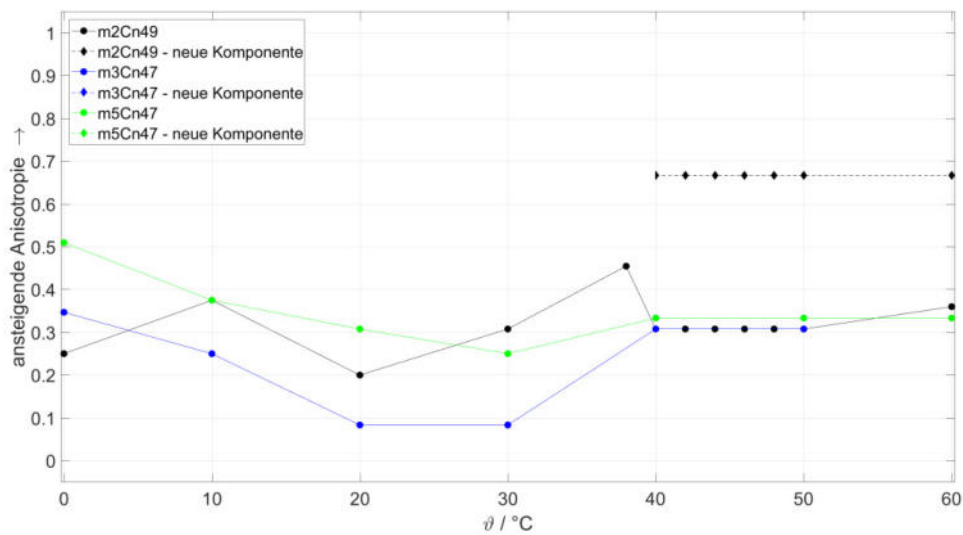


Anhang Abbildung 180: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang



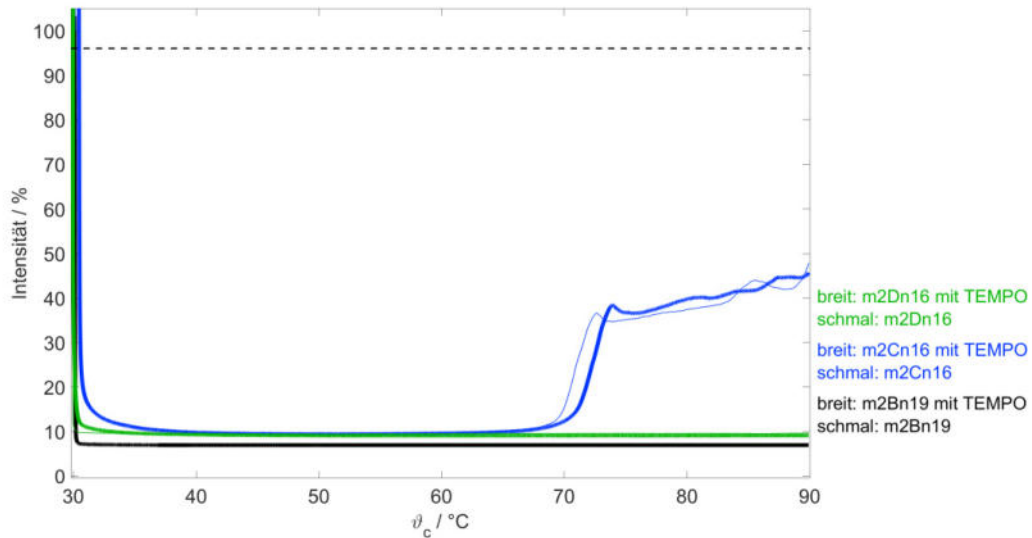
Anhang Abbildung 181: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



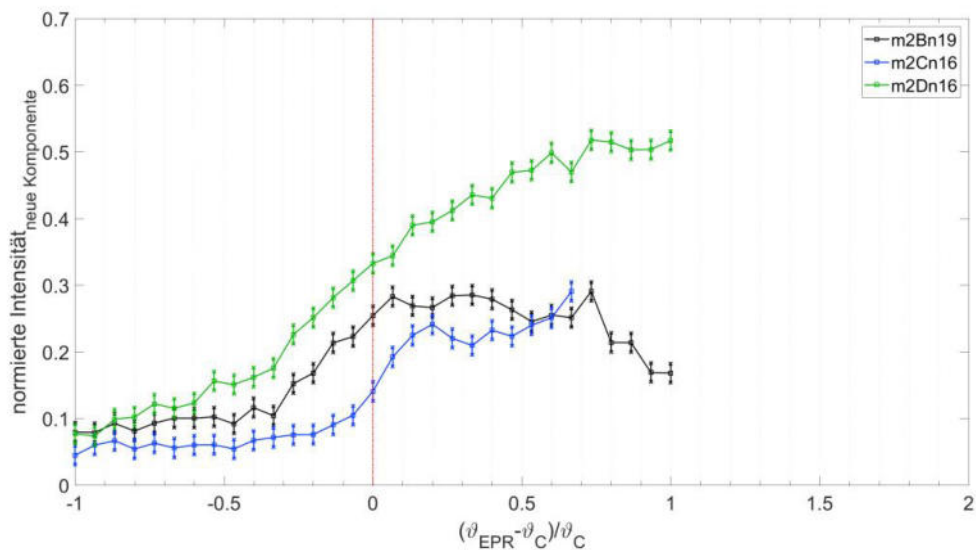
Anhang Abbildung 182: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Cn49**, **m3Cn47** und **m5Cn47**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## 7.32 Exemplarische Gegenüberstellungen bei Wechsel der Endgruppen

### 7.32.1 Gegenüberstellung bei Wechsel der Endgruppe: $m = 2$ , $n \approx 16$

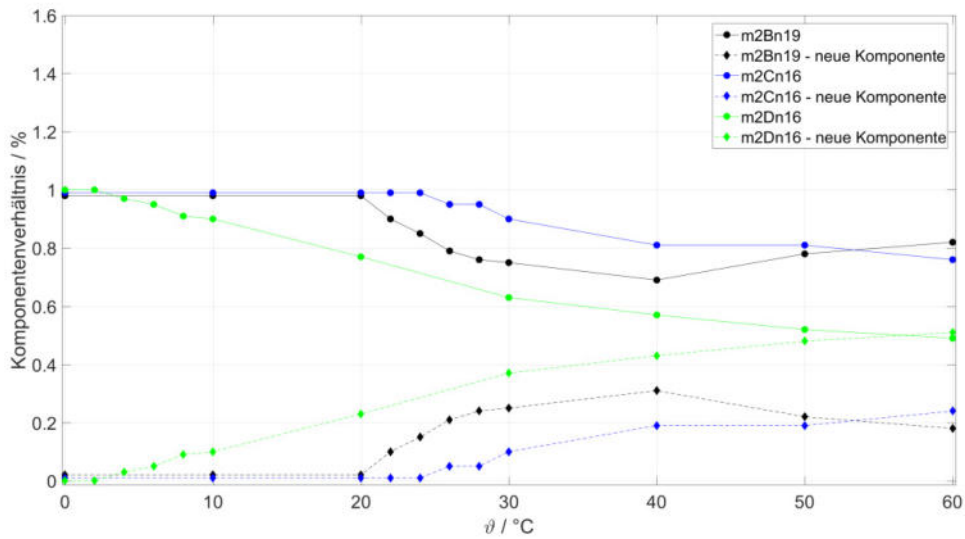


Anhang Abbildung 183: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

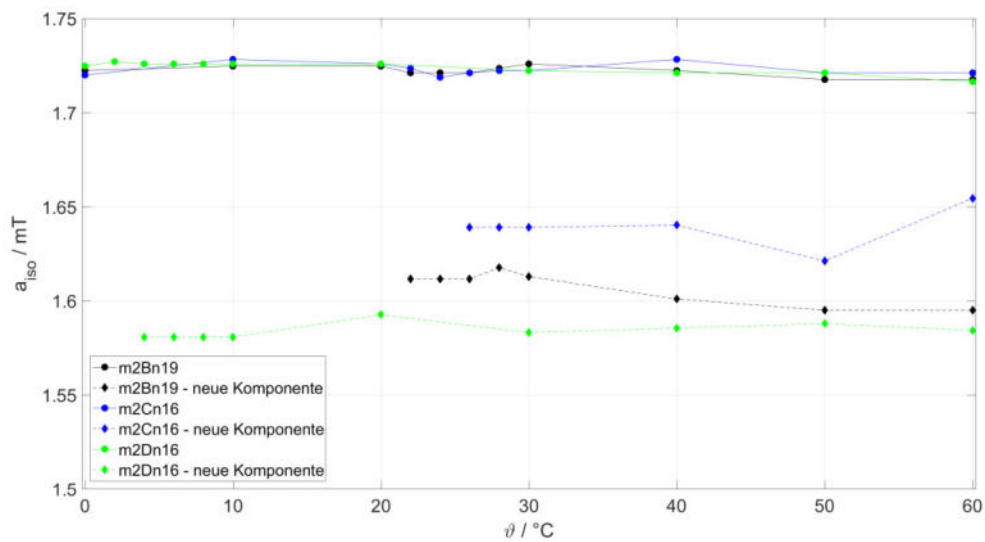


Anhang Abbildung 184: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .

## Anhang

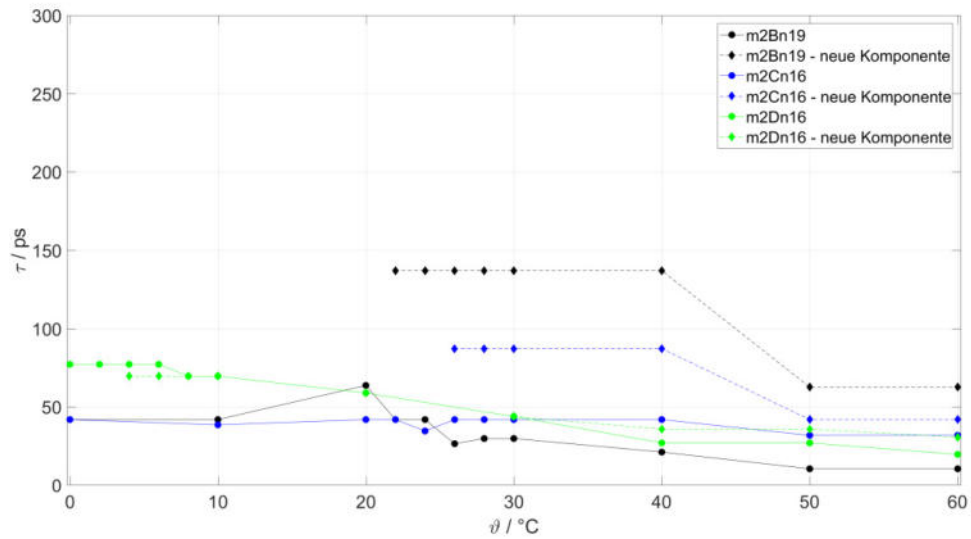


Anhang Abbildung 185 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

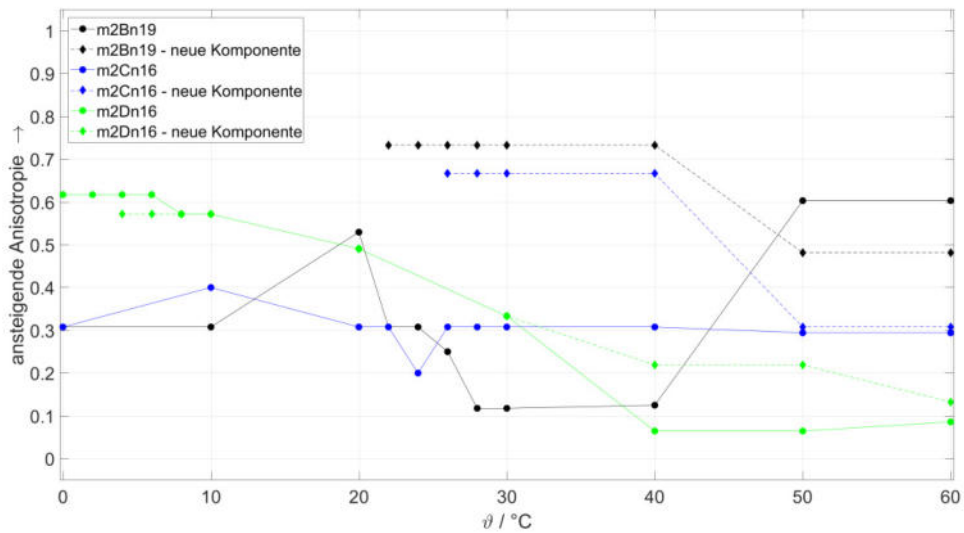


Anhang Abbildung 186: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

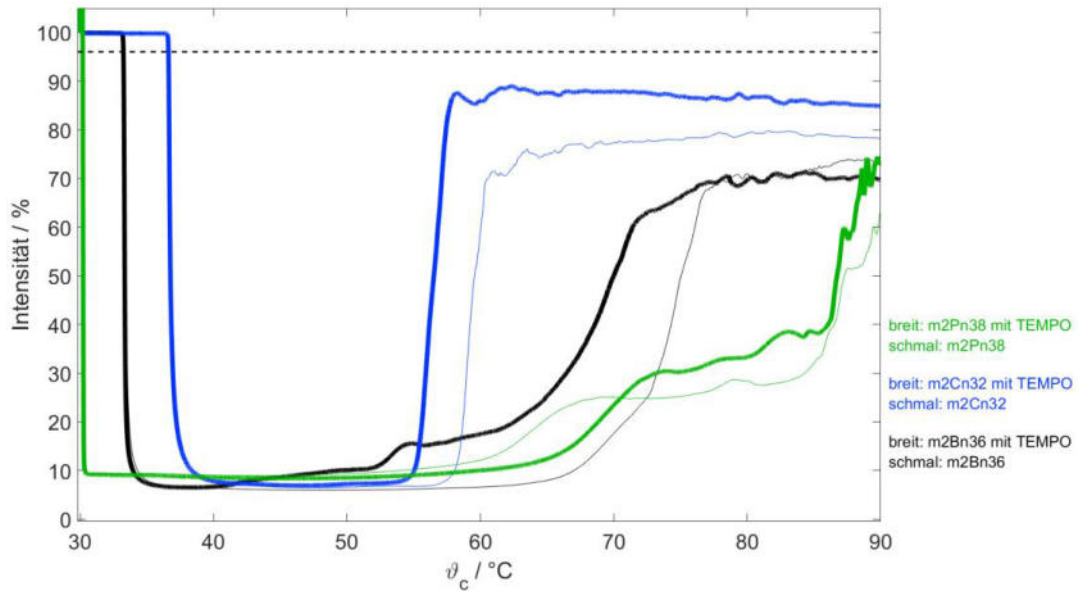


Anhang Abbildung 187: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

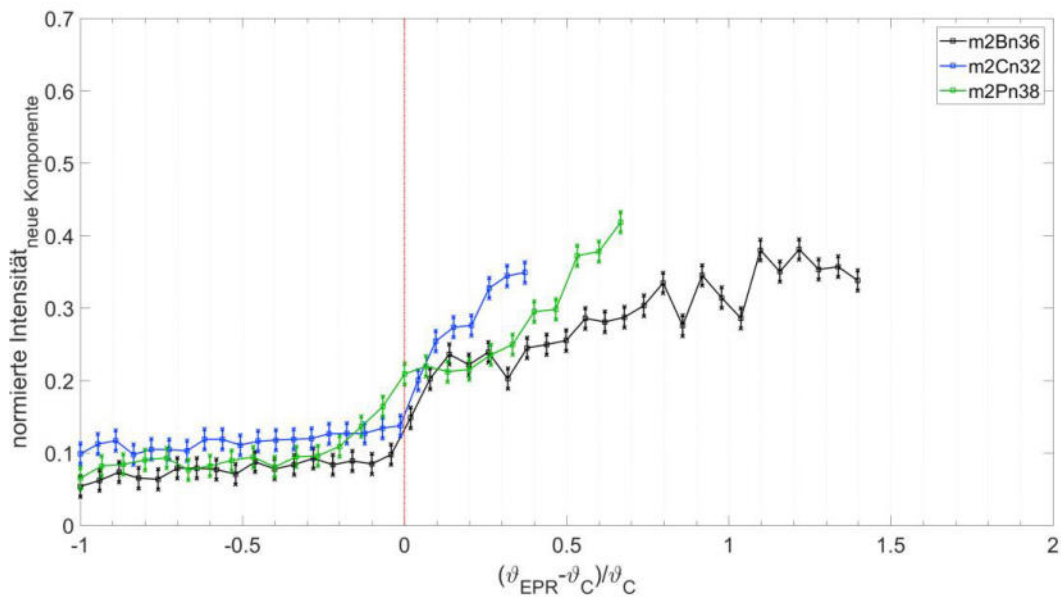


Anhang Abbildung 188: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn19**, **m2Cn16** und **m2Dn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

7.32.2 Gegenüberstellung bei Wechsel der Endgruppe:  $m = 2, n \approx 35$

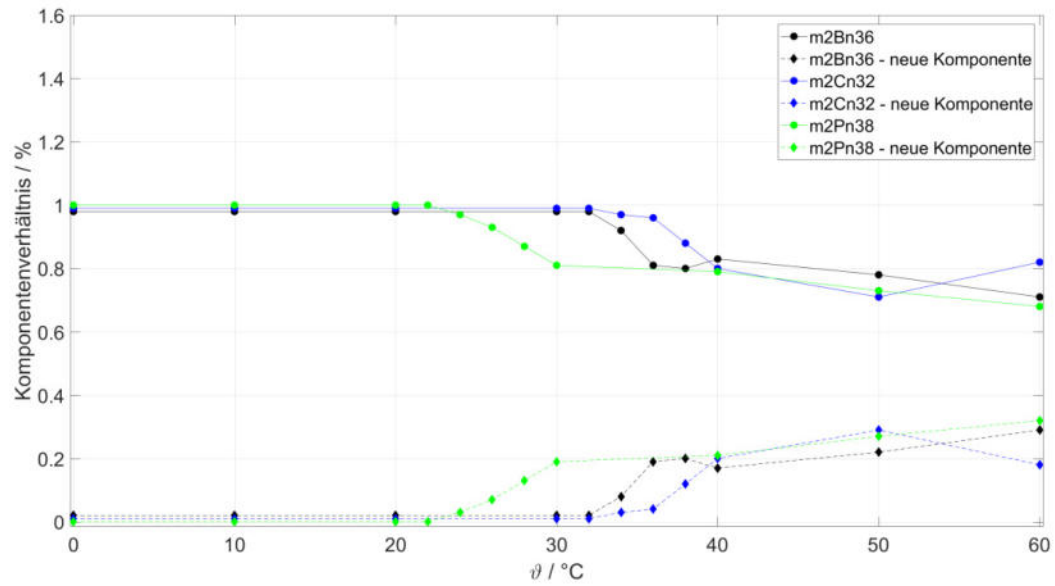


Anhang Abbildung 189: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

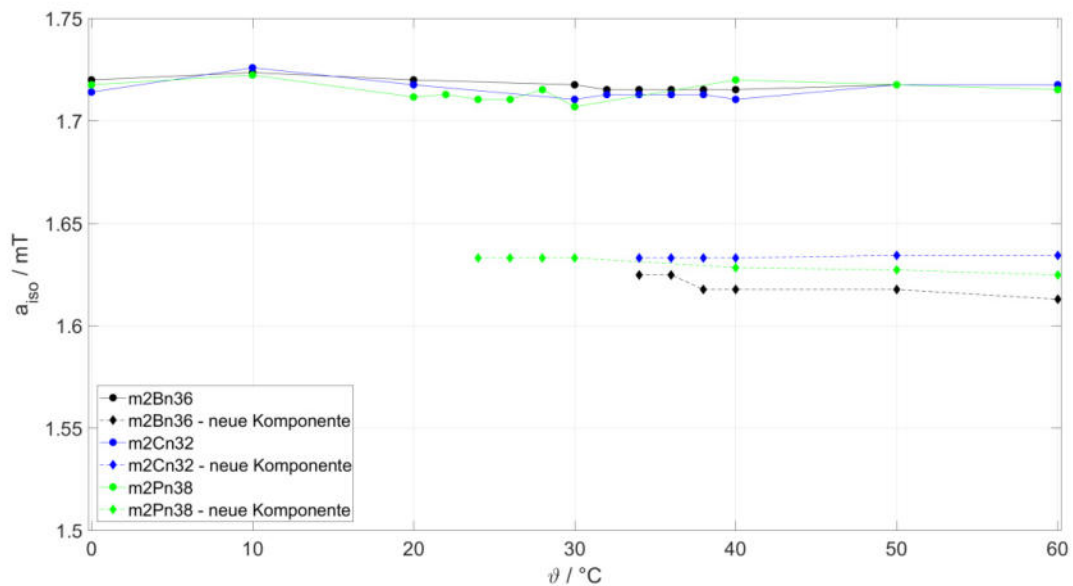


Anhang Abbildung 190: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_c$ .

## Anhang

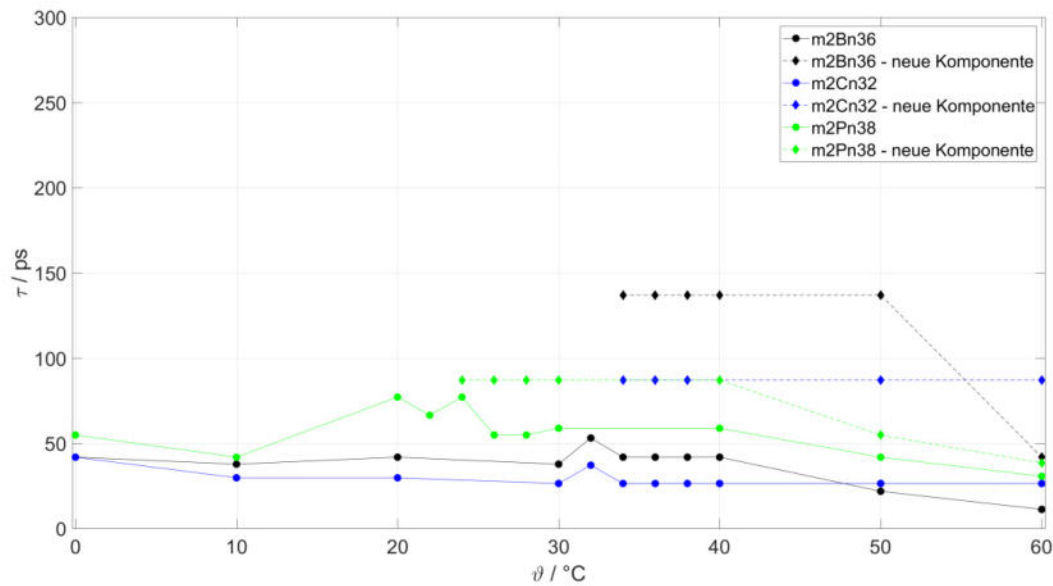


Anhang Abbildung 191 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

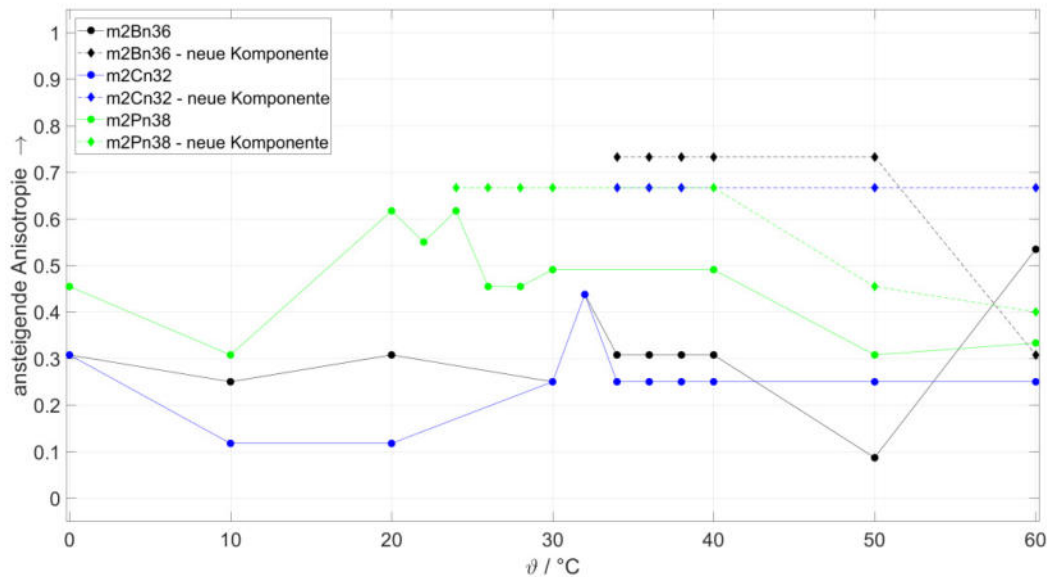


Anhang Abbildung 192: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang

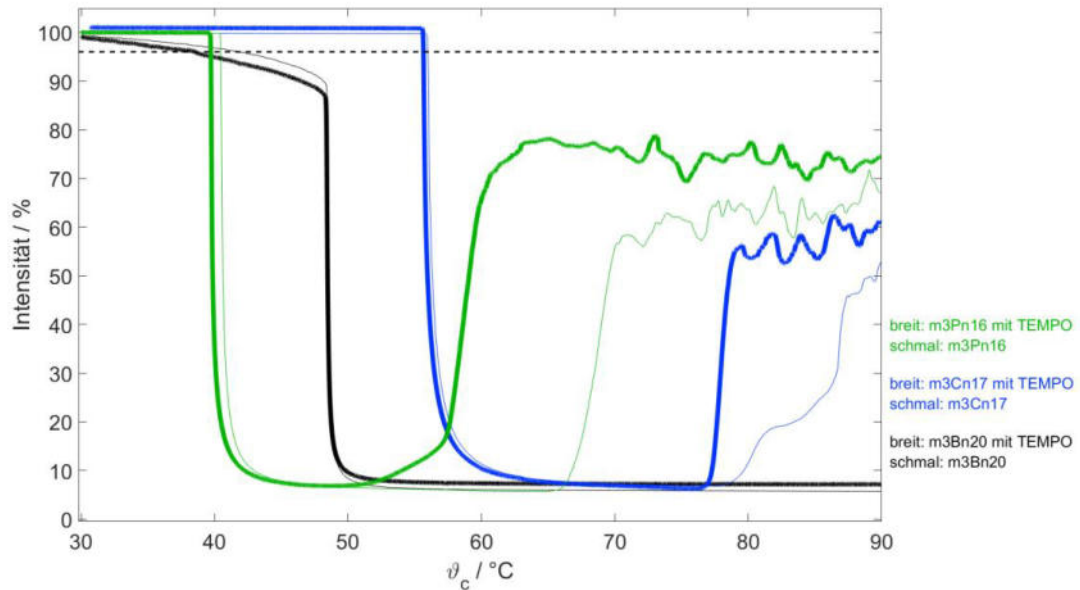


Anhang Abbildung 193: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

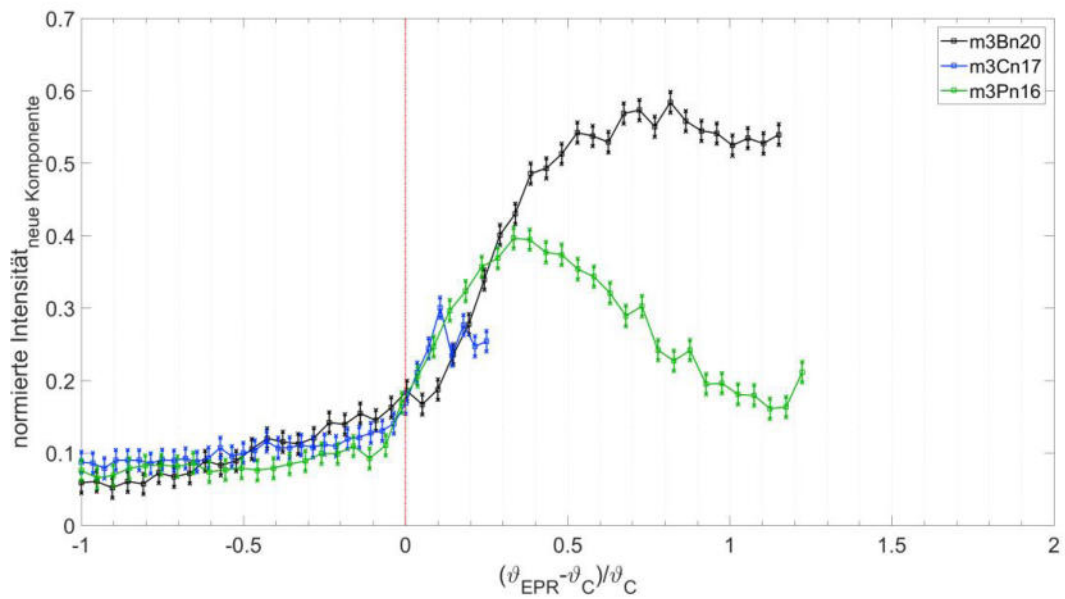


Anhang Abbildung 194: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m2Bn36**, **m2Cn32** und **m2Pn38**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



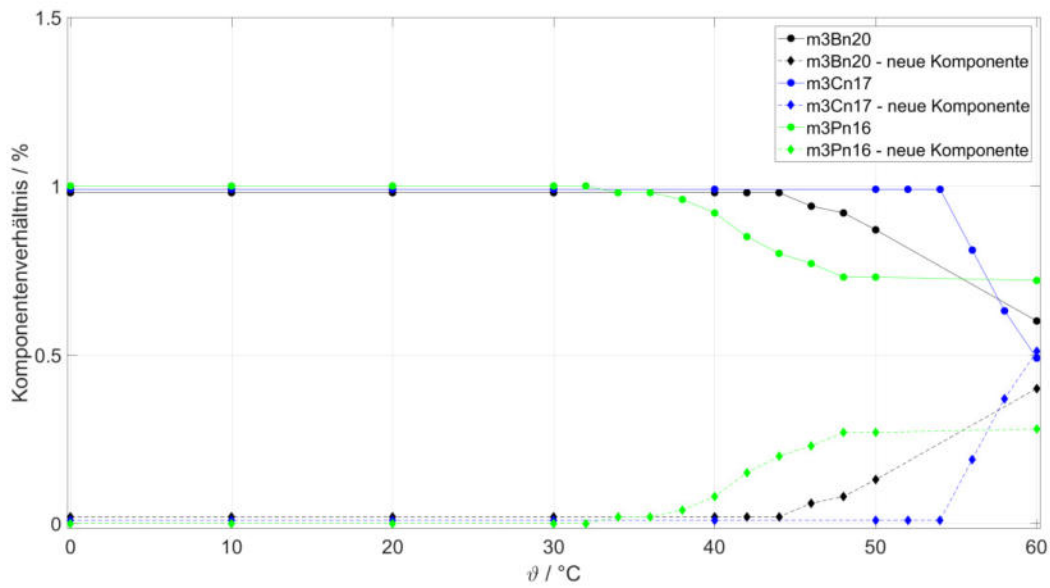
7.32.3 Gegenüberstellung bei Wechsel der Endgruppe:  $m = 3, n \approx 17$ 

Anhang Abbildung 195: Gegenüberstellung der Transmissionen von Polymeren **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die schwarz gestrichelte Linie markiert eine Transmission von 96 % zur Bestimmung der Trübungstemperatur.

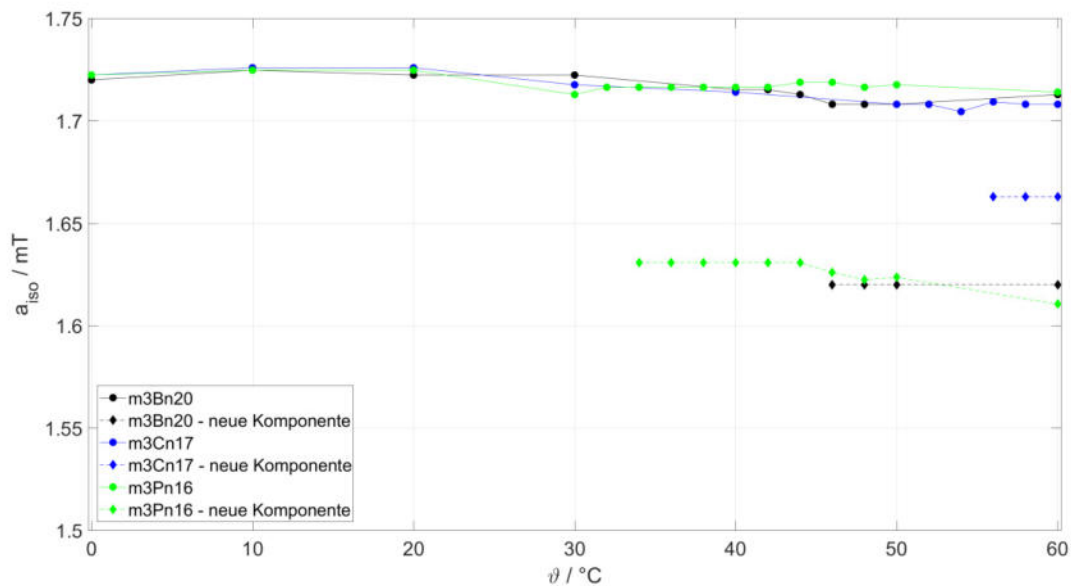


Anhang Abbildung 196: Vergleichende Gegenüberstellungen der SKIKs von den Polymeren **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die rote Linie kennzeichnet  $\vartheta_{\text{reduziert}}$ , mit  $\vartheta_{\text{EPR}} = \vartheta_{\text{c}}$ .

## Anhang

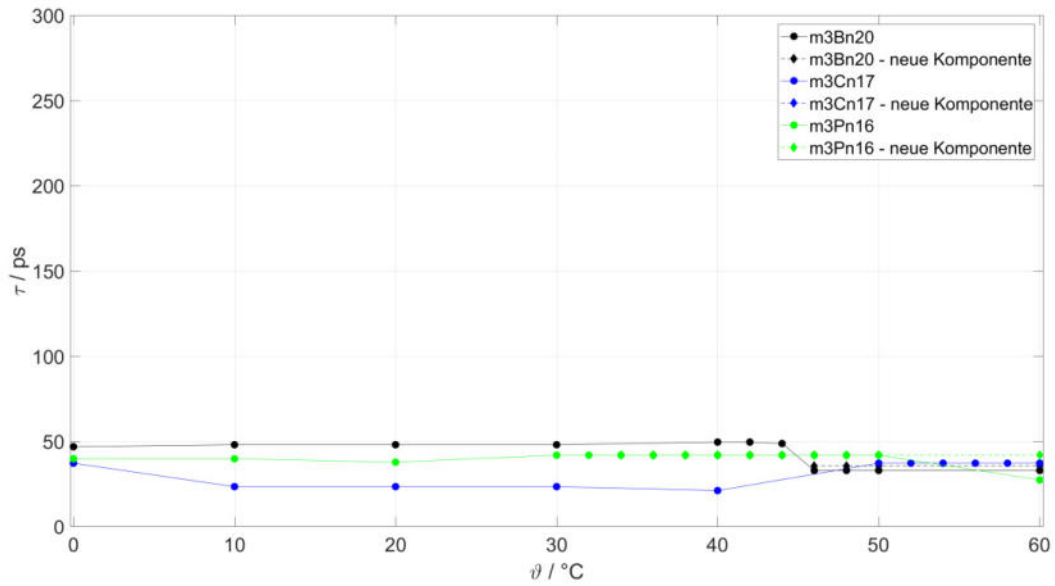


Anhang Abbildung 197 Auftragung des Komponentenverhältnisses gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

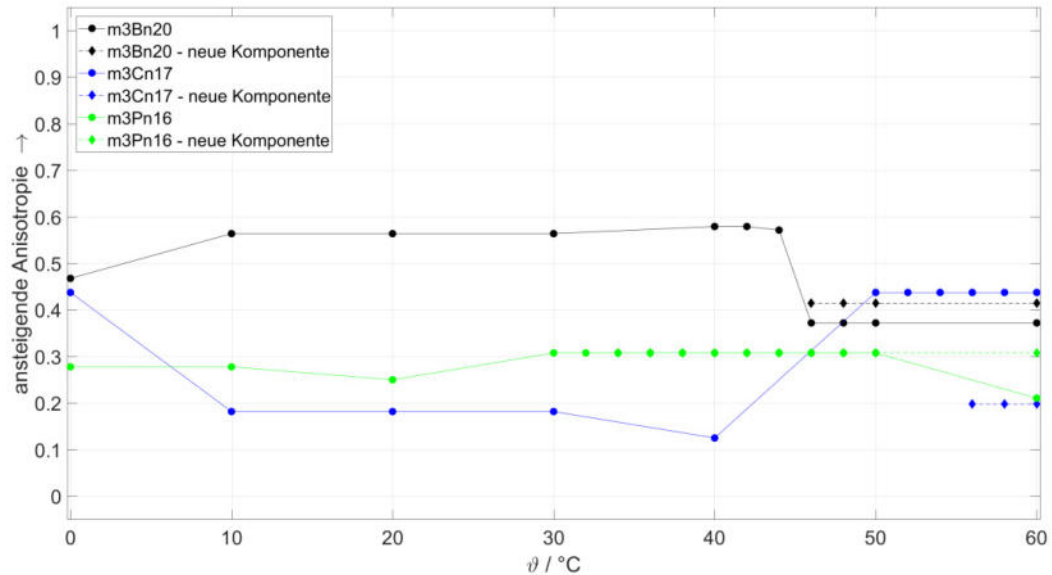


Anhang Abbildung 198: Auftragung der Hyperfeinaufspaltung gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

## Anhang



Anhang Abbildung 199: Auftragung der Rotationskorrelationszeiten gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.



Anhang Abbildung 200: Auftragung der Anisotropie gegen die Temperatur der Polymere **m3Bn20**, **m3Cn17** und **m3Pn16**. Die durchgehenden Linien spiegeln die erste Komponente wider, die gestrichelten Linien die neu entstehende TEMPO-Spezies.

---

## 8 Danksagung

Mit Beendigung dieser Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt haben: Bei Prof. Dr. Hinderberger möchte ich mich für vielseitige Unterstützung während der Bearbeitung des Themas bedanken, für die Anregungen und Ideen, die Ratschläge und die Diskussionen.

Ich möchte mich bei der Arbeitsgruppe bedanken. Für die angenehme Zeit und die vielen Stunden, in denen gemeinsam fachliche Diskussionen geführt wurden und auch die so schönen Momente, in denen man gemeinsam vorangeschritten ist. Für die bürokratische sowie technische Unterstützung möchte ich mich dabei bei Luise Quil, Heike Schimm, Annekatriin Rother und Stefanie Weber danken.

Auch gilt der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Binder meinen Dank. Vor allem möchte ich mich bei Zhanna Evgrafova und Justus F. Hoffmann bedanken, welche nicht nur die Polymere für die Untersuchungen bereitgestellt haben, sondern auch für die Anregungen und die neuen Blickwinkel bei der Bearbeitung dieses Themas.

Einen besonderen Dank gilt auch meiner Familie, welche mich immer unterstützt hat und immer ein offenes Ohr für mich hat. Ich möchte mich bei meiner Frau, Melanie Kampe, bedanken, dass sie mich im Privatem und Fachlichem unterstützt und mir immer eine Hilfe ist.

Vielen Dank.

---

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Andreas Helmut Kampe (geb. Roos)  
Geburtstag: 14. 03. 1991  
Geburtsort: Gelnhausen

### Bildungsweg:

... an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

01. 2019 - 12.2021      Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.  
Hinderberger im Fachbereich der Physikalischen Chemie  
10. 2016 - 12. 2018      Studium M.Sc. Chemie  
10. 2013 - 09. 2016      Studium B.Sc. Chemie  
10. 2010 - 09. 2013      Studium B.Sc. VWL/BWL

... am Burg-Gymnasium Wettin

08. 2003 - 07. 2010      Abitur

---

Andreas Helmut Kampe

Halle (Saale), den 15.12.2021

---

## 10 Publikationen

- Haider N. Sultani, Ibrahim Morgan, Hidayat Hussain, Andreas H. Roos, Haleh H. Haeri, Goran N. Kaluđerović, Dariush Hinderberger, Bernhard Westermann  
Access to new cytotoxic triterpene and steroidal acid-TEMPO conjugates by Ugi multicomponent-reactions; *Int. J. Mol. Sci.*, 22(13), 7125, (2021)
- Andreas H. Roos, Justus F. Hoffmann, Wolfgang H. Binder, Dariush Hinderberger  
Nanoscale structure and dynamics of thermoresponsive single-chain nanoparticles investigated by EPR spectroscopy; *Soft Matter*, 17, 7032-7037 (2021)
- Justus F. Hoffmann, Andreas H. Roos, Franz-Josef Schmitt, Dariush Hinderberger, Wolfgang H. Binder  
Fluorescent and water dispersible single-chain nanoparticles: core-shell structured compartmentation; *Angew. Chem.*, 60, 2-10 (2021)
- Zhanna Evgrafova, Bruno Voigt, Andreas H. Roos, Gerd Hause, Dariush Hinderberger, Jochen Balbach, Wolfgang H. Binder  
Modulation of Amyloid  $\beta$  Peptide Aggregation by Hydrophilic Polymers; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 20999-21006 (2019)
- Ulrike Cerajewski, Jennica Träger, Selgar Henkel, Andreas H. Roos, Martin Brehm, Dariush Hinderberger  
Nanosopic structures and molecular interactions leading to a dystectic and two eutectic points in [EMIm][Cl]/urea mixtures; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 29591-29600 (2018)

---

Andreas Helmut Kampe

Halle (Saale), den 15.12.2021

---

## 11 Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Andreas Helmut Kampe

Halle (Saale), den 15.12.2021