

DISSERTATION

NMR-spektroskopische und chromatographische Untersuchungen zur
Bestimmung des Struktur- und Diffusionsverhaltens von amphiphilen
Poly-2-oxazolinen, Homo- und Copolymeren

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften, Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat)

Technische Universität Dortmund, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

Vorgelegt von: Bastian Martin Grabe

Dortmund, 2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 2017 bis August 2022 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolf Hiller an der Fakultät Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund erstellt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolf Hiller
2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

***“WINNERS...
ARE NOT THOSE WHO NEVER FAIL
BUT...
THOSE WHO NEVER QUIT”***

Banksy

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolf Hiller für die Einführung in die faszinierende Welt der NMR-Spektroskopie. Ich möchte mich für die interessante Aufgabenstellung, die gute Betreuung, die anregenden Diskussionen sowie die Freiheit, Dinge auszuprobieren, herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Weberskirch möchte ich für die nette Aufnahme in seine Gruppe sowie für die Übernahme des Koreferats herzlich danken.

Ein besonderer Dank gilt Bernhard Griewel für die Unterstützung in der Welt der Bits und Bytes, die technische Unterstützung, sowie die stetige Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt außerdem meinen Kollegen in der NMR-Abteilung Benjamin Kissel, Jan Schonert und Thomas Manteufel. Ich danke euch für die Unterstützung im Labor sowie für die schöne Zeit und die gute Arbeitsatmosphäre.

Dem gesamten AK Weberskirch - Christian, David, Florian, Hanne, Janick, Max, Marvin, Nils, Wibke, Wiebke und Yannik möchte ich für die Unterstützung und Hilfestellung im Labor sowie die interessanten Diskussionen danken.

Weiterer Dank gilt allen Abteilungen der Gemeinsamen Einrichtungen (GE), vielen Dank für MS-Messungen, Bereitstellung von Soft- und Hardware, den Bau von Werkzeugen, das Abschmelzen von NMR-Röhrchen sowie die gesamte Verwaltung und Planung.

Zudem möchte ich mich bei André Platzek bedanken, der mir fast immer bei der Suche nach Chemikalien und Referenzstandards aushelfen konnte und mit dem die Wartezeiten während des ein oder anderen Experiments mit einem freundlichen Gespräch überbrückt werden konnte.

Herzlichst möchte ich mich bei Stephan Kötter für die vielen Stunden in der Mensa, Bibliothek, beim Doppelkopf und vor allem auf dem Fahrrad sowie die vielen interessanten Gespräche und Diskussionen bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Glenn Facey für seinen interessanten NMR-Blog, der bei Problemen jeglicher Art fast immer eine Lösung parat hatte.

Meinen Korrekturlesern Marina, Philipp, Tobias und Ulla danke ich für die investierte Zeit und die Anmerkungen und Verbesserungsvorschläge.

Zu guter Letzt gilt der größte Dank meiner gesamten Familie, insbesondere meinen Eltern, meinem Bruder und meiner besseren Hälfte Marina, die mich immer bedingungslos unterstützt haben. Ohne euch wäre ich nicht hier! Herzlichen Dank!

Auszeichnungen

Vortragspreis 13. Tag der Chemie 07.02.2020, Technische Universität Dortmund, Deutschland

Veröffentlichungen

Grabe, B.; Hiller, W. Molar Mass Distribution and Chemical Composition Distribution of PS-*b*-PMMA Block Copolymers Determined by Diffusion Ordered Spectroscopy. *Macromolecules* 2022, 55 (18), 8014–8020. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01505>.

Harish, B.; Wang, J.; Hayden, E. J.; **Grabe, B.;** Hiller, W.; Winter, R.; Royer, C. A. Hidden Intermediates in Mango III RNA Aptamer Folding Revealed by Pressure Perturbation. *Biophysical Journal* 2022, 121 (3), 421–429. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.12.037>.

Jopen, M.; Degen, P.; Henzler, S.; **Grabe, B.;** Hiller, W.; Weberskirch, R. Polyurea Thickened Lubricating Grease - The Effect of Degree of Polymerization on Rheological and Tribological Properties. *Polymers (Basel)* 2022, 14 (4), 795. <https://doi.org/10.3390/polym14040795>.

Vorträge und Poster

Vortrag: Quantitative Analysis of Polymer Mixtures via LC-NMR-DOSY and 3D-DOSY for structure analysis.

13. Tag der Chemie 07.02.2020, Fakultät Chemie, Technische Universität Dortmund, Deutschland

Poster: 3D-LC-DOSY: Novel LC-NMR method allows simultaneous quantitative and qualitative analysis of polymer mixtures.

HTC-17 – 18.-20.05.2022 HTC, Genth, Belgien

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einleitung	8
1.1 Polymere	8
1.1.1 Synthese	8
1.1.2 Eigenschaften	9
1.1.3 Molmassenverteilung	12
1.1.4 Chemische Zusammensetzung	14
1.1.5 Mizellen	15
1.2 Flüssigkeitschromatographie	17
1.2.1 Wechselwirkungschromatographie	18
1.2.2 Größenausschlusschromatographie	19
1.2.3 Multidetektor-Analyse	20
1.3 NMR-Spektroskopie	22
1.3.1 Physikalische Grundlagen	22
1.3.2 Relaxation	27
1.3.3 Gradientenexperimente in der NMR-Spektroskopie	32
1.3.4 Diffusion Ordered Spectroscopy	33
1.3.5 Lösungsmittelunterdrückung	40
1.3.6 LC-NMR	43
2 Motivation und Zielsetzung	46
3 Ergebnisse und Diskussion	47
3.1 Synthese von Poly-2-oxazolinen	47
3.1.1 2-Alkyl-2-oxazoline	47
3.1.2 Amphiphile Poly-2-oxazoline	48
3.1.3 UV-aktive Poly-2-oxazoline	50

3.2	Analyse mizellarer Systeme	53
3.2.1	Aggregationsgrad	54
3.2.2	Temperaturabhängige DOSY-Analyse	60
3.2.3	Konzentrationsabhängige DOSY-Analyse	68
3.2.4	Druckabhängige NMR-Analyse	71
3.2.5	DOSY vs. DLS	78
3.2.6	Zusammenfassung	79
3.3	DOSY an Polymeren	80
3.4	Quantitative DOSY-Analyse	86
3.4.1	Quantitative Bestimmung in Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten	87
3.4.2	Molare Anteilsbestimmung von Mischungen	88
3.5	Copolymeranalytik	92
3.5.1	SEC-UV-RI	92
3.5.2	DOSY-ILT	95
3.6	Untersuchung von Mischungen	112
3.6.1	2D-DOSY	113
3.6.2	3D-DOSY-COSY	113
3.6.3	3D-DOSY-HMQC	116
3.6.4	SEC-NMR und 3D-SEC-DOSY	118
3.6.5	LAC-NMR und 3D-LAC-DOSY	124
4	Methoden und Material	136
4.1	Software	136
4.2	NMR-Spektrometer	136
4.3	HPLC-System	136
4.4	Bestimmung des Aggregationsgrades	137
4.5	Diffusion Ordered Spectroscopy	138
4.6	HT-NMR	139
4.7	Hochdruck NMR	140

4.8	SEC-UV-RI	142
4.9	DOSY-ILT	144
4.10	3D-DOSY	145
4.11	LC-NMR	146
4.11.1	SEC-NMR	146
4.11.2	LAC-NMR	146
4.12	Quantitative DOSY-Analyse	148
4.13	Synthese	149
4.13.1	Pentyl-2-oxazolin	149
4.13.2	Heptyl-2-oxazolin	149
4.13.3	Nonyl-2-oxazolin	149
4.13.4	Amphiphile Poly-2-oxazoline	149
4.13.5	UV-aktive Poly-2-oxazoline	150
4.13.6	Poly(2-phenyl-2-oxazolin)	150
4.13.7	Poly(2-ethyl-2-oxazolin)	151
4.13.8	Aufreinigung der Poly-2-oxazoline	151
5	Anhang	152
5.1	Messdaten und Spektren	152
5.2	Formeln	168
5.3	TopSpin Makros	169
5.3.1	1Dosy	169
5.3.2	2Dosy	171
5.4	Abbildungsverzeichnis	173
5.5	Literaturverzeichnis	183
6	Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)	191

Kurzfassung

Die NMR-Spektroskopie, als eine der vielfältigsten Methoden der Analytik, hilft dabei Probleme von chemischem Interesse zu lösen und das Verständnis zu erweitern. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung bekannter Methoden sowie neu entwickelter Applikationen. Besonderer Fokus liegt dabei auf der *Diffusion Ordered Spectroscopy* (DOSY), die üblicherweise für die Auftrennung von Mischungen sowie die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten verwendet wird. Mit den erhaltenen Diffusionskoeffizienten kann über die Stokes-Einstein Gleichung der hydrodynamische Radius berechnet werden. Des Weiteren können zwei Komponenten-Systeme untersucht und quantifiziert, Wechselwirkungen nachgewiesen und Molmassen in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Für die Untersuchung von mizellaren Systemen wurden amphiphile Poly-2-oxazolin Block-Copolymere synthetisiert, die in wässriger Lösung Mizellen ausbilden. Mit Hilfe der quantitativen ^1H -NMR wurde der Aggregationsgrad aller Polymere sowie deren ^1H -Signale ermittelt. Anschließend wurde DOSY verwendet, um zu klären, ob die Aggregation das freie Polymer, die Mizelle oder sogar andere Aggregate beschreibt, da beide Komponenten, im Gegensatz zur ^1H -NMR, unabhängig voneinander analysiert werden konnten. Ferner wurden die hydrodynamischen Radien als auch die Anteile der Mizellen in Lösung unter variablen Bedingungen bestimmt, um so die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Struktur zu verstehen.

Ein weiterer Teil beschäftigt sich mit dem Diffusionsverhalten von polydispersen Spezies, um das Verständnis der Diffusions-Experimente in Bezug auf die Molmassenverteilung von Polymeren zu erweitern und aufgrund der Resultate die experimentellen Parameter zu optimieren. Es konnte gezeigt werden, dass bereits anhand des Kurvenverlaufs der Auftragung der ^1H -Signalintensität gegen die Gradientenstärke, erste Rückschlüsse auf die Polydispersität der Makromoleküle gezogen werden können.

Die quantitative Analyse von Mischungen mittels DOSY ist weit bekannt und so können strukturgleiche Substanzen unterschiedlicher Molmassen quantifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Methode zur Bestimmung der Anteile weiterentwickelt werden, die es ermöglicht, die molaren Anteile unterschiedlicher Substanzen mit überlappenden chemischen Verschiebungen zu bestimmen. Somit konnten unter anderem die Anteile von Block-Copolymeren und deren Zusammensetzung genau nachgewiesen werden.

Ein weiteres Thema dieser Arbeit behandelt die Analyse von Copolymeren. Alternativ zur Größenausschlusschromatographie, dem Goldstandard der Polymeranalytik, wenn es um die Bestimmung von Molmassenverteilungen und chemischen Zusammensetzungen von Copolymeren

geht, konnte in dieser Arbeit eine alternative Methode, basierend auf *Diffusion Ordered Spectroscopy* in Verbindung mit der inversen Laplace Transformation (ILT) entwickelt werden. Die ermittelten ^1H -Signalabfälle des DOSY-Experiments wurden mit Hilfe der ILT in eine Diffusionskoeffizientenverteilung des Polymers überführt. Zur weiteren Auswertung der Daten wurde der Ansatz der SEC-Multidetektoranalyse adaptiert und so konnte die neu entwickelte DOSY-ILT Methode erfolgreich an PS-*b*-PMMA Copolymeren etabliert und mit der chromatographischen Analyse verglichen werden. Neben dem Vorteil der exakten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels NMR, verglichen mit der chromatographischen Analyse, entfällt auch die Kalibrierung der Detektoren mit (häufig nicht verfügbaren) Referenzstandards. Zudem wurden synthetisierte Poly-2-oxazolin Block-Copolymere chromatographisch als auch mit DOSY-ILT untersucht, um beide Methoden zu vergleichen.

Die Auftrennung einer Oligostyrolmischung mittels 2D-DOSY offenbarte eine nicht ausreichende Separierung der Substanzen zur eindeutigen Identifizierung der Oligomere. 3D-DOSY-Experimente ermöglichten es, die Mischung aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zu charakterisieren, konnten jedoch bei komplexeren Mischungen nicht genug Informationen für eine vollständige Zuordnung der Substanzen liefern. Eine Alternative bot die Kopplung von Chromatographie und NMR. Eine komplexe Oligostyrolmischung mit 2^{n-1} Taktizitäten pro Oligomer wurde chromatographisch getrennt und anschließend mit ^1H -NMR und DOSY analysiert und identifiziert. Die 3D-LC-DOSY Messungen lieferten für die Charakterisierung hydrodynamische Radien, Molmassen und die Zusammensetzung der Analyten.

Im Rahmen dieser Dissertation konnten neue Methoden entwickelt und etabliert werden und zudem das Verhalten von mizellaren Poly-2-oxazolin Systemen unter variablen Bedingungen, wie hoher Temperatur und hohen Drücken, zum besseren Verständnis untersucht werden.

Abstract

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy is one of the most versatile analytical tools as it can provide information on identity, the structure, concentration, and behavior of a given molecule in a non-invasive and non-destructive manner. This thesis deals with the investigation of chemical and physical properties of polymers by NMR spectroscopy using known methods and interlink them with newly developed applications. The focus lies on Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY), which is commonly used for the separation of mixtures and the determination of diffusion coefficients. With the diffusion coefficients obtained, the hydrodynamic radius can be calculated via the Stokes-Einstein equation. Furthermore, two-component systems can be investigated and quantified, interactions can be detected as well as molar masses can be determined as a function of the diffusion coefficient.

To investigate micellar systems, amphiphilic poly-2-oxazoline block copolymers were synthesized. Quantitative ^1H NMR was used to determine the degree of aggregation of all polymers and their ^1H signals. Subsequently, DOSY was used to clarify whether the aggregation describes the free polymer, the micelle, or even other aggregates, as both components could be analyzed independently, in contrast to ^1H NMR. Furthermore, the hydrodynamic radii as well as the proportions of the micelles in solution were determined under variable conditions to understand the dependence of the physical properties on the chemical structure.

During this work diffusion behavior of polydisperse species was examined to extend the understanding of the diffusion experiments with respect to the molar mass distribution of polymers and to optimize the experimental parameters based on the results. The results indicated that first conclusions about the polydispersity of the macromolecules can already be drawn from the curve of the application of the ^1H signal intensity against the gradient strength.

The quantitative analysis of mixtures by means of DOSY is widely known and thus structurally identical substances of different molar masses can be quantified. Within the scope of this work, a method for the determination of the proportions could be further developed, which makes it possible to determine the molar proportions of different substances with overlapping chemical shifts. Thereby, allowing a precise determination of the proportions of the block copolymers and their compositions.

Particular attention has been paid to the analysis of copolymers. As an alternative to size exclusion chromatography, the gold standard of polymer analysis when it comes to the determination of molar mass distributions and chemical compositions of copolymers, an alternative method based on diffusion ordered spectroscopy in combination with the inverse Laplace transform (ILT) has been developed. The determined ^1H signal decays of the DOSY experiment were transformed into a

diffusion coefficient distribution of the polymer using ILT. For further evaluation of the data, the SEC multidetector analysis approach was adapted and thus the newly developed DOSY-ILT method could be successfully established on PS-*b*-PMMA copolymers and compared with chromatographic analysis. Besides the advantage of the exact determination of the chemical composition by NMR, compared to chromatographic analysis, the calibration of the detectors with (often unavailable) reference standards is no longer necessary. In addition, synthesized poly-2-oxazoline block copolymers were investigated chromatographically as well as with DOSY-ILT to compare both methods.

The separation of an oligostyrene mixture by 2D-DOSY revealed insufficient separation of the substances for clear identification of the oligomers. 3D-DOSY experiments allowed the mixture to be characterized based on the different chemical properties but could not provide enough information for a complete assignment of the substances in more complex mixtures. Coupling chromatography and NMR offered an alternative. A complex oligostyrene mixture with 2^{n-1} tacticities per oligomer was chromatographically separated and subsequently analyzed and identified by ^1H NMR and DOSY. The 3D LC-DOSY experiments provided hydrodynamic radii, molecular masses, and analyte composition for identification.

Within the framework of this thesis, new methods could be developed and established and furthermore the behavior of micellar poly-2-oxazoline systems under variable conditions, such as high temperature and high pressures, could be investigated for a better understanding of micellar systems.

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
ADC	Analog Digitalkonverter (<i>Analog Digital Converter</i>)
AgOTf	Silbertriflat
BnBr	Benzylbromid
CCD	Chemische Zusammensetzungsverteilung (<i>Chemical Composition Distribution</i>)
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (<i>Critical Micelle Concentration</i>)
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
CROP	Kationische Ring Öffnungs Polymerisation (<i>Cationic Ring Opening Polymerization</i>)
DD	Dualdetektor
DLS	Dynamische Lichtstreuung (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMF	Dimethylformamid
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
ETB	Ethylbenzol
FID	Freier Induktionsabfall (<i>Free Induction Decay</i>)
FP	Freies Polymer (<i>Free Polymer</i>)
FT	Fourier Transformation
FTD	Endgruppenverteilung (<i>Functionality Type Distribution</i>)
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HR-NMR	Hochauflösende NMR-Spektroskopie (<i>High Resolution</i>)
ILT	Inverse Laplace Transformation
LAC	Wechselwirkungschromatographie (<i>Liquid Adsorption Chromatography</i>)
LC	Flüssigkeitschromatographie (<i>Liquid Chromatography</i>)

LED	Longitudinale Wirbelstrom Wartezeit (<i>Longitudinal Eddy Current Delay</i>)
M	Mizelle
MD	Multidetektor
MeI	Methyljodid
MeOTf	Methyltriflat
MeOTs	Methyltosylat
MMD	Molmassenverteilung (<i>Molar Mass Distribution</i>)
NMR	Kernresonanz Spektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NP	<i>Normal Phase</i>
P1	P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx)
P2	P(MeOx)- <i>b</i> -P(HepOx)
P3	P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx)
P4 & P5	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)
PDI	Polydispersitätsindex (<i>Poly Dispersity Index</i>)
PEO	Polyethylenoxid
P(EtOx)	Polyethyl-2-oxazolin
PFGE	Pulsed Field Gradient Spin Echo
P(HepOx)	Polyheptyl-2-oxazolin
P(MeOx)	Polymethyl-2-oxazolin
PMMA	Polymethylmethacrylat
P(NonOx)	Polynonyl-2-oxazolin
P(PenOx)	Polypentyl-2-oxazolin
P(PhOx)	Polyphenyl-2-oxazolin
PS	Polystyrol
rf	Radiofrequenz (<i>Radiofrequency</i>)
RI	Brechungsindex (<i>Refractive Index</i>)

RP	<i>Reverse Phase</i>
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>rounds per minute</i>)
Rt	Retentionszeit (<i>Retentiontime</i>)
SEC	Größenausschlusschromatographie (<i>Size Exclusion Chromatography</i>)
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
WATERGATE	<i>Water supression by GrAdient-Tailored Exciation</i>
WET	<i>Water supression Enhanced through T_1 effects</i>

1 Einleitung

1.1 Polymere

Bei Polymeren handelt es sich um chemisch verbundene Einzelmoleküle (Monomere), deren Eigenschaften durch die Kettenlänge und die Wahl der Monomer-Einheiten beeinflusst werden. Umgangssprachlich werden Polymere auch häufig als Kunststoffe bezeichnet, welche uns überall im täglichen Leben begegnen. In Abbildung 1 ist schematisch die Polymerisation von Styrol zu Polystyrol dargestellt, die verwendet wird, um Styropor und viele weitere Produkte herzustellen.^[1]

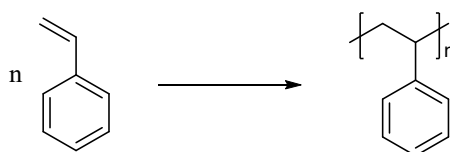


Abbildung 1: Schematische Reaktion von Styrol (Monomer) zu Polymstyrol bestehend aus n-Wiederholungseinheiten. Die heutige Verwendung von Polymeren erstreckt sich von Material für Reifen, Plexiglas über 3D-Druck, Baumaterialien, Farben, Schmierstoffen und Kleidung bis hin zu polymeren Systemen zum Transport von Medikamenten im menschlichen Organismus und Polymer-Elektrolyt-Systemen in Batterien oder Brennstoffzellen, um nur einige Anwendungsbereiche zu nennen.^[2–15] Polymere können dabei eine Vielzahl an Eigenschaften aufweisen und unterscheiden sich zum Beispiel in der Flexibilität und Elastizität.

1.1.1 Synthese

Herrmann Staudinger beschrieb Makromoleküle als langkettige Atome, die über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. In seiner Nobelpreisvorlesung von 1953 spricht er von natürlich vorkommenden makromolekularen Substanzen wie Proteinen, Enzymen, Nukleinsäuren, Polysacchariden und Gummi als auch von neuen synthetisch hergestellten Kunststoffen und Fasern, die allesamt einen wichtigen Beitrag zur Biologie und Technologie leisten.^[16]

Zur Synthese eines Polymers werden Monomere meist durch Initiator-Moleküle aktiviert, die somit eine Kettenfortpflanzung initiieren. Dabei sind je nach Monomer verschiedene Reaktionsmechanismen, wie zum Beispiel die freie oder kontrolliert radikalische-, ionische-, ringöffnende-, Ziegler-Natta-Polymerisation sowie auch Polykondensationen und Polyadditionen, möglich.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere wurden mittels kationischer ringöffnender Polymerisation (*Cationic Ring Opening Polymerisation* - CROP) hergestellt. In Abbildung 2 ist der Reaktionsmechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation von Poly-2-oxazolin dargestellt.

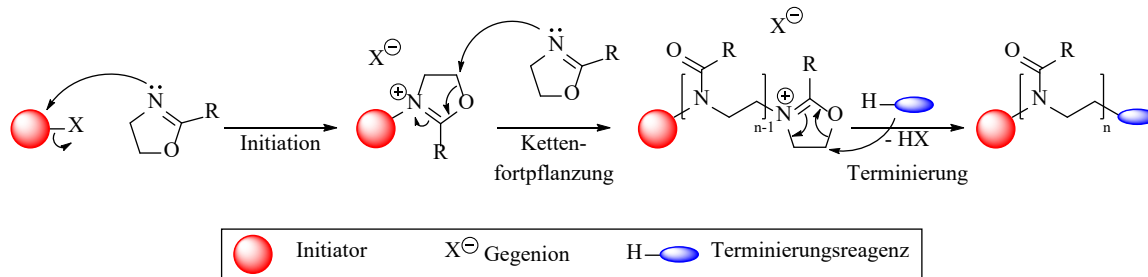


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation (CROP) am Beispiel von Poly-2-oxazolinen.^[17]

Die Reaktion beginnt mit dem nucleophilen Angriff einer Monomereinheit auf das Initiator-Molekül (Initiation). Durch diesen Reaktionsschritt entsteht am angreifenden Stickstoff eine positive Ladung, die wiederum von einer weiteren Monomereinheit nucleophil angegriffen wird, was zur Ringöffnung des ersten Monomers führt. Dieser nucleophile Angriff der freien Monomere, auf die sich bildende Polymerkette, wird so lange wiederholt, bis keine weiteren Monomere mehr zur Verfügung stehen (Kettenfortpflanzung). Die Polymerisation wird anschließend mit Hilfe eines Terminierungsreagenz kontrolliert abgebrochen, um definierte Endgruppen zu erhalten (Terminierung). Die Polymerisation mittels CROP findet unter Schutzatmosphäre statt, da jegliche Luftfeuchtigkeit (H_2O), aufgrund der Nucleophilie des Wassers, als Terminierungsreagenz agieren könnte und die Reaktion so unkontrolliert und vorzeitig beendet werden kann.

1.1.2 Eigenschaften

Neben den verschiedenen Möglichkeiten der Polymersynthese, unterscheiden sich die Polymere in ihrer Zusammensetzung und chemischen Struktur. Zunächst lassen sich Makromoleküle in zwei Kategorien unterteilen. Homopolymere, die aus nur einer Monomereinheit bestehen, wie zum Beispiel Polystyrol oder Polymethylmethacrylat. Wohingegen Copolymere aus mindestens zwei verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut sind, wie zum Beispiel Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA), einem sogenannten Block-Copolymer. In Abbildung 3 sind die möglichen Copolymerstrukturen schematisch dargestellt.

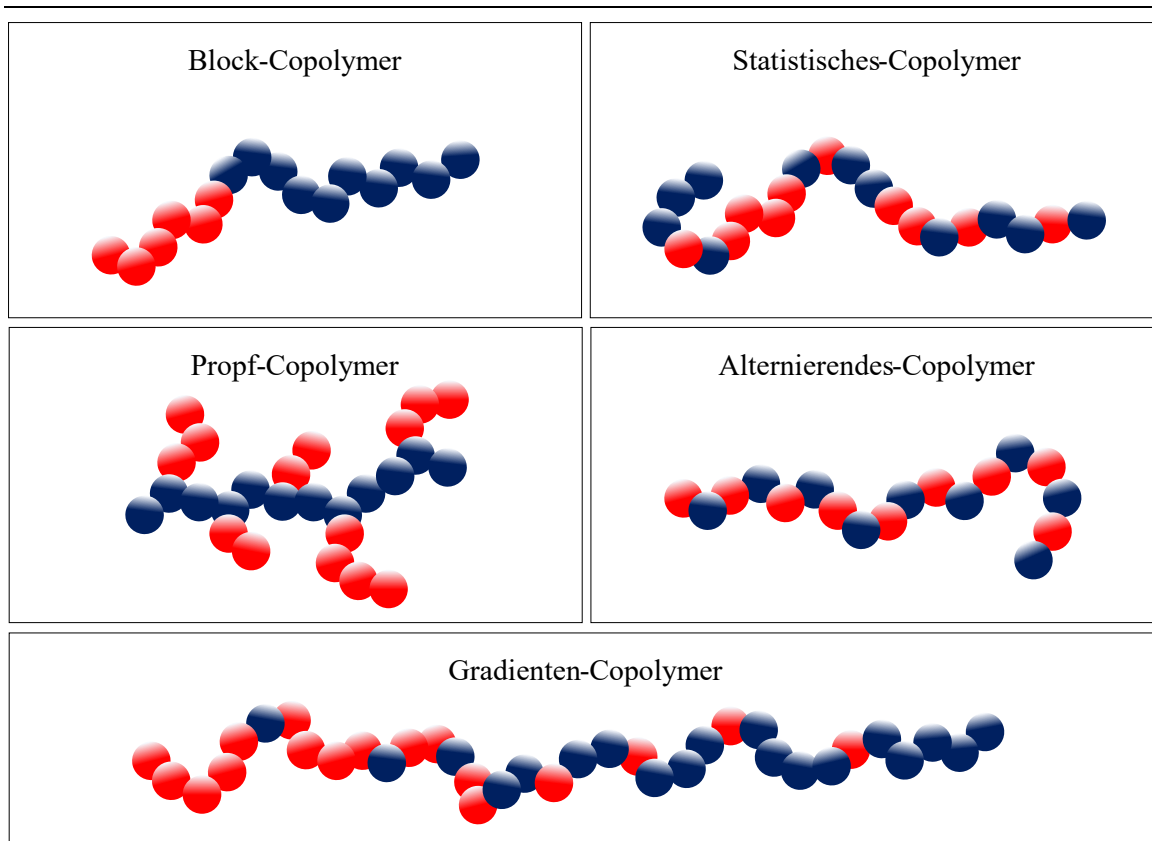


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Copolymer Typen bestehend aus Monomer A (rot) und Monomer B (blau). Durch entsprechende Synthesestrategien lassen sich verschiedene Copolymere aufbauen. Bei der Herstellung von Block-Copolymeren wird zunächst ein Monomer A vorgelegt und vollständig polymerisiert, bevor anschließend ein weiteres Monomer B hinzugefügt wird, das den zweiten Block der Polymerkette bildet. Ein statistisches Copolymer besteht aus zufällig, statistisch verteilt angeordneten Monomeren, da diese zu Beginn der Reaktion im Reaktionsgefäß vorliegen, so dass die Polymerisation vollständig zufällig ablaufen kann. Ein weiterer Copolymer-Typ ist das sogenannte Pfropf-Copolymer, welches aus einem Polymerrückgrat (*Backbone*) des Monomers A sowie Seitenketten (*Sidechain*) des Monomers B besteht. Bei einem alternierenden Copolymer sind die Monomereinheiten im Wechsel angeordnet. Das Gradienten-Copolymer zeichnet sich ebenfalls durch eine zufällige Anordnung der Monomere aus, jedoch nimmt der Anteil des Monomers B im Verlauf der Polymerkette zu, während der Anteil des zweiten Monomers A abnimmt.

Bei der Herstellung von Polymeren ist es nicht möglich eine exakte Kettenlänge zu erhalten. Stattdessen werden Polymere mit statistisch verteilten Kettenlängen synthetisiert, die über die Molmassenverteilung (*Molar Mass Distribution* - MMD) beschrieben wird. Eine weitere Kenngröße ist die chemische Zusammensetzung. Diese beschreibt die Anteile der enthaltenen Monomereinheiten der jeweiligen Molmasse. Die chemische Zusammensetzungsverteilung (*Chemical Composition Distribution* - CCD) wird durch die verwendeten Äquivalente der Monomereinheiten bestimmt, die bei der Reaktion vorgelegt werden. Bei der Polymerisation können zudem verschiedene Initiatoren und Terminierungsreagenzien verwendet werden, so dass

die Makromoleküle unterschiedliche Endgruppen aufweisen, die über die Endgruppenverteilung (*Functionality Type Distribution* - FTD) beschrieben wird. Zuletzt unterscheiden sich Makromoleküle in ihrer Struktur. Dabei kann unter anderem zwischen linearen, verzweigten und vernetzten Polymeren unterschieden werden.

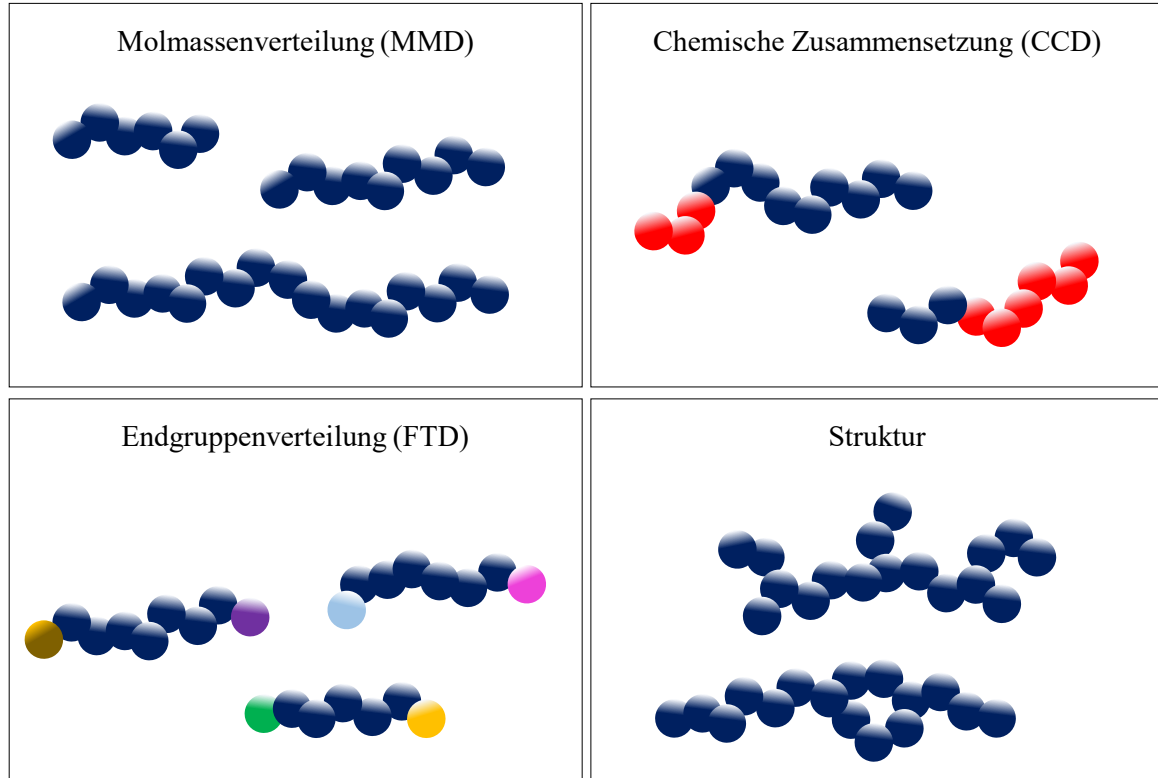


Abbildung 4: Schematische Darstellung der MMD, CCD, FTD sowie Struktur von Makromolekülen.

Die Struktur von Polymeren mit Seitengruppen, die sich an einem Chiralitätszentrum befinden, wird über die sogenannte Taktizität charakterisiert. Dabei handelt es sich um verschiedene Ausrichtungen der Seitengruppen ausgehend vom Polymerrückgrat, die zum Beispiel die Dehnbarkeit oder Biegsamkeit der Makromoleküle beeinflussen (Abbildung 5).

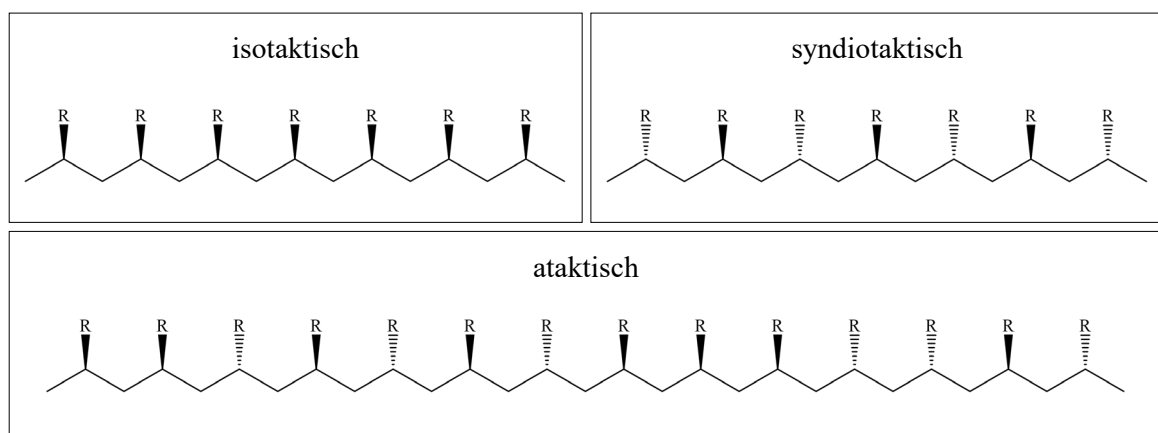


Abbildung 5: Taktizität von Polymeren.

Es existieren drei mögliche Taktizitäten, zum einen die isotaktische Anordnung, bei der die Seitengruppen (R) alle in dieselbe Richtung zeigen, die syndiotaktische Anordnung, bei der die Reste (R) alternierend nach vorne und hinten ausgerichtet sind sowie der vollkommen zufälligen Anordnung, der sogenannten ataktischen Anordnung. Die Taktizitäten können über Diaden, Triaden und Tetraden (sowie weitere n-Aden) und der Verwendung der statistischen Modelle von Jacob Bernoulli oder Andrei Andrejewitsch Markow zur Kettenfortpflanzung analysiert werden.^[10,18–20]

Heutzutage ist es durch geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen möglich, die Taktizität der Polymere zu steuern und somit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der erzeugten Makromoleküle zu kontrollieren.^[21–23] Ein Beispiel ist die Polymerisation von Ethylen mit dem Ziegler-Natta Verfahren zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen oder auch die Synthese von syndiotaktischem Polystyrol unter Verwendung von Kaminsky Katalysatoren.^[24]

1.1.3 Molmassenverteilung

Die bedeutendste Eigenschaft, die Kettenlänge eines Polymers, wird über die Molmassenverteilung beschrieben. Hier wird zwischen zwei wesentlichen Größen unterschieden, dem durchschnittlichen Gewichtsmittel M_w und dem durchschnittlichen Zahlenmittel M_n , sowie dem daraus abgeleiteten Verhältnis, dem Polydispersitätsindex PDI.^[10]

Das durchschnittliche Gewichtsmittel M_w (*weight-average molecular weight*) stellt dabei die massengemittelte Molmasse des Polymers dar:^[10]

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad (1)$$

mit der Gesamtmasse der Einzelpolymere m_i und der entsprechenden Molmasse M_i der betrachteten Makromoleküle.

Das durchschnittliche Zahlenmittel M_n (*number-average molecular weight*) beschreibt das gewogene arithmetische Mittel der Molmasse einer Probe:^[10]

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad (2)$$

mit der Anzahl der Makromoleküle N_i , die die Molmasse M_i aufweisen, wobei M_k der größten nachgewiesenen Molmasse der Probe entspricht.

Der Polydispersitätsindex PDI gibt das Verhältnis von durchschnittlichem Gewichtsmittel M_w und durchschnittlichem Zahlenmittel M_n an und dient als Indikator für die Güte des Polymers. Die Kettenlänge eines Polymers entscheidet über diverse physikalische Eigenschaften, weshalb eine

gleichmäßige Verteilung der Kettenlängen wünschenswert ist. Im Idealfall gleicht die Verteilungskurve einer Gaußschen Glockenkurve und weist geringe Werte auf ($PDI \sim 1$).

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

Eine Molmassenverteilung ist in Abbildung 6 illustriert:

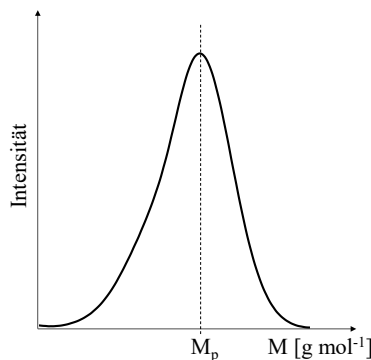


Abbildung 6: Molmassenverteilung eines Polymers.

Die hier dargestellte MMD zeigt keine symmetrische Verteilung links und rechts vom Peakmaximum M_p , die somit einem $PDI > 1.0$ entsprechen würde. Der linke Bereich der Verteilung bildet die großen Molmassen ab, während der rechte Bereich die kleineren Molmassen darstellt. Das Peakmaximum M_p repräsentiert die Molmasse mit dem größten Anteil des hergestellten Polymers. Durch verschiedene Analyseverfahren, wie zum Beispiel der Chromatographie, lässt sich die Molmassenverteilung genau bestimmen. In dieser Arbeit wurde zudem ein neues Verfahren zur Ermittlung der MMD mittels NMR-Spektroskopie entwickelt.

1.1.4 Chemische Zusammensetzung

Neben der Molmassenverteilung, die sowohl Homo- als auch Copolymere beschreibt, wird die chemische Zusammensetzung beziehungsweise die chemische Zusammensetzungsverteilung genutzt, um Copolymere zu charakterisieren. Diese definiert die Verteilung der Monomereinheiten eines Copolymers bei einer jeweils betrachteten Masse M_i (Abbildung 7).

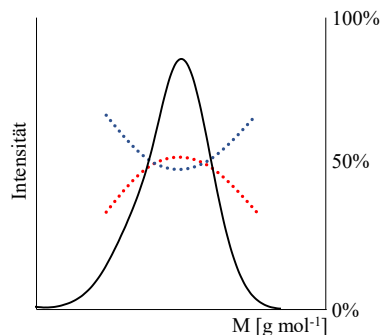


Abbildung 7: Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilung mit Angabe der chemischen Zusammensetzung eines Polymers (Monomer A = rot; Monomer B = blau).

In Abbildung 7 ist die Molmassenverteilung eines Copolymers mit entsprechender chemischer Zusammensetzung dargestellt. Das Makromolekül wurde aus zwei Monomeren (A und B) aufgebaut und die chemische Zusammensetzungsverteilung definiert die Anteile der Monomere bei den jeweiligen Molmassen M_i . Sowohl bei den kleinsten als auch größten Molmassen M_i ist der Anteil von Monomer B (>50%) höher als der des Monomers A. Im Bereich des Peakmaximums ist der Anteil von Monomer A etwas größer als der von Monomer B. Die Analyse der CCD kann Hinweise auf chemische und physikalische Eigenschaften der Makromoleküle geben. Je nach Zusammensetzung können die hergestellten Polymere dann weiterverarbeitet werden, um zum Beispiel eine bestimmte Steifigkeit oder Flexibilität der Materialien zu erhalten. Durch geeignete Wahl der Monomere und die entsprechende chemische Zusammensetzung kann zum Beispiel die Löslichkeit in polaren beziehungsweise unpolaren Lösungsmitteln erhöht oder reduziert werden. Amphiphile Copolymere sind in der Lage in Lösungsmitteln sogenannte Mizellen auszubilden, welche sich über die Zusammensetzung der Blöcke steuern lässt. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene amphiphile Polyoxazolin Block-Copolymere bezüglich ihrer Mizellbildung und Aggregation untersucht.

1.1.5 Mizellen

Amphiphile Makromoleküle oder Tenside sind in der Lage kugelförmige Kolloide, so genannte Mizellen, in Lösung auszubilden.^[25] Je nach Struktur des Polymers und der Polarität des Lösungsmittels kann sich die Polymerstruktur ausrichten und in bevorzugte Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel treten. Häufig werden diese sphärischen Aggregate von amphiphilen Block-Copolymeren, die auch in dieser Arbeit synthetisiert und analysiert werden, in Wasser ausgebildet. Dieser selbstorganisierende Prozess ist Enthalpie gesteuert, da die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem unpolaren Teil des Polymers und den Wassermolekülen für die Ausrichtung sorgen.^[26] Der hydrophile Teil bildet dabei die äußere Hülle der Mizelle, so dass sich der hydrophobe Teil des Makromoleküls ins Innere orientieren kann. Es ist ebenfalls möglich, dass amphiphile Polymere in sehr unpolaren Lösungsmitteln sogenannte inverse Mizellen ausbilden. Dabei ist der hydrophile Teil nach innen gerichtet, so dass der unpolare Teil die äußere Schicht ausbildet, die mit dem Lösungsmittel wechselwirkt.

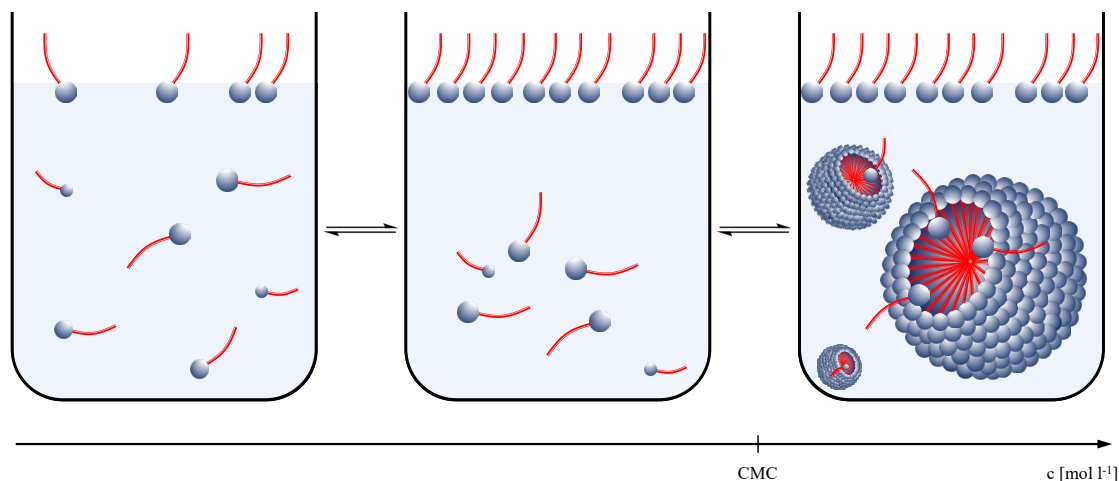


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Selbstorganisation der amphiphilen Polymere (hydrophil: blau, hydrophob rot) zu Mizellen in Abhängigkeit der Konzentration.

Die Selbstassimilierung von Mizellen ist weder entropisch noch enthalpisch begünstigt und beginnt erst nachdem die sogenannte kritische Mizellbildungskonzentration (*Critical Micelle Concentration* - CMC) erreicht wurde.^[27] Bis zu dieser Konzentration liegen alle amphiphilen Moleküle vollständig gelöst als freie Polymere vor. Mit Erhöhung der Konzentration beginnen sich die Polymere an der freien Oberfläche des Lösungsmittels anzulagern und erst wenn diese vollständig belegt ist, beginnt die Selbstorganisation der Mizellen in der Lösung nach Überschreitung der CMC und oberhalb der Krafft-Temperatur.^[26] Die CMC ist temperaturabhängig und kann genutzt werden, um die Bildung der Mizellen zu steuern.^[28]

Mizellen werden in der Industrie und der Biologie als Lösungsvermittler verwendet.^[26] In der Medizin werden Mizellen für den Transport von Wirkstoffen oder für die Katalyse in Wasser verwendet, um nur einige Nutzungsbeispiele zu nennen.^[2,6,29,30]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Aggregation, dem hydrodynamischen Radius und dem Anteil der Mizellen zu freiem Polymer in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes. Zur Untersuchung von Mizellen wird die dynamische Lichtstreuung (*Dynamic Light Scattering* - DLS) sowie die NMR basierte *Diffusion Ordered Spectroscopy* verwendet, bei denen über den ermittelten Diffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius bestimmt werden kann.^[31-35] Zur Untersuchung der synthetisierten amphiphilen Poly-2-oxazolin Block-Copolymere wurden beide Messmethoden verwendet, wobei der Fokus auf der Untersuchung mittels *Diffusion Ordered Spectroscopy* liegt.

1.2 Flüssigkeitschromatographie

Anfang des 20. Jahrhunderts legte MIKHAIL TSVET den Grundstein für die heute bekannte Chromatographie, die wörtlich als „farbige Schrift“ übersetzt werden kann. Dabei separierte er farbige Pflanzenpigmente mittels einer selbst gebauten Apparatur unter Verwendung von CaCO_3 sowie einer Mischung aus Petrolether und Ethanol.^[36] Aufbauend auf der Arbeit von TSVET wurden im Laufe der Zeit viele weitere chromatographische Methoden, wie zum Beispiel die Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie, Ionenaustauschchromatographie, Flüssigkeitschromatographie und Größenausschlusschromatographie, entwickelt.

Bei der Flüssigkeitschromatographie (*Liquid Chromatography* – LC) oder auch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC) werden die Substanzen einer Mischung unter Verwendung eines Lösungsmittels (mobile Phase) und einer sogenannten Säule (stationäre Phase) in Abhängigkeit der unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften der Analyten separiert.^[37] Das verwendete HPLC-System injiziert wenige μL der gelösten Analyten in die mobile Phase, so dass diese anschließend über die Säule transportiert werden. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Analyten verbleiben diese, je nach verwendetem Material, unterschiedlich lange auf der Säule. Die Verweilzeit einer Substanz wird über die sogenannte Retentionszeit beschrieben. Die Identifizierung der Analyten kann dann über verschiedene Detektoren erfolgen. Dabei sind neben dem Brechungsindexdetektor (*Refractive Index* – RI), der UV-Detektor und die Massenspektrometrie die am häufigsten verwendeten Detektoren.^[37-40] Es existieren viele weitere Detektoren, die für die Analyse verwendet werden können.^[37,40-42]

Durch die große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Lösungsmitteln als auch Lösungsmittelgemischen und chromatographischen Säulen sind verschiedene Arten der chromatographischen Trennung möglich. Neben der wohl bekanntesten Art der Flüssigkeitschromatographie, der sogenannten Wechselwirkungs-Chromatographie (*Liquid Adsorption Chromatography* - LAC), bei der die Analyten in Abhängigkeit ihrer Polarität mehr oder minder stark mit der Säule oder dem Lösungsmittel wechselwirken, sollte noch die Größenausschlusschromatographie (*Size Exclusion Chromatography* – SEC) erwähnt werden, die auch häufig als Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bezeichnet wird. Diese Art der Trennung wird vor allem im Bereich der Polymeranalytik verwendet, um die Makromoleküle anhand ihres hydrodynamischen Radius und nicht anhand ihrer chemischen Eigenschaften aufzutrennen. Es existieren noch weitere LC-Methoden, die jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden und deshalb nicht weiter behandelt werden.^[37]

1.2.1 Wechselwirkungschromatographie

Bei der Wechselwirkungschromatographie werden die Analyten einer Mischung aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften getrennt, basierend auf enthalpischen Prozessen. Dabei wird je nach verwendeter Säule zwischen normaler Phase (*Normal Phase* - NP) oder umgekehrter Phase (*Reverse Phase* - RP) Chromatographie unterschieden. Bei der NP-Chromatographie wird eine polare Säule mit entsprechendem Lösungsmittel zur Separierung genutzt, wohingegen bei der RP-Chromatographie eine unpolare, sogenannte C₁₈-Säule mit einem geeigneten Lösungsmittel verwendet wird. Durch Einstellung der Fließgeschwindigkeit, der Temperatur, des pH-Wertes oder durch Addition von Salzen kann die Auftrennung so optimiert werden, dass die Substanzen einer Mischung aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten vollständig voneinander separiert werden können. Die schematische Darstellung dieser Auftrennung ist in Abbildung 9 illustriert.

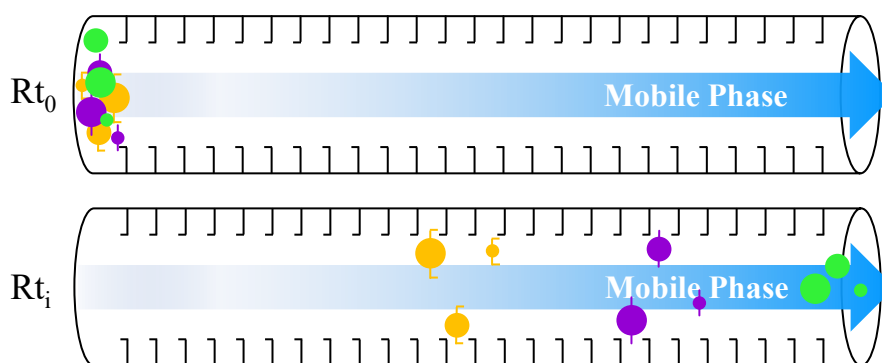


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Auftrennung mit einer LAC-Säule, bei der die Analyten anhand ihrer chemischen Eigenschaften und der damit verbundenen Interaktion zwischen Säule und mobiler Phase aufgetrennt werden.

Sowohl bei der NP- als auch bei der RP-Chromatographie wechselwirken die Analyten je nach chemischer Struktur unterschiedlich stark mit der Säule und dem Lösungsmittel. Bei schwächerer Wechselwirkung mit der stationären Phase, ist die mobile Phase in der Lage, die Substanzen schneller durch das gesamte Volumen der Säule zu transportieren. Somit erreichen die Analyten den Detektor mit geringer Retentionszeit. Eine starke Wechselwirkung zwischen Analyten und Säule führt dementsprechend zu langsamerer Elutionsgeschwindigkeit und höheren Retentionszeiten. Grundsätzlich ist diese Art der chromatographischen Trennung unabhängig von der Größe der Moleküle. Jedoch muss beachtet werden, dass größere Moleküle durch die höhere Anzahl an wechselwirkenden Atomen, stärker mit der stationären Phase interagieren können, was zu einer höheren Retentionszeit führen kann.

1.2.2 Größenausschlusschromatographie

Bei der *Size Exclusion Chromatography* (SEC), auch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) genannt, werden die Substanzen einer Mischung aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens beziehungsweise der Größe des Moleküls getrennt.^[40,43] Die verwendeten Säulen werden mit einem permeablen Gel gepackt, das aus kreuzverlinkten Polymeren aufgebaut wird.^[43] Dieses polymere Gel verfügt über verschieden große Poren, die die Auftrennung der Analyten anhand der Molmasse der Moleküle erlauben. Während die Analyten das Säulenvolumen passieren, lagern sich diese in Abhängigkeit ihrer Größe für kurze Zeit in den Poren ein und werden anschließend durch die mobile Phase herausgespült. Somit ist die Anzahl der Einlagerungen invers proportional zur Zeit, die die Moleküle benötigen, um die Säule zu durchlaufen. Dieser Entropie getriebene Vorgang ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

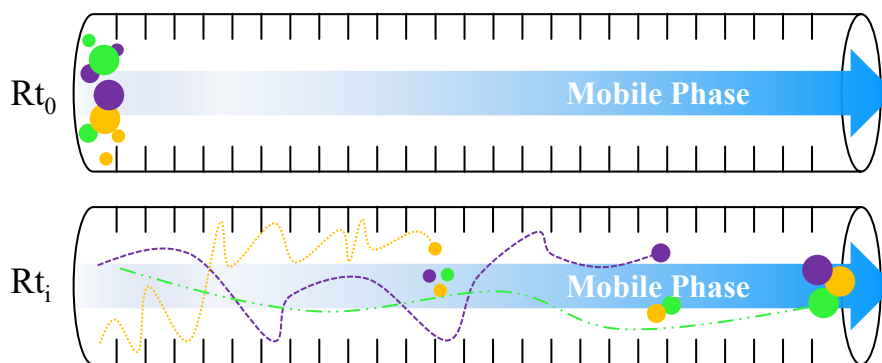


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Auftrennung mit einer SEC-Säule, bei der die Analyten anhand ihrer Molmasse und der damit verbundenen Verweilzeit in den Poren der Säule, aufgetrennt werden.

Die in Abbildung 10 illustrierten Substanzen unterschiedlicher Größe werden in der mobilen Phase gelöst und dann mittels HPLC-Systems auf die Säule injiziert (Zeitpunkt Rt_0). Die mobile Phase transportiert die Analyten über die Säule, wobei die Moleküle in Abhängigkeit ihres hydrodynamischen Radius unterschiedlich oft die Möglichkeit haben sich in den Poren einzulagern, bevor sie wieder herausgelöst werden. Zum Zeitpunkt Rt_i haben die größten Moleküle fast das gesamte Volumen passiert, während die mittleren und kleinen Moleküle noch auf der Säule verweilen. Je größer der hydrodynamische Radius der Substanzen, desto schneller eluieren diese durch das gesamte Volumen des HPLC-Systems und werden detektiert.

Im Falle der SEC werden die Säulen mit Referenzstandards bekannter Molmassenverteilung (M_w , M_n , M_p) kalibriert, so dass anschließend jeder Retentionszeit eine Molmasse zugeordnet werden kann. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Quellverhalten der Makromoleküle abhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist, so dass die Kalibrierungen der Polymerstandards nur bedingt für Substanzen anderer chemischer Struktur verwendet werden können.^[44,45] Diese Beziehung wurde von MARK und HOUWING mit der gleichnamigen Gleichung beschrieben:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (4)$$

mit der intrinsischen Viskosität η , der viskositätsgewichteten mittleren Molmasse M und den Mark-Houwink Parametern a und K .

1.2.3 Multidetektor-Analyse

Die Analyse von Copolymeren wird üblicherweise mit einem HPLC-System und mindestens zwei Detektoren (2: Dualdetektor - DD; >2: Multidetektor - MD) durchgeführt, um die Monomere eines jeden Blockes quantitativ nachzuweisen.^[41,42,46-57] Dabei trennt die verwendete SEC-Säule die Polymere in Abhängigkeit ihrer Molmasse auf, während die Detektoren die Anteile der Monomereinheiten des Copolymers bestimmen. Dazu werden die Detektoren vor der eigentlichen Analyse mit den jeweiligen Homopolymeren des Copolymers auf die massenabhängige Responseantwort kalibriert, um über die aufgezeichneten Signalintensitäten die chemische Zusammensetzung während der Elution des Copolymers zu bestimmen.

Im Folgenden soll die Copolymeranalyse am Beispiel eines PS-*b*-PMMA Block-Copolymers unter Verwendung eines RI- und UV-Detektors mit den entsprechenden Formeln vorgestellt werden.

Zur Vorbereitung der eigentlichen Copolymeranalyse mittels SEC-Dual-Detektor Analyse wird die verwendete Säule mit zertifizierten Homopolymer-Standards definierter Molmassen kalibriert, um jeder Retentionszeit eine Molmasse des jeweiligen Polymers zuzuordnen. In einem weiteren Schritt wird die sogenannte Responsefaktor Kalibrierung des UV- und RI-Detektors ebenfalls mit den Homopolymeren beider Blöcke durchgeführt. Dazu werden verschiedene Injektionsvolumina einer Probe oder alternativ eine Konzentrationsreihe des Standards vermessen, damit anschließend die Masse des jeweiligen Homopolymers $m_{HP}(Rt_i)$ in Abhängigkeit der Intensität der verwendeten Detektoren berechnet werden kann.

Diese Kalibrierungen erlauben später, die Bestimmung der Molmassenverteilung über die chemische Zusammensetzung der Polymere zu untersuchen.

Bei der Untersuchung von PS-*b*-PMMA mittels SEC-UV-RI Analyse wird zu jeder Retentionszeit die Signalintensität der Probe mit Hilfe des UV- und RI-Detektors aufgezeichnet. Die erhaltenen Daten werden mit den zuvor durchgeführten Kalibrierungen ausgewertet.

Zunächst wird die jeweilige Konzentration c_{HP} eines jeden Blockes bei gegebener Retentionszeit Rt_i über die Responsefaktoren und die vermessenen Intensitäten I mit der folgenden Formel bestimmt:

$$c_A(Rt_i) = \frac{I_{UV} \cdot Rf_B(UV) - I_{RI} \cdot Rf_B(UV)}{Rf_A(UV) \cdot Rf_B(RI) - Rf_A(RI) \cdot Rf_B(UV)} \quad (5)$$

$$c_B(Rt_i) = \frac{I_{RI} \cdot Rf_A(UV) - I_{UV} \cdot Rf_A(RI)}{Rf_A(UV) \cdot Rf_B(RI) - Rf_A(RI) \cdot Rf_B(UV)} \quad (6)$$

Mit der Intensität des UV-Detektors I_{UV} und der Intensität des RI-Detektors I_{RI} sowie der Responsefaktoren R_f des jeweiligen Homopolymers (A, B) und Detektors.

Die berechneten Gewichtskonzentrationen c von PS (A) und PMMA (B) können mit den folgenden Formeln in die Gewichtsprozent überführt werden:

$$wt\%_A(Rt_i) = \frac{c_A}{c_A + c_B} \cdot 100\% \quad (7)$$

$$wt\%_B(Rt_i) = \frac{c_B}{c_A + c_B} \cdot 100\% \quad (8)$$

Anschließend kann jeder Retentionszeit des analysierten PS-*b*-PMMA Copolymers eine molare Masse über Polynomfunktionen der Molmassenkalibration zugeordnet werden:

$$\log M_A(Rt_i) = a_1 \cdot Rt_i^5 + b_1 \cdot Rt_i^4 + c_1 \cdot Rt_i^3 + d_1 \cdot Rt_i^2 + e_1 \cdot Rt_i + f_1 \quad (9)$$

$$\log M_B(Rt_i) = a_2 \cdot Rt_i^5 + b_2 \cdot Rt_i^4 + c_2 \cdot Rt_i^3 + d_2 \cdot Rt_i^2 + e_2 \cdot Rt_i + f_2 \quad (10)$$

Nach der Berechnung der Gewichtsprozent kann durch Multiplikation dieser mit den $\log M_{HP}$ Daten die Molmasse des Copolymers $\log M_{CP}$ bestimmt werden:

$$\log M_{CP}(Rt_i) = wt\%_A(Rt_i) \cdot \log M_A(Rt_i) + wt\%_B(Rt_i) \cdot \log M_B(Rt_i) \quad (11)$$

Zu den bestimmten Molmassen des Copolymers werden noch die Intensitäten des Copolymers I_{CP} für jede Retentionszeit Rt_i folgendermaßen berechnet:

$$I_{CP}(Rt_i) = c_A(Rt_i) + c_B(Rt_i) \quad (12)$$

Mit den erhaltenen Daten kann zuletzt sowohl M_w , M_n und der Polydispersitätsindex PDI wie folgt ermittelt werden:

$$M_w = \frac{\sum_i [I_{CP}(Rt_i) \cdot M_{CP}(Rt_i)]}{\sum_i I_{CP}(Rt_i)} \quad (13)$$

$$M_n = \frac{\sum_i I_{CP}(Rt_i)}{\sum_i \left(\frac{I_{CP}(Rt_i)}{M_{CP}(Rt_i)} \right)} \quad (14)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (15)$$

Diese Art der Copolymer Analytik setzt voraus, dass beide Detektoren unterschiedlich auf die entsprechenden Homopolymere reagieren, was im Falle von PS und PMMA durch die sehr unterschiedliche UV- und RI-Aktivität beider Makromoleküle gegeben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine auf NMR-Spektroskopie basierte Methode zur Untersuchung von Copolymeren entwickelt und wird mit dem chromatographischen Ansatz verglichen.

1.3 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) ist eine spektroskopische Methode zur Untersuchung von Atomen und Molekülen, die es ermöglicht, die chemische Struktur, Dynamik und weitere physikalische Eigenschaften von Molekülen mit Hilfe von ein-, zwei- und mehrdimensionalen Experimenten aufzuklären.

FELIX BLOCH und EDWARD MILLS PURCELL waren in der Lage, 1946 die magnetische Kernresonanz unabhängig voneinander nachzuweisen und erhielten 1952 zusammen den Nobelpreis für ihre Arbeit.^[58] In den folgenden Jahren ist vor allem RICHARD R. ERNST als einer der Pioniere im Bereich der NMR-Spektroskopie zu nennen. Er war als Mitarbeiter der Firma Varian Associates an der Entwicklung des ersten FT-NMR-Spektrometers 1964 beteiligt.^[59] Er zählt zu den Erfindern der 2D-NMR-Spektroskopie und erhielt 1991 den Nobelpreis für seine Beiträge zur Entwicklung der Methodik der hochauflösenden NMR-Spektroskopie.^[60] Ein weiterer Meilenstein, der im Zusammenhang mit der NMR-Spektroskopie genannt werden muss, ist die Strukturaufklärung von Proteinen. KURT WÜTHRICH, JOHN B. FENN und KOICHI TANAKA wurden diesbezüglich im Jahr 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[61]

1.3.1 Physikalische Grundlagen

Die magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) basiert auf dem Kerndrehimpuls von Atomkernen. Der Kerndrehimpuls wird folgendermaßen definiert:^[62,63]

$$P = \sqrt{I(I + 1)} \cdot \hbar \quad (16)$$

mit der Kernspinquantenzahl I und dem planckschen Wirkungsquantum \hbar . Der Kerndrehimpuls steht dabei in folgender Beziehung zum magnetischen Moment μ :^[62,63]

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (17)$$

wobei das magnetische Moment μ als Produkt aus gyromagnetischem Verhältnis γ , einer für jeden Atomkern spezifischen Größe und dem Kerndrehimpuls P definiert ist. Die Empfindlichkeit eines Atomkerns ist dabei abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis, je größer γ , desto stärker das magnetische Moment. Werden Gleichung (16) und (17) verknüpft, so zeigt sich, dass Kerne mit Kernspinquantenzahl $I=0$ kein magnetisches Moment aufweisen und diese Atomkerne somit nicht mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden können.^[62,63]

$$\mu = \gamma \cdot \sqrt{I(I + 1)} \cdot \hbar \quad (18)$$

Die in ein konstantes externes Magnetfeld B_0 eingeführten Kerne haben dabei die Möglichkeit, sich abhängig von der Kernspinquantenzahl I im B_0 Feld zu orientieren. Dabei gibt die magnetische

Spinquantenzahl m die Richtung der Orientierung der Spins im Magnetfeld B_0 in Abhängigkeit der Richtungsquantelung an (Abbildung 11).

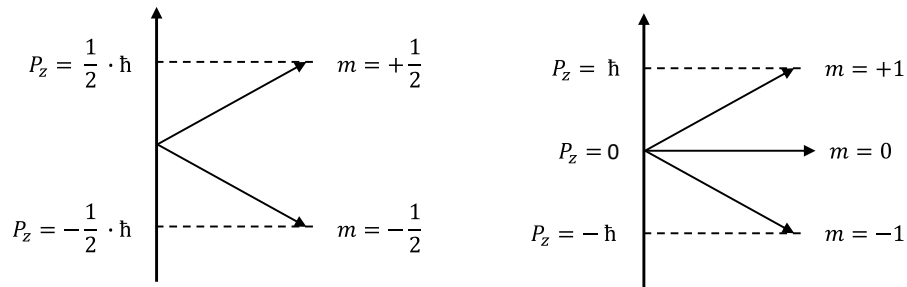


Abbildung 11: Richtungsquantelung des Eigendrehimpuls P im externen Magnetfeld B_0 für Kerne mit Kernspin $I = 1/2$ (links) und $I = 1$ (rechts).^[62]

Die Anzahl n der möglichen Orientierung durch die Richtungsquantelung kann mit folgender Formel bestimmt werden:^[62,63]

$$n(m) = 2I + 1 \quad (19)$$

Werden die betrachteten Atomkerne nun in ein starkes externes Magnetfeld B_0 eingebracht, beginnen die Kerne, mit einer für den jeweiligen Kern spezifischen Larmorfrequenz ω_0 zu präzedieren. Die Larmorfrequenz ist dabei abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis γ des Atomkerns und der Flussdichte des angelegten Magnetfeldes B_0 :^[62,63]

$$\omega_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \quad (20)$$

Wenn das aktive Magnetfeld B_0 mittels eines 3D-Koordinatensystems beschrieben wird und die magnetische Flussrichtung entlang der z -Achse ausgerichtet ist, kann die Präzession der Spins folgendermaßen grafisch dargestellt werden (Abbildung 12).

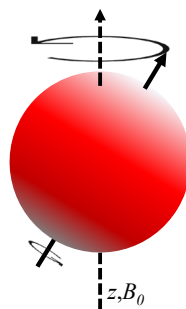


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines präzedierenden Spins um die z -Achse (gestrichelte Linie) mit der für den Kern spezifischen Larmorfrequenz.

Dabei kann die Präzession des Kerns mit der Bewegung eines Kreisels verglichen werden. Die Energie des betrachteten Atomkerns im magnetischen Feld B_0 in z -Richtung ist definiert als:^[62,63]

$$E = \mu_z \cdot B_0 \quad (21)$$

Wie bereits beschrieben, ergeben sich für einen Kern mit einem Kernspin von $I=1/2$ zwei Orientierungsmöglichkeiten (Gleichung (19)) und dementsprechend auch zwei Energieniveaus, die auch als Zeeman-Niveaus bezeichnet werden:^[62,63]

$$E = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \tag{22}$$

Die parallele Ausrichtung von μ_z ($m=+1/2$) zur magnetischen Feldrichtung ist die energetisch günstigere (Spinfunktion α), wohingegen die antiparallele Ausrichtung von μ_z ($m=-1/2$) die energetisch ungünstigere Variante (Spinfunktion β) darstellt. Der Unterschied der Zeeman-Niveaus ist über folgende Beziehung gegeben:^[62,63]

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \tag{23}$$

Das bedeutet mit der Stärke des Magnetfeldes B_0 steigt die Energiedifferenz zwischen den Besetzungsniveaus proportional.

Bei Betrachtung einer definierten Anzahl an Spins, zum Beispiel aller Kerne in einem NMR-Röhrchen, das in ein magnetisches Feld B_0 eingebracht wird, kann die Verteilung auf die Energieniveaus in einem thermischen Gleichgewicht über die Boltzmann Statistik beschrieben werden:^[62,63]

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\Delta E/k_B T} \tag{24}$$

mit der Anzahl der besetzten Zustände N_α (parallel zu B_0) und N_β (antiparallel zu B_0), der Boltzmannkonstante k_B und Temperatur T des betrachteten Systems. Der Besetzungsunterschied zwischen beiden Zuständen ist sehr gering und ist der Grund für die geringere Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie gegenüber anderen spektroskopischen Methoden wie IR und UV-Spektroskopie.^[63]

Die Besetzung der Energieniveaus kann mit einem Doppelpräzessionskegel schematisch dargestellt werden (Abbildung 13).

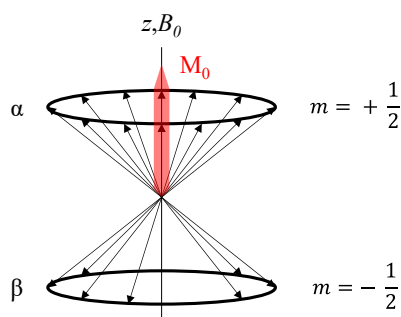


Abbildung 13: Doppelpräzessionskegel mit Verteilung der Kerne auf die beiden Energieniveaus (α und β). Die Differenz der Besetzung zugunsten von Energieniveau α ($N_\alpha > N_\beta$) stellt die makroskopische Magnetisierung M_0 dar.^[62]

Die Summe aller präzedierenden Spins (hier als Vektoren dargestellt) bildet die makroskopische Gesamtmagnetisierung M_0 (Summe aller Vektoren) aus. Die bisher beschriebenen physikalischen Gegebenheiten sind nur die Voraussetzungen, die für ein NMR-Experiment erfüllt sein müssen. Um die Frequenz eines Kernes zu detektieren, muss zusätzlich zum konstanten Magnetfeld B_0 ein dazu orthogonal angelegtes Zusatzfeld B_1 , in Form eines Radiofrequenzpulses (rf-Puls) mit einer geeigneten Frequenz ν_1 auf die Probe eingestrahlt werden, die der Larmorfrequenz des untersuchten Kernes entspricht. Dieser rf-Puls wird eine definierte Zeit t_p eingeschaltet, um eine bestimmte Auslenkung der Magnetisierung zu erreichen (Abbildung 14).

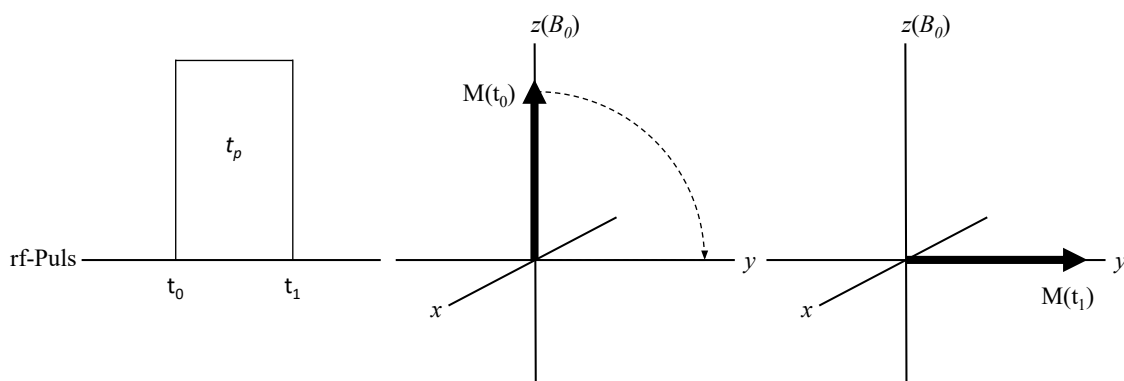


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines 90° rf-Pulses mit der Dauer t_p und der Frequenz ν_1 sowie der vektoriellen Darstellung der Ausrichtung der makroskopischen Magnetisierung M zum Zeitpunkt t_0 und t_1 .

Der Magnetisierungsvektor M befindet sich zum Zeitpunkt t_0 auf der z -Achse und nach Anregung durch den rf-Puls (t_1) auf der y -Achse in der x - y -Ebene. Durch die Absorption der eingestrahlt Energie kommt es im Falle eines $I=1/2$ Atomkerns zum Wechsel des Energiezustandes von Zustand N_α zu N_β und umgekehrt durch Energieemission zur Umwandlung des energiereicheren (N_β) in den energieärmeren Zustand N_α .^[62]

Die Detektion der Magnetisierung wird von der im Probenkopf verbauten Spule durchgeführt. Diese ist meist parallel zur z -Achse ausgerichtet und wird auch für die Erzeugung der rf-Pulse genutzt. Nach Anregung der Spins mit einem 90° Puls liegt die Magnetisierung in der x - y -Ebene und erzeugt in der Detektionsspule eine Spannung, die als Signal der freien Induktion (FID) akquiriert wird (Abbildung 15). Dies kann gerätetechnisch nur in Richtung der y -Ebene erfolgen, weshalb ein 90°_x Puls ausgeführt wird, der die Magnetisierung auf der y -Achse kohärent in Phase bringt.

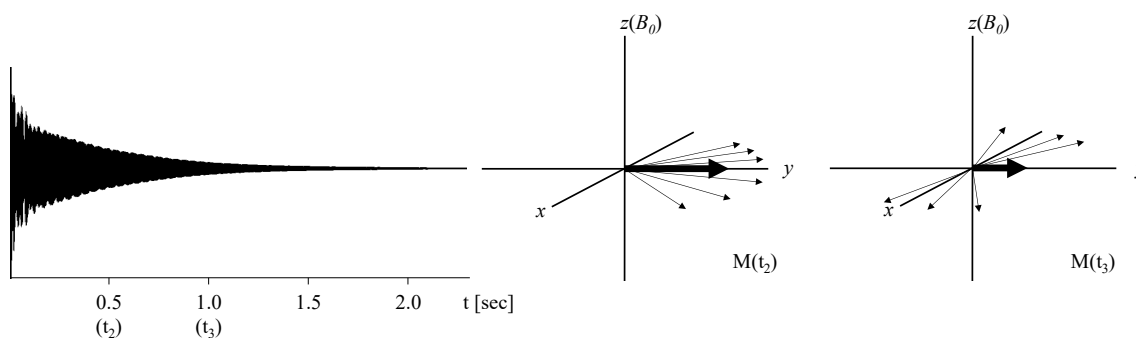


Abbildung 15: FID mit schematischer Darstellung (rotierendes Koordinatensystem) der T₂-Relaxation, die zum Verlust der Phasenkohärenz und somit zum exponentiellen Abfall des FID führt.

Das zeitabhängige Messsignal (FID) besteht aus der Überlagerung aller angeregten und detektierten Signale bzw. dessen Frequenzen. Durch die Präzession all dieser Spins wird eine oszillierende Spannung in der Spule detektiert und der zu beobachtende Abfall des FIDs ist der sogenannten T₂ Relaxation, Inhomogenitäten des Magnetfeldes sowie *J*-Kopplungen geschuldet. Dabei präzedieren manche Spins mit größerer oder kleinerer Frequenz als ν_l und es kommt zu einer Auffächerung der Magnetisierung in der *x*-*y*-Ebene, der sogenannten Quermagnetisierung, die direkt die makroskopische und detektierbare Magnetisierung in *y*-Richtung beeinflusst. Die verschiedenen Frequenzen eines Moleküls kommen durch die unterschiedliche elektronische Umgebung eines jeden Spins zustande. Elektronen schirmen die zu vermessenden Kerne ab und beeinflussen somit das für jeden Kern wirkende B_0 Feld. Je stärker ein Kern durch die umgebende Elektronendichte abgeschirmt ist, desto höher ist die Frequenz des Kerns. Die mittels NMR-Experiments aufgenommenen FIDs werden mit Hilfe der Fourier Transformation (FT), einer mathematischen Operation, vom Zeitgebiet in das Frequenzgebiet überführt und ergeben ein frequenzabhängiges Spektrum:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \tag{25}$$

Dabei ist $g(\omega)$ eine aus Real- und Imaginärteil bestehende Funktion in Abhängigkeit der Frequenz und $f(t)$ die gemessene zeitabhängige Funktion. Zur Auswertung wird der Realteil verwendet, da dieser das Absorptionssignal abbildet. Der Imaginärteil beinhaltet ebenfalls die Frequenzinformation, ist jedoch um 90° phasenverschoben.^[62] Die somit erhaltenen 1D- oder 2D-Spektren zeigen die Frequenzen eines jeden NMR-aktiven und vermessenen Atomkerns der untersuchten Moleküle und werden für die Strukturaufklärung der Substanzen verwendet.

Die ermittelten Frequenzen sind abhängig von der Frequenz des B_0 -Feldes des für die Akquisition verwendeten Spektrometers. Zur Vergleichbarkeit von ¹H-Spektren beziehungsweise der gemessenen Frequenzen wurde die sogenannte chemische Verschiebung δ [ppm] eingeführt, die den relativen Abstand einer Frequenz ν_{Signal} zur Frequenz eines festgelegten Standards $\nu_{Standard}$ definiert:

$$\delta = \frac{\nu_{Signal} - \nu_{Standard}}{\nu_{Standard}} \quad (26)$$

Diese Umrechnung erlaubt es der wissenschaftlichen Gemeinschaft, NMR-Spektren miteinander zu vergleichen und zu diskutieren.

1.3.2 Relaxation

1.3.2.1 T_1 – Longitudinale Relaxation

Die Relaxation beschreibt die Rückkehr eines angeregten Spinsystems in seinen thermischen Gleichgewichtszustand, bei der die Magnetisierung parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 ausgerichtet ist. Dabei wird zwischen der longitudinalen (T_1) und der transversalen (T_2) Relaxation unterschieden.

Die T_1 -Relaxation ist ein wichtiger Parameter in Bezug auf quantitative NMR-Experimente, denn nur wenn die Spins vollständig im Gleichgewichtszustand sind, kann nach erneuter Anregung mittels rf-Pulses ein quantitatives Spektrum erhalten werden.^[64] In dieser Arbeit werden fast ausschließlich quantitative Messungen durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der vermessenen Daten zu gewährleisten. Deshalb soll im Folgenden die T_1 -Relaxation sowie das Experiment zur Bestimmung der T_1 -Relaxation vorgestellt werden.

Die longitudinale Relaxation beschreibt den Verlust der makroskopischen Magnetisierung M in Richtung der z -Achse. Bei der auch als Spin-Gitter Relaxation bezeichneten Relaxation wird die von den Spins absorbierte Energie an die Umgebung abgegeben und kann wie folgt beschrieben werden:^[62]

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (27)$$

wobei M_z die makroskopische Magnetisierung während des Gleichgewichtszustandes in z -Richtung beschreibt, M_0 den Magnetisierungsvektor zum Zeitpunkt t_0 vor dem 90° rf-Puls und T_1 die Zeit, die benötigt wird, um $\frac{1}{e}$ der Magnetisierung von M_0 in den Gleichgewichtszustand (M_z) zu bringen (Abbildung 15).

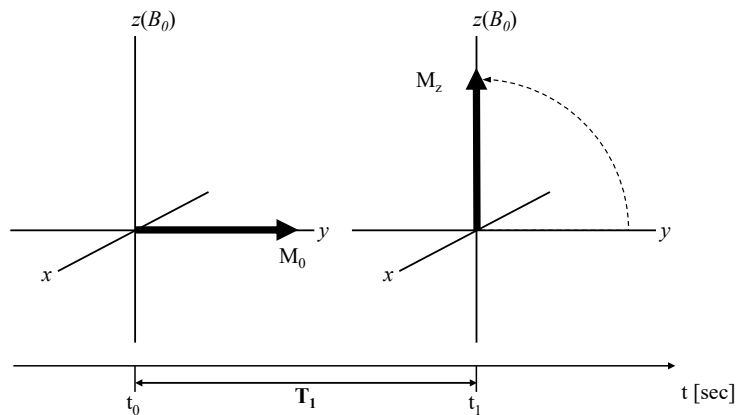


Abbildung 16: Vektorielle Darstellung der T_1 -Relaxation ausgehend vom Zeitpunkt t_0 nach dem rf-Puls und zum Zeitpunkt t_1 , dem Erreichen des Gleichgewichtszustands.

Zur Bestimmung der T_1 -Relaxation wird üblicherweise das *Inversion Recovery* Experiment durchgeführt, bei dem zunächst ein 180°_x -Puls gefolgt von einer variablen Wartezeit t und anschließendem 90°_x -Puls vor der Akquisition (Abbildung 17).

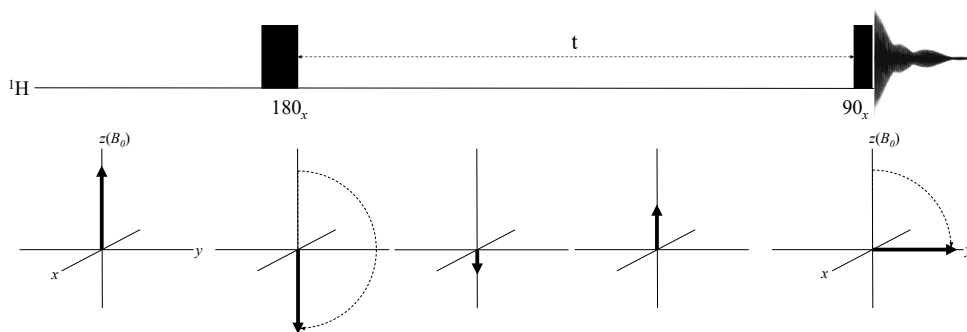


Abbildung 17: Schematische Darstellung des *Inversion Recovery* Experiments zur Bestimmung der longitudinalen Relaxation mit entsprechender Vektordarstellung der Magnetisierung.

Der 180°_x Puls invertiert die Magnetisierung von der z -Achse auf die $-z$ -Achse, so dass während der variablen Wartezeit t der Magnetisierungsvektor $M(t)$ durch die x - y -Ebene zurück in den Gleichgewichtszustand relaxiert. Der zweite Puls (90°_x) soll dann die Magnetisierung in die x - y -Ebene orientieren, damit diese durch die rf-Spulen detektiert werden kann. Erst wenn die variable Wartezeit t der fünffachen T_1 -Relaxation entspricht, kann die maximale Magnetisierung M_0 beziehungsweise das intensivste Signal detektiert werden. Über die folgende Gleichung kann die Relaxation bestimmt werden:

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \tag{28}$$

1.3.2.2 T₂ – Transversale Relaxation

Neben der longitudinalen Relaxation spielt die transversale T₂-Relaxation oder auch Spin-Spin-Relaxation genannt, eine erhebliche Rolle in der NMR-Spektroskopie. Diese kann mit Hilfe der folgenden Formel beschrieben werden:^[62]

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (29)$$

mit dem Magnetisierungsvektor M_x oder M_y und der Relaxationszeit T_2 .

Die T₂-Relaxation gibt Auskunft über die Mobilität einer Substanz und kann verwendet werden, um zum Beispiel die Dynamik in Abhängigkeit der Temperatur oder des Druckes zu untersuchen. In dieser Arbeit wird die Untersuchung der T₂-Relaxation genutzt, um die Dynamik von mizellaren Polymersystemen in Abhängigkeit des Druckes zu analysieren.

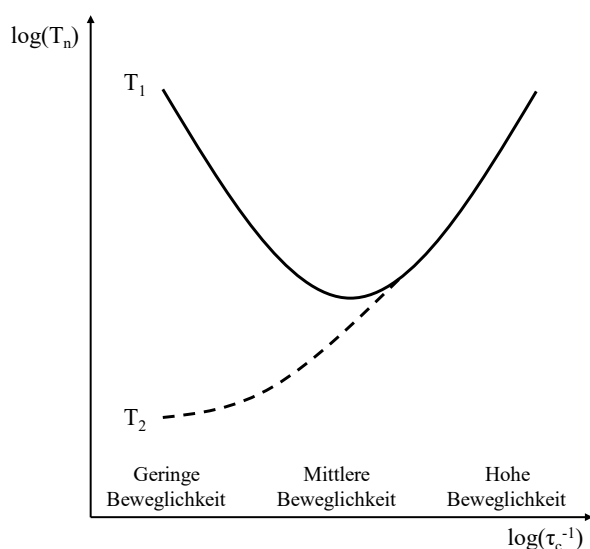


Abbildung 18: Schematische Darstellung von T₁ und T₂ in Abhängigkeit der molekularen Beweglichkeit nach T. CLARIDGE.^[63]

Die T₁-Relaxation weist sowohl bei geringer als auch bei hoher Molekülbewegung längere und bei mittlerer Beweglichkeit kürzere Relaxationszeiten auf. Die T₂-Relaxationszeit steigt in Abhängigkeit der Beweglichkeit. Bei minimaler Molekülbewegung ergeben sich kurze transversale Relaxationszeiten, die schon im ¹H-Spektrum anhand erhöhter Halbwertsbreiten der Signale identifiziert werden können.

Die grafische Beschreibung der Spin-Spin-Relaxation ist in Abbildung 19 dargestellt.

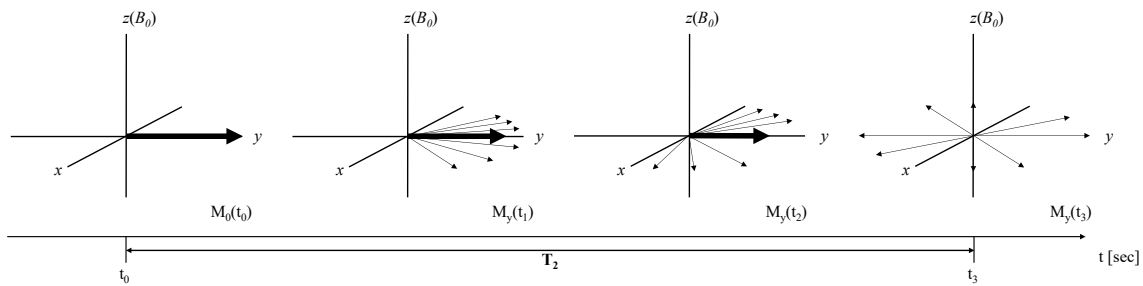


Abbildung 19: Schematische, vektorielle Darstellung der T_2 -Relaxation ausgehend vom Zeitpunkt t_0 mit der Magnetisierung M_0 , bei der sich alle Spins in Phase befinden. Von Zeitpunkt t_1 zu t_2 geht die Phasenkohärenz verloren und reduziert somit den Betrag des Vektors M_y fortlaufend. Nach vollständiger T_2 -Relaxation zum Zeitpunkt t_3 ist der Betrag des Magnetisierungsvektors M_y gleich null.

Direkt nach dem 90°_x rf-Puls befindet sich der Magnetisierungsvektor M_0 in y -Richtung der x - y -Ebene mit maximalem Betrag, da alle Spins kohärent in Phase zueinander sind. Durch Spin-Spin-Wechselwirkungen fächern sich die Spins langsam auf und die Quermagnetisierung nimmt zu, so dass der Betrag des Magnetisierungsvektors M_y immer kleiner wird (Zeitpunkt t_1 und t_2), bis er schließlich null beträgt, da alle Spins gleichmäßig in der x - y -Ebene verteilt sind (Zeitpunkt t_3). Die Auffächerung der Spins in x - y -Ebene erfolgt aufgrund geringer Frequenzunterschiede und so bewegen sich einige Spins schneller ($\nu_0 + \nu_i$) und andere langsamer ($\nu_0 - \nu_i$) als Spins, die mit der eingestrahlten Frequenz ν_l präzedieren.

Die T_2 -Relaxation könnte unter idealen Bedingungen ohne Diffusion und J -Kopplungen (Spin-Spin-Kopplungen über mehrere chemische Bindungen) mit einem üblichen Spin-Echo-Experiment (Abbildung 20) ermittelt werden.^[63] Durch Wiederholung der Spin-Echo-Pulssequenz werden Inhomogenitäten des Magnetfeldes egalisiert und die Abnahme der Magnetisierung in y -Ebene ist nur durch die T_2 -Relaxation bestimmt.

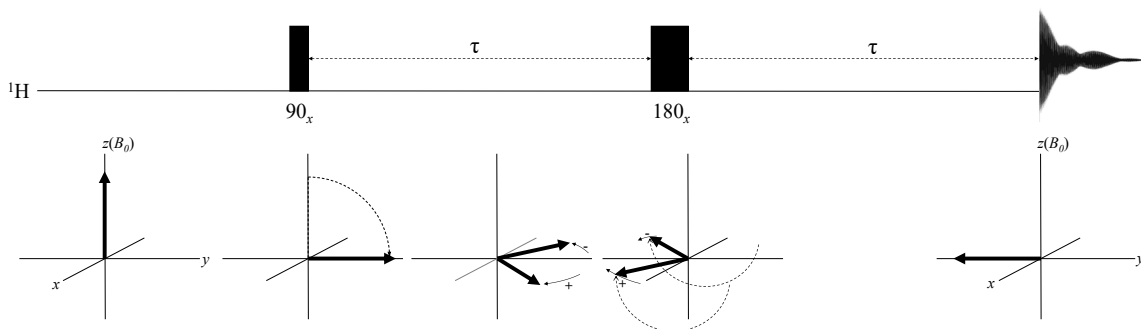


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Spin-Echo-Experiments mit Vektordarstellung der Magnetisierung.

Nach einem 90°_x Puls wird der Magnetisierungsvektor auf die y -Achse gedreht, während anschließend, innerhalb einer definierten Wartezeit τ , die transversale Magnetisierung zunimmt. Dabei präzedieren aufgrund der T_2 -Relaxation einige Kerne schneller und andere langsamer, was zu einer Auffächerung der Spins (Verlust der Phasenkohärenz) führt. Nach der Wartezeit τ wird ein 180°_x Puls verwendet, wobei die Magnetisierungsvektoren um die x -Achse auf die $-y$ -Achse invertiert werden. Dadurch präzedieren die schnelleren und langsameren Spins in umgekehrter

Reihenfolge und refokussieren sich nach der Wartezeit τ wieder auf der $-y$ -Achse. Das dann aufgenommene FID würde nach der Fourier Transformation ein maximal intensives negatives Signal ergeben.

Bei einem Spin-Echo Experiment würden aufgrund der J -Kopplungen invertierte Multipletts entstehen, die eine Bestimmung der T_2 -Relaxationszeit unmöglich machen. Deshalb wird meistens auf die CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL (CPMG) Pulssequenz zurückgegriffen, die auch bei nicht optimalem 180° rf-Puls und den erwähnten negativen Effekten eine gute Bestimmung der transversalen Relaxation erlaubt (Abbildung 21).^[63]

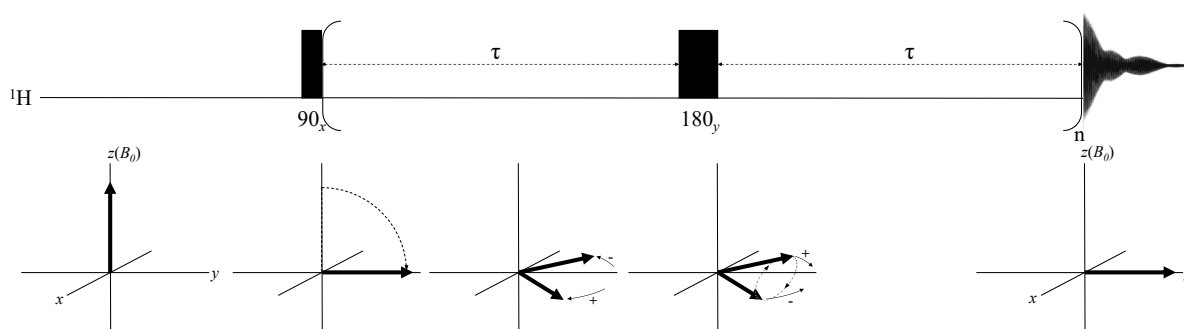


Abbildung 21: CPMG-Pulssequenz mit Vektordarstellung der Magnetisierung.

Hier wird der 180°_x durch einen 180°_y Puls ersetzt, der die Magnetisierungsvektoren um die y -Achse invertiert, so dass nach der zweiten Wartezeit τ die Phasenkohärenz auf der y -Achse wiederhergestellt ist und der Magnetisierungsvektor den maximalen Betrag ergibt. Durch n Wiederholungen der Pulssequenz werden alle unerwünschten Effekte negiert und die gemessene Intensität kann zur Bestimmung der T_2 -Relaxationszeit verwendet werden. Die Berechnung der transversalen Relaxation erfolgt über die nachstehende Gleichung:

$$M(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (30)$$

Die transversale Relaxation kann dabei Auskunft über die Beweglichkeit eines Moleküls ausgeben und wird in dieser Arbeit genutzt, um die Mobilität von Mizellen und deren korrespondierenden freien Polymeren in Lösung bei variablem Druck (1 bis 3000 bar) zu untersuchen.

1.3.3 Gradientenexperimente in der NMR-Spektroskopie

Eine Voraussetzung der hochauflösenden NMR-Spektroskopie sind Magnetfelder (B_0) mit hoher Homogenität, um eine geringe Linienbreite (geringe Frequenzverteilung) der detektierten Signale und somit eine gute Auflösung des Spektrums zu ermöglichen. Neben den für die Homogenität zuständigen Shim-Spulen sind moderne NMR-Spektrometer mit sogenannten Gradienten-Spulen ausgestattet. Diese ermöglichen eine orts aufgelöste Änderung des Magnetfeldes B_0 und somit eine veränderte Frequenz der Spins im beobachteten Probenvolumen (Abbildung 22).

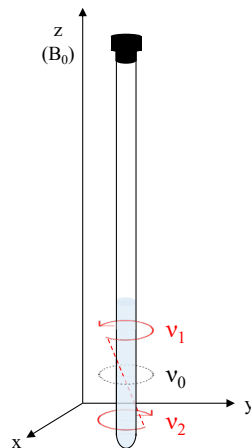


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines z -Gradienten, der entlang der z -Achse des B_0 Feldes im Probenvolumen orts aufgelöst die Frequenz der präzedierenden Spins auffächert. Die Spins im oberen Bereich des Detektionsvolumens präzedieren mit Frequenz ν_1 ($\nu_1 = \nu_0 + \nu_n$) schneller und die im unteren Bereich mit ν_2 ($\nu_2 = \nu_0 - \nu_n$) langsamer als die Frequenz des Magnetfeldes ν_0 .

Gradientenimpulse können unerwünschte Magnetisierung durch Dephasierung zerstören, was eine Reduktion des Recyclingdelays ermöglicht. Des Weiteren werden Gradientenpulse dazu genutzt Kohärenztransferwege zu selektieren statt einen Phasenzyklus zu verwenden, der mehrere Scans benötigt und erst durch Summation der akquirierten FIDs (detektierte Kohärenzen) die gewünschte Magnetisierung darstellt.^[65] Die Verwendung von Gradienten-Pulssequenzen hat im Gegensatz zu Phasenzyklus basierten Experimenten den Nachteil des Intensitätsverlustes.^[66] In dieser Arbeit werden Gradientenpulse vor allem zur Vermessung von Diffusion mittels *Diffusion Ordered Spectroscopy* angewendet, jedoch auch in den homo- und heteronuklearen 2D Experimenten zur Strukturaufklärung.

1.3.4 Diffusion Ordered Spectroscopy

Die *Diffusion Ordered Spectroscopy* wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien von Polymeren, Bestimmung der Molmassenverteilung und der chemischen Zusammensetzung von Copolymeren sowie der quantitativen und qualitativen Analyse von Mischungen verwendet. Im Folgenden sollen die relevanten physikalischen Eigenschaften der Diffusion und NMR-spektroskopischen Grundlagen sowie dessen Auswertung vorgestellt werden.

1.3.4.1 Diffusion

Diffusion beschreibt die Eigenbewegung von Teilchen zum Ausgleich eines lokalen Konzentrationsgradienten (dc/dz) in einem betrachteten System entlang der Koordinate z .^[25,26]

$$J_z = -D \frac{dc}{dz} \quad (31)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], der Teilchendichtezahl c und der Richtung des Flusses in z -Richtung.^[25,26] Die Diffusion von Teilchen ist schematisch in Abbildung 23 dargestellt und zeigt den Pfad eines Teilchens vom Zeitpunkt t_1 bis t_2 .

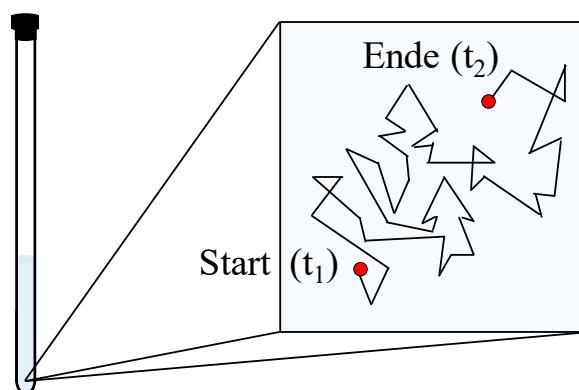


Abbildung 23: Diffusion von Teilchen in Lösung vom Zeitpunkt t_1 bis t_2 . Die Brown'sche Molekularbewegung ist der Grund für den sogenannten *random walk*.

Das beobachtete Teilchen bewegt sich vom Startpunkt zum Zeitpunkt t_1 aufgrund von kleinsten Zusammenstößen (Brown'sche Molekularbewegung) mit den Lösungsmittelmolekülen zum Endpunkt. Bei der Diffusion von Molekülen in Lösung sind vor allem der hydrodynamische Radius, die Konzentration der Teilchen, die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und die Temperatur die ausschlaggebenden Parameter des Diffusionsprozesses.^[26,67] Die Diffusion von Teilchen wird mit dem lösungsmittelspezifischen und temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten D beschrieben.^[67]

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius in Lösung wurde zuerst von George Gabriel Stokes und Albert Einstein beschrieben:^[26,67]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (32)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und R_h den hydrodynamischen Radius des Teilchens beschreibt.

1.3.4.2 Diffusion von Polymeren in Lösung

Die Diffusion von Polymeren in Lösung ist abhängig vom hydrodynamischen Radius des Moleküls und der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels, jedoch ist hier die Interaktion der Makromoleküle mit dem Lösungsmittel, verglichen mit nichtpolymeren Molekülen, von erheblicher Bedeutung. Das Lösungsmittel beeinflusst durch seine chemischen Eigenschaften den hydrodynamischen Radius der Polymere, dabei sind gute Lösungsmittel in der Lage, die Makromoleküle vollständig zu lösen und führen infolgedessen zum Aufquellen dieser. Dabei wird die Interaktion zwischen Lösungsmittel und Molekül den intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Polymermoleküls bevorzugt. Ungeeignete Lösungsmittel führen vermehrt zu intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten eines Makromoleküls.^[68] Dies wiederum beeinflusst den hydrodynamischen Radius und somit die Diffusion der Polymere in Lösung.

Durch den Lösungsvorgang von Molekülen verringert sich die Gibbs-Energie des Systems (Gleichung (33)) in Abhängigkeit der Mischungsenthalpie (ΔH), der Temperatur (T) sowie der Mischungsentropie (ΔS).^[25,26]

$$\Delta G_{mix} = H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (33)$$

Das Flory-Huggins Modell beschreibt die Änderung der Gibbs-Energie mit der folgenden Gleichung unter Berücksichtigung der Volumenänderung der beteiligten Makromoleküle in Lösung sowie der Wechselwirkungen zwischen Polymer-, Polymer- und Lösungsmittel- als auch zwischen Lösungsmittelmolekülen:^[25]

$$\Delta G_{mix} = RT(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) \quad (34)$$

mit der universellen Gaskonstante R , ϕ dem Volumenanteil des Polymers und des Lösungsmittels ($\phi_i = n_i V_i / V_{gesamt}$) sowie dem Wechselwirkungsparameter x .

Des Weiteren wird die Proportionalität vom Diffusionskoeffizienten und der durchschnittlichen Molmasse (M_w) des Polymers wie folgt definiert:^[69]

$$D \propto M_w^a \quad (35)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D , der durchschnittlichen Molmasse M_w des Polymers und dem Flory-Exponenten a , der die Eigenschaft des Lösungsmittels beschreibt. Der Flory-Exponent a liegt normalerweise im Bereich zwischen -0.5 und -0.6 für geeignete Lösungsmittel.^[70-72] Zudem sollte die Konzentrationen des Polymers bis zu einer durchschnittlichen Molmasse M_w von $50.000 \text{ g mol}^{-1}$ mit bis zu 0.5 wt% und ab einem M_w von 50000 g mol^{-1} mit bis zu 0.05 wt% gewählt werden.^[73]

1.3.4.3 DOSY-Experiment

Das *Diffusion Ordered Spectroscopy* (DOSY) Experiment ermöglicht es je nach Art der verwendeten Pulse und Delays die transversale Magnetisierung in Abhängigkeit der Diffusion der Spins zu selektieren und anschließend zu detektieren. Die *Diffusion Ordered Spectroscopy* ist eine Weiterentwicklung des *Pulsed Field Gradient Spin Echo* Experiment (PFGSE), welches im Bereich der nicht hochauflösten NMR-Spektroskopie genutzt wird.

Eine der ersten Arbeiten, die die Messung der Diffusion in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie beschreibt, stammt von GIBBS und JOHNSON aus dem Jahr 1991. Die entwickelte Pulssequenz mit stimuliertem Echo erlaubt es, Spins mit schneller T_2 -Relaxation oder skalaren Kopplungen zu untersuchen.^[74]

Eine DOSY-Pulssequenz mit stimuliertem Echo, bipolaren Gradientenimpulsen und zusätzlichem longitudinalen *Eddy Current Delay* (LED) t_e sowie zwei *Spoil*-Gradienten ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.

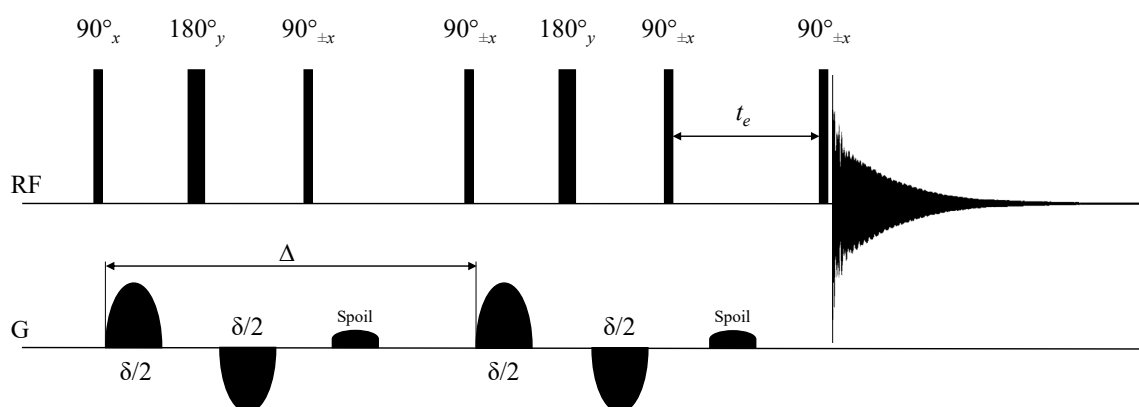


Abbildung 24: DOSY-Pulssequenz mit bipolaren Gradientenpulsen, zwei *Spoil*-Gradienten und longitudinale *Eddy Current Delay* (LED).

Die dargestellte Pulssequenz beginnt mit einem 90°_x Puls gefolgt von einem Gradientenpuls mit der Dauer $\frac{\delta}{2}$ und einem 180°_y Puls zur Phasenumkehr bevor eine Kombination aus 90° und 180° Pulsen die Magnetisierung auf die transversale Ebene richtet und die Detektion der Magnetisierung erlaubt. Die beiden *Spoil*-Gradienten haben die Aufgabe, unerwünschte z -Magnetisierung zu zerstören und

der x -Achse gedreht wurden. Zur Kompensation der Dephasierung, hervorgerufen durch die T_2 -Relaxation, wird ein 180°_y rf-Puls generiert, unmittelbar gefolgt von einem zweiten linearen Feldgradienten mit umgekehrter Phase. Dieser zweite Gradientenpuls sorgt dafür, dass die am jeweils betrachteten Ort wirkende Feldstärke genau um den gleichen Betrag des ersten Gradientenpulses geschwächt wird. Im Falle nicht auftretender Diffusion führt dies dazu, dass die Magnetisierung an allen Positionen der Probe wieder auf der y -Achse liegt.^[75] Während der Wartezeit Δ , dem sogenannten Diffusionsdelay, diffundieren die Spins aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung innerhalb der Probe von einem zum anderen Ort, so dass beim Anlegen des zweiten Feldgradienten eine stärkere oder schwächere Feldstärke auf die diffundierenden Spins einwirkt. Dadurch kann die Magnetisierung nicht vollständig auf die y -Achse zurückgedreht werden und die restliche Quermagnetisierung verbleibt in Richtung der x -Achse, wodurch sich die detektierbare Gesamtmagnetisierung in Richtung der y -Achse verringert (Abbildung 25 C). Dies führt zu einem Intensitätsverlust der entsprechenden Signale. Nach Anlegen des zweiten Gradientenpulses wird der Empfänger aktiviert und mit der Akquisition des Signals begonnen.^[75]

Bei einem 2D-DOSY Experiment wird durch Inkrementierung der Gradientenstärke die Signalintensität der beobachteten Spins so lange verringert, bis die Intensität wenige Prozent der Intensität des Ausgangsspektrums zeigt. Längere Gradientenpulse dephasieren die Magnetisierung der Spins stärker, damit schon kurze Diffusionsdelays zu einem starken Intensitätsverlust führen. Alternativ kann jedoch auch das Diffusionsdelay erhöht werden, um den Spins mehr Zeit zu gewähren zwischen den Ebenen im Detektionsbereich zu diffundieren oder dieses vollständig zu verlassen.

Durch den Abfall der Signalintensität kann mit Hilfe eines monoexponentiellen Fits der Diffusionskoeffizient für ein Ein-Komponenten-System oder einem biexponentiellen Fit der Diffusionskoeffizient sowie die entsprechenden Anteile der beiden Spezies für ein Zwei-Komponenten System ermittelt werden.^[71,76]

Zur Kompensation von Konvektionseffekten, wie zum Beispiel bei temperaturabhängigen Messungen, wurde von JERSCHOW und MÜLLER eine Pulssequenz designt, die ein doppelt stimuliertes Echo zur Konvektionskompensation und Longitudinal *Eddy Current* Delay (LED) mit bipolaren Gradienten für die Diffusion und drei *Spoil*-Gradienten nutzt.^[77] Diese Pulssequenz wurde trotz des Intensitätsverlusts gegenüber der klassischen BPPLED-Sequenz mit stimuliertem Echo und zwei *Spoil*-Gradienten von WU et. al. für die meisten *Diffusion Ordered Spectroscopy* Experimente verwendet.^[78]

1.3.4.4 DOSY-Auswertung

Die in dieser Arbeit mittels DOSY bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden unter anderem verwendet, um die hydrodynamischen Radien von Mizellen und Polymeren zu bestimmen und Polymermischungen zu quantifizieren. Im Folgenden soll die Auswertung der Messdaten vorgestellt werden.

Die Diffusionskoeffizienten können über die Signalabfälle berechnet werden, die in Abhängigkeit der Gradientenstärke mittels der eben vorgestellten DOSY-Experimente bestimmt worden sind. Mit der Formel von STEJSKAL und TANNER (Gleichung (37)) werden die Diffusionskoeffizienten wie folgt bestimmt:^[76]

$$I = I_0 \cdot e^{-D \cdot Q} \quad (37)$$

mit $Q = \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)$

mit der gemessenen Signalintensität I für die verwendete Gradientenstärke g , I_0 der ungedämpften Signalintensität, dem gyromagnetischen Verhältnis γ des beobachteten Atomkerns, der Länge des Gradientenpulses δ und der Dauer des Diffusionsdelays Δ . Die Formel indiziert, dass Atomkerne mit hohem gyromagnetischen Verhältnis γ besser für Diffusions-Experimente geeignet sind, da dieses quadratisch in die Gleichung einfließt. Dementsprechend eignen sich vor allem ^1H , ^{31}P und ^{19}F für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

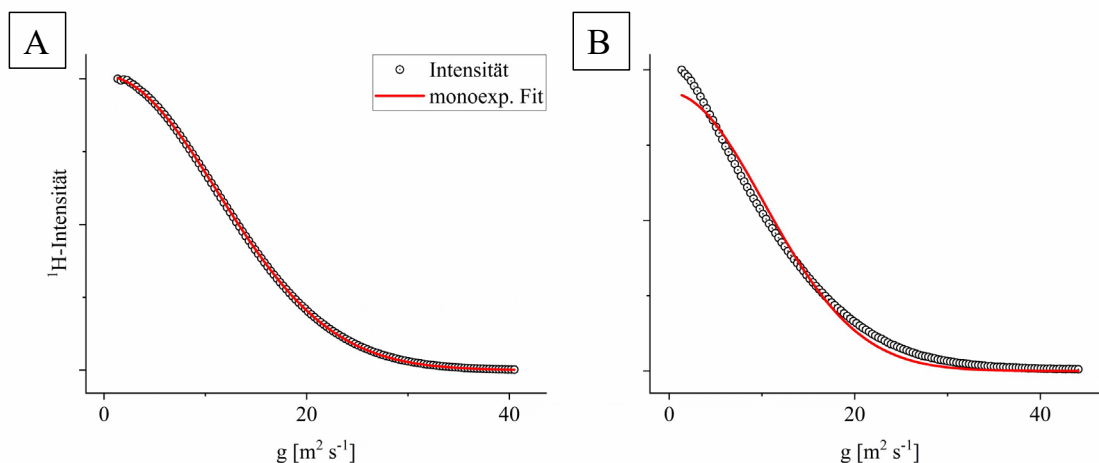


Abbildung 26: Abfall der ^1H -Signal Intensität aufgetragen gegen die Gradientenstärke g mit monoexponentiellem Fit (rot) eines ^1H -Signals das eine Komponente (A) und zwei Komponenten (B) repräsentiert.

Die in Abbildung 26 dargestellten ^1H -Signalintensitätsabfälle liefern bei der Auswertung erste Hinweise auf die Anzahl der Komponenten des untersuchten ^1H -Signals. Plot A deutet auf ein Ein-Komponentensystem hin, bei dem über einen monoexponentiellen Fit der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann. Plot B weist schon bei geringen Gradientenstärken einen schnellen Abfall der Signalintensität auf, der auf eine Komponente mit hoher Diffusionsgeschwindigkeit hinweist, wohingegen der Abfall mit Zunahme der Gradientenstärke immer geringer wird, was auf eine langsam diffundierende Spezies hindeutet. Bei der Auswertung des zweiten Signalabfalls (B)

erweist sich der monoexponentielle Fit als nicht geeignet, da es sich um ein Mehrkomponentensystem handelt, so dass mindestens ein biexponentieller Fit für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten verwendet werden muss. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Diffusion von Polymeren und untersucht den Einfluss der Molmasse auf die Diffusion. Zudem werden neben der Bestimmung von hydrodynamischen Radii der makromolekularen Systeme auch die Anteile von Mizellen und deren korrespondierenden freien Polymeren mittels DOSY untersucht.

Für die Auswertung von DOSY-Experimenten wurden viele Verfahren entwickelt, um überlappende Signale besser zu analysieren oder Diffusionskoeffizientenverteilungen von polydispersen Proben zu untersuchen. Die inverse Laplace Transformation (ILT) wurde durch PROVENCHER bereits 1982 in seinem Algorithmus CONTIN verwendet, die es erlaubt Diffusionskoeffizientenverteilungen von polydispersen Spezies zu ermitteln.^[79] ANTALÉK et. al entwickelten einen Algorithmus zur Bestimmung von verschiedenen Komponenten einer Mischung, den sogenannten *Direct Exponential Curve Resolution Algorithm* (DECRA).^[80] Dieser ist in der Lage, unter Annahme eines idealen exponentiellen Abfalls der Signalintensitäten jeder Komponente eine entsprechende Anzahl an quantitativen, reinen 1D-Spektren der jeweiligen Komponente zu erstellen. NILSSON und MORRIS optimierten das experimentelle Setup der DOSY-Experimente, um noch exaktere Ergebnisse mit DECRA zu erhalten.^[81] Alternativen zu DECRA sind zum Beispiel CORE (*Component Resolved*), MCR (*Multivariate Curve Resolution*) und iRRT (*Regularized Resolvent Transform*).^[82-84] Die Analyse von DOSY Experimenten hat viele weitere Ansätze hervorgebracht, um die Auswertung der experimentellen Diffusionsdaten zu optimieren und so ist SPLMOD eine Methode zur Untersuchung monodisperser Spezies, die exakt einen Diffusionskoeffizienten aufweisen.^[85] Die MaxEnt (*Maximum Entropy*) Methode wird zur Prozessierung polydisperser Spezies unter Berücksichtigung einer Diffusionskoeffizientenverteilung verwendet.^[86] Im Bezug auf Polymere ist auch das *Gamma Distribution Model* von RÖDING et. al zu erwähnen, welches genutzt werden kann, um den durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten und den PDI der Polymere zu ermitteln.^[87-89] Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionskoeffizientenverteilungen mit CONTIN (TopSpin) als auch ILT (Dynamics Center) ermittelt und Mehrkomponentensysteme mittels DECRA analysiert.

Zur Untersuchung der mizellaren Systeme wurden die Anteile des zwei Komponentensystems bestehend aus Mizelle und dem korrespondierenden freien Polymer mit einer modifizierten Variante der STEJSKAL-TANNER Gleichung (37) nach HILLER bestimmt:^[71]

$$I = I_0 \left[A \cdot e^{(-D_1 \cdot Q)} + B \cdot e^{(-D_2 \cdot Q)} \right] \quad (38)$$

mit

$$Q = \gamma^2 g^2 \delta'^2 \left(\Delta' - \frac{\delta'}{3} \right)$$

Der biexponentielle Fit ermöglicht die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 der beiden Komponenten sowie deren molare Anteile A und B unter gleichzeitiger Ermittlung der ungedämpften Signalintensität I_0 . Zur Analyse wurden die Signale von Interesse integriert und die Messdaten mittels *OriginPro* ausgewertet.

1.3.5 Lösungsmittelunterdrückung

Typischerweise wird bei NMR-Experimenten deuteriertes Lösungsmittel verwendet, das neben dem sogenannten *Locken* (andauerndes Messen der Deuterium Resonanzfrequenz als Referenz zur Korrektur des Magnetfelddrifts), den Vorteil liefert, dass nur der protonierte Anteil (<1%) des Lösungsmittels detektiert wird. Zudem kann das *Receiver Gain* der Konzentration des eigentlichen Analyten angepasst werden. Bei der Akquisition von ^1H -Experimenten wird das sogenannte *Receiver Gain* an die höchste detektierte Signalintensität angepasst, so dass es zu keiner Übersättigung des Analog Digital Konverters (*Analog Digital Converter* - ADC) kommt und die Signale quantitativ akquiriert werden können. Das *Receiver Gain* kann mit der Pupille des Auges verglichen werden, die in eine Lichtquelle blickt. Je intensiver die Lichtquelle strahlt, desto weiter wird die Pupille geschlossen und umgekehrt.

In manchen Fällen kann jedoch nicht auf deuterierte Lösungsmittel zurückgegriffen werden, wie es zum Beispiel häufig in biologischen Systemen der Fall ist, die H_2O verwenden, um die austauschbaren Protonen zu detektieren.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten LC-NMR Experimenten wäre die Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel mit zusätzlichen Kosten verbunden und so wurde stattdessen protoniertes Lösungsmittel genutzt. Die Lösungsmittelunterdrückung erlaubt es, die ^1H -Signale des Lösungsmittels durch verschiedene Techniken zu unterdrücken und die Messparameter für die Akquisition der eigentlichen Analyten zu optimieren.

1.3.5.1 Presaturation

Die *Presaturation*^[90] (engl. Vorsättigung) Lösungsmittelunterdrückung ist die wohl simpelste und robusteste Methode zur Unterdrückung von Signalen.^[63] Vor der Anregung und Akquisition der ^1H -Signale wird durch einen stetigen rf-Puls mit geringer Leistung die Resonanzfrequenz des Lösungsmittels angeregt, damit die Spins des Lösungsmittels während der Aufnahme des FIDs vollkommen gesättigt sind und nicht detektiert werden (Abbildung 27). Nahegelegene Signale mit ähnlichen Resonanzfrequenzen können allerdings von der Sättigung beeinträchtigt werden, was wiederum zu einem Intensitätsverlust führt.



Abbildung 27: Schematische Darstellung der Presaturation Pulssequenz zur Lösungsmittelunterdrückung mit der *Presaturation* (Vorsättigung) der Lösungsmittelfrequenz und dem rf-Puls mit Flip Winkel θ vor der Akquisition des FID.

Ein Nachteil dieser Methode ist die Sättigung von schnell austauschenden Protonen sowie Protonen, die eine ähnliche Resonanzfrequenz aufweisen, wie die des zu unterdrückenden Signals. Bei der Untersuchung biologischer Systeme ist die *Presaturation* keine Option, da dort vor allem austauschbare OH- und NH-Protonen untersucht werden.

1.3.5.2 WET

Die WET^[91] (*Water supression Enhanced through T₁ effects*) Lösungsmittelunterdrückung nutzt vier selektive und geformte rf-Pulse. Nach jedem dieser Pulse wird ein Gradientenimpuls zur Dephasierung verwendet. Durch die in Abbildung 27 dargestellte Pulssequenz wird somit die longitudinale Magnetisierung des Lösungsmittels vor der Detektion aufgehoben.



Abbildung 28: Schematische Darstellung einer WET Pulssequenz mit ¹³C Entkopplung.

Die in dieser Arbeit, für die Unterdrückung der ¹H-Signale sowie ¹³C-Satelliten des Lösungsmittels bei den LC-NMR Experimenten, verwendete *wetdw* Pulssequenz nutzt Gradientenimpulse im Verhältnis 80:40:20:10 und ¹³C-Entkopplung während der WET-Sequenz.

1.3.5.3 WATERGATE

Die WATERGATE^[92] (*Water supression by GrAdient-Tailored Exciation*) Pulssequenz zur Unterdrückung des Lösungsmittels nutzt Gradienten und ein Spin-Echo, um die Magnetisierung der Lösungsmittelfrequenz zu dephasieren und so das Signal zu eliminieren (Abbildung 29). Nach einem nicht selektiven 90°_x Puls zur Anregung aller Resonanzfrequenzen wird die PFGSE-Sequenz, bestehend aus zwei Gradientenimpulsen mit gleicher Amplitude und Vorzeichen sowie einem dazwischen liegenden selektiven 180°_x rf-Puls zur Unterdrückung des Lösungsmittels verwendet.

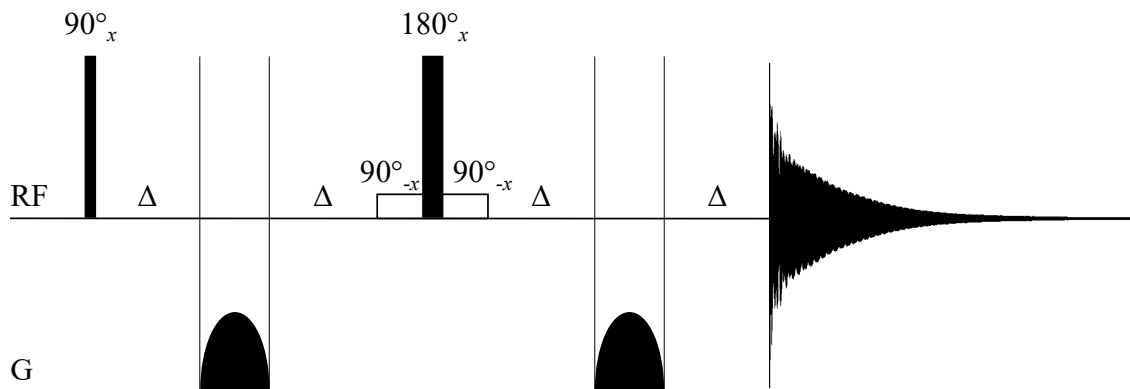


Abbildung 29: Schematische Darstellung der WATERGATE Pulssequenz nach PIOTTO et. al.^[92]

Der erste Gradientenpuls dephasiert die Spins, gefolgt von dem selektiven 180°_x Puls, der alle Spins außer denen des Wassers invertiert, so dass der zweite angelegte Feldgradient die invertierten Spins vor der Akquisition rephasiert. Die Magnetisierung des Lösungsmittels in x,y -Ebene beträgt $M_{x,y} = 0$ während der Akquisition des FIDs. Alternativ zur Darstellung in Abbildung 29 kann die WATERGATE Pulssequenz auch mit einem binomialen *Pulsetrain* (3-9-19) durchgeführt werden.^[93] Ein Vorteil der WATERGATE Sequenz gegenüber der Lösungsmittelunterdrückung mit *Presaturation* ist die selektive Unterdrückung von HDO und H₂O. Austauschbare Protonen verlieren durch den langen rf-Puls bei der *Presaturation* Wasserunterdrückung an Intensität oder sind gar nicht mehr im Spektrum zu identifizieren, wohingegen dies bei der WATERGATE Pulssequenz durch den kurzen und selektiven Puls vermieden wird.

1.3.6 LC-NMR

Die Kopplung von LC und NMR ermöglicht die Auftrennung von Mischungen und die Analyse mittels NMR spektroskopischer Experimente. Dabei bestimmt die verwendete Säule die Art der Auftrennung. Das NMR-Spektrometer wird anschließend für die *online* Analyse der Substanzen verwendet. Der für diese Arbeit genutzte Aufbau eines LC-NMR Systems zur Mischungsanalyse von Polymeren beziehungsweise Oligomeren ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt.

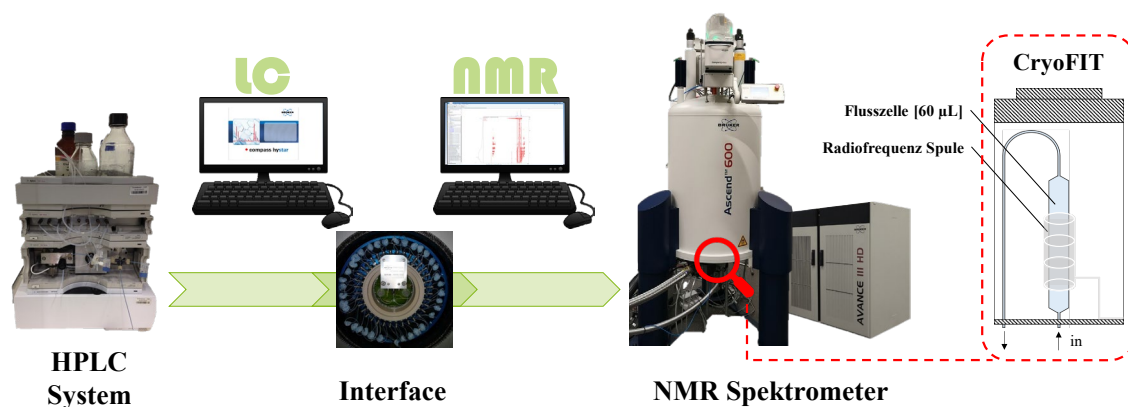


Abbildung 30: Verwendetes LC-NMR System bestehend aus HPLC-System, *Interface* (BPSU 36-2), Ascend 600 MHz Magnet, Avance III HD Spektrometer und CryoFIT.

Den ersten Teil des LC-NMR Systems bildet ein HPLC-System, bestehend aus Entgaser, Pumpe, Säulenofen und UV-Detektor, welcher aufgrund des möglichen sehr hohen Rückdruckes mit einer für bis zu 400 bar beständigen Durchflusszelle ausgestattet ist. Das Bindeglied zwischen dem LC-System und dem NMR-Spektrometer ist ein sogenanntes *Interface* (BPSU 36-2), auch als *Loop Collector* bezeichnet. Dieses bietet die Möglichkeit bis zu 36 zuvor definierte oder spontan ausgewählte Peaks in 200 µL fassenden Kapillaren zu sammeln. Die NMR spektroskopische Untersuchung findet in einer sogenannten Flusszelle statt. Das für diese Arbeit verwendete CryoFIT System der Firma Bruker wird durch das *Upper Barrel* in den Probenkopf eingeführt, so dass die Flusszelle wie ein üblicherweise verwendetes NMR-Röhrchen im Probenkopf platziert ist und vermessen werden kann. Deshalb konnten alle LC-NMR Messungen mit dem Helium gekühlten BBFO-Cryobreitbandprobenkopf durchgeführt werden, der verglichen mit einem Raumtemperatur-Probenkopf (SmartProbe) eine etwa dreimal höhere Protonen-Empfindlichkeit ermöglicht.

Beim Betrieb des LC-NMR Systems wird zwischen zwei Operationsmodi unterschieden, zum einen dem *Onflow*-Modus, bei dem der Fluss der mobilen Phase durchgängig während der ganzen Messung aktiv ist und fortlaufend FIDs akquiriert werden, sowie alternativ dem *Stopflow*-Modus, bei dem der Fluss kontrolliert angehalten wird, sobald die Substanz von Interesse sich in der Flusszelle (Abbildung 30) befindet. Beide Modi wurden in dieser Arbeit für die Untersuchung der Mischungen verwendet und sollen im Folgenden vorgestellt werden.

1.3.6.1 *Onflow*-LC-NMR

Der *Onflow-Run* detektiert während des gesamten chromatographischen Laufs die durch die Flusszelle transportierten Spins. Allerdings ermöglicht diese Betriebsweise nur eine bestimmte Anzahl an Scans, die von der Flussrate abhängt. Je schneller die Flussrate, desto schneller verlässt auch die Substanz die Flusszelle und dementsprechend weniger Scans sind pro Spin möglich. Deshalb wird häufig eine sehr kurze Pulsdauer angewendet ($\ll 90^\circ$), so dass das Recyclingdelay entsprechend des Ernst-Winkels kurzgehalten werden kann, was mehr Scans ermöglicht bevor der Spin die Flusszelle wieder verlässt.

1.3.6.2 *Stopflow*-LC-NMR

Die alternative *Stopflow*-Methode bietet gleich zwei Vorteile. Zum einen kann eine laufende Messung angehalten werden, um beliebig viele und beliebig lange Experimente durchzuführen und zum anderen können mit Hilfe des sogenannten *Interface* (BPSU 36-2) bis zu 36 zuvor definierte oder spontan ausgewählte Peaks in 200 μL fassenden Kapillaren gesammelt werden. Durch vorherige Kalibrierung der Transportzeiten vom Detektor zum *Interface* sowie vom *Interface* zur Flusszelle, können die gesammelten Peaks nacheinander vermessen werden.

Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile und sollen im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen, um bei der Mischungsanalyse neben ^1H - auch 2D-Experimente durchzuführen.

1.3.6.3 Ernst-Winkel

Der Ernst-Winkel beschreibt den optimalen Pulswinkel für ein Signal, der genutzt werden kann, um mit einer entsprechenden Anzahl an Scans das maximale Signal-zu-Rausch-Verhältnis während einer definierten Zeit zu ermitteln. Die Bestimmung des Ernst-Winkels kann vor allem bei der LC-NMR genutzt werden, um die optimale Pulsdauer bei der verwendeten Flussrate des LC-Systems zu berechnen. Die Gleichung zur Berechnung des Ernst-Winkels lautet wie folgt:

$$\cos \alpha = e^{-\frac{T_R}{T_1}} \quad (39)$$

mit

$$T_R = AQ + d$$

mit der Relaxationszeit T_1 und dem Recyclingdelay T_R , welches die Summe aus verwendetem Relaxationsdelay d und der Akquisitionszeit AQ beschreibt. Durch die Verwendung eines Anregungsimpulses $<90^\circ$, verringert sich ebenfalls das Relaxationsdelay d , da dieses sich proportional zur Länge des verwendeten Pulses verhält. Um quantitative NMR-Spektren zu erhalten, sollte das Recyclingdelay T_R fünfmal dem längsten T_1 entsprechen, um 99% der

Gleichgewichtsmagnetisierung, vor der erneuten Anregung der Spins, wiederhergestellt zu haben.^[64]

Bei *Onflow* LC-NMR-Experimenten ist die Zeit, in der ein Spin detektiert werden kann, abhängig von der Flussrate. Je schneller die Flussrate, desto geringer ist die Verweilzeit der Spins in der Flusszelle. Durch Optimierung der Akquisitionszeit und des Flip-Winkels kann so eine maximale Intensität der entsprechenden Signale erreicht werden. Die Verweilzeit t_v der Spins in der Flusszelle kann wie folgt beschrieben werden:

$$t_v = \frac{V_{\text{Flusszelle}}}{F} \quad (40)$$

wobei $V_{\text{Flusszelle}}$ [mL] das Volumen der Flusszelle beschreibt und F [mL min⁻¹] die Flussrate der mobilen Phase des HPLC-Systems.

2 Motivation und Zielsetzung

Polymere werden in verschiedenster Art und Weise für eine Vielzahl an Anwendungen benötigt. Die Eigenschaften der Makromoleküle sind abhängig von den verwendeten Monomeren, der Kettenlänge und chemischen Zusammensetzung, um nur die grundlegenden Eigenschaften zu nennen. Genau aus diesem Grund ist die Analyse der hergestellten Moleküle so enorm wichtig.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Modellsubstanzen synthetisiert, um anschließend bekannte Methoden zur Analyse zu verwenden und diese nach Möglichkeit weiterzuentwickeln und zu optimieren. Dabei liegt der Fokus auf NMR-spektroskopischen Applikationen und Methoden zur Analyse von Polymeren.

Zum einen werden amphiphile Poly-2-oxazolin Block-Copolymere untersucht, die in wässriger Lösung Mizellen ausbilden, und zum anderen die Eigenschaften dieser Mizellen unter verschiedenen Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Konzentration mittels *Diffusion Ordered Spectroscopy* erforscht.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit soll die viel beschriebene Proportionalität der Molmasse und des Diffusionskoeffizienten verwenden, um die Molmassenverteilung sowie die chemische Zusammensetzung von Copolymeren über ein DOSY-Experiment zu bestimmen.

Die Analyse von Mischungen ist seit jeher eine Herausforderung und soll mit Hilfe von LC-NMR Messungen erfolgen, wobei Polymere chromatographisch separiert und mittels NMR-Spektroskopie analysiert und quantifiziert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von Poly-2-oxazolin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Poly-2-oxazolin Block-Copolymere sowie Homopolymere synthetisiert. Die drei hergestellten amphiphilen Block-Copolymere, dessen hydrophobe Blöcke verschieden lange Alkylketten aufweisen, wurden für die Untersuchung von selbstassimilierten Mizellaren Systemen in Wasser verwendet. Dazu wurden mehrere analytische Experimente zur Bestimmung der Größe, Aggregation und Dynamik unter variablen Bedingungen durchgeführt.

In weiteren Synthesen wurden UV-aktive Block-Copolymere hergestellt, um sowohl die traditionelle SEC-Multidetektor Copolymeranalyse als auch eine im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte auf NMR-Spektroskopie basierende Copolymeranalyse durchzuführen und beide Methoden miteinander zu vergleichen. Des Weiteren wurden die entsprechenden Homopolymere der hergestellten Block-Copolymere synthetisiert, um eine Kalibrierung der Detektoren des HPLC-Systems durchzuführen.

3.1.1 2-Alkyl-2-oxazoline

Zu Beginn wurden 2-Alkyl-2-oxazoline (R = Pentyl, Heptyl, Nonyl) hergestellt, die als Edukte für die Synthese der amphiphilen Polyoxazolin Block-Copolymere verwendet wurden und neben dem kommerziell erhältlichen Methyl-2-oxazolin, den hydrophoben Block der Struktur darstellen.

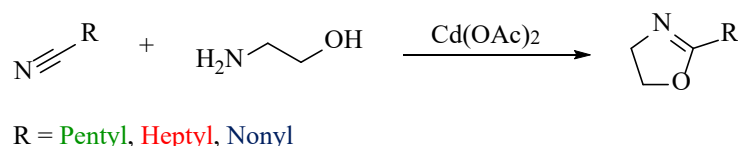


Abbildung 31: Reaktionsschema der Synthese von 2-Alkyl-2-oxazolin nach WITTE und SEELIGER.

Zur Herstellung von Pentyl-, Heptyl- und Nonyloxazolin wurde die Reaktionsvorschrift nach WITTE und SEELIGER verwendet, bei der Heptanenitril, Nonanenitril beziehungsweise Undecanenitril mit Ethanolamin unter Verwendung von Cadmiumacetat als Katalysator, zu den entsprechenden Alkyl-2-oxazolin umgesetzt wird (Abbildung 31).^[94]

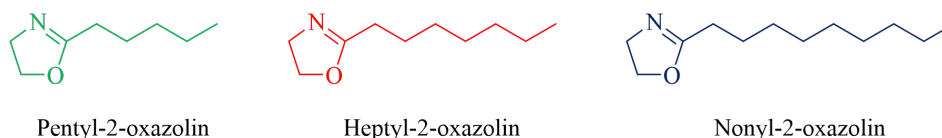


Abbildung 32: Struktur der synthetisierten 2-Alkyl-2-oxazoline.

3.1.2 Amphiphile Poly-2-oxazoline

Aus den zuvor hergestellten 2-Alkyl-2-oxazolinen (Abbildung 32) wurden zusammen mit kommerziell erhältlichem Methyloxazolin amphiphile Copolymere hergestellt. Die Zusammensetzung aus hydrophilem und hydrophobem Block wurde so gewählt, dass die Makromoleküle in wässriger Lösung Mizellen ausbilden., Deshalb wurde der Anteil des hydrophoben Blockes auf knapp 20 % festgelegt.^[35]

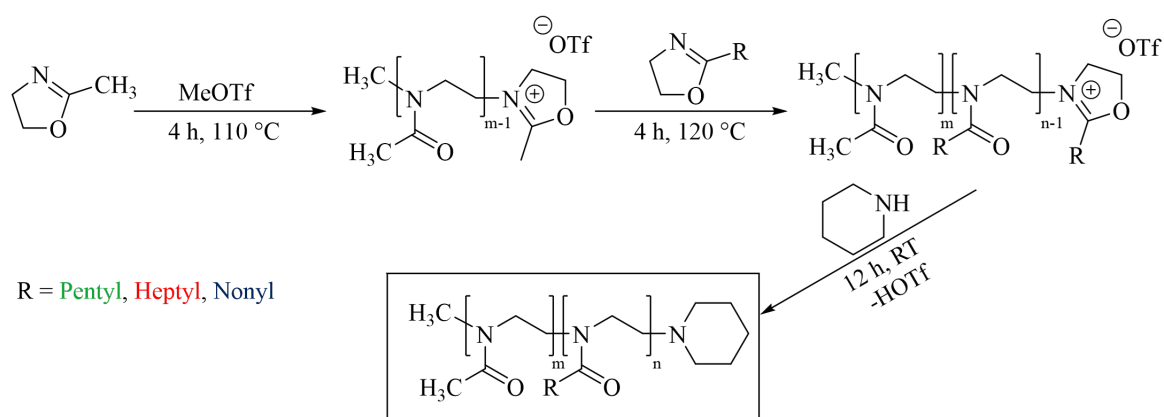


Abbildung 33: Reaktionsschema der Synthese der Poly(2-methyl-2-oxazolin)-*b*-P(2-alkyloxazolinen).

Mittels kationischer Ringöffnungspolymerisation wurden die amphiphilen Diblock-Copolymere unter Schutzatmosphäre und Verwendung von Methyltriflat als Initiator hergestellt.^[95–99] Methyl-2-oxazolin bildet in allen drei Diblock-Copolymeren den hydrophilen Block, da dieses Monomer gute Wasserlöslichkeit aufweist und häufig in mizellaren Block-Copolymeren im Bereich der Medizin zum Wirkstofftransport verwendet wird.^[4–6,100,101] Der zweite Block besteht aus länger-kettigen Alkyl-2-oxazolin (R: Pentyl, Heptyl, Nonyl) und repräsentiert den hydrophoben Teil des Block-Copolymers. Der Einfluss der Kettenlänge auf die Mizellbildung soll im späteren Teil dieser Arbeit mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht werden, um die Eigenschaften der in Wasser selbst assimilierten Mizellen besser zu verstehen. Deshalb war es das Ziel der Synthese, die chemische Zusammensetzung der Makromoleküle möglichst äquivalent zu definieren, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der amphiphilen Block-Copolymere bestimmt über ¹H-NMR in MeOD.

#	Copolymer	mol% _{hydrophil(A)}	mol% _{hydrophob(B)}	wt% _{hydrophil(A)}	wt% _{hydrophob(B)}
P1	P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx)	84	16	76	24
P2	P(MeOx)- <i>b</i> -P(HepOx)	85	15	73	27
P3	P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx)	85	15	70	30

Die molaren Zusammensetzungen zeigen fast identische Werte, ein idealer Ausgangspunkt für die Vergleichbarkeit der einzelnen Polymere und deren Verhalten unter verschiedenen Bedingungen.

Die bestimmten Molmassenverteilungen der Polyoxazolin Block-Copolymere sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: MMD der amphiphilen Polyoxazolin Copolymere mittels SEC (GRAM Säule mit DMF und LiBr).

#	Copolymer	SEC-Kalibrierung	M_n	M_w	PDI
P1	P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx)	PMMA	2600	3050	1.16
		PS	3300	3800	1.15
P2	P(MeOx)- <i>b</i> -P(HepOx)	PMMA	2600	2900	1.11
		PS	3300	3650	1.10
P3	P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx)	PMMA	2750	3050	1.12
		PS	3450	3800	1.10

Alle Polymere zeigen eine ähnliche Molmassenverteilung und geringe Dispersität und eignen sich daher sowohl als Modellsubstanz für die Untersuchung der Aggregation sowie die Bestimmung der hydrodynamischen Radien der Mizellen und freien Polymere in wässriger Lösung.

Die chromatographische Analyse mit PS- und PMMA-Referenzstandards zeigt ein häufiges Problem hergestellter Polymere. Die Bestimmung der Molmassenverteilung präsentiert divergierende Resultate bezogen auf die PS- und PMMA-Kalibrierung, da das Quellverhalten eines jeden Polymers abhängig von dessen Struktur und dem verwendeten Lösungsmittel ist.^[44,45,102] Zudem kann die Interaktion zwischen Polymer und Säulenmaterial nicht vollständig ausgeschlossen werden, so dass für die bestmögliche Bestimmung der MMD die Kalibrierung des chromatographischen Systems mit gleichen Polymeren durchgeführt werden sollte.^[103,104]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein auf *Diffusion Ordered Spectroscopy* basierender Ansatz für die Copolymeranalyse entwickelt, der die Interaktion zwischen Makromolekül und Säulenmaterial negiert und nur der hydrodynamische Radius des Polymers im verwendeten Lösungsmittel der relevante Parameter für die Bestimmung der Molmassenverteilung ist.

3.1.3 UV-aktive Poly-2-oxazoline

Für die klassische Copolymeranalyse wird üblicherweise die SEC-Multidetektor-Analyse verwendet, die es erlaubt, über eine sogenannte Responsefaktor Kalibrierung, die Anteile des entsprechenden Blockes zu bestimmen.^[41,47,50,54–56,105,106] Dazu wird vorausgesetzt, dass die im Polymer verwendeten Monomere unterschiedliche Responseantworten bei den verwendeten Detektoren erzeugen. Eine Möglichkeit der Multidetektor-Analyse bietet die Nutzung eines RI- sowie UV-Detektors. Letzterer detektiert nur UV-aktive Spezies, wohingegen der RI-Detektor ein universeller Detektor ist, der Analyten anhand des veränderten Brechungsindex analysiert. Als Modellsubstanz für die Untersuchung von Poly-2-oxazolin Block-Copolymeren wurden Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*b*-2-phenyl-2-oxazolin) Copolymere hergestellt. Dabei fiel die Wahl auf Phenyl-2-oxazolin, weil das aromatische System eine hohe UV-Absorption im Bereich von 254 nm aufweist, wohingegen Ethyl-2-oxazolin kaum UV-Aktivität zeigt. Um die Responsefaktoren des UV- und RI-Detektors zu bestimmen, werden zudem Poly(2-ethyl-2-oxazolin) als auch Poly(2-phenyl-2-oxazolin) Homopolymere benötigt, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden.

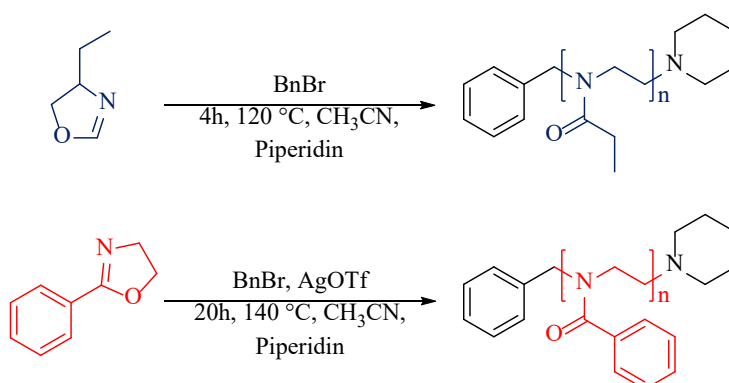


Abbildung 34: Schematische Syntheseroute von P(EtOx) und P(PhOx).

Zunächst wurden P(EtOx) Homopolymere unterschiedlicher Kettenlänge unter Verwendung von Benzylbromid (BB) als Initiator hergestellt. Die Synthese der P(EtOx) verlief erfolgreich und es konnten gute Polydispersitäten der Homopolymere mittels SEC nachgewiesen werden (Tabelle 50). Die Polymerisation von Phenylloxazolin konnte zunächst nicht mit Benzylbromid initiiert werden und wurde erst durch Addition eines Co-Initiators und Optimierung der Reaktionsparameter ermöglicht.

SCHUBERT et. al. untersuchten Initiatoren bezüglich der Polymerisationsraten verschiedener Poly-2-oxazoline und konnten den folgenden Zusammenhang feststellen, je weniger nucleophil das Gegenion des Initiators ist, desto höher sind die Polymerisationsraten: MeOTf > MeOTs > MeI > BnBr. Bei der Polymerisation von Phenyl-2-oxazolin mit Benzylbromid als Initiator und einer Temperatur von 80 °C konnte keine Polymerisation beobachtet werden und bei einer Temperatur

von 100 °C nur eine sehr geringe Polymerisationsrate von $0.8 \pm 0.5 \times 10^{-4}$ L/mol·s.^[107] Um jedoch Homopolymere mit gleichem Initiator herzustellen, wurde Silbertriflat (AgOTf) in leichtem Überschuss als Co-Initiator verwendet, um das weniger nucleophile Triflat-Gegenion bereitzustellen. Zudem sollte das Bromid-Ion der Reaktion durch die Zugabe von Silber-Kationen entzogen werden.^[108]

Die Syntheseroute zur Herstellung der Poly(2-ethyl-2-oxazolin-*b*-2-phenyl-2-oxazolin) Block-Copolymere ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt und basiert auf den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen sowie dem Initiatorsystem der Homopolymersynthese.

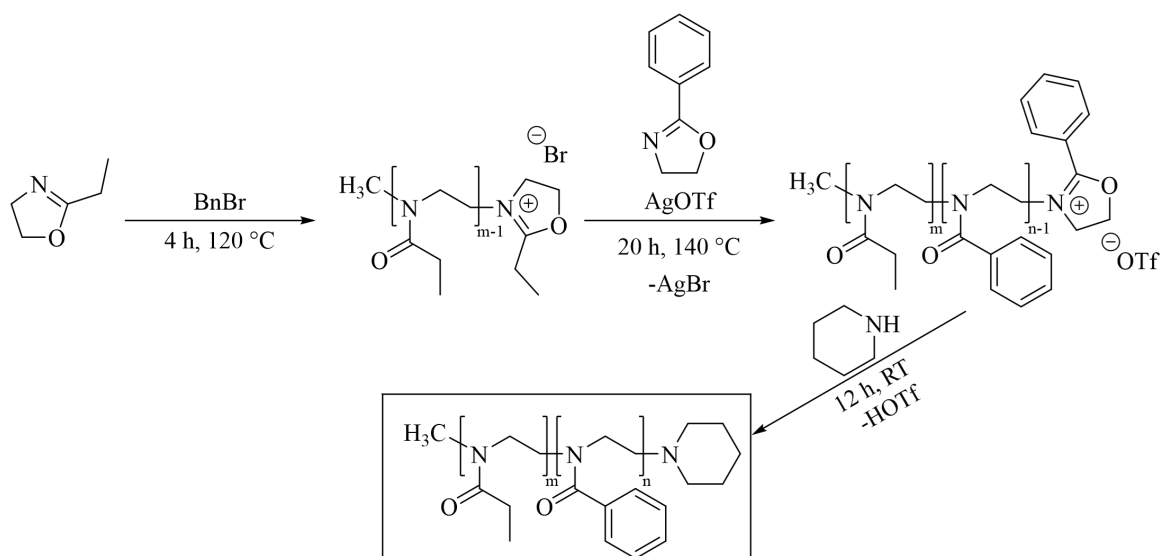


Abbildung 35: Reaktionsschema der Synthese von P(EtOx)-*b*-P(PhOx).

Die kationische Ringöffnungspolymerisation des P(EtOx)-Blockes wurde mittels Benzylbromid initiiert und in einem zweiten Schritt wurde das Phenyl-2-oxazolin hinzugegeben. Aufgrund der geringen Reaktivität des Phenyl-2-oxazolins wurde die Temperatur auf 140 °C erhöht. Zusätzlich wurde AgOTf als Co-Initiator hinzugefügt, um ein weniger nucleophiles Gegenion bereitzustellen.^[108] Zudem soll das Ag⁺-Ion das Bromidion ausfällen. Die analytischen Daten der hergestellten P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Block-Copolymere sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Molmassenverteilung der UV-aktiven Homopolymere bestimmt mittels SEC.

#	Copolymer	SEC-Kalibrierung	M _n	M _w	PDI
P4	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	PMMA	3400	3700	1.08
		PS	4300	4600	1.07
P5	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	PMMA	6800	7200	1.06
		PS	7600	8000	1.05

Beide Block-Copolymere **P4** und **P5** weisen genügend Abweichung der Molmassen auf, und werden beide als Modellsubstanz für die Copolymeranalyse genutzt. Zur Überprüfung der erfolgreichen Copolymerisation wurde ein ¹H-DOSY aufgenommen (Abbildung 36).

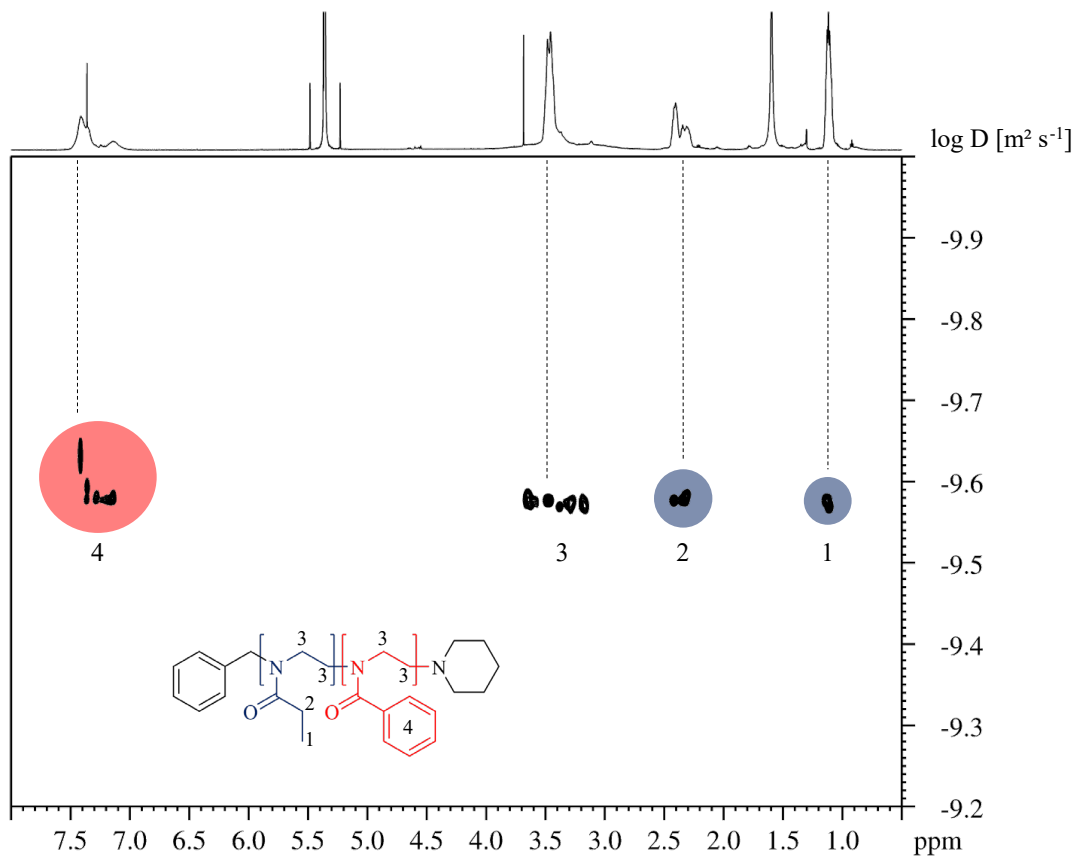


Abbildung 36: 2D-DOSY Plot des Block Copolymers **P4** mit der Zuordnung der entsprechenden ¹H-Signale.
(c = 2mg mL⁻¹ in CD₂Cl₂; 699.9 MHz)

Die Auswertung des DOSY-Experiments belegt die erfolgreiche Copolymerisation des Ethyl-2-oxazolins und des Phenyl-2-oxazolins, da die entsprechenden ¹H-Signale denselben Diffusionskoeffizienten aufweisen. Der am weitesten Tieffeld verschobene aromatische Kreuzpeak bei etwa 7.4 ppm, offeriert eine Abweichung zu den anderen Kreuzpeaks, die jedoch der Prozessierung der Daten geschuldet ist.

3.2 Analyse mizellarer Systeme

Im folgenden Kapitel werden die synthetisierten Poly-2-oxazolin Block-Copolymere (Kapitel 3.1.2) untersucht. Die Block-Copolymere, die einen hydrophoben sowie einen hydrophilen Block aufweisen, sind in der Lage, in Wasser mizellare Strukturen auszubilden. Um die Eigenschaften der Mizellen in Lösung besser zu verstehen, wurde der hydrophobe Block variiert und Monomere mit unterschiedlich langen Alkylketten bei der Synthese verwendet (Abbildung 37).

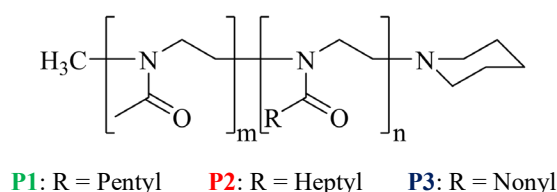


Abbildung 37: Struktur der amphiphilen Polyoxazolin Copolymer die in H₂O mizellare Systeme ausbilden.

Zunächst wurden die amphiphilen Block-Copolymere sowohl in Wasser als auch in Chloroform gelöst, um mit Hilfe eines ¹H-Spektrums zu untersuchen, ob die Signale des hydrophoben Blockes sich in den beiden Lösungsmitteln unterscheiden. Die Polymere liegen in Chloroform vollständig gelöst vor und zeigen keinerlei Selbstassimilierung von Mizellen (Abbildung 38).

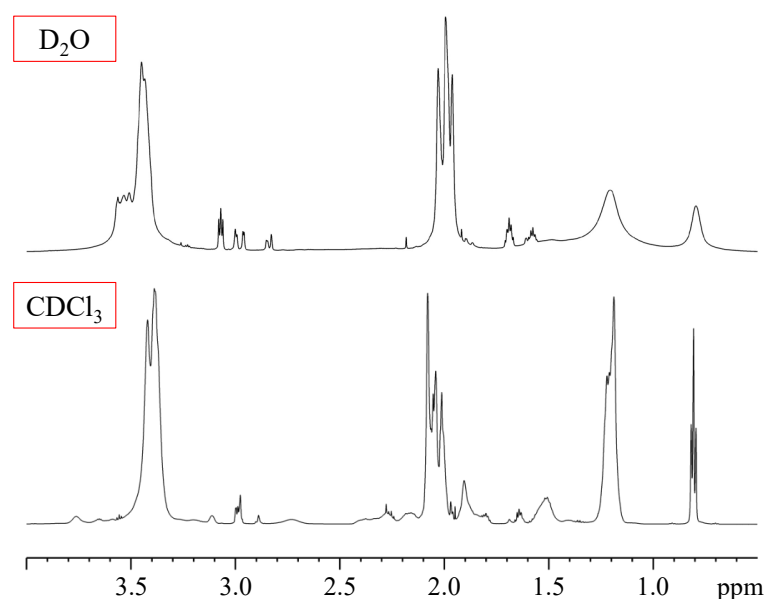


Abbildung 38: ¹H-Spektren (600.29 MHz) von P(MeOx)-*b*-P(NonOx) gelöst in CDCl₃ und D₂O.

Die ¹H-Signale der hydrophoben Alkylkette im Bereich von 0.7 bis 1.7 ppm zeigen deutliche Intensitätsunterschiede sowie geringe Änderungen der chemischen Verschiebung, die auf eine veränderte elektronische Umgebung hindeuten. Der Intensitätsverlust und die Verbreiterung der Signale sind Indizien für die Ausbildung von Mizellen. Durch die geringe Mobilität der amphiphilen Protonen ergeben sich größere Halbwertsbreiten der Signale, bedingt durch kürzere T₂-Relaxationszeiten. Infolgedessen verringert sich auch die ¹H-Signalintensität der Alkylkette, da diese ins Innere der Mizelle orientiert ist und eine geringe Beweglichkeit erfährt.

Zur Untersuchung der Aggregation des hydrophoben Anteils, wurden temperaturabhängige quantitative ^1H -Experimente durchgeführt, um den Grad der Aggregation der entsprechenden Signale zu berechnen. Des Weiteren wurden die hydrodynamischen Radien sowie Anteile der Mizellen und freien Polymere in Abhängigkeit der Temperatur, des Drucks und der Konzentration analysiert. Mit Hilfe der DOSY-Experimente soll zudem geklärt werden, ob die Mizelle, das freie Polymer oder beide Spezies aggregieren. Außerdem wurde die Mobilität anhand von T_1 - und T_2 -Relaxationsmessungen bei variablem Druck genauer untersucht.

3.2.1 Aggregationsgrad

In diesem Kapitel wird der Aggregationsgrad der hergestellten Copolymere (**P1**, **P2** und **P3**) mit Hilfe der quantitativen ^1H -NMR in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Bei der Selbstassimilierung der Mizellen in Wasser bildet der hydrophile Block die äußere Schicht und tritt in Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen.^[25,26,35] Gleichzeitig orientiert sich der amphiphile Block ins Innere der Mizelle, aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen mit den H_2O Molekülen. Die quantitativen ^1H -Spektren werden verwendet, um anhand der Integrale der jeweiligen Signale in Abhängigkeit der Temperatur, den Grad der Aggregation zu bestimmen und den Einfluss der Länge der Alkylkette auf das Verhalten der Aggregation zu vergleichen.^[35] In Abbildung 39 ist die Struktur mit den relevanten Signalen der Polymere **P1** bis **P3** neben den ^1H -Spektren der Polymere bei 25 °C in D_2O dargestellt.

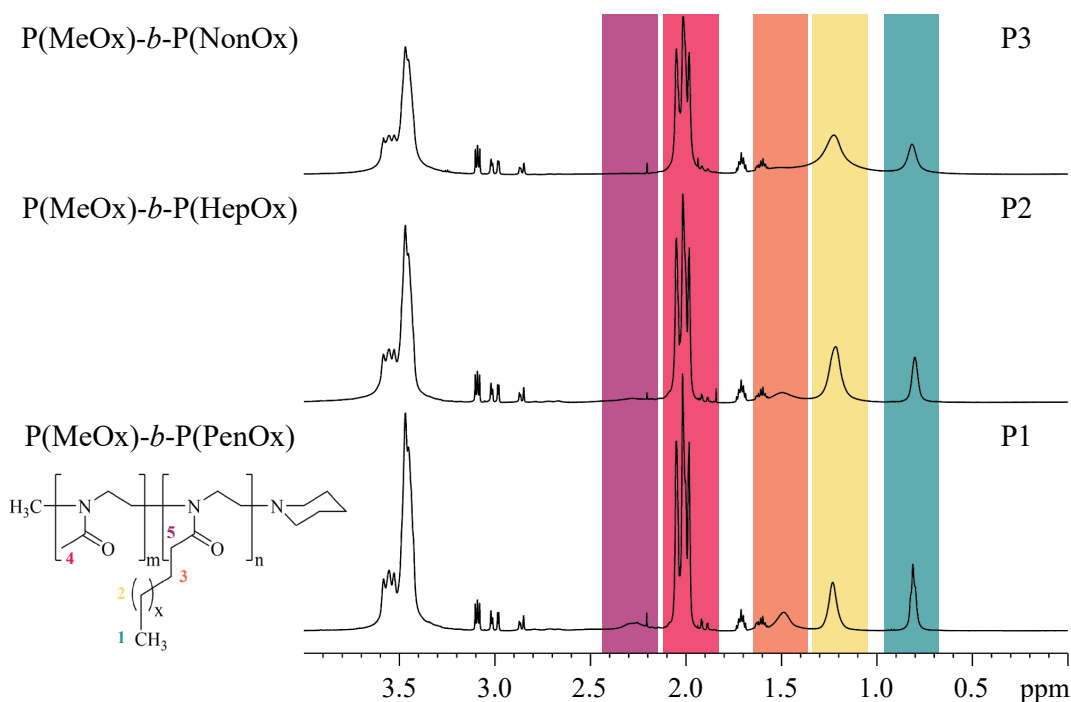


Abbildung 39: ^1H -Spektren (500.18 MHz) der Block-Copolymere **P1-P3** bei 25 °C in D_2O . Die markierten Bereiche zeigen die Signale der Alkylketten beider Blöcke.

Das ^1H -Signal der CH_3 -Gruppe **4** des Methyloxazolin-Blockes repräsentiert den hydrophilen Teil des Copolymers, während die Signale **1**, **2**, **3** und **5** die Alkylkette des hydrophoben Teils des amphiphilen Makromoleküls darstellen. Der hydrophile P(MeOx)-Block sollte keinerlei Aggregation aufweisen, da sowohl das Polymerrückgrat als auch die COCH_3 Wasserstoffbrückenbindungen mit den Lösungsmittelmolekülen ausbilden und somit die äußere Schicht der Mizelle bilden. Die ^1H -Signale des hydrophoben Blocks hingegen werden sich aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen ins Innere der Mizelle orientieren. Durch Erhöhung der Temperatur sollte es möglich sein, die Wechselwirkungen zwischen Mizellen und Lösungsmittel zu schwächen und somit die Aggregation zu reduzieren.^[32,33,109] SPEVACEK und SCHNEIDER konnten zeigen, wie sich die ^1H -Intensitäten von aggregiertem PMMA und Polyvinylchlorid in Abhängigkeit der Temperatur zu nicht aggregierten Spezies desselben Polymers verhalten. Die Intensität der nicht aggregierten Spezies nimmt mit Erhöhung der Temperatur linear ab (Abbildung 40).^[110-112] HILLER et. al. berechneten anhand dieser Beobachtung den Aggregationsgrad von amphiphilen Block-Copolymeren, die Mizellen ausbilden, für den hydrophilen als auch den hydrophoben Block.^[35]

Die Intensität der nicht aggregierten Spezies nimmt mit Erhöhung der Temperatur linear ab (Abbildung 40).^[110-112] HILLER et. al. berechneten anhand dieser Beobachtung den Aggregationsgrad von amphiphilen Block-Copolymeren, die Mizellen ausbilden, für den hydrophilen als auch den hydrophoben Block.^[35]

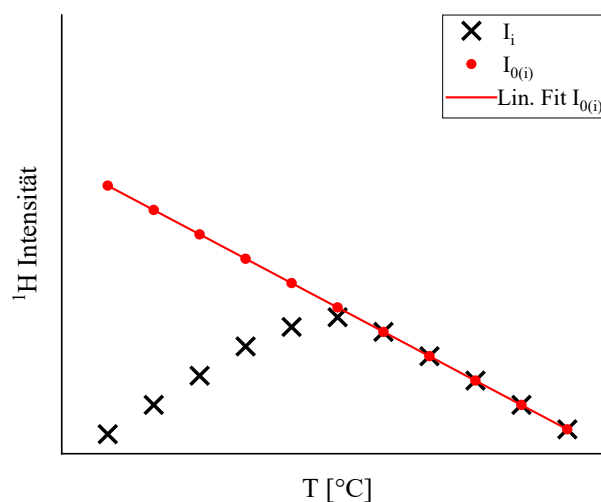


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Aggregationsverhaltens der Signalintensität I_i in Abhängigkeit der Temperatur und asymptotischer linearer Fit zur Bestimmung der Signalintensität $I_{0(i)}$ ohne Aggregation.

Bei Erhöhung der Temperatur zeigt sich ein linearer Abfall der ^1H -Intensität, der in Zusammenhang mit den kürzeren T_2 -Relaxationszeiten der Signale steht.^[35] Bei der transversalen Relaxation geht die Phasenkohärenz der Spins verloren, weil einige Kernspins mit einer höheren und andere mit einer langsameren Frequenz als der Larmorfrequenz ν_0 präzedieren.^[62] Die sich entwickelnde

Quermagnetisierung kann nicht mehr vollständig von der Empfängerspule detektiert werden und folglich wird weniger Signalintensität für den entsprechenden Spin vermessen.^[62] Ein weiterer Zusammenhang besteht in der Mobilität der untersuchten Seitenketten und der transversalen Relaxationszeit T_2 . Durch die verringerte Beweglichkeit der Seitenketten reduziert sich die transversale Relaxation und erst durch Erhöhung der Temperatur und die Erhöhung der Mobilität werden die T_2 Relaxationszeiten wieder länger.^[35,113] Dieser Vorgang kann auch in ^1H -Spektren anhand der Halbwertsbreiten der Signale beobachtet werden.^[114]

Die ^1H -Spektren der untersuchten Polyoxazolin Block-Copolymere bei 25 °C liefern bereits erste Hinweise auf den Grad der Aggregation (Abbildung 39). Beim Vergleich der Alkylketten ^1H -Signale der drei Makromoleküle wird deutlich, dass die Intensitäten mit längerer Seitenkette des hydrophoben Blockes geringer werden, obwohl die chemischen Zusammensetzungen der Polymere nahezu identisch sind (Tabelle 1). Die CH_3 -Gruppe **1** von **P1** deutet noch eine Triplet Struktur an, wohingegen dasselbe Signal bei **P2** und **P3** nur noch ein Singulett zeigt. Die Intensitäten der Alkylsignale des hydrophoben Blockes verhalten sich antiproportional zur Länge dieser Seitenketten. Signal **3** und **5** weisen bei **P1** eine geringe Intensität auf, wohingegen das Signal bei **P3** nicht mehr detektierbar ist. Durch die Erhöhung der Temperatur soll die Aggregation vermindert, beziehungsweise vollständig aufgelöst werden, da durch Reduktion der hydrophoben Wechselwirkungen die Aggregation aufgelöst werden kann.^[33,35,109] In Abbildung 41 ist ein *Stacked Plot* des P(MeOx)-*b*-P(PenOx) **P1** bei Temperaturen von 20 – 80 °C dargestellt.

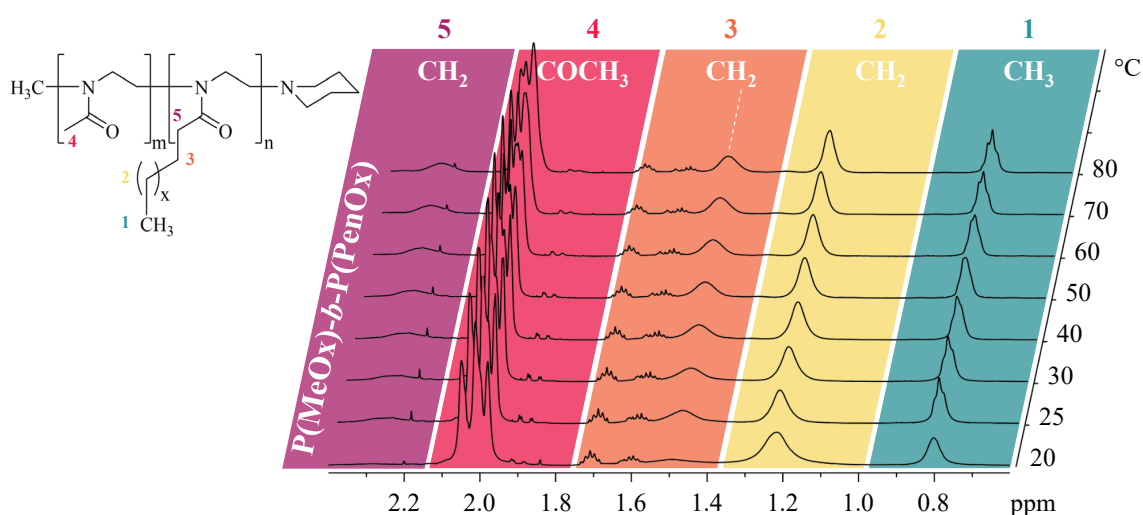


Abbildung 41: *Stacked Plot* der ^1H -Signale der Alkylketten bei 20 – 80 °C des P(MeOx)-*b*-P(PenOx) Copolymers.

Die Erhöhung der Temperatur bewirkt einen Intensitätsgewinn sowie eine Verringerung der Halbwertsbreiten der Signale. Die Selbstassimilierung der Mizellen ist getrieben durch die hydrophoben Wechselwirkungen des zweiten Blockes. Je weiter die CH_x -Gruppe des hydrophoben Blockes vom Rückgrat des Polymers entfernt ist, desto beweglicher bleibt diese, sichtbar anhand der intensiveren ^1H -Signale. Die Methylgruppe **4** des Methyl-2-oxazolins hingegen zeigt nahezu

konstante Intensitäten, da der hydrophile Block die Hülle der Mizelle formt und somit frei beweglich bleibt. Der Intensitätsverlust der Methylgruppe **4** wird allein durch die temperaturbedingte Verringerung der T_2 -Relaxation verursacht. In Abbildung 42 ist ein *Stacked Plot* des Polymers **P3** dargestellt, in dem Poly(2-nonyl-2-oxazolin) den hydrophoben Block des Copolymers bildet. Die längere Alkylkette führt zu verstärkten hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Lösungsmittelmolekülen, da die Intensitäten der ^1H -Signale verglichen mit **P1** (Abbildung 41) viel geringer sind.

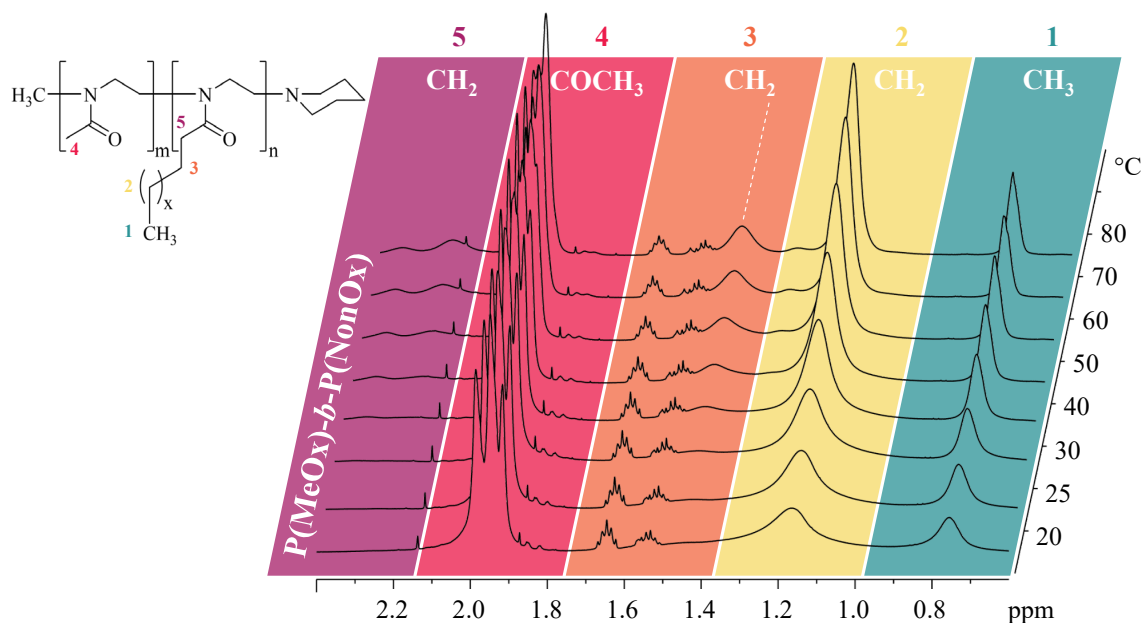


Abbildung 42: *Stacked Plot* der ^1H -Signale der Alkylketten bei 20 – 80 °C des **P3** P(MeOx)-*b*-P(NonOx) Copolymers. Die Betrachtung der Signale **1** und **2** zeigt eine starke Erhöhung der Signalintensitäten mit steigender Temperatur, verursacht durch die Auflösung der Aggregation, die wiederum zu einer erhöhten Mobilität der Seitenkette führt, die die intensiveren ^1H -Signale erklärt. Die CH_2 -Gruppen **3** und **5** erfahren einen Intensitätsgewinn mit Erhöhung der Temperatur, viel stärker als die Veränderungen der CH_x -Gruppen **2**, die weiter entfernt vom *Backbone* ist als die CH_2 -Gruppen **3** und **5**. Die normierten ^1H -Intensitäten geplottet gegen die Temperatur bestätigen dieses Verhalten (Abbildung 43).

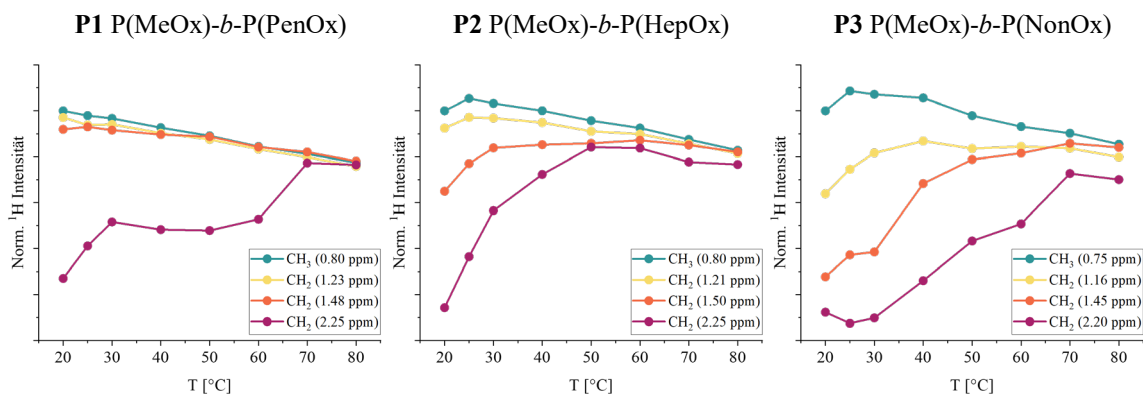


Abbildung 43: Normalisierte ¹H-Signal Intensitäten der untersuchten Signale der Alkylkette (hydrophober Block) geplottet gegen die Temperatur.

Wie bereits die *Stacked Plots* der Polymere **P1** und **P3** präsentierten, kann der Trend, bezogen auf die Korrelation der Intensität und der Entfernung der CH_x-Gruppe vom Polymerrückgrat, durch die Daten in Abbildung 43 bestätigt werden. Je weiter entfernt die CH_x-Gruppe vom Polymerrückgrat, desto geringer ist die Veränderung der ¹H-Intensität und damit der Grad der Aggregation. Zur Quantifizierung des Aggregationsgrades wird der Ansatz von HILLER verwendet, der die nicht aggregierten hydrophilen sowie am wenigsten aggregierten hydrophoben Signale für die Quantifizierung nutzt.^[35]

Der Aggregationsgrad p kann für jedes hydrophile (hl) Signal mit Formel (41) und für jedes hydrophobe (hp) Signal mit Formel (42) berechnet werden:^[35]

$$p_i^{hl} = \frac{I_{0(i)}^{hl} - I_i^{hl}}{I_{0(i)}^{hl}} \quad (41)$$

$$p_i^{hp} = \frac{I_{0(i)}^{hp} - I_i^{hp}}{I_{0(i)}^{hp}} \quad (42)$$

mit der gemessenen Intensität I_i und der berechneten Intensität $I_{0(i)}$ ohne Aggregation der Seitenketten bei der entsprechenden Temperatur. Die Ergebnisse der Bestimmung des Aggregationsgrades der ¹H-Signale der Seitenketten ist grafisch in Abbildung 44 dargestellt.

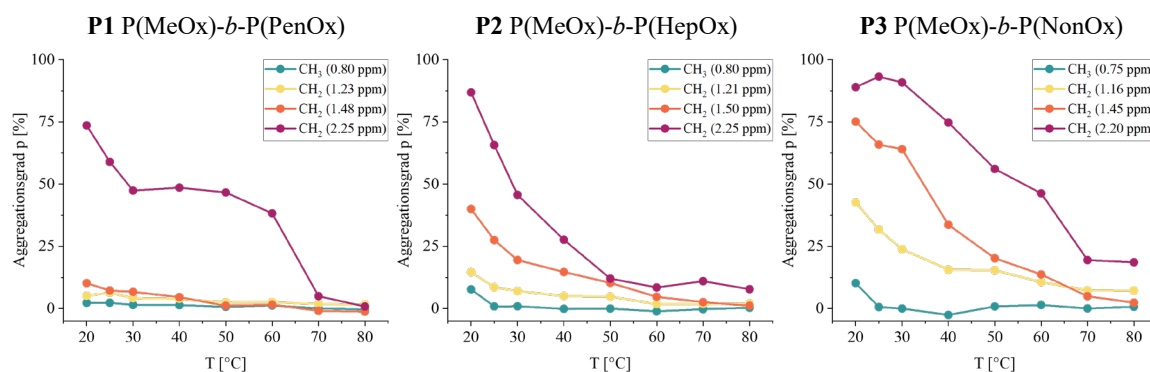


Abbildung 44: Aggregationsgrad p der ^1H -Signale des hydrophoben Blockes geplotet gegen die Temperatur.

Die CH_2 -Gruppe **5** bei 2.25 ppm, die die geringste Entfernung zum Polymerrückgrat aufweist, zeigt den höchsten Aggregationsgrad bei allen Polymeren (**P1**, **P2**, **P3**) bis zu 93% auf. Je weiter die Protonen vom Rückgrat entfernt sind, desto geringer ist die Aggregation. Polymer **P1** mit der kürzesten Seitenkette aggregiert kaum, wohingegen Copolymer **P2** schon eine deutlich höhere Aggregation beobachten lässt, zu erkennen am erhöhten Aggregationsgrad der Signale **2** und **3**. Die längste Alkylkette (**P3**) bedingt die stärksten hydrophoben Wechselwirkungen, so dass alle Signale bis auf die endständige Methylgruppe **1** hohe Aggregationsgrade aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass längere Alkylseitenketten zu mehr hydrophoben Wechselwirkungen und damit zu erhöhter Aggregation der Mizellen führen. Die endständige Methylgruppe **1** des hydrophoben Blockes zeigt dabei die geringste Aggregation und je näher die Protonen sich am Polymerrückgrat befinden, desto stärker aggregieren diese. Durch Erhöhung der Temperatur, gleichbedeutend mit mehr Energie im System, wird die Aggregation vermindert, da die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen der Alkylseitenkette und den Lösungsmittelmolekülen reduziert werden.

Da das ^1H -Spektrum keine Unterscheidung zwischen freiem Polymer und den Mizellen ermöglicht, soll in temperaturabhängigen *Diffusion Ordered Spectroscopy* Experimenten, das Verhalten der Mizellen untersucht werden. Der hydrodynamische Radius beziehungsweise der daraus abgeleitete Durchmesser kann Auskunft über die Aggregation geben. Zudem bietet die quantitative Auswertung der Diffusionsdaten die Möglichkeit, das Verhältnis von Mizelle zu freiem Polymer zu bestimmen, da die Mizellen und freien Polymere in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen.

3.2.2 Temperaturabhängige DOSY-Analyse

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Temperatur auf die amphiphilen Polyoxazolin Block-Copolymere (**P1 – P3**), bezüglich ihres hydrodynamischen Radius sowie das Verhältnis von Mizelle zu freiem Polymer mittels *Diffusion Ordered Spectroscopy* untersucht. Durch die Bestimmung der Selbstdiffusion der Makromoleküle in Lösung lässt sich über die Stokes-Einstein Gleichung (43) der hydrodynamische Radius der Moleküle berechnen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (43)$$

Nach Umstellung der Gleichung kann der hydrodynamische Radius über die ermittelten Diffusionskoeffizienten und die entsprechende dynamische Viskosität^[115] berechnet werden:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (44)$$

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde die Formel von HILLER verwendet, die es erlaubt über eine biexponentielle Anpassung die exponentiellen ¹H-Signalabfälle und das entsprechende Verhältnis von freiem Polymer zum mizellaren Aggregat zu ermitteln:^[71]

$$I = I_0 [A \cdot e^{(-D_1 \cdot Q)} + B \cdot e^{(-D_2 \cdot Q)}] \quad (45)$$

mit

$$Q = \gamma^2 g^2 \delta'^2 \left(\Delta' - \frac{\delta'}{3} \right)$$

mit der gemessenen Intensität I , der theoretischen Intensität I_0 bei Gradientenstärke $g = 0$, den Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 der beiden Komponenten sowie den molaren Anteilen A und B . Die Bestimmung des Aggregationsgrades über die ¹H-Signale (Kapitel 3.2.1) zeigt eine gemittelte Intensität, die sowohl die freien Polymere als auch die Mizellen darstellt. DOSY hingegen ermöglicht es, die Anteile der freien Polymere und Mizellen zu quantifizieren und jedes Signal eindeutig zu identifizieren und soll im weiteren Verlauf mit den Daten der Aggregation verglichen werden, um so ein besseres Verständnis der mizellaren Systeme zu erhalten.

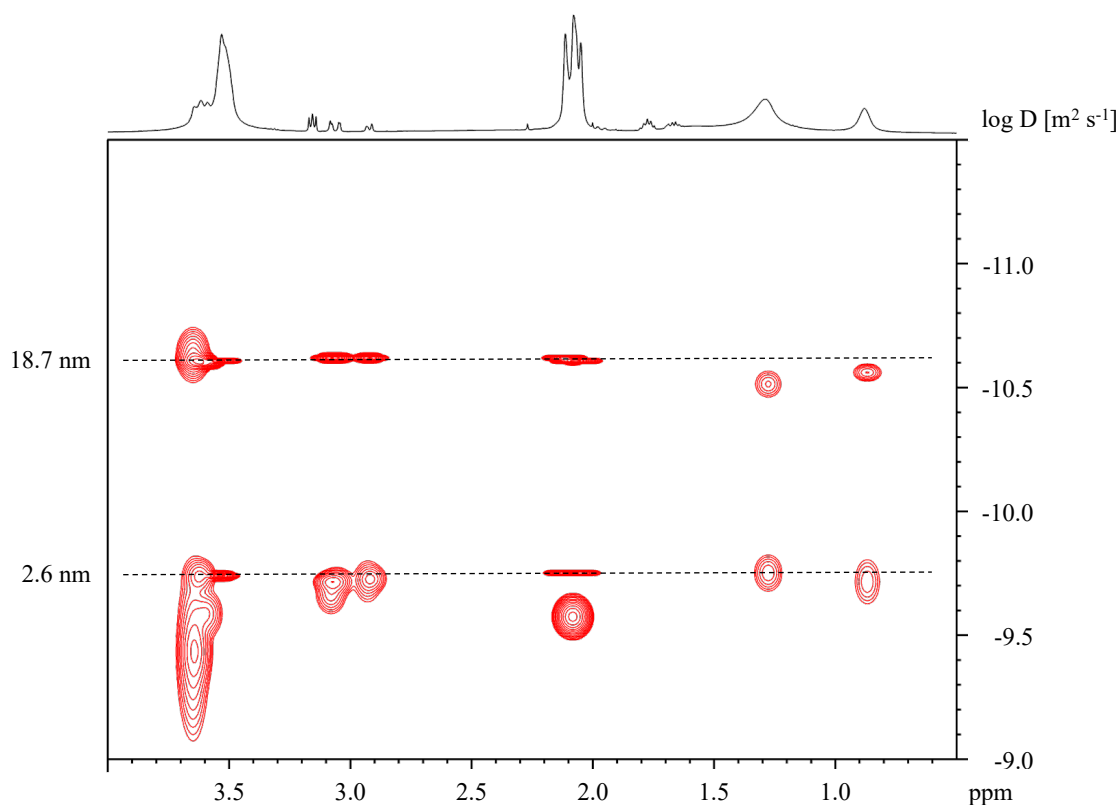


Abbildung 45: 2D-DOSY Plot des Polymers **P3** bei 30 °C. Die Auswertung zeigt zwei Spezies für jede chemische Verschiebung. Die Signale bei geringerem Diffusionskoeffizienten (oben) repräsentieren die Mizelle und die Signale bei höherem Diffusionskoeffizienten (unten) die freien Polymere. Über die ermittelten Diffusionskoeffizienten lässt sich der hydrodynamische Radius der Mizellen bestimmen und somit der Durchmesser d [nm] angeben.

Der 2D-Plot des DOSY-Experiments zeigt zwei Komponenten für jedes ¹H-Signal und beweist damit, dass zwei Spezies mit gleichen chemischen Verschiebungen in der Lösung vorliegen. Die schnell diffundierende Komponente stellt das freie Polymer dar, wohingegen die langsam diffundierende Komponente die Mizelle repräsentiert. Die Messungen aller drei Polymere bildeten ähnliche Ergebnisse ab, so dass die Diffusionskoeffizienten der Mizelle und des freien Polymers über *Diffusion Ordered Spectroscopy* ermittelt wurden. Für die Untersuchung der mizellaren Systeme wurden die Polymere im Temperaturbereich von 20 – 80 °C vermessen. Vor jedem Diffusionsexperiment wurde die optimale Gradientenpulsdauer sowie Diffusionsdelay bestimmt, um einen optimalen Abfall der Signalintensität der COCH₃-Gruppe **4** für jede Temperatur zu garantieren. Zur Reduzierung von Konvektions-Artefakten wurde die entsprechende Pulssequenz (dstebppg3s) mit Konvektionskompensation gewählt.^[77] Die Ergebnisse der temperaturabhängigen DOSY-Messungen im Bereich von 20 °C bis 80 °C des Polymers **P3** sind exemplarisch in Abbildung 46 grafisch dargestellt.

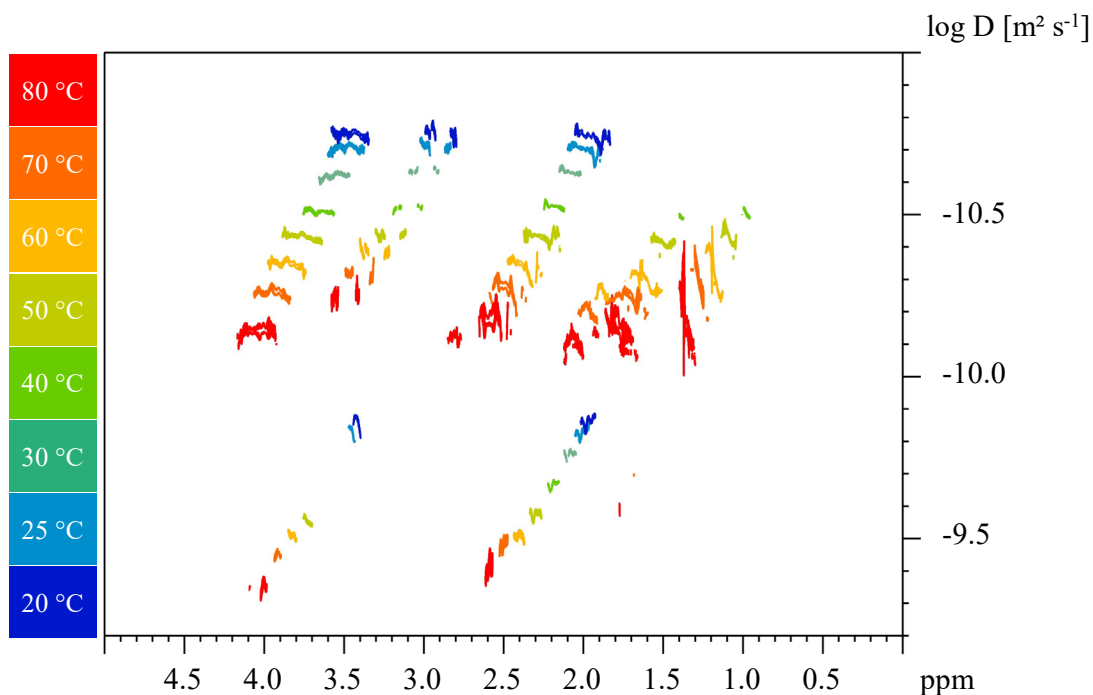


Abbildung 46: 2D-DOSY Plots des P(MeOx)-*b*-P(NonOx) Copolymer im Temperaturbereich von 20 - 80 °C. Im Bereich höherer Diffusionskoeffizienten ($\log D$: 10^{-11} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) sind die Signale der mizellaren Systeme und darunter die Signale der freien Polymere abgebildet.

Die übereinander gelegten 2D-Plots der temperaturabhängigen Diffusionsexperimente weisen einen eindeutigen Trend auf – die Erhöhung der Temperatur führt zu schnellerer Diffusion sowohl von Mizelle als auch freiem Polymer. Aufgrund der erhöhten Temperatur verringert sich die Viskosität des Lösungsmittels D_2O , was wiederum die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere in Lösung erklärt. Die Verläufe der anderen Polymere (**P1**, **P2**) zeigen den gleichen Trend (Anhang 5.1). Zudem ist aufgrund der Temperaturerhöhung eine Änderung der chemischen Verschiebung zu erkennen, da während des Experiments auf D_2O gelockt und referenziert wurde. Dies hat jedoch keinerlei Einfluss auf die relevanten Diffusionsdaten und wurde deshalb nicht korrigiert. Zudem ist zu erkennen, dass bei gegebenem *Threshold* und mit steigender Temperatur die am weitesten Hochfeld verschobenen ^1H -Signale der Mizellen (CH_3 **1** und CH_2 **2**), wie zuvor bei der Untersuchung der Aggregation, im 2D-Plot an Intensität gewinnen. Während bei 20 – 30 °C keinerlei Signal (bei gewähltem *Threshold*) vorhanden ist, zeigt sich bei 80 °C das intensivste Signal der CH_2 - (**2**) und CH_3 -Gruppe (**1**).

Die weiteren Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten erfolgten mit der Software OriginPro unter Verwendung von Gleichung (45) und sind in Abbildung 47 dargestellt.

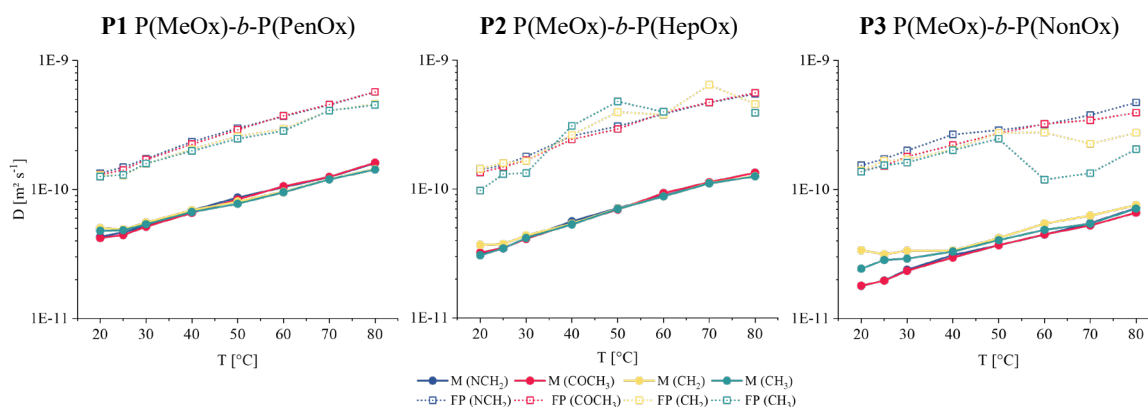


Abbildung 47: Halblogarithmischer Plot der Diffusionskoeffizienten D der Polymere **P1**, **P2** und **P3**, aufgetragen gegen die Temperatur. Zu jedem ^1H -Signal wurden mittels biexponentiellem Fit jeweils ein Diffusionskoeffizient für die Mizelle (**M**) als auch das freie Polymer (**FP**) ermittelt.

Jedes amphiphile Block-Copolymer zeigt sowohl eine mizellare als auch freie Komponente, zu erkennen an den zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten bei jeder Temperatur. Die Diffusionskoeffizienten der freien Polymere unterscheiden sich kaum, da alle drei Polymere sehr ähnliche Molmassen und gleiche chemische Zusammensetzungen vorweisen. Dementsprechend ist ein ähnlicher hydrodynamischer Radius der freien Polymere zu erwarten, der in gleichen Diffusionskoeffizienten resultiert. Polymer **P1** und **P2** liefern über den gesamten Temperaturbereich einen konstanten Trend sowohl bei Betrachtung der freien Polymere als auch den Mizellen, auch wenn bei Polymer **P2** die ermittelten Diffusionskoeffizienten der hydrophoben Alkylkette (CH_2 **2**, CH_3 **1**) leichte Abweichungen von den Daten der hydrophilen Signale (NCH_2 , COCH_3) bei den freien Polymeren aufweisen. Die Auswertung der Daten von **P3** $\text{P}(\text{MeOx})$ - b - $\text{P}(\text{NonOx})$ unterscheidet sich von denen der anderen beiden Polymere. Erst im höheren Temperaturbereich sind die mizellaren Diffusionskoeffizienten aller Signale vergleichbar, da im unteren Temperaturbereich die hydrophoben Signale (CH_2 **2**, CH_3 **1**) schneller diffundieren. Das freie Polymer stellt den gegensätzlichen Trend dar, im unteren Temperaturbereich sind die Diffusionskoeffizienten aller Signale gleich, während bei höheren Temperaturen die hydrophobe Alkylkette (CH_2 **2**, CH_3 **1**) langsamer diffundiert.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass der Diffusionskoeffizient beider Spezies (aller Polymere) sich proportional zur Temperatur verhält. Durch die erhöhte Energie im gesamten System und die verminderte dynamische Viskosität des Lösungsmittels diffundieren die freien Polymere als auch mizellaren Systeme schneller.^[25,26] Bei Betrachtung der Mizellen ist trotz vergleichbarer MMD und CCD eine große Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beziehungsweise des hydrodynamischen Radius von der Länge der Alkylseitenkette zu beobachten. Aufgrund des höheren Aggregationsgrades, bedingt durch die hydrophoben Wechselwirkungen, unterscheiden sich die Größen der Mizellen. Die Mizelle **P1** mit einer Pentyl-Seitenkette zeigt schnellere Diffusion als Mizelle **P2** (Heptyl-Seitenkette), welche wiederum schneller diffundiert als Mizelle

P3 (Nonyl-Seitenkette). In Abbildung 48 sind die Resultate der temperaturabhängigen Diffusionsmessungen der Mizellen vergrößert dargestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

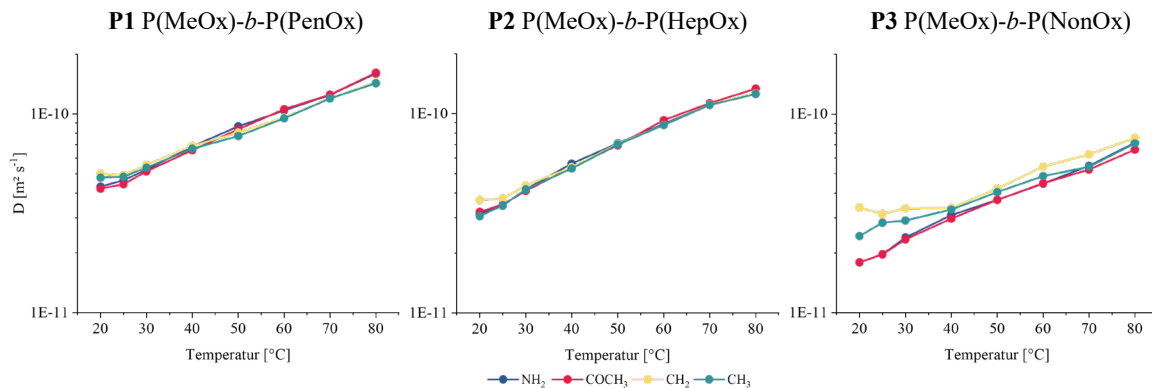


Abbildung 48: Halblogarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten D gegen die Temperatur der Mizellen (Polymere **P1**, **P2** und **P3**).

Mit Erhöhung der Temperatur diffundieren die Mizellen schneller durch die Lösung. Die hydrophoben Seitenkettensignale diffundieren bei den geringen Temperaturen schneller als die hydrophile COCH_3 - und NCH_2 -Gruppe. Mit Erhöhung der Temperatur gleichen sich die Diffusionsgeschwindigkeiten jedoch an. Um eine Veränderung der mizellaren Struktur beziehungsweise deren Größe zu untersuchen, muss die Stokes-Einstein Gleichung unter Berücksichtigung der Messtemperatur und der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels angewendet werden. Da die Molmassenverteilungen der drei Copolymere **P1**, **P2** und **P3** alle sehr ähnliche Resultate ergaben, müssen die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten durch die Größe der Mizellen verursacht werden. Anhand Gleichung (44) wurde der hydrodynamische Radius der freien Polymere und der Mizellen bestimmt. Dabei dient das freie Polymer als Referenz, da es seine Größe und Struktur nicht verändern sollte. In Abbildung 49 sind die berechneten Durchmesser der beiden Spezies für alle Polymere gegen die Temperatur aufgetragen.

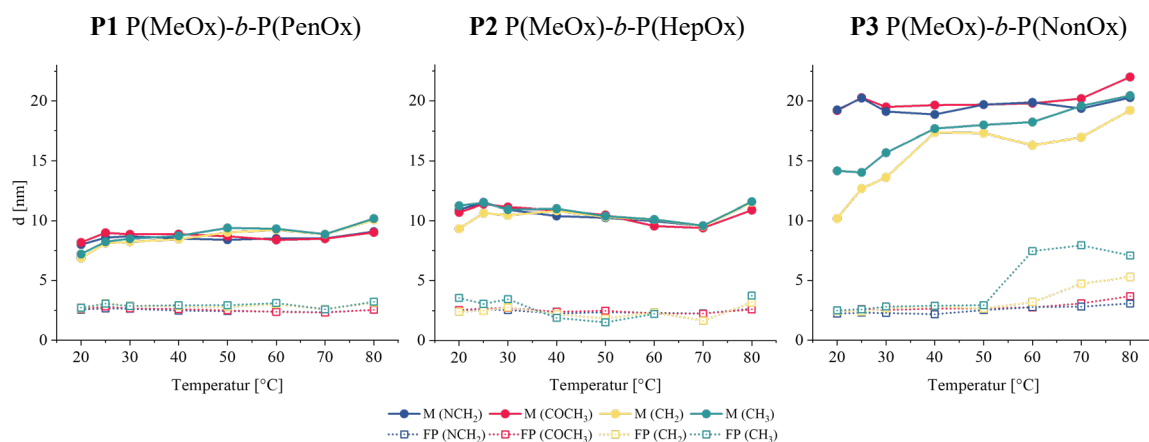


Abbildung 49: Berechnete Durchmesser d der freien Polymere (FP) und Mizellen (M) geplottet gegen die Temperatur.

Der Durchmesser d der amphiphilen Block-Copolymere im freien Zustand beträgt bei allen drei Polymeren etwa 2.5 nm. Polymer **P3** zeigt bei einer Temperatur von 80 °C einen etwas größeren Durchmesser bei der Auswertung der CH₂- **2** und CH₃-Gruppe **1** der Alkylkette, wohingegen **P1** und **P2** konstante Durchmesser der freien Spezies über den gesamten Temperaturbereich aufweisen. Der hydrodynamische Radius beziehungsweise der Durchmesser der Mizellen (**P1-P3**) ist abhängig von der Länge der Seitenkette, je länger diese, desto größer die Mizelle. Die Durchmesser der Mizellen bleiben über den gesamten Temperaturbereich konstant, wenn nur die hydrophilen Signale (NCH₂, COCH₃) betrachtet werden. Die hydrophoben Signale der Mizelle diffundieren unterschiedlich und liefern im unteren Temperaturbereich kleinere Durchmesser als die hydrophilen Signale der Mizelle. Bei 80 °C weisen hydrophile und hydrophobe Signale nahezu die gleichen Durchmesser auf. Die zuvor bestimmten Aggregationsgrade zeigten, dass die Signale der hydrophoben Alkylseiten stärker aggregieren, je näher sich diese am Polymerrückgrat befinden. Die Erhöhung der Temperatur verringert die hydrophoben Wechselwirkungen, die wiederum zu einer geringeren Komprimierung/Aggregation der Mizellen führt.^[116–118] Die Bestimmung des Aggregationsgrades konnte nicht genau klären, ob es sich um die Aggregation der Mizelle oder aber um die Bildung größerer Aggregate handelt. DOSY ermöglicht die Untersuchung der spezifischen Signale und kann bei der Aufklärung der Aggregation genutzt werden, um die Anteile der jeweiligen Spezies zu bestimmen. Da freies Polymer und Mizellen sich in einem Gleichgewicht befinden, kann der Einfluss der Temperatur auf die Mizellbildung anhand der Diffusionsdaten untersucht werden:

$$X_{Mizelle} = 1 - X_{Freis\ Polymer} \quad (46)$$

mit den Anteilen X der Mizelle und des freien Polymers. Die Gleichung beschreibt die Anteile der Mizellen und freien Polymere in der Lösung zueinander, jedoch nicht wie viele freie Polymere eine Mizelle bilden. Die Auswertung der Anteile von Mizelle zu freiem Polymer ist in Abbildung 50 illustriert.

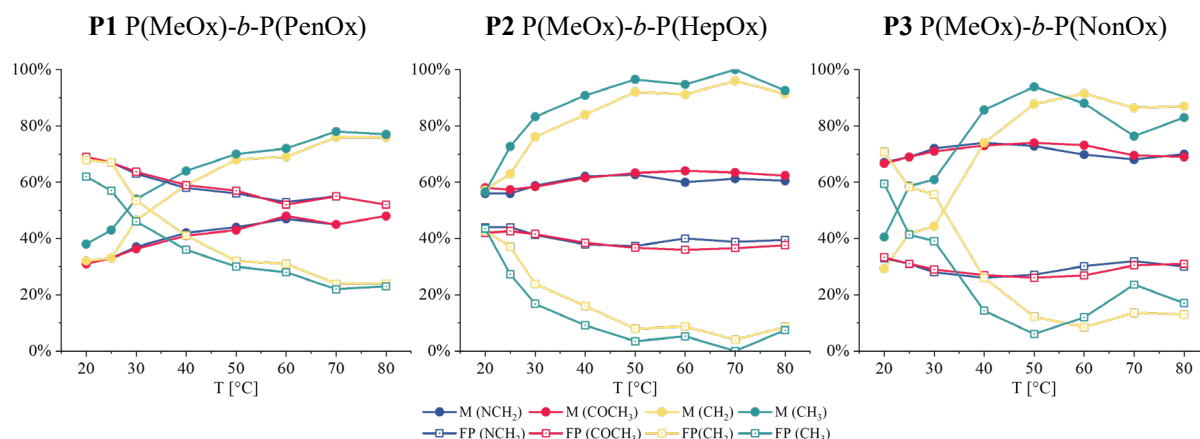


Abbildung 50: Anteile von freiem Polymer (FP) und Mizellen (M) geplottet gegen die Temperatur. Die Auswertung erfolgte mittels biexponentiellem Fit der ¹H-Signalabfälle der NCH₂, COCH₃, CH₂ und CH₃-Gruppe.

Mit der Steigerung der Temperatur erhöht sich bei allen untersuchten Polymeren, der mittels DOSY ermittelte Anteil der Mizellen. Die Änderung der Anteile fällt bei den hydrophilen Signalen geringer aus als bei den hydrophoben Seitenketten ¹H-Signalen. Je länger die hydrophobe Alkylseitenkette, desto intensiver werden die mizellaren Anteile. Um zu klären, ob es sich bei den Anteilen um eine Verschiebung des Gleichgewichts handelt, wurden die DOSY-Experimente nur mit **P1** und **P3** wiederholt, da nicht mehr genug Substanz von **P2** zur Verfügung stand. Dabei wurde vor und nach jeder DOSY-Messung ein ¹H-Spektrum akquiriert, um zu überprüfen ob die Systeme bei einer Temperatur konstant bleiben oder eine Veränderung eintritt. Alle NMR-Experimente wurden mit gleichen Messparametern (*Receiver Gain*, Pulswinkel, Delays) durchgeführt, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die in der neuen Messreihe bestimmten Anteile der freien Polymere und Mizellen zeigen gleiche Werte, verglichen mit den Angaben der ersten Messreihe. Auch bei Betrachtung der ¹H-Signalintensitäten ist eine Verringerung der Integrale mit Erhöhung der Temperatur zu beobachten, wie zuvor bei der Bestimmung des Aggregationsgrades (Kapitel 3.2.1). Die mittels DOSY bestimmten Anteile wurden anschließend mit den Integralen der quantitativen ¹H-Spektren multipliziert und in Abbildung 51 gegen die Temperatur aufgetragen.

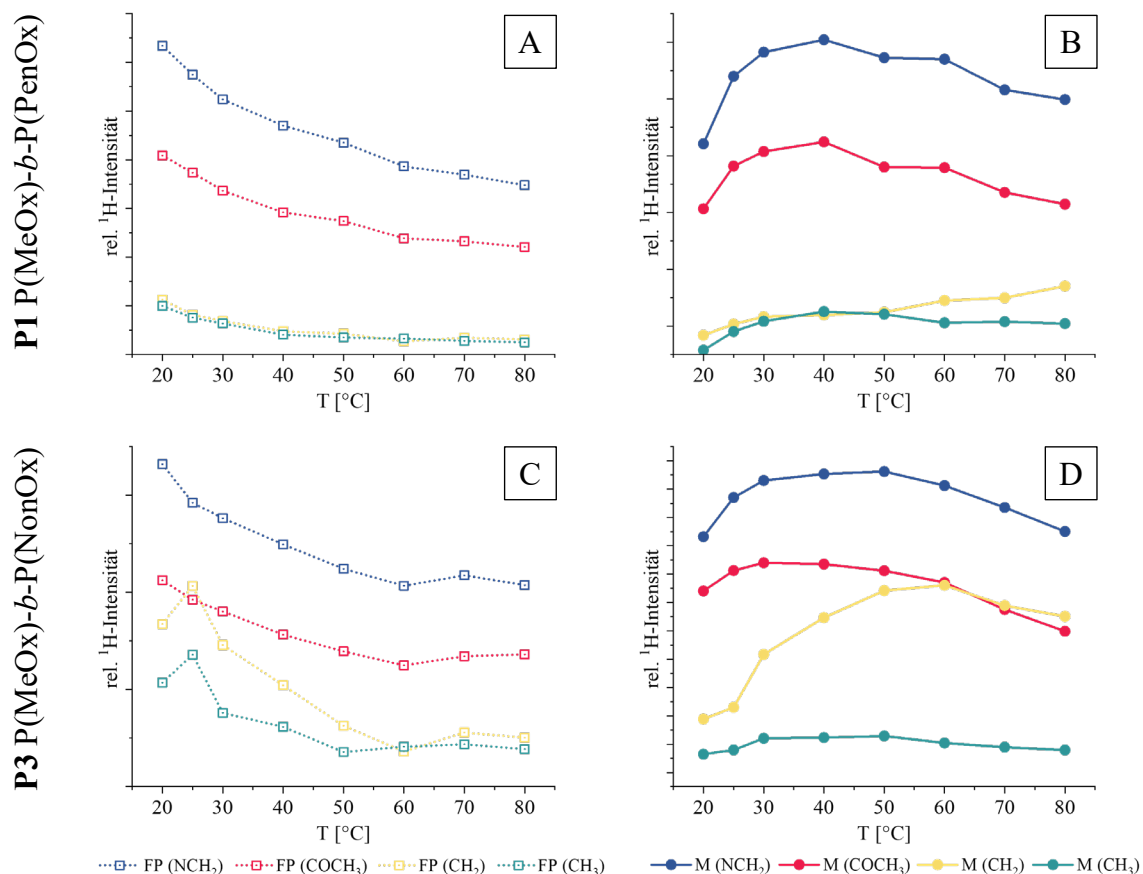


Abbildung 51: ¹H-Signalintensitäten der freien Polymere (A, C) und Mizellen (B, D) geplotet gegen die Temperatur.

Die Bestimmung erfolgte über die Multiplikation der DOSY-Anteile der jeweiligen Spezies mit der vermessenen Intensität der quantitativen ¹H-Spektren.

Die Kombination von ¹H-NMR und *Diffusion Ordered Spectroscopy* erlaubt die Bestimmung der Anteile der freien Polymere und Mizellen. Die Betrachtung der Intensitäten der freien Polymere (A, C) offenbart sowohl für **P1** als auch **P3** eine Verringerung der Intensität mit Erhöhung der Temperatur. Dieses Verhalten wurde von SPEVACEK beschrieben (Abbildung 40) und für die Berechnung des Aggregationsgrades nach HILLER in Kapitel 3.2.1 genutzt.^[35,110–112] Demnach weisen die freien Polymere keine Aggregation auf. Die ¹H-Intensitäten der Mizellen von Polymer **P1** und **P2** hingegen lassen zunächst eine Zunahme der Intensitäten beobachten. Die hydrophilen NCH₂- und COCH₃-Gruppen verzeichnen bei beiden Polymeren einen Intensitätsgewinn bis etwa 40 °C. Erst danach ist wie bei den freien Polymeren eine Abnahme der Intensität zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass auch die Mizellen eine geringe Aggregation der hydrophilen Signale aufweisen, die jedoch ab 40 °C vollständig aufgelöst wurde. Die hydrophoben Seitenketten (CH₂, CH₃) von Polymer **P1** präsentieren einen leichten Intensitätsgewinn bis 50 °C und danach zeigt die CH₃-Gruppe eine Verringerung der Intensität wie auch das freie Polymer. Die CH₂-Gruppe **2** hingegen verzeichnet einen leichten Zuwachs der Intensität über den gesamten Temperaturbereich. Dementsprechend wird die Aggregation der Seitenkette über den gesamten Temperaturbereich weiter verringert. Die hydrophilen Signale (NCH₂, COCH₃) und die hydrophobe CH₃-Gruppe **1** des

Polymers **P3** verhalten sich ähnlich wie bei Polymer **P1**. Die CH₂-Gruppe **2**, die sich näher am Polymerrückgrat befindet, erfährt hingegen einen enormen Intensitätsgewinn bis etwa 60 °C und erst danach vermindert sich gemessene Intensität. Dieser starke Intensitätsgewinn ist gleichbedeutend mit einem hohen Aggregationsgrad dieser Signale. Die hier vorgestellten Ergebnisse decken sich mit denen der Aggregationsgradbestimmung im vorherigen Kapitel. DOSY ist gegenüber der reinen ¹H-NMR jedoch in der Lage die Aggregation unabhängig für das freie Polymer und die Mizelle zu untersuchen und konnte somit auch eine Aggregation der hydrophilen Protonen (NCH₂, COCH₃) nachweisen.

3.2.3 Konzentrationsabhängige DOSY-Analyse

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Konzentration auf die Diffusion und das Verhältnis von Mizelle zu freiem Polymer in wässriger Lösung untersucht. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe von P(MeOx)-*b*-P(NonOx) **P3** angesetzt und vermessen. Zusätzlich zur *dstebpgp3s* Pulssequenz mit Konvektionskompensation wurde eine Pulssequenz mit stimuliertem Echo, bipolaren Gradientenpulsen und WATERGATE Lösungsmittelunterdrückung (*stebpgp1s19*) genutzt. Diese hat den Vorteil, dass auch bei geringer Konzentration ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten wird, da das HDO-Signal unterdrückt und somit das *Receiver Gain* entsprechend der Konzentration des Polymers angepasst werden kann. Zudem sollte bei Raumtemperatur in Wasser keine Konvektion stattfinden, so dass die *dstebpgp3s* Pulssequenz nicht notwendig ist und nur aus Gründen der Vergleichbarkeit genutzt wurde. Die ausgewerteten Messdaten der DOSY-Experimente beider Pulssequenzen sind für die NCH₂- sowie COCH₃-Gruppe in Abbildung 52 dargestellt.

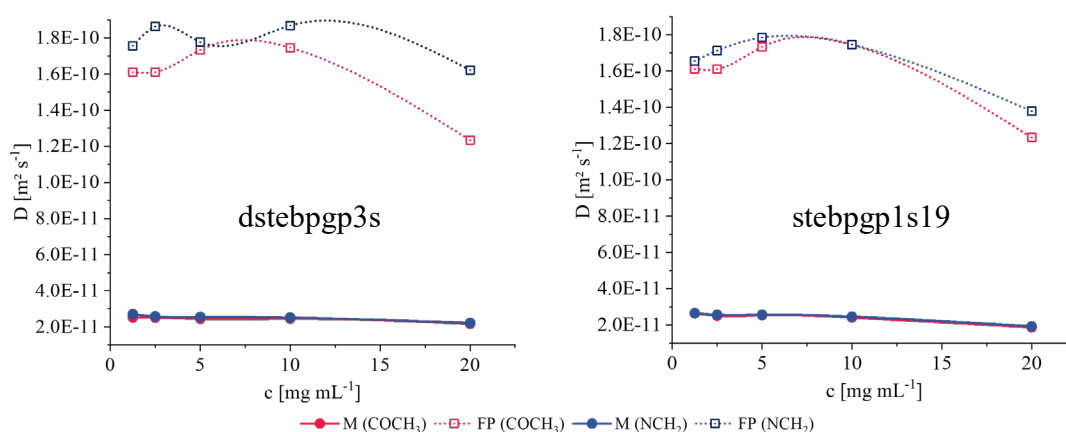


Abbildung 52: Die Diffusionskoeffizienten der Mizellen (M) und freien Polymere (FP) aufgetragen gegen die Konzentration. P(MeOx)-*b*-P(NonOx) vermessen mit *dstebpgp3s* Pulssequenz und *stebpgp1s19* Pulssequenz (WATERGATE Lösungsmittelunterdrückung).

Aufgrund der Skalierung der vertikalen Achse scheint es, als zeigen die Diffusionskoeffizienten der Mizellen konstante Werte unabhängig von der Konzentration und der verwendeten Pulssequenz. Bei genauerer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass die Mizellen bei höherer Konzentration langsamer diffundieren. Dieser Trend wird deutlicher bei den freien Polymeren veranschaulicht. Beim Vergleich der Messung mit 1.25 mg mL^{-1} sowie 20 mg mL^{-1} ist eine klare Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit bei erhöhter Konzentration zu beobachten. Beide Pulssequenzen liefern nahezu identische Diffusionskoeffizienten, da das ^1H -Signal auch bei einer Konzentration von 1.25 mg mL^{-1} und Verwendung der Pulssequenz mit Konvektionskompensation noch genügend Intensität aufweist. Die Experimente mit WATERGATE-Lösungsmittelunterdrückung (stebpgp1s19) zeigten jedoch bei den geringen Konzentrationen eine bessere Empfindlichkeit und ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und wurden deshalb weiter ausgewertet und analysiert. Die Messungen der am geringsten konzentrierten Proben weisen eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des freien Polymers bis zu einer Konzentration von 5 mg mL^{-1} auf. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass die niedrigste Konzentration in der Lösung auch die geringste Viskosität der wässrigen Polymerlösung aufweist. Allerdings kann die Zugabe der amphiphilen Polymere für eine Verminderung der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Lösungsmittels führen, da die Lösungsmittelmoleküle bevorzugt Interaktion mit den Polymeren eingehen. Die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen, kann somit zur Reduzierung der Viskosität der gesamten Polymerlösung führen, so dass folglich erst ab einer bestimmten Konzentration des Polymers die Viskosität der gesamten Lösung zunimmt.^[119-121] Diese Zunahme der Viskosität ist ab einer Konzentration von 5 mg mL^{-1} zu beobachten, nach Erreichen dieser, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund der erhöhten Viskosität der Lösung ab.

Zunächst wurden mit der Stokes-Einstein Gleichung unter Verwendung der Viskositätsdaten von D_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ die hydrodynamischen Radien berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Berechnung der Durchmesser der Mizellen via Stokes-Einstein Gleichung und der Viskosität von D_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

c [mg mL ⁻¹]	COCH ₃		NCH ₂	
	d [nm] Freies Polymer	d [nm] Mizelle	d [nm] Freies Polymer	d [nm] Mizelle
1.25	2.47	15.01	2.40	14.97
2.5	2.47	15.76	2.32	15.46
5	2.29	15.62	2.22	15.45
10	3.22	16.45	2.27	16.10
20	2.74	21.19	2.88	20.62

Unter der Annahme eines konstanten hydrodynamischen Radius der freien Polymere, kann die Viskosität der Polymerlösung in Abhängigkeit der Konzentration über die vermessenen Diffusionskoeffizienten wie folgt ermittelt werden:

$$\eta(c) = \frac{k_B T}{6\pi R_h^{min} D(c)} \quad (47)$$

mit der Viskosität $\eta(c)$ bei der jeweiligen Konzentration c , dem Diffusionskoeffizienten $D(c)$ und konstantem hydrodynamischen Radius R_h^{min} , ermittelt anhand der Messung mit dem größten Diffusionskoeffizienten und dem dementsprechend geringsten hydrodynamischen Radius des freien Polymers (hier: $c = 5 \text{ mg mL}^{-1}$).

Anschließend kann die ermittelte Viskosität $\eta(c)$ für die Berechnung der hydrodynamischen Radien genutzt werden und sollte geringere Veränderungen der Durchmesser ergeben, da hier die veränderte Viskosität der Polymerlösung mit in die Berechnung einfließt. Die ermittelten Werte werden keine exakten Durchmesser der Mizellen ergeben, dafür wäre die Viskositätsbestimmung jeder Konzentration notwendig, jedoch stellt sie eine gute Näherung dar. Die weiterführende Untersuchung soll nicht Teil dieser Arbeit sein. Die so bestimmten Durchmesser sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Berechnung der Durchmesser der Mizellen via Stokes-Einstein mit konstanter und berechneter Viskosität.

c [mg mL ⁻¹]	Viskosität D ₂ O (25 °C)	d [nm] Mizelle	Viskosität _{calc.} Lösung	d [nm] Mizelle
5		15.45	1.100×10 ⁻³	15.45
10	1.10×10 ⁻³	16.10	1.124×10 ⁻³	15.75
20		20.62	1.423×10 ⁻³	15.94

Der Ansatz zur Berechnung des hydrodynamischen Radius der Mizellen, über den konstanten hydrodynamischen Radius des freien Polymers und der daraus berechneten Viskosität in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, führt zu einem geringeren Anstieg des Durchmessers verglichen mit der Berechnung unter Verwendung der Viskosität von D₂O bei 25 °C (Tabelle 4). Zur Validierung dieses Ansatzes sind weitere Untersuchungen nötig, die jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit erfolgen. Wenn jedoch die berechnete Viskosität für die Ermittlung der hydrodynamischen Radien der Mizellen verwendet wird, ist der Einfluss der Konzentration auf die Größe der Mizellen vernachlässigbar.

Zusätzlich zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten kann das Verhältnis von Mizellen zu freiem Polymer in Lösung über die Auswertung der DOSY-Daten erfolgen. Die über Gleichung (45) bestimmten Anteile sind in Abbildung 53 dargestellt.

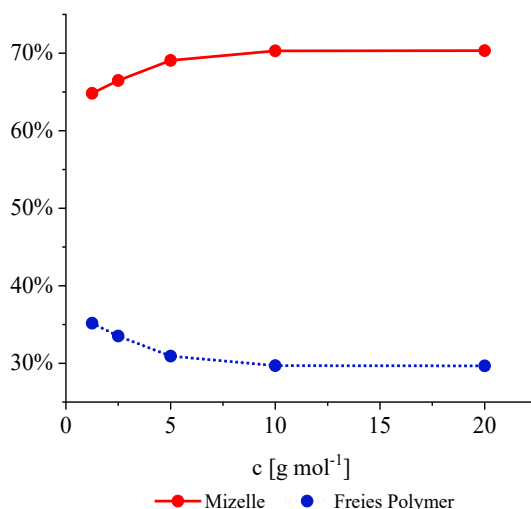


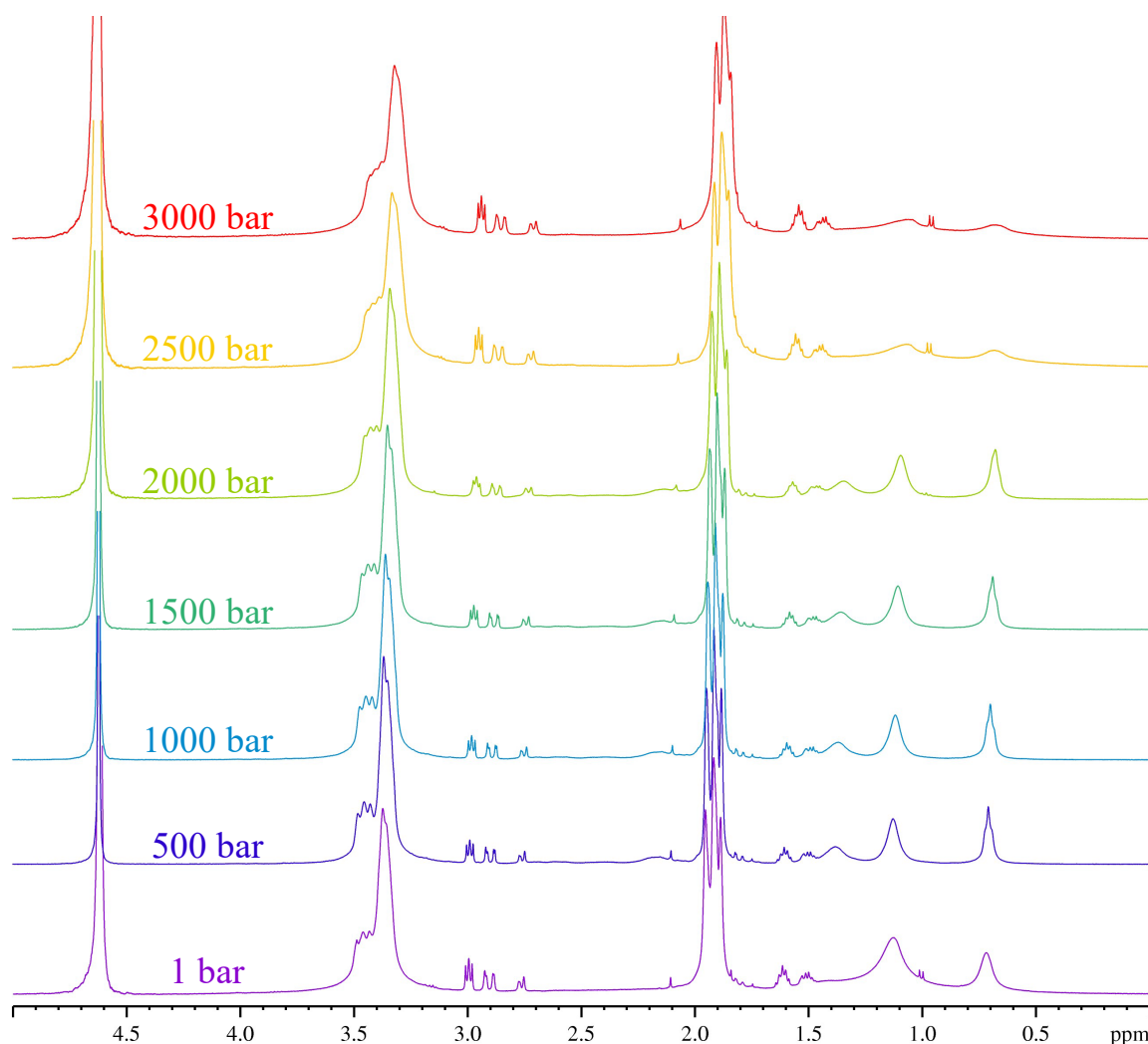
Abbildung 53: Anteile des freien Polymers und der Mizellen in Lösung aufgetragen gegen die Konzentration der Lösung.

Mit steigender Konzentration verschiebt sich das Verhältnis von Mizelle zu freiem Polymer zugunsten der Mizellen und so erhöht sich der Anteil dieser von etwa 64% auf 70%. Ab 5 mg mL⁻¹ ist das Verhältnis beider Spezies konstant. Möglicherweise hat die Verminderung der Wasserstoffbrückenbindungen, die auch für die Reduzierung der Viskosität verantwortlich war, ebenfalls Einfluss auf die Mizellbildung.

3.2.4 Druckabhängige NMR-Analyse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der druckabhängigen NMR-Experimente der synthetisierten Poly-2-oxazolin Block-Copolymere vorgestellt. Für die Messungen wurde ein Daedalus Innovations Hochdrucksystem verwendet, welches *online* Messungen in einem Druckbereich von 1 bis 3000 bar ermöglicht, ohne dabei die Probe aus dem Magneten zu entfernen. Neben ¹H- und DOSY-Experimenten, zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten, die wiederum für die Berechnung der hydrodynamischen Radien verwendet werden, wurden T₁- und T₂-Relaxationsexperimente durchgeführt, um die Dynamik der freien Polymere und Mizellen zu analysieren. Vor allem die Analyse der T₂-Relaxation mittels CPMG-Experiments soll dabei helfen, die Mobilität der Mizellen besser zu verstehen.

In Abbildung 54 werden exemplarisch für alle drei Block-Copolymere die ¹H-Spektren des Polymers mit dem größten hydrophoben Anteil, P(MeOx)-*b*-P(NonOx) **P3**, im *Stacked Plot* dargestellt.

Abbildung 54: ^1H -Spektren (400.25 MHz) von P(MeOx)-*b*-P(NonOx) bei 1-3000 bar.

Die ^1H -Spektren von P(MeOx)-*b*-P(NonOx) **P3** zeigen mit Erhöhung des Drucks eine geringe Hochfeldverschiebung der Signale, die jedoch nicht weiter in dieser Arbeit untersucht werden. Bei Betrachtung der Methylgruppe (0.75 ppm) sowie der CH_2 -Gruppe (1.15 ppm) ist eine Erhöhung der Halbwertsbreiten der Signale bei steigendem Druck zu beobachten, so dass beide Signale bei 3000 bar fast keine Intensität mehr zeigen. Die Verbreiterung der Halbwertsbreiten ist ein erster Hinweis auf die verringerte Mobilität der entsprechenden Signale beziehungsweise des gesamten Moleküls. Bei Betrachtung des HDO-Signals (4.7 ppm) ist zunächst eine Verringerung der Halbwertsbreite zu beobachten, im Vergleich zur Messung bei Normaldruck. Zudem zeigte das HDO-Signal eine erhöhte Intensität bei 500 bar, bedingt durch die Kompression der Probe (höhere Dichte) und der damit verbundenen Konzentrationserhöhung der Spins im Detektionsbereich der Spule. Bei weiterer Anhebung des Druckes nimmt die Halbwertsbreite des HDO-Signals jedoch wieder zu, da auch die Mobilität der D_2O Moleküle durch den Druck verringert wird. Die Dynamik, der in Lösung vorliegenden Spezies, wird im weiteren Verlauf mit Hilfe von T_2 -Relaxationsmessungen genauer untersucht. Zunächst werden jedoch die Diffusionsdaten der Mizellen betrachtet, die in Abbildung 55 illustriert sind.

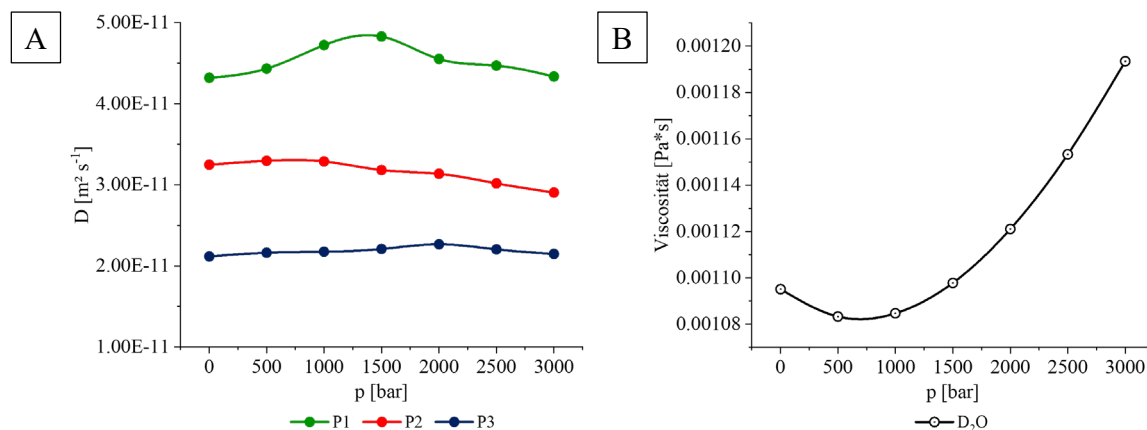


Abbildung 55: A: Diffusionskoeffizienten D der Mizellen Systeme aus **P1**, **P2** und **P3** geplottet gegen den Druck p .
 B: Dynamische Viskosität von schwerem Wasser (D_2O) aufgetragen gegen den Druck p .^[122]

Die dargestellten Diffusionskoeffizienten der Mizellen (**P1**, **P2** und **P3**) zeigen einen relativ konstanten Verlauf. Vor allem Polymer **P3** weist einen nahezu linearen Verlauf der Daten auf. Werden die Diffusionskoeffizienten mit den Viskositätsdaten von D_2O bei dem entsprechenden Druck miteinander verglichen, so wäre bei konstantem hydrodynamischem Radius der Mizellen eine Verringerung der Selbstdiffusion zu beobachten. Die Viskosität von D_2O besitzt ein Minimum zwischen 500 und 1000 bar, so dass in diesem Bereich die Diffusionsgeschwindigkeit der untersuchten Polymere ebenfalls zunehmen müsste, jedoch bleiben die Diffusionskoeffizienten in diesem weitestgehend konstant. Dieser Umstand deutet auf eine Veränderung der Mizellen Systeme hin und so soll der hydrodynamische Radius mittels Stokes-Einstein Gleichung für jeden Druck bei entsprechender Viskosität berechnet werden (Abbildung 55 B). Für die Berechnung wurde die Methylgruppe des P(MeOx)-Blockes verwendet, da diese die geringste Aggregation aufweist und zudem eine hohe ^1H -Signalintensität liefert (Kapitel 3.2.1).

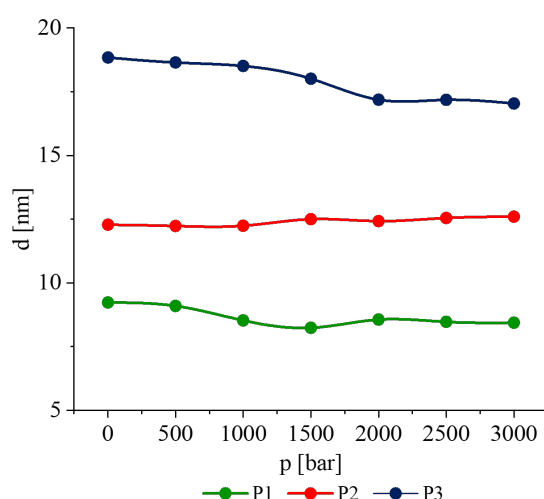


Abbildung 56: Berechnete Durchmesser d der untersuchten Mizellen (**P1**, **P2** und **P3**) geplottet gegen den Druck p von 1 bis 3000 bar, berechnet anhand der COCH_3 -Gruppe.

Die berechneten Durchmesser der Mizellen (**P1** und **P3**) verringern sich mit Erhöhung des Druckes, wohingegen der Durchmesser von **P2** konstant bleibt. Der hydrodynamische Radius und damit einhergehend der Durchmesser der Mizellen verringert sich um etwa 10% bei **P3** und 8% bei Polymer **P1**, wohingegen der Durchmesser von **P2** um 4% zunimmt. Der Trend von **P1** und **P3** lässt sich über die Änderungen des Druckes erklären, denn alle Polymere zeigen ab etwa 2000 bar kaum Veränderungen, so dass die Mizellen bei 2000 bar die maximale Kompression erreicht haben. Zum Vergleich wurde ebenfalls der Durchmesser der freien Polymere ermittelt, da dieser als Referenz verwendet werden kann (Abbildung 57).

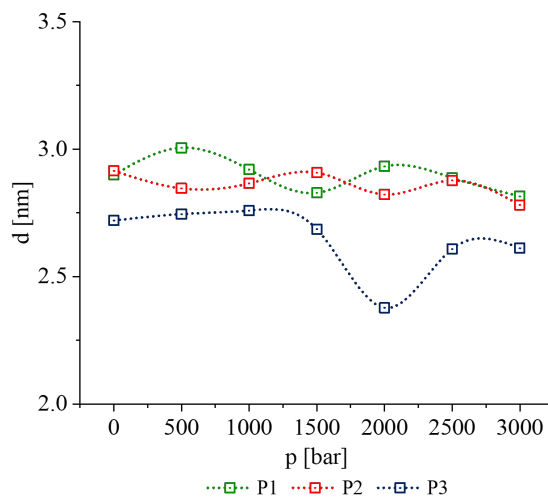


Abbildung 57: Berechnete Durchmesser d der freien Polymere (**P1**, **P2** und **P3**) geplottet gegen den Druck p von 1 bis 3000 bar, berechnet anhand der Messdaten der COCH₃-Gruppe.

Die Durchmesser der freien Polymere werden weniger vom Druck beeinflusst, so dass nur eine minimale Reduzierung des Durchmessers erfolgt. Die Verringerung von Normaldruck zu 3000 bar beträgt bei **P1** und **P3** nur 3% und bei **P2** knapp 5%. Die freien Polymere sind zu klein, um große Änderungen bezüglich ihres Durchmessers zu zeigen und der Einfluss des Drucks hat nur geringe Auswirkungen auf die intramolekularen Wechselwirkungen.

Um zu überprüfen, ob der Druck das Gleichgewicht zwischen freier Spezies und mizellaren Systemen verändern kann, wurden die mittels biexponentieller Anpassung bestimmten Anteile von FP und Mizelle in Abbildung 58 aufgetragen.

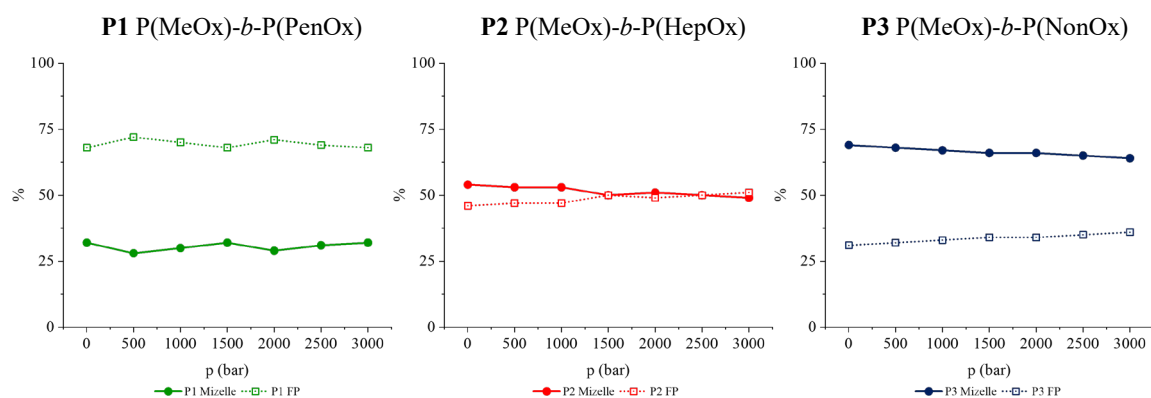


Abbildung 58: Verhältnis von freiem Polymer zu Mizelle bestimmt für **P1**, **P2** und **P3** über das COCH_3 ^1H -Signal im Druckbereich von 1 bis 3000 bar.

Je nach Länge der Seitenkette der Polymere liegen die amphiphilen Block-Copolymere bei Normaldruck zu 32% (**P1**), 54% (**P2**) und 69% (**P3**) als Mizelle vor. P(MeOx)-b-P(PenOx) (**P1**) scheint als einziges der drei Systeme durch die Druckerhöhung unbeeinflusst zu sein, da nur geringe Änderungen bei Messungen sichtbar sind und der Anteil der Mizellen bei etwa 32% konstant bleibt. Bei **P2** als auch **P3** verringert sich hingegen der Anteil der mizellaren Spezies um etwa 5%, beziehungsweise erhöht sich der Anteil der freien Polymere um eben diesen Betrag. Es ist denkbar, dass durch die verringerte Mobilität, bedingt durch die Erhöhung des Druckes, die Detektion der Mizellen mittels ^1H -NMR Spektroskopie nicht mehr vollständig erfolgt. Die ^1H -Spektren (Abbildung 54) zeigten bereits eine Verringerung der Signalintensität der Alkylkette. Zur Untersuchung der Mobilität wurden T_1 - und T_2 -Relaxationsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmung der longitudinalen Relaxation des Polymerrückgrats (NCH_2), der Methylgruppe des P(MeOx)-Blockes (COCH_3) sowie die endständigen Signale der Alkylkette (CH_2 und CH_3) sind in Abbildung 59 dargestellt. Zur Bestimmung der Relaxation wurde das *Inversion Recovery* Experiment (Kapitel 1.3.2) verwendet und T_1 -Relaxation über die Integration der entsprechenden Signale und der folgenden Formel ausgewertet:

$$I(t) = I_0 \left[1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right] \quad (48)$$

mit der vermessenen Intensität $I(t)$ bei der verwendeten Messzeit t , der maximalen Intensität I_0 und der longitudinalen Relaxation T_1 .

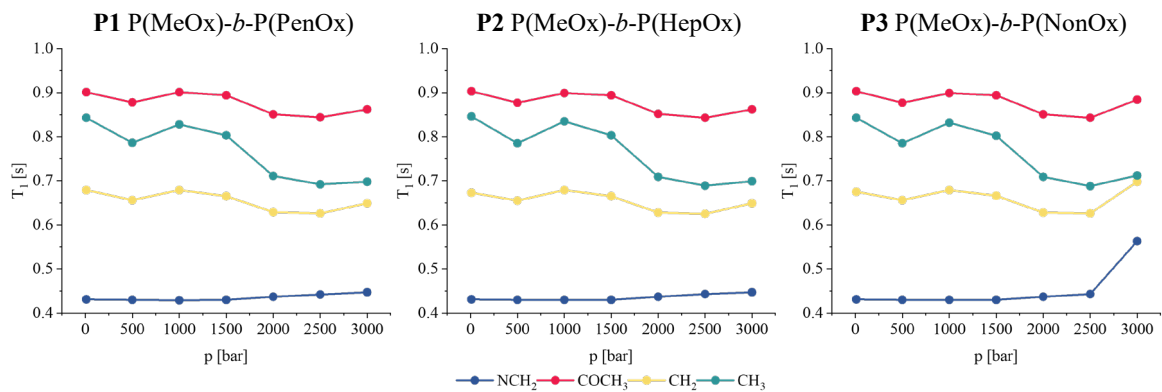


Abbildung 59: T₁ Relaxationsmessungen der amphiphilen Block-Copolymere **P1**, **P2** und **P3**. Untersucht wurden die NCH₂, COCH₃, CH₂ und CH₃ ¹H-Signale bei variablem Druck im Bereich von 1 – 3000 bar.

Zunächst kann festgestellt werden, dass die T₁-Relaxation mit Erhöhung des Druckes verringert wird. Des Weiteren zeigen die Daten, dass mit größerer Entfernung der Spins vom Polymerrückgrat, die T₁-Zeiten länger werden. Während das Polymerrückgrat eine T₁-Relaxation von etwa 430 ms aufweist, relaxieren die CH₂-Gruppen des hydrophoben Blockes im Bereich von 670 ms, gefolgt von der endständigen CH₃-Gruppe des hydrophoben Blockes und der COCH₃-Gruppe des P(MeOx)-Blockes. Die T₁-Relaxation der CH₂ sowie COCH₃-Gruppe verringert sich mit Erhöhung des Druckes, zeigt jedoch im Bereich von etwa 500 bis 1500 bar einen leichten Anstieg, vergleichbar mit den Werten bei Normaldruck, bevor die Relaxation wieder schneller abläuft. Diese Verlängerung der Relaxation bei 500 bis 1500 bar mag durch die verringerte Viskosität des Wassers in diesem Druckbereich erklärt werden. Dies würde bedeuten, dass mit Erhöhung des Druckes sowie der Erhöhung der Dichte des Systems die T₁-Relaxation verringert wird, da die vorhandene Magnetisierung besser an die Umgebung abgegeben werden kann.

Bei allen untersuchten Signalen ist ein Anstieg der longitudinalen Relaxationszeit bei 2500 auf 3000 bar zu beobachten. Möglicherweise ist dieser Anstieg über die Mizellen und freien Polymere zu erklären. Die biexponentielle Anpassung der T₁-Relaxation hat jeweils eine Komponente und entsprechende T₁-Zeit ergeben. Wenn jedoch die T₂-Relaxation der mizellaren Komponente durch die Verringerung der Mobilität so schnell wird, dass keinerlei Magnetisierung der Mizellen mehr im *Inversion Recovery* Experiment detektiert werden kann, so geben die Messdaten nur die T₁-Zeiten der freien Polymere wieder. Um diesen Umstand sowie die Mobilität des mizellaren Systems zu untersuchen, wurden CPMG-Experimente der Polymere **P1-P3** durchgeführt (Abbildung 60).

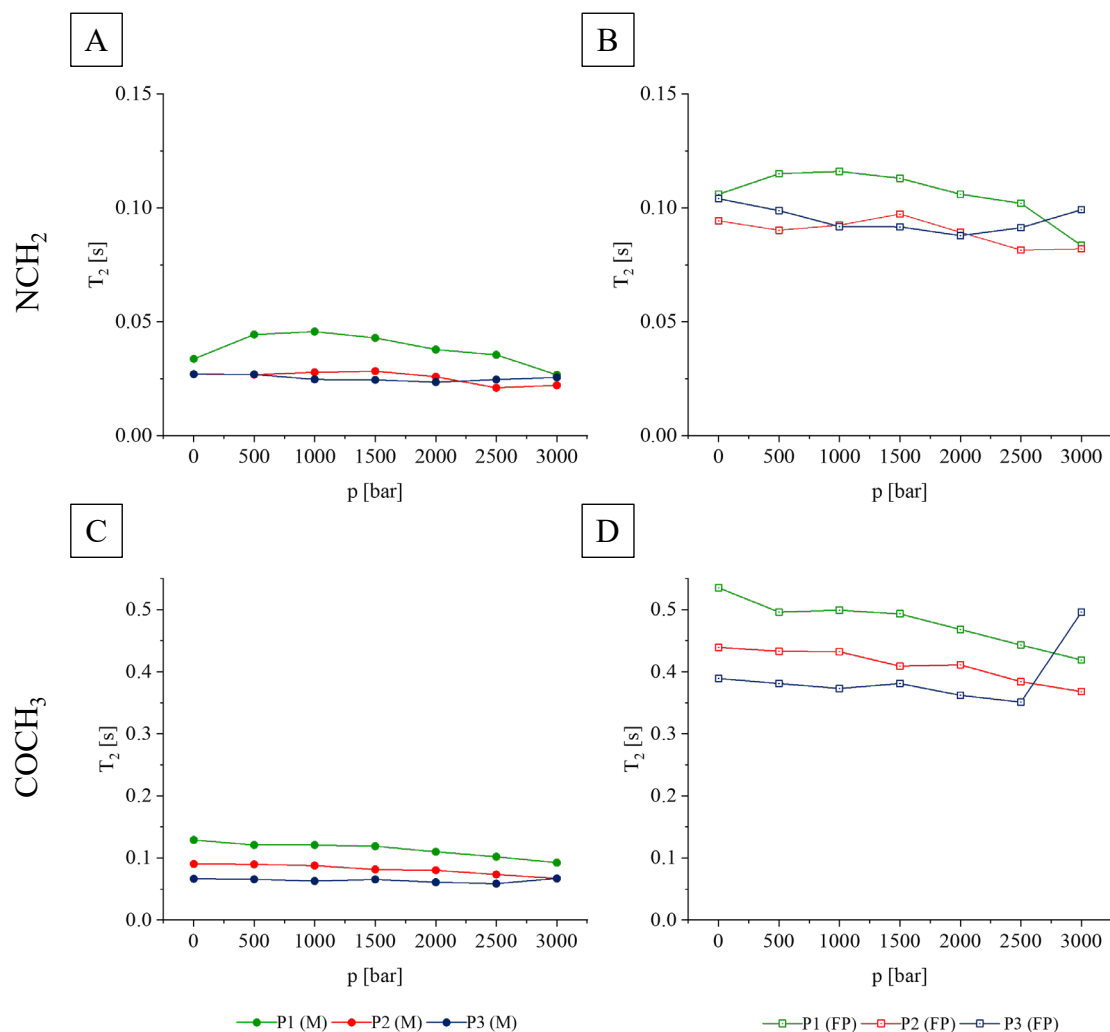


Abbildung 60: T_2 -Relaxationszeiten der NCH_2 und $COCH_3$ -Gruppe der Polymere **P1**, **P2** und **P3** (M: Mizelle, FP: Freies Polymer).

Die Auswertung der Messdaten des CPMG-Experiments erfolgte mittels biexponentiellem Fit, um die T_2 -Relaxation beider Komponenten (M und FP) zu bestimmen. Die Plots von T_2 gegen den Druck in Abbildung 60 illustrieren, dass Mizelle und freies Polymer unterschiedliche Relaxationszeiten aufweisen. Die kürzeren T_2 -Relaxationszeiten beschreiben die Mizelle, die in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt ist (A und C), während die Plots B und D die längere Relaxation der freien Polymere abbilden. Alle Polymere, sowohl in mizellarer als auch in freier Form, tendieren zur Verringerung der T_2 -Relaxation mit Erhöhung des Druckes. Diese Resultate waren aufgrund der geringeren Beweglichkeit sowie der höheren Viskosität und Dichte des Wassers zu erwarten. Das Polymerrückgrat zeigt, verglichen mit der frei beweglichen $COCH_3$ -Gruppe, eine viel geringere Relaxation, wie schon die Bestimmung von T_1 mittels *Inversion Recovery* Experiment belegt.

3.2.5 DOSY vs. DLS

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels DOSY-NMR soll im Folgenden den temperaturabhängigen *Dynamic Light Scattering* (DLS) Messungen gegenübergestellt werden. Für die Messungen wurden Lösungen mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ angesetzt, da höhere Konzentration für die DLS-Messungen vom Hersteller nicht empfohlen werden.

Die Auswertung der DLS-Ergebnisse wurde mittels Intensitätsverteilung vorgenommen, da diese laut Hersteller Malvern Panalytical bei geeigneten Messdaten die besten Resultate liefert und für die Untersuchung von Aggregation geeignet ist. Bei der Intensitätsverteilung werden die vermessenen Partikel nach der Menge des Lichts, das sie streuen, gewichtet. Für die Bestimmung der Durchmesser der Mizellen mittels DLS wurden jeweils drei Messungen bei einer Temperatur durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse der DLS-Intensitätsverteilung werden in Abbildung 61 der Auswertung der DOSY-Ergebnisse gegenübergestellt.

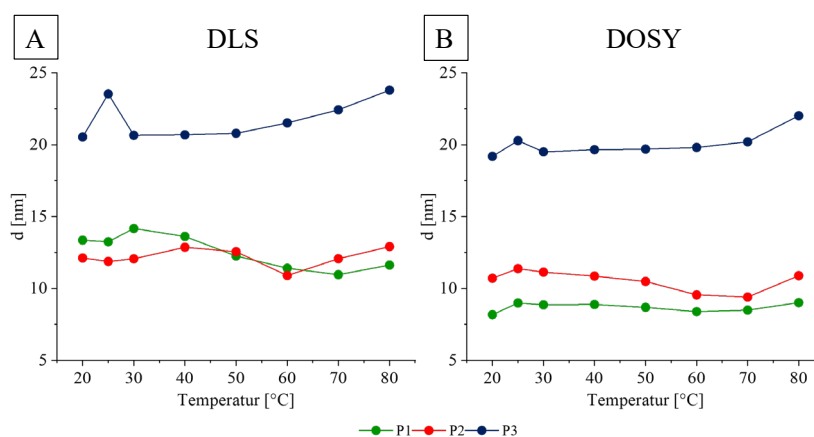


Abbildung 61: Partikelgrößenberechnung anhand der DLS Intensitätsverteilungsfunktionen (A) verglichen mit den über DOSY (B) ermittelten Durchmessern d anhand des ^1H -Signals der COCH_3 -Gruppe von **P1**, **P2** und **P3**.

Die DLS und DOSY-Messungen weisen denselben Trend auf, die Durchmesser der Mizellen verändern sich in Abhängigkeit der Temperatur nur minimal und zeigen ein nahezu konstantes Verhalten. Die Resultate der beiden Messmethoden unterscheiden sich nur geringfügig. Die temperaturabhängige Analyse mittels DOSY-NMR als auch die ^1H -Experimente zur Bestimmung des Aggregationsgrades lieferten sehr vergleichbare Daten. Die DLS-Messungen weisen Unterschiede von bis zu 1.8 nm (>10%) bei den 3 Messungen pro Temperatur auf. Die NMR spektroskopischen Experimente liefern die vermeintlich aussagekräftigeren und exakteren Ergebnisse. In Anbetracht der geringen Messzeit von wenigen Minuten einer DLS-Messung, werden jedoch brauchbare Ergebnisse generiert, verglichen mit einer teilweise mehrstündigen DOSY-Messung. Hinsichtlich der unterschiedlichen Konzentrationen von DLS ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$) und DOSY-Experiment ($c = 25 \text{ mg mL}^{-1}$) wäre zu erwarten, dass die DOSY-Messung, aufgrund der höheren Viskosität der gesamten Lösung, geringere Diffusionskoeffizienten aufzeigt und somit größere Durchmesser der Mizellen aufweist. Dies konnte in Kapitel 3.2.3 bestätigt werden, welches

die Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere in Abhängigkeit der Konzentration untersucht. Jedoch ist das Gegenteil zu beobachten und die DLS-Messungen liefern geringere Diffusionskoeffizienten. Bei einer DLS-Messung wird die Diffusion aller Teilchen in der Lösung untersucht, so dass nicht immer genau bestimmt werden kann, um welche Teilchen es sich handelt und Verunreinigungen die Daten verfälschen können. Bei der NMR spektroskopischen Untersuchung hingegen wird die Diffusion anhand des ^1H -Signalabfalls eines gewählten Signals untersucht und somit Verunreinigungen, wie Schwebeteilchen, keine Rolle spielen. Zudem kann die Diffusion für jedes untersuchte Signal separat ermittelt werden.

3.2.6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der amphiphilen Poly-2-oxazolin Copolymere konnten zeigen, dass mit längerer Alkylseitenkette des hydrophoben Blockes die Größe der Mizellen sowie deren Anteile in der Gesamtlösung steigen. Mit Hilfe von temperaturabhängigen ^1H -NMR Experimenten wurde der Aggregationsgrad der einzelnen ^1H -Signale bestimmt. Dabei konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Aggregation die freien Polymere, Mizellen oder andere Aggregate beschreibt. Zur Klärung wurden temperaturabhängige DOSY-Messungen durchgeführt, die mit der entsprechenden Auswertung die Durchmesser der beiden Komponenten sowie das Verhältnis aus Mizelle und freiem Polymer ergaben. Mit den erhaltenen Informationen konnte gezeigt werden, dass die Aggregation die Mizelle beschreibt und mit Erhöhung der Temperatur die Aggregation aufgelöst wird. Die hydrodynamischen Radien bleiben über den gesamten Temperaturbereich konstant und auch das Verhältnis von Mizelle und freiem Polymer verändert sich nur minimal bei Betrachtung der hydrophilen Anteile. Das Verhältnis der hydrophoben Seitenkette verändert sich stark, da die Alkylseitenkette bei geringen Temperaturen stark aggregiert vorliegt und erst bei Erhöhung der Temperatur der Aggregationsgrad vermindert wird. Dadurch erhöht sich die messbare Intensität der mizellaren ^1H -Alkylsignale und verschiebt das Verhältnis auf die Seite der Mizellen. Der Einfluss der Konzentration auf die Durchmesser der polymeren Aggregate ist zu vernachlässigen und die druckabhängigen Untersuchungen ergaben, dass die Mizellen stabil bleiben, aber auf ein minimales Volumen reduziert werden, sobald der Druck 2000 bar überschreitet. Der hohe Druck verringert die Mobilität der freien Polymere und Mizellen, hat allerdings keinen Einfluss auf das Verhältnis von freiem Polymer zu Mizellen. Der Vergleich von DLS und DOSY stellte heraus, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern, wobei der NMR-spektroskopische Ansatz in der Lage ist, die jeweiligen Signale zu untersuchen. DLS hingegen zeigt gemittelte Werte der Partikel, benötigt aber auch nur wenige Minuten für eine Messung, verglichen mit der oft mehrstündigen Analyse mittels DOSY.

3.3 DOSY an Polymeren

Dieses Kapitel soll den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Molmassenverteilung (MMD) von Polymeren vorstellen. Dazu wurden Homopolymere sowie Copolymere vermessen, um die häufig in der Literatur beschriebene Proportionalität von D und M_w (Gleichung (49)) zu untersuchen und zu erläutern. [69,89,123–130]

$$D = a \cdot M_w^b \quad (49)$$

Bei einem DOSY-Experiment wird bei konstantem Diffusionsdelay Δ , konstantem Gradientenimpuls δ und variabler Gradientenstärke die Probe vermessen. Die geeignete Wahl der Messparameter erlaubt es, die Molmassenverteilung eines Polymers zu bestimmen. Zur Veranschaulichung wurden verschiedene PS-Homopolymerstandards bei gleichen Messparametern untersucht, um die Signalabfälle der einzelnen Polymere in Abbildung 62 darzustellen. Dabei wurden δ und Δ so gewählt, dass ein vollständiger ^1H -Signalabfall des Homopolymers ps120k zu beobachten ist.

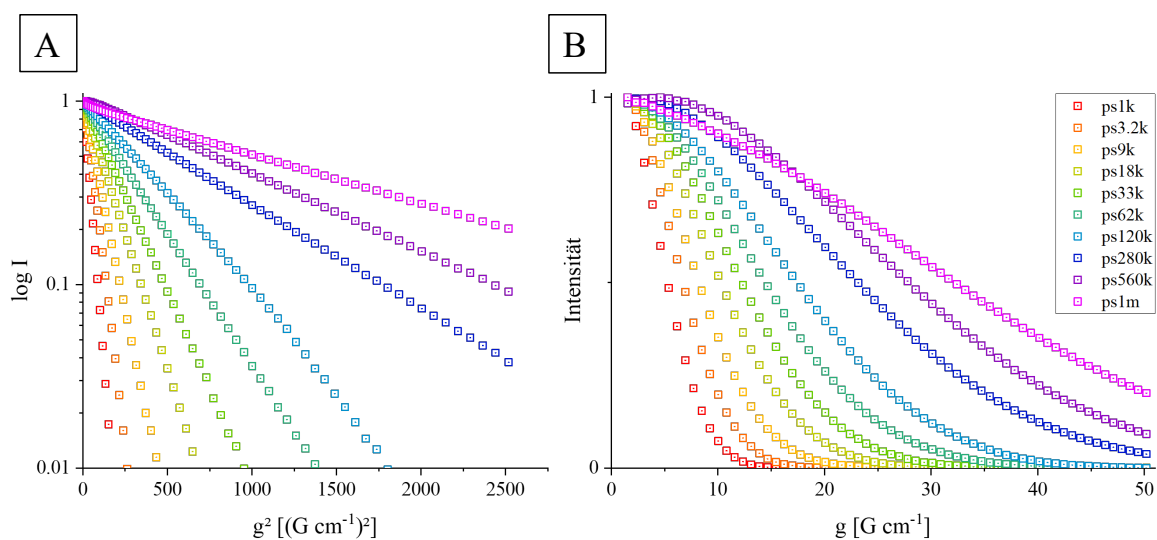


Abbildung 62: Auftragung der vermessenen Signalintensitäten gegen die Gradientenstärke. A) Halblogarithmische Darstellung der Intensität gegen die quadrierte Gradientenstärke. B) Auftragung der Intensität gegen die Gradientenstärke. Alle Messungen erfolgten mit einem d_{20} (Δ) von 0.2 ms und p_{30} (δ) von 2800 μs , um den Signalabfall der einzelnen Molmassen vergleichbar darzustellen. (699.9 MHz, DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstepbpgp3s)

Die in Abbildung 62 dargestellten ^1H -Signalabfälle, halblogarithmisch gegen g^2 (A) und linear gegen g (B) aufgetragen, zeigen eine Proportionalität zwischen den vermessenen Intensitäten und den Molmassen. Die Intensitäten von Polymeren mit geringer Molmasse fallen schnell ab und mit Erhöhung des durchschnittlichen Gewichtsmittels nimmt die Steigung der Gerade immer weiter zu. Aufgrund dieses Verhaltens sollte es möglich sein, die gesamte Molmassenverteilung mittels DOSY zu untersuchen.

Das durchschnittliche Gewichtsmittel M_w kann wie folgt definiert werden:

$$M_w = \frac{\sum_i [I(i) \cdot M(i)]}{\sum_i I(i)} \quad (50)$$

Wird diese Gleichung mit der STEJSKAL-TANNER Gleichung kombiniert, dann sollte diese für Polymere folgendermaßen lauten:

$$I = I_0 \cdot e^{-D(i) \cdot Q} \quad (51)$$

mit

$$Q = \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)$$

$$D = \sum_i D(i) \propto \sum_i [I(i) \cdot M(i)]$$

$$I_0 = \sum_i I(i)$$

wobei I_0 der Summe $\sum_i I(i)$ entspricht und der Diffusionskoeffizient D proportional zur Molmasse $M(i)$ ist. Der Abfall der Intensität eines DOSY-Experiments ist sowohl abhängig von der Intensität $I(i)$ als auch der Diffusion $D(i)$ der entsprechenden Molmassen $M(i)$. $M(i)$ wiederum verhält sich proportional zum hydrodynamischen Radius R_h :

$$M(i) \propto R_h(i) \quad (52)$$

Die PS-Homopolymere (Abbildung 62) weisen eine sehr enge Verteilung auf und um besser zu verstehen, wie die Intensitätsabfälle mit der Intensität $I(i)$ sowie den Molmassen $M(i)$ zusammenhängen, soll durch Addition der Intensitäten $I(g)$ sowie $I(g^2)$ simuliert werden, wie eine Mischung aus allen Homopolymeren aussehen würde. Die Lösungen der PS-Homopolymere ($c = 2 \text{ mg mL}^{-1}$) wurden alle mit den gleichen Parametern (Δ , δ , *Recyclingdelay*) vermessen, so dass der simulierte Intensitätsabfall dem realen Abfall relativ genau entsprechen sollte.

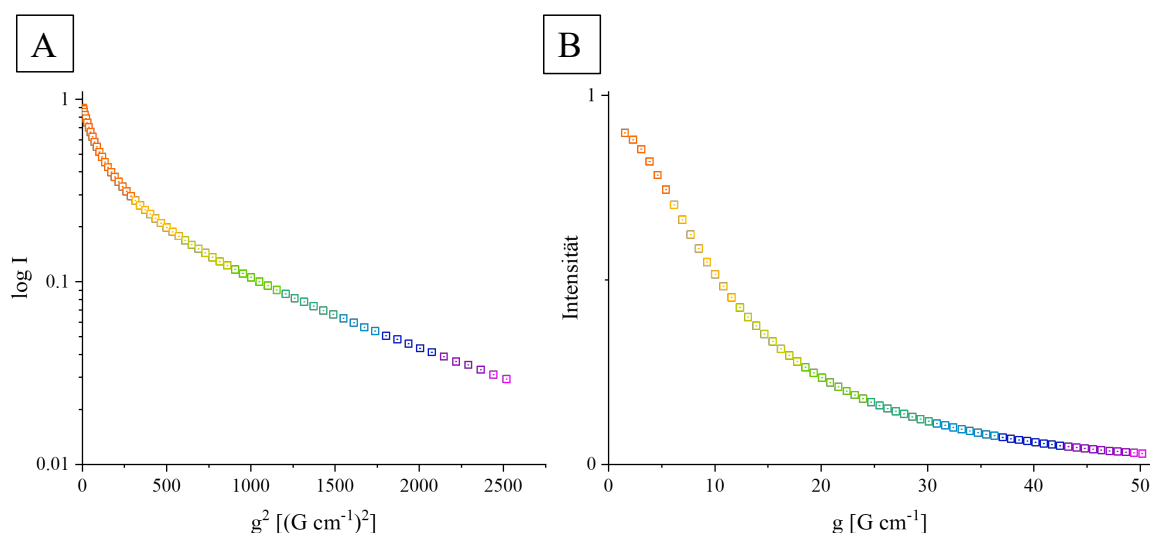


Abbildung 63: Summe der normalisierten Intensitäten aller PS Homopolymerstandards aufgetragen gegen die quadrierte Gradientenstärke g^2 (A) und die Gradientenstärke g (B).

Beide Plots der summierten Intensitäten gegen die verwendete Gradientenstärke zeigen, dass kein vollständiger Abfall der Signalintensitäten bei den verwendeten Messparametern erfolgte, besonders deutlich zu erkennen in Abbildung 63 A. Dies konnte ebenfalls bei den Einzelmessungen der Polymere ps280k, ps560k und ps1m demonstriert werden (Abbildung 62). Die Summe der Intensitäten soll ein Homopolymer mit breiter Molmassenverteilung simulieren und demonstrieren, dass die verwendeten Messparameter nur die kleinen und mittleren Molmassen detektieren. Dementsprechend kann durch das DOSY-Experiment bzw. die daraus ermittelten Daten nicht der gesamte Molmassenbereich abgebildet werden. Zudem weist Abbildung 63 A keinen linearen Abfall der Intensität mehr auf, wie dies bei den Einzelmessungen der Homopolymere mit geringer Polydispersität ($PDI \leq 1.09$) der Fall war. Der Verlauf der Intensität bei der Auftragung der logarithmischen Intensität gegen die quadrierte Gradientenstärke lieferte somit erste Hinweise auf die Polydispersität der vermessenen Probe.

Um zu überprüfen, ob die simulierten Intensitätsabfälle, denen einer vermessenen Mischung entsprechen, wurden die Homopolymere ps9k, ps62k und ps280k im Verhältnis 2:1:1 gemischt und experimentell vermessen. Anschließend wurden die Ergebnisse denen der Simulation in Abbildung 64 gegenübergestellt und die Diffusionskoeffizienten beider Datenreihen sowie der Einzelmessungen bestimmt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Diffusionskoeffizienten der PS Homopolymer und der PS Mischung.

Probe	D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	R ²
ps9k	2.48×10^{-10}	0.999
ps62k	7.87×10^{-11}	0.999
ps280k	3.08×10^{-11}	0.992
mix-simuliert	8.92×10^{-11}	0.979
mix-experimentell	8.16×10^{-11}	0.983

Die bestimmten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 6) liefern einen weiteren Hinweis für die in Gleichung (49) vorgestellte Proportionalität von Diffusionskoeffizient und durchschnittlichem Gewichtsmittel M_w . Die Diffusionskoeffizienten der simulierten als auch experimentell vermessenen Mischung weisen ähnliche Werte auf und zudem legen beide Fits ein schlechteres, jedoch ähnliches Bestimmtheitsmaß R^2 dar, da der monoexponentielle Fit nicht mehr nur eine Komponente anpassen soll. Zur besseren Einschätzung dieser Ergebnisse sollen die Daten der Mischungen in Abbildung 64 betrachtet werden.

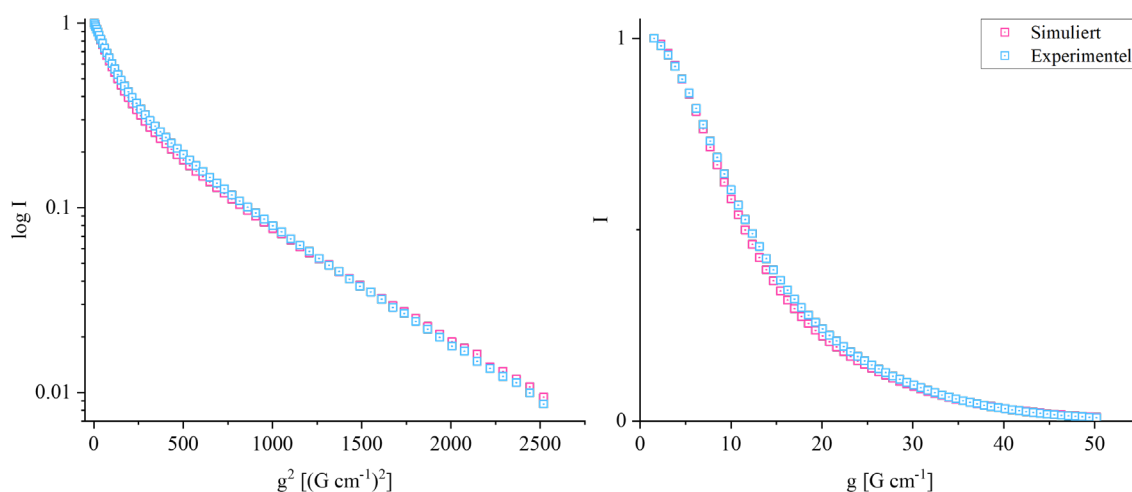


Abbildung 64: Simulierte und experimentell ermittelte Intensitäten der ^1H -DOSY Experimente geplotet gegen die Gradientenstärke (g und g^2) einer PS-Mischung aus ps9k, ps62k und ps280k. (DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstebpgp3s, 699.9 MHz)

Die simulierten und experimentellen Daten präsentieren einen nahezu gleichen Kurvenverlauf. Der Plot $\log I$ gegen g^2 lässt drei verschiedene Steigungen erahnen. Zu Beginn, bis etwa $200 (\text{G cm}^{-1})^2$, ist die geringste Steigung zu erkennen. Dieser Teil repräsentiert das kleinste und am schnellsten diffundierende Polymer ps9k. Von etwa 200 bis $750 (\text{G cm}^{-1})^2$ nimmt die Steigung zu, verursacht durch langsamere Diffusion des größeren Polymers ps62k. Die letzten Datenpunkte des Plots repräsentieren eindeutig das größte Homopolymer (ps280k) mit dem beziehungsweise den geringsten Diffusionskoeffizienten. In Abbildung 62 ist zu erkennen, dass ps62k bei etwa $1400 (\text{G cm}^{-1})^2$ vollständig zu null abgefallen ist. Die ab da an vermessene ^1H -Intensität wird vollständig durch die größte Komponente erzeugt. Die hier simulierte breite Molmassenverteilung erzeugt einen nicht linearen Abfall der Signalintensitäten. Um die Intensitätsabfälle von monodispersen sowie polydispersen Spezies zu vergleichen, wurde Ethylbenzol (ETB) als monodisperse Spezies vermessen und dem simulierten Verlauf der Mischung aus ps9k, ps62k und ps280k (im Verhältnis 1:1:1) gegenübergestellt. Die Daten der Messung des Ethylbenzols und die simulierten Daten der polydispersen Mischung sind in Abbildung 65 dargestellt. Aus Gründen der Veranschaulichung wurden die linearen Fits der Einzelmessungen der PS Homopolymere zusätzlich zu den simulierten Daten dargestellt (Abbildung 65 B), um zu veranschaulichen, ab welcher Gradientenstärke keinerlei Signal mehr von der jeweiligen Komponente ausgeht.

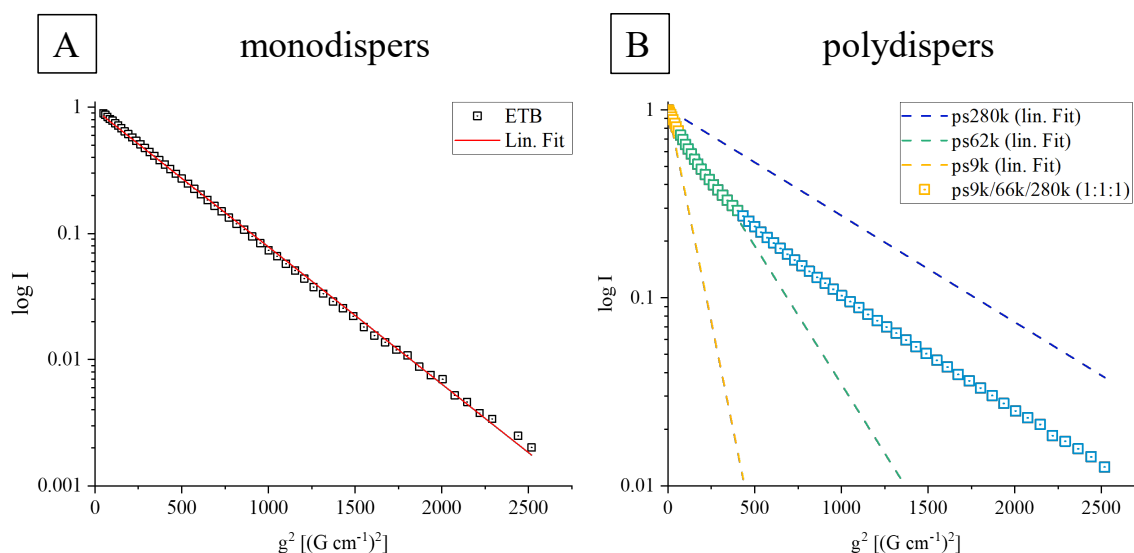


Abbildung 65: Vergleich der Signalabfälle einer monodispersen (A) und polydispersen Spezies (B). Die simulierte polydisperse Spezies ist künstlich anhand der gemessenen Intensitäten von ps9k, ps62k und ps280k erstellt worden und den entsprechenden linearen Fits der Messdaten gegenübergestellt. (DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstebpgp3s, 699.9 MHz)

Der experimentell vermessene ^1H -Signalabfall der monodispersen Spezies (Abbildung 65 A), weist einen linearen Verlauf auf. Die simulierte Kurve der drei PS Homopolymere (Abbildung 65 B) zeigt einen nicht linearen Verlauf der Gesamtintensität. Beim Vergleich der linearen Fits der Einzelmessungen (ps9k, ps62k und ps280k) mit dem Signalabfall der Mischung, zeigen die drei farbigen eingeteilten Abschnitte der Mischung eine Parallelität mit den Fits der Einzelmessungen. Jede der drei Komponenten wird durch die Messdaten der DOSY-Messung repräsentiert. Die ersten Datenpunkte bei geringer Gradientenstärke weisen die gleiche Steigung wie der lineare Fit der Einzelmessung von ps9k. Bei g^2 bis etwa $500 (G\text{ cm}^{-1})^2$ gleicht die Steigung der des linearen Fits der Probe ps62k und ab etwa $1000 (G\text{ cm}^{-1})^2$ verläuft die Kurve parallel zum linearen Fit der Probe ps280k. Diese Darstellung der Daten, mit weit auseinanderfallenden Molmassen der Komponenten, kann auch auf ein Polymer mit geringem PDI übertragen werden. Jede Molmasse des Polymers hat Einfluss auf die vermessene Intensität bei der jeweiligen Gradientenstärke. Je nach Polydispersität beziehungsweise der Breite der Molmassenverteilung ist schon an der grafischen Darstellung der Messdaten sichtbar, ob es sich um ein Polymer oder eine monodisperse Spezies handelt. Der Verlauf des ^1H -Signalabfalls soll zudem veranschaulichen, dass bei genügend Datenpunkten und optimalen Messparametern eine Molmassenverteilung polydisperser Spezies mittels *Diffusion Ordered Spectroscopy* untersucht werden kann. Zudem soll die Simulation der Daten veranschaulichen, wie wichtig es ist, bei polydispersen Proben, wie Makromolekülen, die Gradientenstärke bzw. das Diffusionsdelay so groß wie nötig zu wählen, um die Signalabfälle aller Molmassen zu detektieren. Eine Inkrementierung der Gradientenstärke von zum Beispiel 10 bis 80% der maximalen Gradientenstärke ist nicht ausreichend, da weder die kleinsten noch die größten Molmassen detektiert würden. Deshalb wurden für die weiteren DOSY-Experimente die

Gradientenstärke von 3 - 98% der maximalen Gradientenstärke variiert und die Parameter so angepasst, dass bei maximaler Gradientenstärke noch ca. 1% der maximalen Intensität (3% Gradientenstärke) detektiert wurde.

Um den Einfluss der Polydispersität auf den ^1H -Signalabfall bei einem Diffusions-Experiment zu veranschaulichen, wurden Ethylbenzol als monodisperse Spezies, ein PS Homopolymer ps62k (PDI = 1.05) und ein statistisches Copolymer ps80pm20 (PDI = 1.56) vermessen und die Verläufe in Abbildung 66 illustriert.

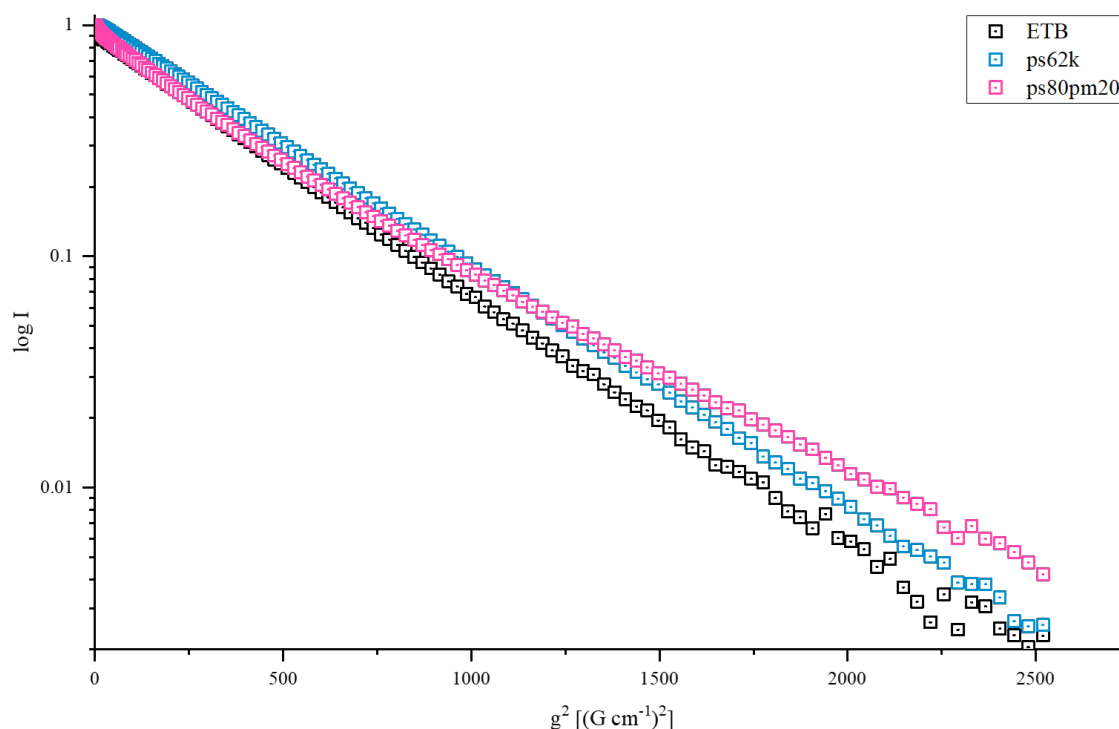


Abbildung 66: ^1H -Intensitäten von Ethylbenzol (monodispers), ps62k (PDI: 1.05) und ps80pm20 (PDI: 1.56) geplottet gegen die quadrierte Gradientenstärke g^2 . (699.9 MHz, DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 128 Inkremente, dstebpgp3s)

Sowohl der Verlauf des Ethylbenzols als auch der des ps62k zeigen aufgrund der Monodispersität, beziehungsweise geringen Polydispersität von 1.05, einen nahezu linearen Verlauf, also einen ideal exponentiellen Abfall. Wohingegen das statistische Copolymer ps80pm20 mit Erhöhung der Gradientenstärke eine Zunahme der Steigung aufweist. Durch die breite Verteilung der Molmassen entsteht, wie bei der simulierten Probe aus ps9k, ps 66k und ps280k (Abbildung 65 B), der typische Verlauf des Signalabfalls mit zunächst geringer Steigung, die mit Erhöhung der Gradientenstärke stetig zunimmt. Der monoexponentielle Fit entsprechender Daten, beziehungsweise die Auswertung mittels STEJSKAL-TANNER Gleichung, die von einem ideal monoexponentiellen Abfall der Signalintensität ausgeht, müsste somit bei einer idealen Gauß'schen Verteilung der Molmassen, den M_p -Wert bestimmen, da die Intensität der Molmassen am Peakmaximum den Abfall am stärksten beeinflussen. Jedoch zeigt der gesamte Abfall der ^1H -Intensitäten wiederum das mittlere Gewichtsmittel M_w .

Bei idealen Messbedingungen sowie Messdaten des DOSY-Experiments sollte es deshalb möglich sein, die Molmassenverteilung anhand der Signalabfälle und entsprechender mathematischer Interpretation der Daten zu bestimmen.

Mittels inverser Laplace Transformation (ILT) ist es möglich, anhand guter Messdaten, eine Diffusionskoeffizientenverteilung zu erhalten. Wenn die mathematisch erhaltenen Diffusionskoeffizientenverteilungen den Kurvenverläufen einer SEC entsprechen, sollte es möglich sein, anhand dieser Daten sowohl M_p , M_w , M_n und den PDI zu bestimmen.

Die inverse Laplace Transformation einer Funktion $F(s)$, ist die Funktion einer sich stetig wiederholenden, im Falle der NMR, sinusförmigen Funktion $f(t)$, die einen exponentiellen Abfall zeigt und wie folgt dargestellt werden kann:

$$\mathcal{L}\{f\}(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}(s) = F(s) \quad (53)$$

wobei \mathcal{L} die Laplace Transformation kennzeichnet.

Die Fourier Transformation wandelt das sinusförmige FID der verschiedenen Signale in ein frequenzabhängiges Spektrum um und ignoriert dabei den, der T2-Relaxation geschuldeten exponentiellen Abfall des FIDs. Im Gegensatz dazu behandelt die Laplace Transformation sowohl die Frequenz (sinusförmige Kurven) als auch den exponentiellen Abfall der Daten. Infolgedessen wird eine Verteilungsfunktion erhalten. Durch diese mathematische Operation kann aus den Messdaten eines DOSY-Experiments eine Diffusionskoeffizientenverteilung berechnet werden. Der erste Algorithmus, der die inverse Laplace Transformation zur Erstellung von Diffusionskoeffizientenverteilungen nutzt, ist der 1982 von PROVENCHER publizierte Algorithmus CONTIN.^[79] In dieser Arbeit wurde ebenfalls mit CONTIN experimentiert, jedoch wurde die inverse Laplace Transformation mit Hilfe des Dynamics Center (Bruker) verwendet, der auf CONTIN basiert, jedoch in der Lage war, die Daten schneller zu prozessieren und zu exportieren.

3.4 Quantitative DOSY-Analyse

In diesem Kapitel wird die quantitative Analyse von Mischungen mittels DOSY vorgestellt. Dazu wurde untersucht, welche Differenz der Diffusionskoeffizienten notwendig ist, um die korrekte quantitative Bestimmung der Anteile zu ermöglichen. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der quantitativen Analyse der molaren Anteile sowie Gewichtsanteile von Mischungen insbesondere von Copolymeren und deren Zusammensetzung. Dazu wurde die STEJSKAL-TANNER Gleichung modifiziert, um die molaren Anteile direkt mittels Fit zu bestimmen.

3.4.1 Quantitative Bestimmung in Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Ein bekanntes Problem der quantitativen Auswertung von Diffusions-Experimenten liegt in der nicht exakten Bestimmbarkeit der Diffusionskoeffizienten sowie Anteilen von Molekülen mit ähnlicher molarer Masse beziehungsweise hydrodynamischem Radius.^[131–135]

Um festzustellen, ab welcher Differenz der Massen die Anteile eines Zweikomponenten-Systems genau bestimmt werden können, wurden jeweils zwei PMMA-Homopolymer-Standards unterschiedlicher Massen eingewogen und mittels DOSY vermessen. Anschließend wurden die Anteile über den biexponentiellen Fit (Gleichung (54)) bestimmt und mit den Daten der Einwaagen verglichen. In Abbildung 67 sind die Abweichungen der Einwaage und der bestimmten Anteile der eingewogenen PMMA-Homopolymere gegen die M_p -Verhältnisse letzterer aufgetragen.

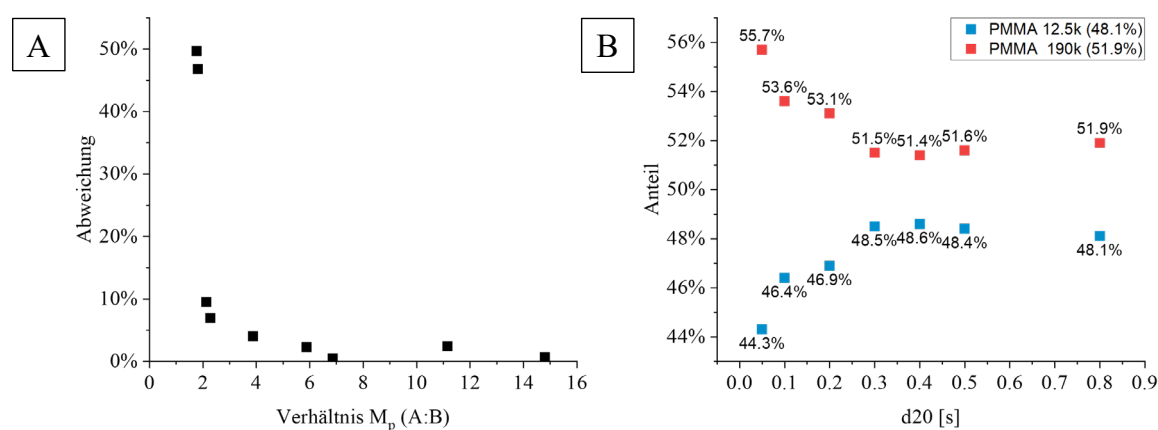


Abbildung 67: A) Plot der berechneten Abweichung der mit DOSY bestimmten Anteile zu denen der Einwaage gegen das Massenverhältnis (M_p) beider PMMA-Homopolymere. B) Experimentell bestimmte Anteile zweier PMMA-Homopolymere aufgetragen gegen die verwendeten Diffusionsdelays d_{20} .

Die Auftragung der Abweichungen gegen die Massenverhältnisse (M_p) der PMMA-Polymere zeigt, dass mit größerer Differenz der Massen die Genauigkeit der Anteilsbestimmung steigt. Die Berechnung der Anteile von mm12.5k gegen mm21k (M_p -Verhältnis: 1.77) und mm21.5k gegen mm40k (M_p -Verhältnis: 1.82) weisen beide knapp 50% Abweichung von den Daten der Einwaage auf. Bei einem M_p -Verhältnis von 2.1 und 2.3 fällt der Fehler auf unter 10% und mit weiter Erhöhung liegt der Fehler bei den weiteren Messungen zwischen 0.5% und 4%. Die Abweichungen können unter anderem auch durch nicht optimale Diffusionsparameter (δ , Δ), Konvektion während der Messung, die Prozessierung sowie Fehler bei der Einwaage verursacht werden. Die Auftragung der bestimmten Anteile gegen den Diffusionsparameter d_{20} , aus dem sich Δ für die jeweilige Pulssequenz berechnen lässt, zeigt mit längerem Diffusionsdelay genauere Anteile. Erst wenn die Intensitäten beider Substanzen fast vollständig abgefallen sind, kann die biexponentielle Anpassung die Anteile der Komponenten korrekt ermitteln. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Diffusionskoeffizienten und Anteile von zwei Molekülen gut bestimmt werden können, solange der

Unterschied der Molmasse etwa Faktor zwei beträgt und das Diffusionsdelay ausreichend lang gewählt wird.

3.4.2 Molare Anteilsbestimmung von Mischungen

Diffusion Ordered Spectroscopy bietet die Möglichkeit Mischungen zu untersuchen und die jeweiligen Anteile der Komponenten zu bestimmen.^[71,80,81,134,135] Dabei wird in den meisten Fällen ein ¹H-Signal untersucht, das wie bei Polymeren dieselbe chemische Struktur aufweist, jedoch unterschiedliche Molmassen repräsentiert. Ein weiteres Beispiel ist die Untersuchung von mizellaren Systemen, bei denen neben den selbst assimilierten Mizellen auch noch freies Polymer in Lösung vorliegt. Beide Komponenten zeigen die gleichen chemischen Verschiebungen im ¹H-Spektrum und können mit Hilfe von DOSY-Experimenten aufgrund ihres unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten separiert und quantifiziert werden.

Handelt es sich jedoch um zwei überlappende ¹H-Signale, die zu verschiedenen Molekülen unterschiedlicher chemischer Struktur gehören, ist die Zuordnung der Gewichtsanteile nicht so einfach möglich. Da es sich bei einem NMR-Spektrometer um einen molaren Detektor handelt, bei dem die jeweiligen Spins der Moleküle angeregt und vermessen werden, ist die Intensität abhängig von der Anzahl der Protonen des untersuchten ¹H-Signals. Sind jedoch die chemische Struktur sowie die Anzahl der Protonen eines Signals bekannt, kann mit DOSY auch eine quantitative Auswertung der Gewichtsanteile über die bereits bekannte Gleichung (54) erfolgen:

$$I = I_0 \left[A \cdot e^{(-D_1 \cdot Q)} + B \cdot e^{(-D_2 \cdot Q)} \right] \quad (54)$$

mit

$$Q = \gamma^2 g^2 \delta'^2 \left(\Delta' - \frac{\delta'}{3} \right)$$

mit den molaren Anteilen A und B der jeweiligen Komponente. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Anteile der Signale erfolgt über Gleichung (54), so dass anschließend die quantitative Bestimmung der Gewichtsprozent $\text{wt}\%$ unter Berücksichtigung der Anzahl der Protonen N des entsprechenden Signales und der molaren Masse M [g mol^{-1}] des Moleküls erfolgen kann. Im Falle von Polymeren wird stattdessen die Molare Masse M [g mol^{-1}] einer Monomereinheit des untersuchten Signals verwendet:

$$\text{wt}\%_A = \frac{\frac{A}{N_A} \cdot M_A}{\frac{A}{N_A} \cdot M_A + \frac{B}{N_B} \cdot M_B} \cdot 100\% \quad (55)$$

mit Anteil A der Komponente A und Anteil B der Komponente B. Die Formel beschreibt den einfachsten Fall eines Zweikomponentensystems bestehend aus Komponente A und B, die unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und Gewichtsanteile aufweisen. Werden die Anteile A

und B, die mittels der modifizierten STEJSKAL-TANNER Gleichung (54) berechnet wurden, durch die Anzahl der Protonen N des integrierten Signals dividiert und mit der dazugehörige molare Masse M multipliziert, so kann der Gewichtsanteil beider Komponenten ermittelt werden.

Die oben beschriebene Formel (55) kann nach Modifizierung ebenfalls für die quantitative Bestimmung der Anteile einer Mischung aus zwei Block-Copolymeren (Copolymer_{AB} und Copolymer_{CD}) verwendet werden. Dabei ist die chemische Struktur der Blöcke irrelevant. Das bedeutet, dass die zwei Block-Copolymere aus zwei, drei oder auch vier verschiedenen Komponenten bestehen können. Im folgenden Beispiel soll eine Mischung aus den Copolymeren PS-*b*-PEO und PS-*b*-PMMA untersucht werden (Abbildung 68).

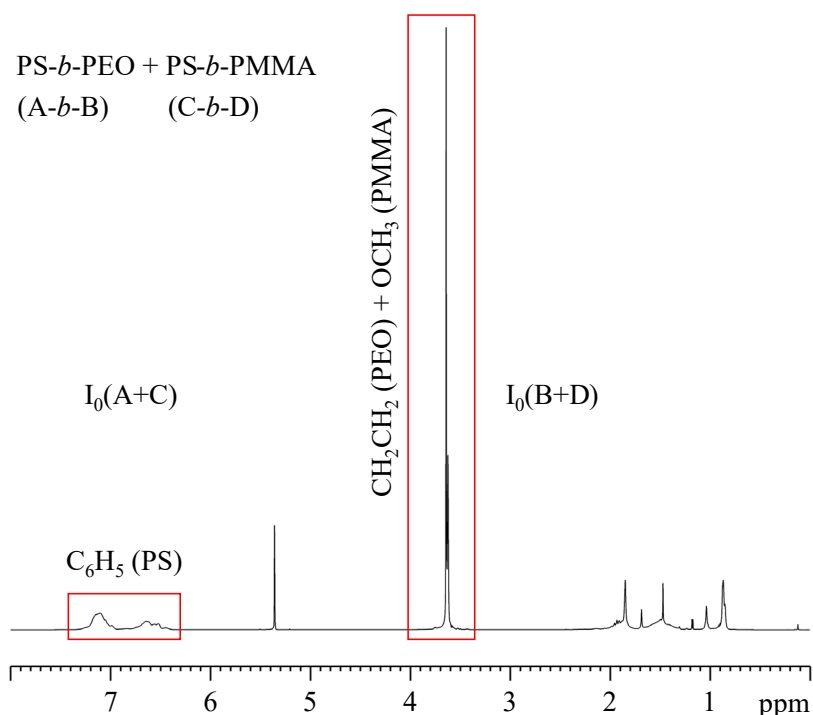


Abbildung 68: ^1H -Spektrum (600.29 MHz) einer Mischung aus PS-*b*-PEO und PS-*b*-PMMA in CD_2Cl_2 .

Das ^1H -Spektrum zeigt die überlagernden Signale beider Polymere, zum einen die aromatischen Protonen des Polystyrols (6.3 – 7.5 ppm) sowie die OCH_3 -Gruppe des PMMA, welche mit den vier Rückgrat-Protonen des PEOs (ca. 3.6 ppm) zusammenfällt. Die ^1H -Signale eignen sich bei den Einzelsubstanzen für die Bestimmung der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung. Zur Bestimmung der Gewichtsanteile kann die Auswertung nach Gleichung (54) und die folgende Formel zur Quantifizierung verwendet werden:

$$wt_{AB} = \frac{\frac{A_A}{N_A} I_0(AC) \cdot M_A + \frac{B_B}{N_B} I_0(BD) \cdot M_B}{\frac{A_A}{N_A} I_0(AC) \cdot M_A + \frac{B_B}{N_B} I_0(BD) \cdot M_B + \frac{A_C}{N_C} I_0(AC) \cdot M_C + \frac{B_D}{N_D} I_0(BD) \cdot M_D} \quad (56)$$

mit

$$wt_{CD} = 1 - wt_{AB}$$

mit dem Integral I_0 der überlappenden Signale A und C sowie der Signale B und D des ^1H -Spektrums (Abbildung 68). Gleichung (56) kann in Kombination mit dem biexponentiellen Fit (Gleichung (54)) der Diffusions-Daten für alle Mischungen mit bis zu zwei überlagernden Signalen verwendet werden.

Die Auswertung der Daten zeigt, dass die molaren Zusammensetzungen der Homopolymermischungen sowie die daraus ermittelten Gewichtsprozent sehr geringe Abweichungen von den Daten der Einwaage und der Berechnung über die ^1H -Spektren vorweist. Die Analyse von strukturgleichen Spezies, wie zum Beispiel zweier PMMA-Homopolymere, ist keine große Herausforderung, da hier die Gewichtsprozent wt% sowie die molaren Anteile mol% identisch sind, aufgrund der gleichen chemischen Zusammensetzung der Monomereinheiten. Herausfordernd wird die Analyse von Mischungen mit überlappenden Signalen mit unterschiedlicher chemischer Struktur, wie in Tabelle 7 aufgelistet, beispielsweise PEO und PMMA. In diesem Fall ist die Anzahl der Protonen unterschiedlich (PEO: $4 \times ^1\text{H}$, PMMA: $3 \times ^1\text{H}$), die zur Intensität des ^1H -Signals bei 3.6 ppm beiträgt. Durch die Einbeziehung der Anzahl der Protonen N (jeder Komponente) in Gleichung (56) ist es jedoch möglich, die molaren Anteile und über die bekannte Molmasse einer Monomereinheit die Gewichtsanteile zu bestimmen. Dieser neue Ansatz liefert zudem die Diffusionskoeffizienten der Substanzen. Um zu demonstrieren, dass Formel (56) auch für die Analyse von Copolymeren verwendet werden kann, die überlappende ^1H -Signale aufweisen, wurden verschiedene Copolymere gemischt. Zum einen PS-*b*-PMMA Copolymere, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Molmasse separiert wurden, so dass anschließend die Zusammensetzung beider Polymere und deren Gewichtsanteile in der Mischung bestimmt wurden. Zusätzlich wurde eine Mischung aus PS-*b*-PMMA und PS-*b*-PEO analysiert, bei dem zum einen die beiden PS-Blöcke überlagern und zum anderen PEO und PMMA überlappende ^1H -Signale um 3.6 ppm aufweisen (Abbildung 68) Die Auswertung konnte sowohl mol% als auch wt% korrekt bestimmen und es konnte gezeigt werden, dass *Diffusion Ordered Spectroscopy* mit der entsprechenden Analyse ein gutes Werkzeug für die Analyse von Mischungen ist und die oft aufwendige chromatographische Trennung nicht notwendig ist.

Tabelle 7: Quantitative Analyse von Polymermischungen mittels biexponentiellem Fit unter Angabe der Anteile (mol% und wt%) sowie Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

Mischung		Einwaage		mol%				wt%						D	
		[mg]		¹ H-NMR		DOSY		Einwaage		¹ H-NMR		DOSY		[10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹]	
Polymer A	Polymer B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
peo10k	pmma190k	4.2	3.8	69.7	30.3	71.1	28.9	52.5	47.5	50.3	49.7	52.0	48.0	1.383	0.284
pmma85k	pmma12.5k	3.7	4.7	n. a		44.3	55.7	44.1	55.9	n.a.		44.1	55.9	0.389	1.316
ps-pmma407k	ps-pmma50k	12.7	3.4	51.4	42.6	51.4	43.8	78.9	21.1	n.a.	75.9	24.1	0.087	0.497	
				48.6	57.4	48.6	56.2						0.082	0.454	
ps-pmma407k	ps-pmma50k	5.7	4.9	51.4	42.6	51.4	43.4	53.8	46.2	n.a.	53.4	46.6	0.173	0.754	
				48.6	57.4	48.6	56.6						0.168	0.700	
ps-pmma407k	ps-pmma81k	4.6	6.5	51.4	29.6	52.1	29.3	41.4	58.6	n.a.	42.0	58.0	0.170	0.525	
				48.6	70.4	47.9	70.7						0.158	0.463	
ps-pmma81k	ps-peo7000	8.5	8.4	29.6	35.3	29.3	35.6	50.3	49.7	n.a.	51.2	48.8	0.399	1.347	
				70.4	64.7	70.7	64.4						0.374	1.420	

3.5 Copolymeranalytik

Im folgenden Kapitel soll eine neue, auf *Diffusion Ordered Spectroscopy* basierte Copolymeranalytik vorgestellt werden. Dazu wurden zunächst PS-*b*-PMMA Block-Copolymere als Modellsubstanz verwendet und mit der traditionellen chromatographischen Multidetektoranalyse (SEC-MD) untersucht, um Referenzdaten bereitzustellen. Anschließend wurde der Ansatz der SEC-MD zur Berechnung der Molmassenverteilung über die chemische Zusammensetzung für die NMR-spektroskopische Analyse mittels DOSY und inverser Laplace Transformation (ILT) adaptiert. Des Weiteren wurde die neu etablierte DOSY-ILT Methode sowie die herkömmliche SEC-MD Analyse (hier: SEC-UV-RI) mit eigens hergestellten Poly-2-oxazolin Copolymeren durchgeführt.

Zunächst wird die chromatographische Multidetektor Copolymer Analytik^[42,50,55,56,105,136] der PS-*b*-PMMA Block-Copolymere vorgestellt.

3.5.1 SEC-UV-RI

Für die Analyse wurden PS-*b*-PMMA Block-Copolymere unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung ausgewählt. Die Angaben des Herstellers zur Molmasse und der Zusammensetzung sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Zertifizierte PS-*b*-PMMA Copolymere mit den durchschnittlichen Gewichtsmitteln.

Copolymer	M _w [g mol ⁻¹]	M _w (PS) [g mol ⁻¹]	M _w (PMMA) [g mol ⁻¹]	PS:PMMA
pp50k	50000	22000	28000	1:1.3
pp81k	81000	27000	54000	1:2
pp84k	84400	42200	42200	1:1
pp108k	108000	54000	54000	1:1

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung der Copolymere wurde die verwendete SEC-Säule mit Standards der entsprechenden Monomere kalibriert. Die Daten der Kalibrierung wurden anschließend mit einer Polynomfunktion fünften Grades gefittet. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 69 dargestellt.

Die PS- und PMMA-Kalibrierungen zeigen nahezu gleiches Verhalten der Homopolymere und beide polynomischen Fits weisen ein ausgezeichnetes Bestimmtheitsmaß mit $R^2 > 0.9998$ auf (Tabelle 9).

Tabelle 9: Polynomfunktionen der PS und PMMA Homopolymerkalibrierung.

Homopolymer	Polynomfunktion	R ²
PS	$f(x) = -1.3999229418E-04x^5 + 1.1911913010E-02x^4 - 4.0412528106E-01x^3 + 6.8358268174E+00x^2 - 5.7983441721E+01x + 2.0375437291E+02$	0.9998
PMMA	$f(x) = 4.2022112718E-07x^5 - 4.3551986112E-05x^4 - 2.2273156187E-04x^3 + 6.5132378636E-02x^2 - 1.6516575421E+00x + 1.7706560556E+01$	0.9999

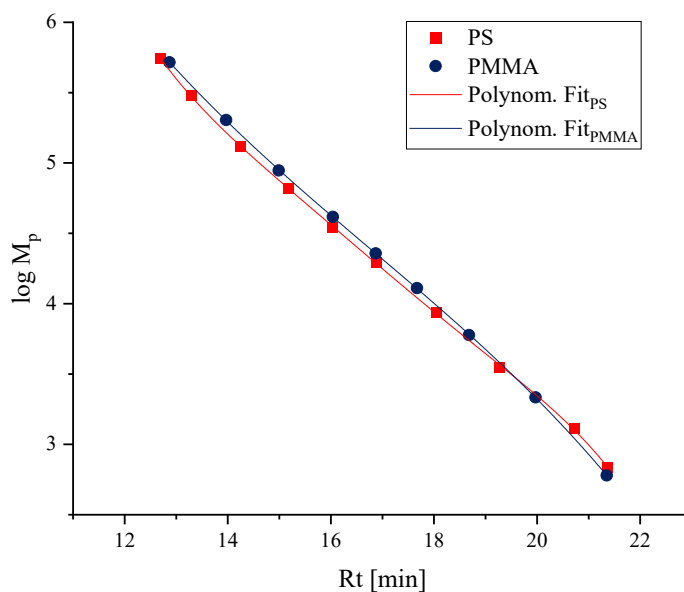


Abbildung 69: Plot der logarithmischen M_p Werte gegen die Retentionszeit (R_t) und die polynomischen Fits fünften Grades zur Molmassen-Kalibrierung der SEC-Säule mit zertifizierten PS- und PMMA-Standards.^[137]

Zur Kalibrierung des UV- und RI-Detektors wurden Verdünnungsreihen von 0.1 bis 2.5 mg mL^{-1} vermessen, um die Integrale der RI- und UV-Signale zu bestimmen. Diese wurden anschließend gegen die Konzentration aufgetragen, um die Responsefaktoren mittels linearem Fit zu berechnen. Die Wellenlänge des UV-Detektors wurde dabei auf $\lambda = 254 \text{ nm}$ eingestellt, um ein maximales Absorptionsmaximum der Aromaten des Polystyrols zu gewährleisten. Die Daten sind grafisch in Abbildung 70 dargestellt.

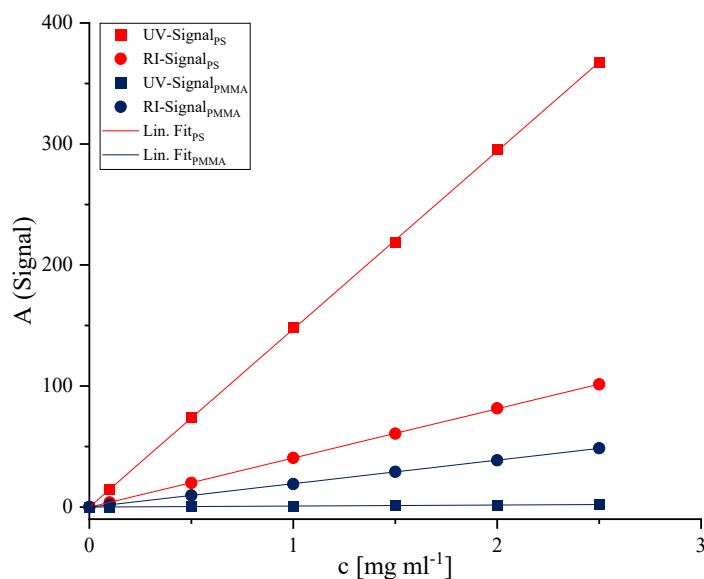


Abbildung 70: Bestimmung der Responsefaktoren R_f von Polystyrol und Polymethylmethacrylat für den verwendeten UV- ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und RI-Detektor.^[137]

Der UV-Detektor reagiert besonders empfindlich auf das aromatische System des Polystyrols und zeigt die größten Intensitäten. Verglichen damit fällt die Signalantwort des UV-Detektors, bei der Messung von PMMA, um etwa Faktor 180 geringer aus. Der RI-Detektor zeigt eine etwa doppelt so große Signalantwort bei der Messung von PS verglichen mit PMMA. Die unterschiedlichen Responsefaktoren sind Voraussetzung für eine Copolymer Analytik mittels SEC-MD-Analyse und können für die Bestimmung der Gewichtsanteile (w_{PS} und w_{PMMA}) während der Elution des jeweiligen Blockes verwendet werden (Tabelle 10).

Tabelle 10: PS und PMMA Responsefaktoren (rf) und Bestimmtheitsmaß (R^2).

Detektor	rf PS	R^2	rf PMMA	R^2
RI	40.587	1	19.361	1
UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)	147.03	1	0.8089	0.9992

In Abbildung 71 sind die chemischen Zusammensetzungen der vier untersuchten PS-*b*-PMMA Block-Copolymere, basierend auf den UV- und RI-Chromatogrammen, mit den berechneten PS- und PMMA-Intensitäten dargestellt.

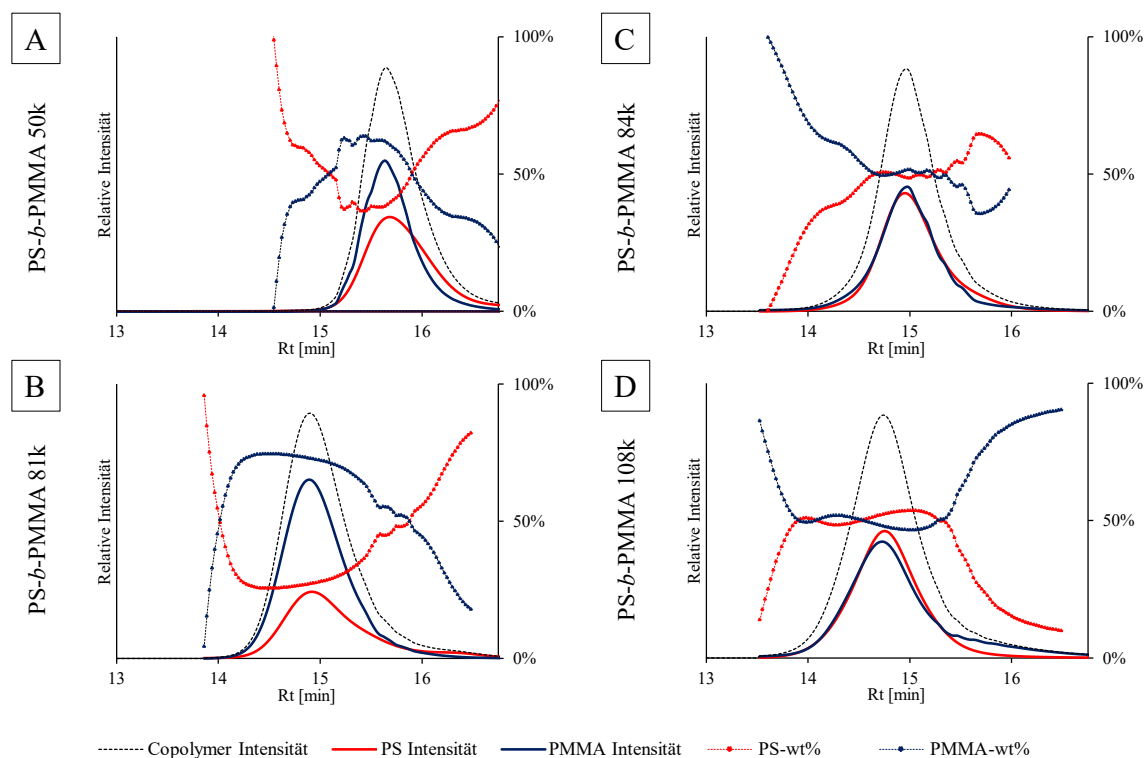


Abbildung 71: Chemische Zusammensetzung der untersuchten PS-*b*-PMMA Block-Copolymere und die ermittelten PS- und PMMA-Intensitäten.^[137]

Der PMMA-Block des kleinsten Copolymers pp50k (Abbildung 71A) ist mit einem Verhältnis von etwa 45% PS und 55% PMMA etwas größer als vom Hersteller angegeben. Das nächstgrößere Copolymer pp81k (B) weist einen deutlich größeren PMMA-Anteil auf. Die beiden größten Polymere pp84k (C) und pp108k (D) zeigen eine nahezu gleiche chemische Zusammensetzung beider Blöcke von jeweils 50%, welche wiederum die Angaben in Tabelle 8 bestätigen. Bei allen

untersuchten Makromolekülen konnten Homopolymerverunreinigungen nachgewiesen werden, zu erkennen an den später abfallenden Intensitäten eines Blockes.

Mit den berechneten Gewichtsanteilen w_t des jeweiligen Blockes wurde nun die Berechnung der Molmassenverteilung durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Molmassenverteilung und PDI der untersuchten PS-*b*-PMMA Copolymere bestimmt mit SEC-UV-RI.

PS- <i>b</i> -PMMA	M_n	M_w	M_p (PS)	M_p (PMMA)	PDI
pp50k	45500	48600	47200	55300	1.07
pp81k	82500	88200	80200	95300	1.07
pp84k	78600	84300	77600	92100	1.07
pp108k	85900	97900	90900	108700	1.14

Die mittels SEC bestimmten Molmassenverteilung der Copolymere pp50, pp81k und pp108k unterscheiden sich von den Herstellerangaben. Polymer pp50k und pp108k weisen kleinere M_w -Werte auf, wohingegen für das Copolymer pp81k größere M_w -Werte bestimmt wurden. PS-*b*-PMMA pp84k präsentiert eine nahezu identische MMD als auch CCD, verglichen mit den Angaben des Herstellers. Bei Betrachtung der Chromatogramme fällt zudem auf, dass die Probe pp84k den geringsten Homopolymeranteil aufweist, zu erkennen an dem kaum vorhandenen *Tailing* und der schnell abfallenden Intensität beider Blöcke. Die Abweichungen der Molmassenverteilungen und chemischen Zusammensetzungen lassen sich durch den Gebrauch von unterschiedlichen Säulen erklären. Zwar hilft die Kalibrierung dabei sehr ähnliche Daten zu erhalten, aber je nach Säulenmaterial, dem Packungszustand sowie dem Alter der Säule kann keine 100%ige Vergleichbarkeit garantiert werden.

Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel die Copolymeranalyse mittels NMR-Spektroskopie vorgestellt werden, die möglicherweise eine bessere Reproduzierbarkeit von Daten durch verschiedene Spektrometer ermöglicht.

3.5.2 DOSY-ILT

3.5.2.1 PS-*b*-PMMA

Im Folgenden wird die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und auf *Diffusion Ordered Spectroscopy* mit inverser Laplace Transformation (DOSY-ILT) basierende Copolymer Analytik vorgestellt. Die rein NMR spektroskopische Methode erlaubt es, die Molmassenverteilung (MMD) über die chemische Zusammensetzungsverteilung (CCD) zu bestimmen. Dabei wird die bereits vorgestellte und diskutierte Proportionalität von Diffusionskoeffizient und der durchschnittlichen Molmasse M_w ^[69,89,123–130] vorausgesetzt:

$$D = a \cdot M_w^b \quad (57)$$

Durch Integration von mindestens zwei separierten ^1H -Signalen ist es möglich, den Diffusionskoeffizienten für jeden am Aufbau des Copolymer beteiligten Block zu bestimmen. Durch die Anwendung der inversen Laplace Transformation (ILT) auf die akquirierten Daten, wird eine Diffusionskoeffizientenverteilung der untersuchten Signale des Copolymer berechnet. Diese wird wiederum für die Ermittlung der Gewichtsanteile verwendet und wie bei der mittels SEC durchgeführten Copolymer-Analytik (Kapitel 3.5.1), für die Bestimmung der Molmassenverteilung genutzt. Die erhaltenen Ergebnisse werden denen der SEC-MD-Copolymer-Analytik gegenübergestellt und miteinander verglichen, da die Formeln zur Berechnung der Gewichtsanteile w_i , der Intensität der Blöcke I_{PS} und I_{PMMA} sowie der Molmasse des Copolymer $M_{Copolymer}$ auf den Formeln der SEC Copolymer Analytik basieren, die in Kapitel 1.2.3 vorgestellt wurden.

Zunächst wurden 0.15% w/w Homopolymerlösungen der Standards in Dichlormethan (CD_2Cl_2) hergestellt und ein DOSY-Experiment für jede Homopolymerlösung (Tabelle 12) vermessen.

Für die DOSY-Messung der PS und PMMA Homopolymerstandards wurde die Gradientenstärke in 32 linearen Schritten zwischen 10% und 80% der maximalen Gradientenstärke inkrementiert, da die Polydispersität aller Proben vom Hersteller mit ≤ 1.09 angegeben war. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten der Standards wurden anschließend gegen die Molare Masse M_w geplottet (Abbildung 72).

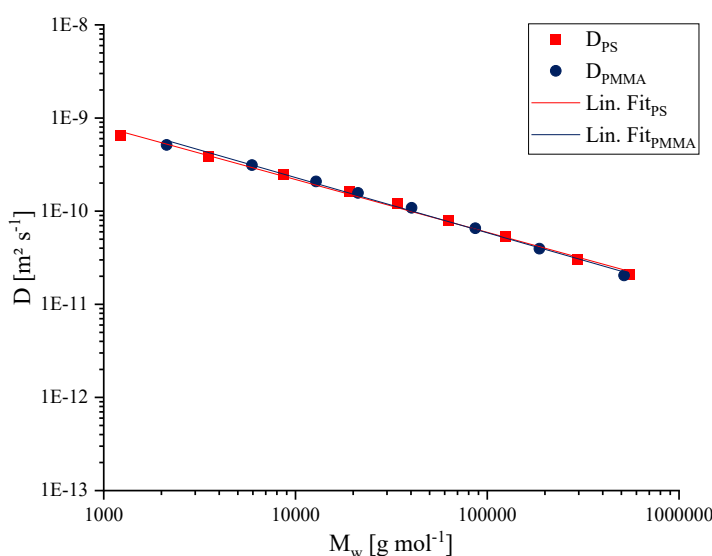


Abbildung 72: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der PS (rot) und PMMA (blau) Homopolymere gegen die Molare Masse (M_w). Die Geraden zeigen die linearen Fits der beiden Homopolymere.^[137]

Tabelle 12: Molmassenverteilung der verwendeten PS und PMMA Homopolymer Standards für die Kalibrierungen von SEC und Spektrometer.

Homopolymer	Probe	M_p	M_w	M_n	PDI
PS	ps1k	1306	1220	1120	1.09
	ps3.2k	3500	3510	3350	1.05
	ps9k	8680	8670	8420	1.03
	ps18k	19700	19100	18200	1.05
	ps33k	34800	34000	32700	1.04
	ps62k	66000	62500	59300	1.05
	ps120k	130000	125000	120000	1.04
	ps280k	304000	294000	282000	1.04
	ps560k	552000	554000	532000	1.04
PMMA	mm2.1k	2160	2130	1920	1.11
	mm6.5k	5980	5930	5590	1.06
	mm12.5k	12900	12800	12300	1.04
	mm21k	22800	21200	18700	1.13
	mm40k	41400	40300	38100	1.06
	mm85k	88500	86700	83700	1.04
	mm190k	202000	187000	175000	1.07
	mm470k	520000	517000	501000	1.03

Beide Homopolymere verhalten sich im verwendeten Lösungsmittel nahezu gleich, zu erkennen an den fast aufeinander liegenden Geraden. Die gefitteten Parameter a und b der Gleichung (57) sind in Tabelle 13 gelistet.

Tabelle 13: Gefittete Parameter a und b der Gleichung (57) für die PS und PMMA Homopolymere.

Homopolymer	a	b	R^2
PS	4.026×10^{-8}	-0.566	0.996
PMMA	5.362×10^{-8}	-0.592	0.993

Die Darstellung in Abbildung 72 sowie die Werte in Tabelle 13 belegen, dass die gefitteten Parameter a und b sowohl die Kriterien für ein gutes Lösungsmittel^[70] als auch eine geeignete Konzentration^[73] aufweisen. Nach der Kalibrierung der Homopolymere kann direkt mit den Messungen der PS-*b*-PMMA Block-Copolymere begonnen werden, da die Responsefaktorkalibrierung entfällt. Statt der Ermittlung der Responsefaktoren wird für jeden Block ein individuelles ¹H-Signal mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung genutzt. Für die DOSY-Messungen der Copolymere wurde die Gradientenstärke in 128 linearen Schritten zwischen 3% und 98% der maximalen Gradientenstärke inkrementiert, um den gesamten Molmassenbereich der Polymere zu vermessen. Die maximale Gradientenstärke, die Gradientenpulsdauer und das Diffusionsdelay wurden so gewählt, dass das Singulett der Methoxygruppe (OCH₃) des PMMA-Blockes bei 3.6 ppm, bei der maximalen Gradientenstärke (98%) weniger als 1% der Intensität gegenüber dem 1D-DOSY-Spektrums bei 3% Gradientenstärke aufweist. In Abbildung 73 ist ein 2D-Plot des Block-Copolymers pp84k dargestellt.

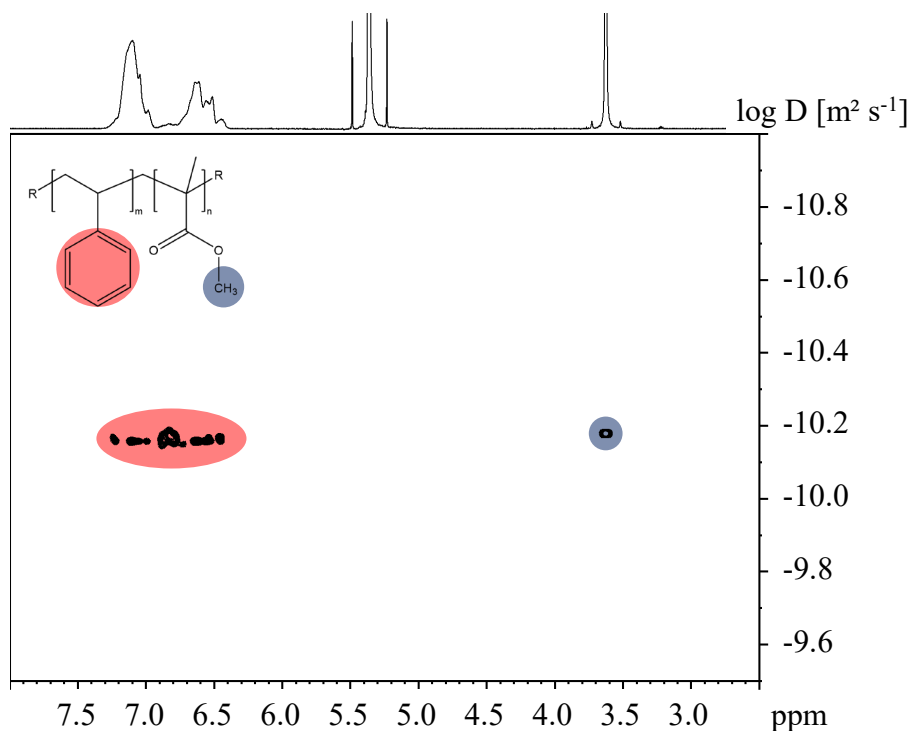


Abbildung 73: 2D-DOSY Plot des Copolymers PS-b-PMMA pp84k. Aromatische Protonen (7.3 -6.4 ppm) des PS-Blockes und Methoxygruppe (3.6 ppm) des PMMA -Blockes (699.9 MHz).

Der 2D-DOSY Plot zeigt die ^1H -Signale der Methoxygruppe des PMMA-Blockes und die Signale der Aromaten des PS-Blockes des Copolymers. Eine ideale Voraussetzung für die Untersuchung, da beide ^1H -Signale frei von Überlagerungen anderer Spezies sind und sich somit für die Integration und Auswertung eignen. Nach der Fourier Transformation, Phasen- und Basislinienkorrektur mit TopSpin wurde die weitere DOSY-Prozessierung inklusive der inversen Laplace Transformation (ILT) mit Bruker's Dynamics Center für beide Signale durchgeführt. Die erhaltenen Diffusionskoeffizientverteilungen sind in Abbildung 74 dargestellt.

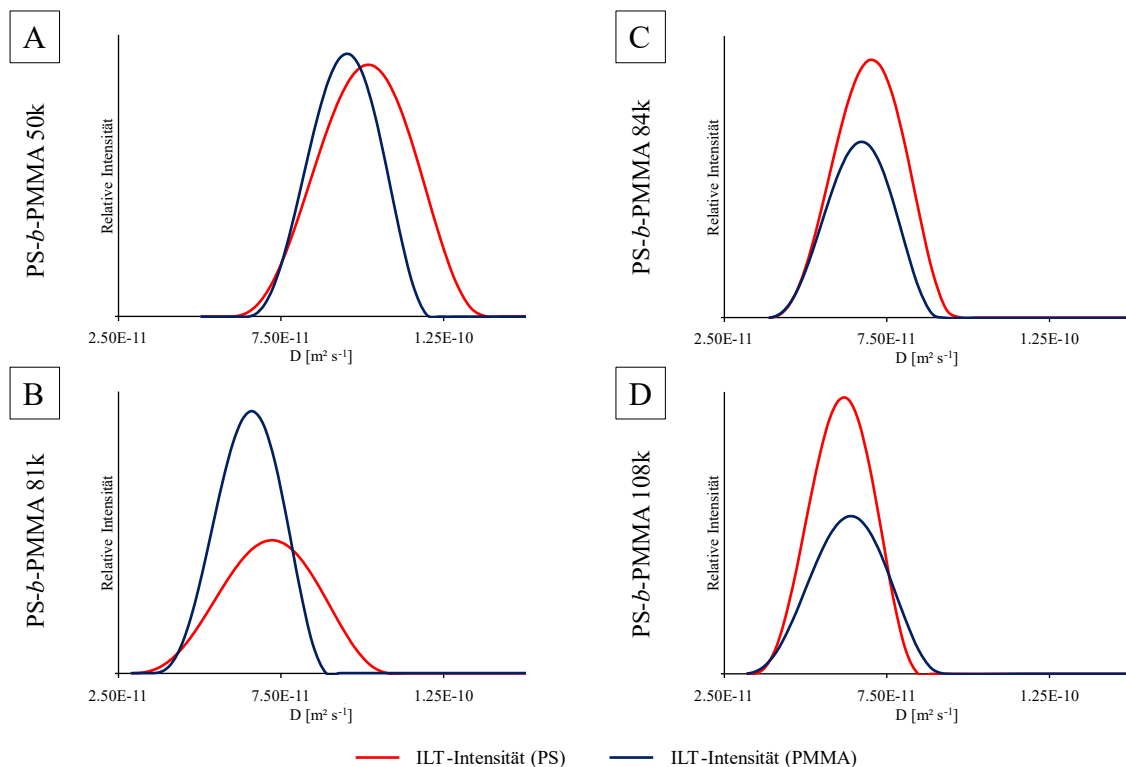


Abbildung 74: Diffusionskoeffizientverteilungen der PS-b-PMMA Block-Copolymere erhalten durch die inverse Laplace Transformation (ILT).^[137]

Die chemische Zusammensetzungsverteilung (CCD) der Copolymere ist die Grundvoraussetzung für die Berechnung der Molmassenverteilung (MMD). Im Vergleich zur SEC-MD-Analyse werden durch die DOSY-Messung mit anschließender ILT-Prozessierung zwei voneinander vollkommen unabhängige Signalintensitäten I_{ILT} erhalten, mit denen die Gewichtsanteile $wt(D_i)$ anhand folgender Formel (58) bestimmt werden können:

$$wt_{PS}(D_i) = \frac{\frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}} \cdot M_{PS}}{\frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}} \cdot M_{PS} + \frac{I_{ILT-PMMA}(D_i)}{n_{PMMA}} \cdot M_{PMMA}} \quad (58)$$

$$\text{mit} \\ wt_{PMMA}(D_i) = 1 - wt_{PS}(D_i)$$

mit der ILT-Intensität $I_{ILT}(D_i)$, der Anzahl der Protonen des Signals einer Monomereinheit n des entsprechenden Signals und der molaren Masse M einer Monomereinheit des zugehörigen Homopolymers. Ein Vorteil der DOSY-ILT-Analyse liegt bei der eindeutigen Identifizierung der beiden Blöcke des Copolymers, wohingegen bei der Multidetektor-Analyse nur über die vorherige Responsefaktorkalibrierung (Abbildung 70) die Anteile des entsprechenden Homopolymers bestimmt werden. *Diffusion Ordered Spectroscopy* kann zur quantitativen Bestimmung des Homopolymeranteils in Block-Copolymeren verwendet werden^[71] und auch die DOSY-ILT Methode ist in der Lage verbliebenes Homopolymer visuell nachzuweisen.

Die Ergebnisse aller untersuchten PS-*b*-PMMA Copolymere mittels DOSY-ILT und SEC-UV-RI-Analyse sind in Abbildung 75 illustriert.

Die mittels DOSY-ILT ermittelten chemischen Zusammensetzungsverteilungen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der chromatographischen Analyse, auch wenn die Auflösung der NMR spektroskopischen Methode geringer ist. Die Inverse Laplace Transformation verwendet die 128 1D-Spektren jeder DOSY-Messung und produziert die Diffusionskoeffizientenverteilung (DCD) anhand dieser Daten, so dass jedes Copolymer mit etwa 20 Datenpunkten dargestellt wird. Im Vergleich dazu liefern die Detektoren der SEC-UV-RI-Analyse etwa 100 Datenpunkte pro untersuchtem Block Copolymer. Beide Methoden zeigen, dass die PS-*b*-PMMA Copolymere Homopolymerverunreinigung aufweisen. Die Proben pp50k, pp81k und pp84k beinhalten PS-Homopolymer und bei den Ergebnissen der DOSY-ILT-Analyse (A-C) ist dies anhand breiteren Diffusionskoeffizientenverteilungen zu erkennen. Kürzere Homopolymerketten mit einem geringen M_w diffundieren schneller und können somit die DCD hin zu größeren Werten verschieben. Die chromatographische Untersuchung zeigt die PS-Homopolymerverunreinigung durch ein langsam abfallendes UV-Signal und RI-Signal. Das größte untersuchte Copolymer pp108k weist eine PMMA Homopolymerverunreinigung auf, die wiederum durch die breitere DCD und dass bei größeren Diffusionskoeffizienten abfallende PMMA-Signal bestätigt wird. Die SEC-UV-RI-Analyse zeigt nach Auswertung der Daten, ein bei höheren Retentionszeiten abfallendes PMMA-Signal.

Anhand der chemischen Zusammensetzungsverteilung kann analog zur SEC-MD Copolymer-Analytik die molare Masse des Copolymers und somit die Molmassenverteilung mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$\log M_{Copolymer}(x) = wt_{PS}(x) \cdot \log M_{PS}(x) + wt_{PMMA}(x) \cdot \log M_{PMMA}(x) \quad (59)$$

mit

$$x = D_i \text{ or } Rt_i$$

Die Daten der Gewichtsanteile können aus Abbildung 75 entnommen werden und die Molmassen des PS und PMMA-Homopolymer werden separat für jeden Block über Formel (60) bestimmt:

$$M_{Homopolymer}(D_i) = \left(\frac{D_i}{a}\right)^{\frac{1}{b}} \quad (60)$$

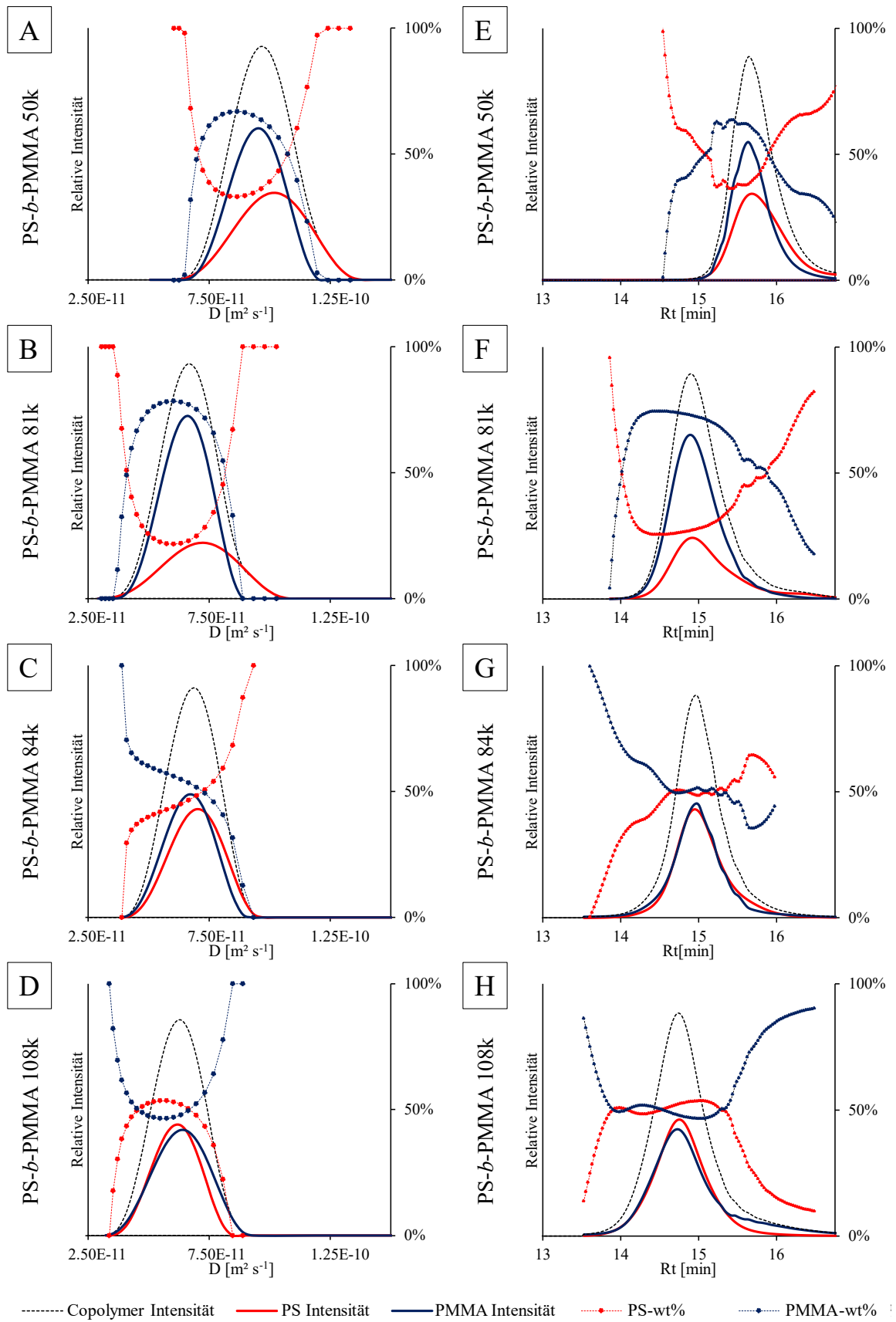


Abbildung 75: Chemische Zusammensetzung der PS-*b*-PMMA Copolymer untersucht mittels DOSY-ILT (links: A-D) und SEC-UV-RI (rechts: E-G) für die Bestimmung der Molmassenverteilung.^[137]

Die Bestimmung der Molmassen ermöglicht einen besseren Vergleich beider Methoden, indem die chemischen Zusammensetzungen gegen die bestimmten Molmassen geplottet werden (Abbildung 76). Der Vergleich beider Methoden zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der CCD, trotz der geringeren Auflösung der NMR-spektroskopischen Methode. Die Messung von ^1H -DOSY-Experimenten bietet den Vorteil einer unabhängigen und individuellen Signalanalyse, wie im Fall von PS-*b*-PMMA, bei dem die untersuchten Signale Basislinien getrennt vorliegen. Hier muss nicht durch vorherige Bestimmung der Responsefaktoren für jeden verwendeten Detektor und anschließende Berechnung die Intensität anhand der Responsefaktoren der jeweiligen Blöcke, wie bei der SEC-MD-Analyse, gearbeitet werden. DOSY-ILT kann dementsprechend auch für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung anderer Polymere verwendet werden, die für jeden Block getrennte Signale im ^1H -Spektrum liefern, ohne dass eine Molmassenkalibrierung für die entsprechenden Polymere vorhanden ist.

Für die Berechnung der Molmassenverteilung ist es bei beiden Methoden notwendig, die Intensität des Copolymers $I_{\text{Copolymer}}$ zu bestimmen:

$$I_{\text{Copolymer}}(x) = I_{\text{PS}}(x) + I_{\text{PMMA}}(x) \quad (61)$$

mit

$$x = D_i \text{ or } Rt_i$$

Abschließend kann das durchschnittliche Zahlenmittel M_n , das durchschnittliche Gewichtsmittel M_w sowie der Polydispersitätsindex anhand folgender Formeln berechnet werden:

$$M_n = \frac{\sum_i I_{\text{Copolymer}}(x)}{\sum_i \left(\frac{I_{\text{Copolymer}}(x)}{M_{\text{Copolymer}}(x)} \right)} \quad (62)$$

$$M_w = \frac{\sum_i [I_{\text{Copolymer}}(x) \cdot M_{\text{Copolymer}}(x)]}{\sum_i I_{\text{Copolymer}}(x)} \quad (63)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (64)$$

Die Ergebnisse der Molmassenverteilung der DOSY-ILT wie auch SEC-UV-RI Copolymer-Analytik sind in Tabelle 14 aufgelistet.

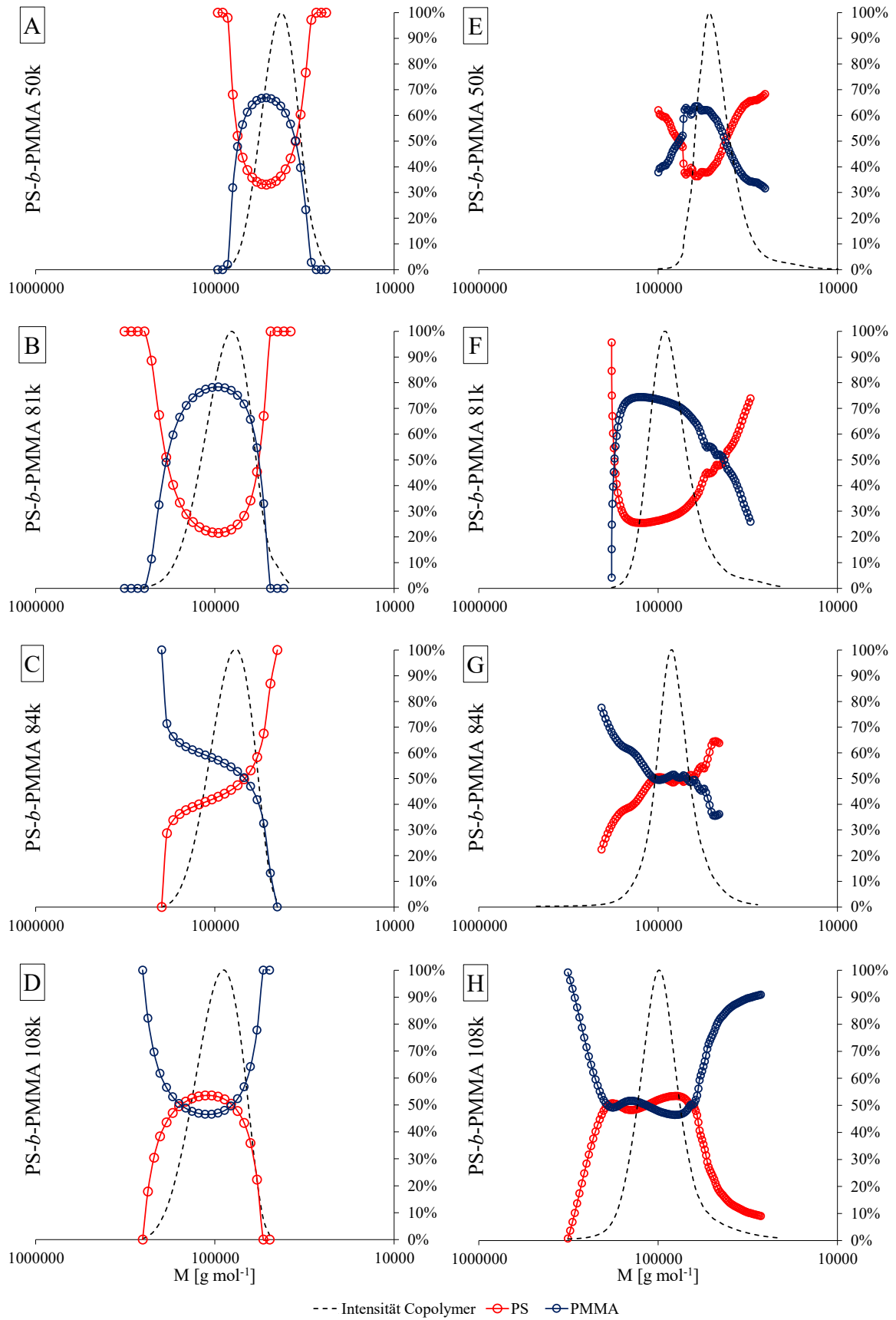


Abbildung 76: Chemische Zusammensetzung geplottet gegen die bestimmten Molmassen der DOSY-ILT sowie SEC-UV-RI Copolymeranalyse.^[137]

Tabelle 14: Molmassenverteilung der untersuchten PS-*b*-PMMA Copolymere analysiert mittels DOSY-ILT und SEC-UV-RI.

PS- <i>b</i> -PMMA	Method	M_n	M_w	M_p (PS)	M_p (PMMA)	PDI
pp50k	SEC-UV-RI	45500	48600	47200	55300	1.07
	DOSY-ILT	42200	44500	39700	43100	1.05
pp81k	SEC-UV-RI	82500	88200	80200	95300	1.07
	DOSY-ILT	81100	89400	68700	80800	1.10
pp84k	SEC-UV-RI	78600	84300	77600	92100	1.07
	DOSY-ILT	79200	84800	74900	80800	1.07
pp108k	SEC-UV-RI	85900	97900	90900	108700	1.14
	DOSY-ILT	94400	102000	88800	87600	1.08

Die Molmassenverteilungen beider Methoden präsentieren eine sehr gute Übereinstimmung, einige Polymere besser als andere, aber wie schon die chemischen Zusammensetzungen zuvor, gibt es auch bei der Molmassenverteilung keine starken Abweichungen. PS-*b*-PMMA pp84 zeigt nahezu identische Werte bezüglich M_w und M_n sowie den gleichen Polydispersitätsindex. Eine mögliche Ursache für die Abweichung der Werte beider Methoden ist neben der unterschiedlichen Kalibrierung (SEC: M_p und DOSY: M_w) der Anteil des Homopolymers. DOSY-Experimente sind ab einem bestimmten Größenunterschied in der Lage, die beiden Spezies voneinander zu trennen^[131,132], wohingegen die SEC vermutlich keine Basislinien getrennten Signale bei der Messung ermöglicht. DOSY-ILT bietet einen eindeutigen Vorteil gegenüber der chromatographischen Analyse, denn der Block, der keine Homopolymer Verunreinigung zeigt, kann für die Bestimmung eines echten Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Da die Diffusion und somit der Diffusionskoeffizient abhängig vom hydrodynamischen Radius des gesamten Makromoleküls sind, kann der reine Block für die Bestimmung der Molmassenverteilung verwendet werden. In Tabelle 15 wurde die Berechnung von M_w^T und M_n^T des reinen Blockes sowie des verunreinigten Blockes mit der entsprechenden Kalibrierung vorgenommen und gegenübergestellt. Die nicht relevanten MMD-Werte sind ausgegraut.

Tabelle 15: Molmassenverteilung der DOSY-ILT Copolymeranalytik sowie die Berechnung einer echten (*true*) Molmassenverteilung (M_w^T, M_n^T) berechnet anhand der reinen Blöcke des Copolymers.

PS- <i>b</i> -PMMA	Copolymer			PS-Signal			PMMA-Signal		
	M_n	M_w	PDI	M_n^T	M_w^T	PDI	M_n^T	M_w^T	PDI
pp50k	42200	44500	1.05	39900	42400	1.06	45200	46800	1.03
pp81k	81100	89400	1.10	75200	86300	1.15	85900	91700	1.07
pp84k	79200	84800	1.07	77200	83000	1.07	82700	87900	1.06
pp108k	94400	102000	1.08	97000	105000	1.08	90900	100000	1.10

Die Berechnung der wahren Molmassenverteilung anhand des reinen Blockes führt, wie erwartet zu größeren Molmassen (M_w^T, M_n^T), da die Verunreinigung, durch noch vorhandenes Homopolymer, nicht mehr zu größeren Diffusionskoeffizienten und somit zu kleineren Molmassen führt. Im Fall von PS-*b*-PMMA ist diese Berechnung durchaus sinnvoll, da die Kalibrierung der

Homopolymere ein nahezu gleiches Diffusionsverhalten (Abbildung 72) zeigen. Im Falle anderer Polymere kann erst nach der Kalibrierung mit den entsprechenden Homopolymeren eine Aussage über die Eignung der wahren Molmassenverteilung getroffen werden.

Ein Vorteil der DOSY-ILT Methode liegt bei der eindeutigen Identifizierung der beiden Blöcke des Copolymers, wohingegen bei der Multidetektor-Analyse nur über die vorherige Responsefaktor Kalibrierung (Abbildung 70) die Anteile des entsprechenden Homopolymers bestimmt werden. Im Falle einer Homopolymerverunreinigung des PS-*b*-PMMA Copolymers kann diese nicht eindeutig bestimmt werden. *Diffusion Ordered Spectroscopy* kann zur quantitativen Bestimmung des Homopolymer-Anteils in Block-Copolymeren verwendet werden^[71] und auch die DOSY-ILT Methode ist in der Lage, verbliebenes Homopolymer zu identifizieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier entwickelte Copolymer Analytik basierend auf *Diffusion Ordered Spectroscopy* und inverser Laplace Transformation mindestens eine Alternative zur traditionellen und häufig experimentell aufwendigen SEC-MD-Copolymeranalyse darstellt. Bei beiden Relativ-Methoden müssen die verwendete Säule oder das Spektrometer mit definierten Homopolymer Standards kalibriert werden. Die Kalibration des Detektors entfällt im Falle der NMR-spektroskopischen Analyse, da jeder Block über individuelle ¹H Signale identifiziert und ausgewertet werden kann. Hierbei ist es lediglich notwendig, optimale Messparameter bezüglich der Relaxation zu verwenden, um eine quantitative Auswertung sicher zu stellen.

In weiteren Untersuchungen sollte überprüft werden, wie sich die Diffusionskoeffizienten-Kalibrierung der Homopolymere an unterschiedlichen Spektrometern verhält. NMR-Spektrometer werden üblicherweise mit der Referenzprobe *Doped Water* auf den Diffusionskoeffizienten von Wasser (H₂O) mit $D = 1.91 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C kalibriert. Dementsprechend sollten alle Spektrometer bei gleicher Temperatur, Pulssequenz (idealerweise mit Konvektionskompensation für wenig viskose Lösungsmittel) sowie ähnlichen Parametern, Relaxationsdelay (abhängig von der Frequenz des Spektrometers) und Akquisitionszeit, die gleichen Ergebnisse bezüglich Molmassenverteilung erzielen. JUNKERS et. al. beschreiben die Lösungsmittel unabhängige Bestimmung von M_w , basierend auf einer universellen Kalibrierung, durch Einführung eines lösungsmittelabhängigen Proportionalitätsfaktors c :^[124]

$$D \cdot \eta = c \cdot M_w^b \quad (65)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D , der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels η und dem durchschnittlichen Gewichtsmittel M_w sowie dem Flory Exponenten b .

Diffusion-Ordered-Spectroscopy hat das Potential einer Absolut-Methode, bezogen auf die Analyse von Polymeren, und wird diesbezüglich weiterhin untersucht werden.

3.5.2.2 P(EtOx)-*b*-P(PhOx)

In diesem Kapitel werden die zuvor synthetisierten P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Block-Copolymere (Kapitel 3.1.3) bezüglich ihrer Molmassenverteilung und chemischen Zusammensetzung untersucht. Poly-2-oxazoline werden aufgrund ihrer Eigenschaften für einen immer größer werdenden Anwendungsbereich interessant, jedoch sind die Analysemöglichkeiten aufgrund des Mangels an kommerziell erhältlichen Poly-2-oxazolin-Standards bisher begrenzt und deshalb nur mit hohem Aufwand durchzuführen. Aus diesem Grund wurden die UV-aktiven P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Copolymere als Modellsubstanz für die Untersuchung mittels SEC-UV-RI und DOSY-ILT hergestellt. Neben den Block-Copolymeren wurden P(EtOx)- und P(PhOx)-Homopolymere synthetisiert, um die Responsefaktorkalibrierung der Detektoren zu ermöglichen. Die beiden P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Copolymere sollen neben der klassischen chromatographischen Copolymeranalyse, auch mit der in dieser Arbeit entwickelten DOSY-ILT Methode untersucht werden, um nach Auswertung der Ergebnisse einzuschätzen, wie universell einsetzbar die neu entwickelte Methode ist und wie gut die chemische Zusammensetzung und die Molmassenverteilung der Makromoleküle ermittelt werden kann.

Die verwendeten Poly-2-oxazolin Block-Copolymere sowie die Daten der Endgruppen-Analyse mittels ¹H-NMR sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Block-Copolymere ermittelt mit ¹H-NMR.

P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	P(EtOx) _m	P(PhOx) _n	mol% _{EtOx}	mol% _{PhOx}
P4	30	16	65%	35%
P5	62	27	70%	30%

Für die chromatographische als auch die NMR-spektroskopische Analyse werden die PS- und PMMA-Kalibrierungen (Abbildung 69, Abbildung 72) verwendet. Da die Responsefaktoren essenziell für die Bestimmung der Anteile des jeweiligen Blockes sind, wurde zunächst geprüft, ob die Detektoren für eine Copolymeranalyse geeignet sind. Dazu wurden verschiedene Volumina der P(EtOx)- und P(PhOx)-Homopolymere injiziert und die Responseantworten mit UV- sowie RI-Detektor bestimmt. Die Wellenlänge des UV-Detektors wurde auf 254 nm eingestellt, da vorherige UV-VIS Messungen beider Homopolymere bei genau dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum zeigten. Die Auswertung der Responsefaktorbestimmung ist in Abbildung 77 dargestellt.

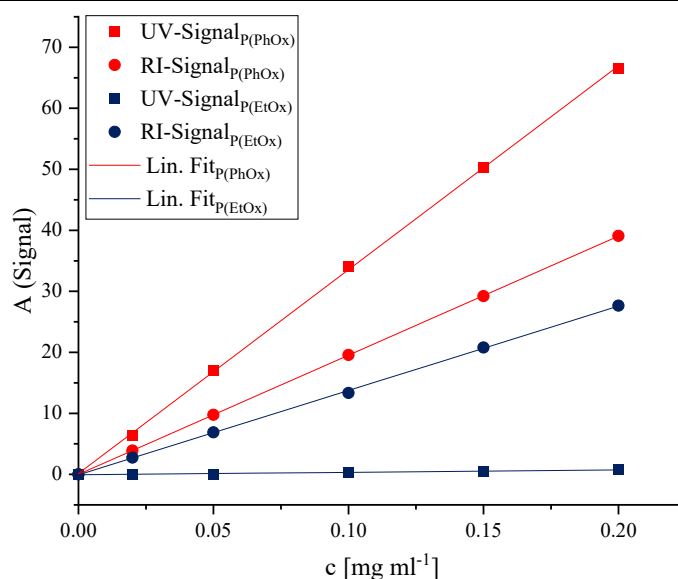


Abbildung 77: Bestimmung der Responsefaktoren R_f von Polyethyloxazolin und Polyphenyloxazolin für den verwendeten UV- ($\lambda = 254$ nm) und RI-Detektor.

Der UV-Detektor ($\lambda = 254$ nm) ist besonders für die Detektion des aromatischen Systems des P(PhOx) Homopolymers geeignet, wohingegen das P(EtOx) Homopolymer kaum detektiert wird. Das geringe UV-Signal des P(EtOx) wird vermutlich durch die Benzylendgruppe (Initiator: Benzylbromid) eines jeden Makromoleküls verursacht. Die gefitteten Responsefaktoren sowie das Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: P(EtOx) und P(PhOx) Responsefaktoren (rf) und Bestimmtheitsmaß (R^2).

Detektor	rf P(EtOx)	R^2	rf P(PhOx)	R^2
RI	195.25	1	137.72	0.9998
UV ($\lambda = 254$ nm)	335.0971	0.9999	3.52	0.9646

Der RI-Detektor weist beide Blöcke ähnlicher Intensität nach, wobei der UV-Detektor fast ausschließlich das aromatische System des Phenyl-2-oxazolins detektiert. Die Responsefaktoren präsentieren ein ähnliches Verhalten, wie die in Kapitel 3.5.1 analysierten PS- und PMMA-Homopolymere (Abbildung 70) und sollten daher für die chromatographische Multidetektor-Analyse genutzt werden können.

Für die DOSY-ILT-Analyse der Poly-2-oxazolin Copolymere wurden die aromatischen Protonen (7.5 – 7.0 ppm) für P(PhOx) und die Methylgruppe (1.1 ppm) für das P(EtOx) verwendet, da diese keinerlei Überlappung mit anderen Signalen und eine gute ^1H -Intensität aufweisen (Abbildung 78).

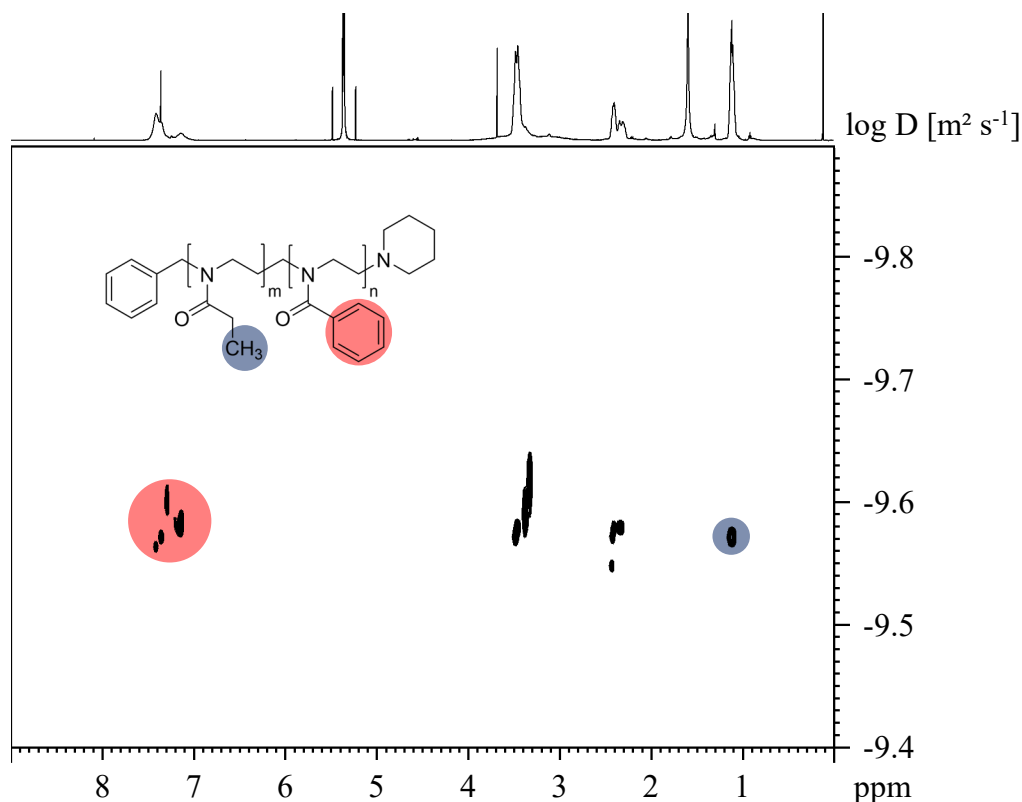


Abbildung 78: 2D-DOSY Plot (Dynamics Center: Intensity Fit) der Probe **P5**. Aromatische Protonen (rot) zwischen 7.5 und 7.0 ppm und Methylprotonen (rot) bei 1.1 ppm werden für die DOSY-ILT-Analyse verwendet.

Alle Signale zeigen den gleichen Diffusionskoeffizienten und bestätigen somit die erfolgreiche Synthese des P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Block Copolymers. Die Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten wurde mit zertifizierten PS- und PMMA-Homopolymerstandards durchgeführt, wobei die PS-Kalibrierung für die Bestimmung der P(PhOx) Signale aufgrund der größeren strukturellen Ähnlichkeit und die PMMA-Kalibrierung dementsprechend für die Analyse des P(EtOx)-Blockes genutzt wurde (Abbildung 79).

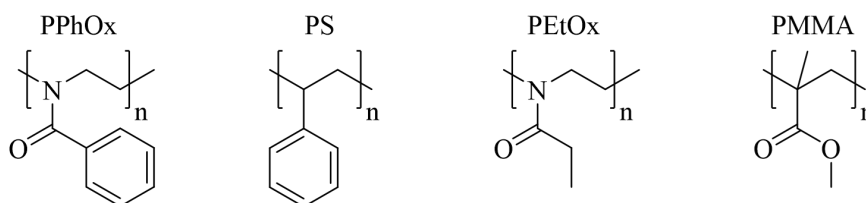


Abbildung 79: Chemische Strukturen der verwendeten Homopolymere.

Die ermittelten chemischen Zusammensetzungsverteilungen (CCD) der untersuchten P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Block-Copolymere **P4** und **P5**, bestimmt mittels SEC-UV-RI sowie DOSY-ILT, sind in Abbildung 80 dargestellt.

wohingegen die NMR-Spektroskopie für jeden Block unabhängige Signale akquiriert, mit korrekten Verhältnissen beider Blöcke zueinander. Eine Möglichkeit dazu wäre die Kopplung von LC und NMR, so dass die chromatographische Auftrennung mit der NMR-spektroskopischen Analyse kombiniert werden kann. Diese Untersuchung ist jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit.

Die Molmassenverteilungen (MMD) wurden anhand der PS und PMMA-Kalibrierung über die chemische Zusammensetzung berechnet und sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Molmassenverteilung der untersuchten P(EtOx)-*b*-P(PhOx) Copolymere analysiert mittels DOSY-ILT und SEC-UV-RI (PS- und PMMA-Kalibrierung).

P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	Methode	M_n	M_w	PDI
P4	SEC-UV-RI	3000	3600	1.20
	DOSY-ILT	4200	4600	1.10
P5	SEC-UV-RI	7000	7400	1.06
	DOSY-ILT	7400	7900	1.07

Die Molmassenverteilungen, bestimmt mittels SEC-UV-RI sowie DOSY-ILT, zeigen gute Übereinstimmung bei **P5**, dem größeren der beiden Polymere und ähnliche Molmassen bezüglich **P4**. Die bestimmten Werte für M_n als auch M_w unterscheiden sich bei **P4** um etwa 1000 g mol^{-1} und bei **P5** um durchschnittlich 500 g mol^{-1} . **P5** weist fast die gleiche Polydispersität in beiden Messungen auf, wohingegen bei **P4** ein eindeutiger Unterschied beim PDI zu erkennen ist. Die Differenzen der Molmassenbestimmung mag durch die unterschiedlichen Systeme gegeben sein, die sich nicht identisch verhalten. Jedoch sollten in diesem Fall beide Polymere eine ähnliche Polydispersität zeigen, was jedoch nur bei **P5** der Fall ist. Für die SEC-UV-RI Messungen wurde eine lineare GRAM-Säule mit entsprechender Vorsäule verwendet, die vermutlich keine optimale Trennung im unteren Molmassenbereich ermöglicht. Zudem zeigt die M_p -Kalibrierung der Säule (Abbildung 102), dass gerade im Bereich der geringen Molmassen ($< 3500 \text{ g mol}^{-1}$) keine Linearität mehr vorhanden ist, was die Abweichung der Ergebnisse bei **P4** erklären würde.

Die SEC-Daten, die im Arbeitskreis WEBERSKIRCH mit dem dortigen HPLC-System, ausgerüstet mit einem Set aus drei GRAM-Säulen, generiert wurden, präsentieren etwas größere Molmassen und nahezu identische PDI-Werte, verglichen mit den Ergebnissen der DOSY-ILT-Analyse (Tabelle 18 und Tabelle 19).

Tabelle 19: Molmassenverteilung der UV-aktiven Homopolymere bestimmt mittels SEC (AK Weberskirch).

#	Copolymer	SEC-Kalibrierung	M_n	M_w	PDI
P4	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	PMMA	3400	3700	1.08
		PS	4300	4600	1.07
P5	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)	PMMA	6800	7200	1.06
		PS	7600	8000	1.05

Für die Abweichungen bei den Molmassen gibt es mehrere denkbare Ursachen. Angefangen bei der Kalibrierung beider Systeme mit PS- und PMMA-Homopolymeren, die anders mit dem Lösungsmittel und der verwendeten Säule interagieren können als die Poly-2-oxazoline. Bei der

chromatographischen Analyse können beide Punkte eine Rolle spielen, da das Lösungsmittel den hydrodynamischen Radius der Makromoleküle beeinflusst.^[102,138,139] Bezüglich der Säule und der mobilen Phase kann trotz optimierter Versuchsparameter keine Wechselwirkung zwischen Säule und den Poly-2-oxazolin Copolymeren ausgeschlossen werden. Beim DOSY-Experiment hingegen kann nur das Lösungsmittel den hydrodynamischen Radius beeinflussen, so dass hier Abweichungen der bestimmten Molmassen mit den entsprechenden Poly-2-oxazolin Homopolymeren verringert werden können.

Es lässt sich jedoch zusammenfassen, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse der Poly-2-oxazolin Block-Copolymere liefern und die chemischen Zusammensetzungen helfen, die Eigenschaften der Polymere zu verstehen. DOSY-ILT hat den eindeutigen Vorteil, dass keine Homopolymere synthetisiert werden müssen, um die chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Zudem können die Daten nicht durch die chemische Wechselwirkung zwischen Säule und Polymer verfälscht werden und es muss keine chromatographische Methode optimiert werden, da nur ein geeignetes Lösungsmittel für das Polymer benötigt wird.

3.6 Untersuchung von Mischungen

Bei der Analyse von Mischungen ist die Separation der Analyten der erste Schritt, bevor mit der Untersuchung der Substanzen begonnen werden kann. Die wohl am häufigsten genutzte Methode ist dabei die Chromatographie, insbesondere die Flüssigkeitschromatographie (*Liquid Chromatography* – LC), die es ermöglicht die Substanzen aufgrund ihrer chemischen Struktur oder des hydrodynamischen Radius aufzutrennen und anschließend mit einem geeigneten Detektor zu untersuchen. Eine alternative Methode liefert die NMR basierte *Diffusion Ordered Spectroscopy*, bei der die Analyten abhängig ihrer Diffusionsgeschwindigkeit im verwendeten Lösungsmittel aufgetrennt und analysiert werden. DOSY-Experimente ermöglichen neben der Auftrennung der Substanzen, die exakte Zuordnung aller ¹H-Signale zu den jeweiligen Komponenten der Mischung. Die so ermittelten chemischen Verschiebungen können in Kombination mit weiteren 1D- sowie 2D-NMR Experimenten zur Strukturaufklärung verwendet werden. Verglichen mit der chromatographischen Auftrennung, ist es wesentlich unkomplizierter ein DOSY-Experiment durchzuführen, da die Bestimmung der geeigneten mobilen und stationären Phase entfällt. Neben 2D-DOSY Pulssequenzen, sind auch Pulssequenzen verfügbar, die homo- oder heteronukleare 2D-NMR Experimente mit einem 2D-DOSY Experiment zu einem 3D-DOSY kombinieren. Dabei kann zwischen drei verschiedenen Kombinationen unterschieden werden. Die Pulssequenz kann dabei mit der Diffusionskodierung vor der Impulsfolge des Korrelationsexperiments (z.B. COSY oder HMQC) mit anschließender oder integrierter Diffusionskodierung durchgeführt werden.^[140]

Im folgenden Abschnitt werden zwei Mischungen, bestehend aus Styrololigomeren, quantitativ und qualitativ mittels 3D-DOSY sowie 3D-LC-DOSY untersucht. Zunächst soll das Potential der 3D-NMR Experimente in Bezug auf die Mischungsanalyse vorgestellt werden, bevor die Kombination aus LC und NMR für die Analyse der Oligostyrolmischung vorgestellt wird.

3.6.1 2D-DOSY

Für die NMR-spektroskopischen 3D-DOSY Experimente wurde eine Mischung aus Styrolmonomer, -dimer und -trimer hergestellt. Diese wurde anschließend mittels 2D-DOSY analysiert, um die Trennung der Komponenten zu bestimmen (Abbildung 81).

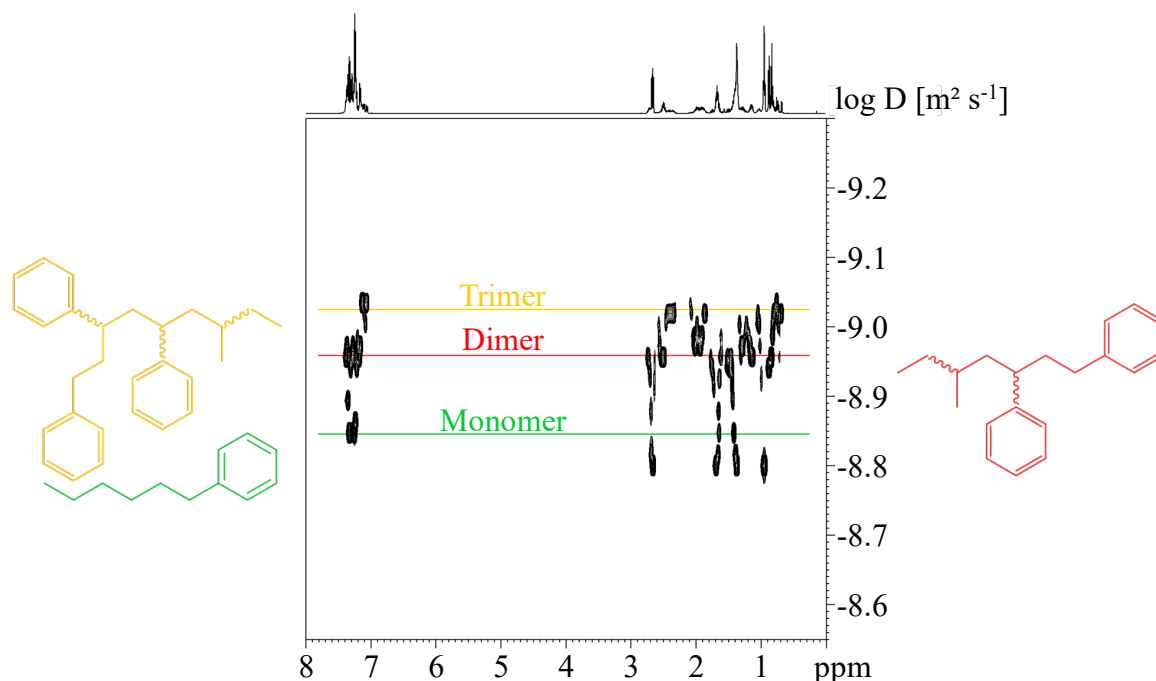


Abbildung 81: 2D-DOSY (dstebpgp3s) der Oligostyrolmischung des PS-Monomers ($M = 162.27 \text{ g mol}^{-1}$), Dimers ($M = 266.42 \text{ g mol}^{-1}$) und des Trimers ($M = 370.58 \text{ g mol}^{-1}$) in CDCl_3 .

Die Auftrennung der Mischung mittels 2D-DOSY zeigt eine gute Separierung des Monomers von den anderen Styrololigomeren, allerdings ist keine eindeutige Trennung des Dimers und Trimers zu erkennen. Die aromatischen Kreuzpeaks sind voneinander getrennt, jedoch zeigen die aliphatischen Kreuzpeaks Überlagerungen und können der jeweiligen Spezies nicht exakt zugeordnet werden. Gerade die höhere Anzahl der Isomere des Dimers und Trimers macht die Analyse der aliphatischen Signale sehr kompliziert. Zudem belegt die Messung, dass die Unterschiede der Molmassen beziehungsweise der hydrodynamischen Radien zu gering sind, um eine vollständige Auftrennung mittels DOSY durchzuführen.^[131,132]

3.6.2 3D-DOSY-COSY

Zur weiteren Untersuchung der Mischung wurde ein 3D-DOSY-COSY sowie ein 3D-DOSY-HMQC Experiment aufgenommen. Dazu wurden die Pulssequenzen *ledbpgpco2s3d* (Bruker) für das diffusionsbasierte COSY und *dgcsstehmqc* (Agilent) für das diffusionsbasierte HMQC verwendet. Alternativ wurde auch die von GARETH A. MORRIS et. Al. entwickelte *idosycosy3d* Pulssequenz benutzt, die die Diffusionskodierung der Spins während der COSY-Impulsfolge

integriert, um das Diffusionsdelay möglichst gering zu halten und somit die Sensitivität zu erhöhen.^[140] Die *idosycosy3d* Spektren lieferten bei den gewählten Parametern ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, jedoch war die Auflösung bezogen auf die Diffusionsachse, verglichen mit der *ledbpcpcos2s3d* Pulssequenz geringer und wird deshalb im Weiteren nicht dargestellt.

Die im Folgenden dargestellten 3D-DOSY Experimente hingegen, stellen die Diffusionskodierung der Spins vor die HMQC- beziehungsweise COSY-Impulsfolge.

Zu Vergleichszwecken wurde neben dem 3D-DOSY-COSY Experiment ein 2D-COSY aufgenommen, welches ebenfalls in Abbildung 82 dargestellt ist.

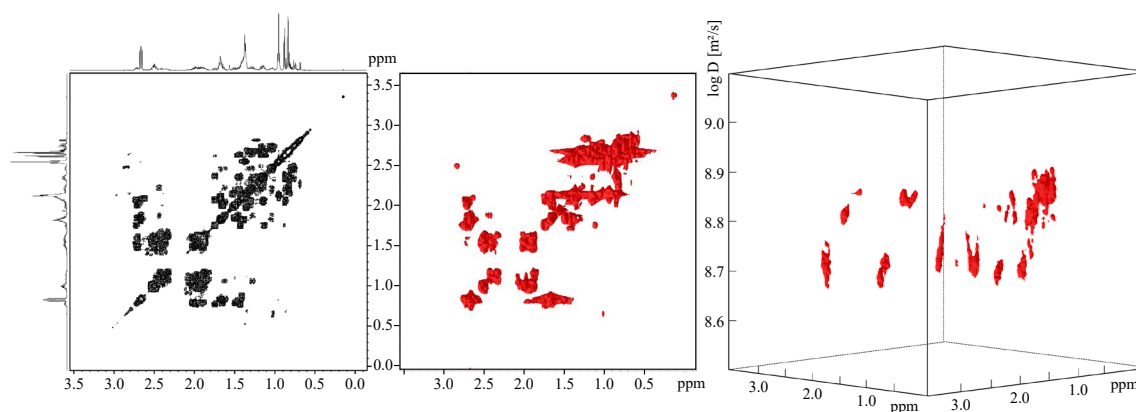


Abbildung 82: ^1H - ^1H -COSY Spektrum (links) neben der Summe aller 3D-DOSY-COSY Ebenen (mittig) und der 3D-Darstellung des 3D-DOSY-COSY Experiments (rechts) der Oligoformmischung (Monomer, Dimer und Trimer).

Die in Abbildung 82 gezeigten COSY-Spektren stellen den aliphatischen Bereich von 0 – 3.5 ppm dar. Beim Vergleich des 2D-COSY Spektrums und der Summe der Ebenen des 3D-DOSY-COSY Experiments, ist zu erkennen, dass in beiden Spektren dieselben Kreuzpeaks detektiert wurden. Durch Anpassung des *Thresholds* des 3D-Experiments ist es möglich, jede Korrelation zu identifizieren, jedoch erscheinen auch Artefakte, weshalb die Darstellung der Draufsicht, wie in Abbildung 82 gezeigt, gewählt wurde. Die kubische Illustration des 3D-Experiments bildet die Kreuzpeaks (xy -Ebene) der COSY-Impulsfolge in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (z -Achse) ab. Die Prozessierungssoftware TopSpin erlaubt es, einzelne Ebenen definierter Diffusionskoeffizienten zu plotten und in einem 2D-Spektrum anzuzeigen, um so die ^1H - ^1H -Korrelationen der Komponenten zu analysieren und diese mit den 2D-COSY Spektren der Einzelsubstanzen zu vergleichen (Abbildung 83).

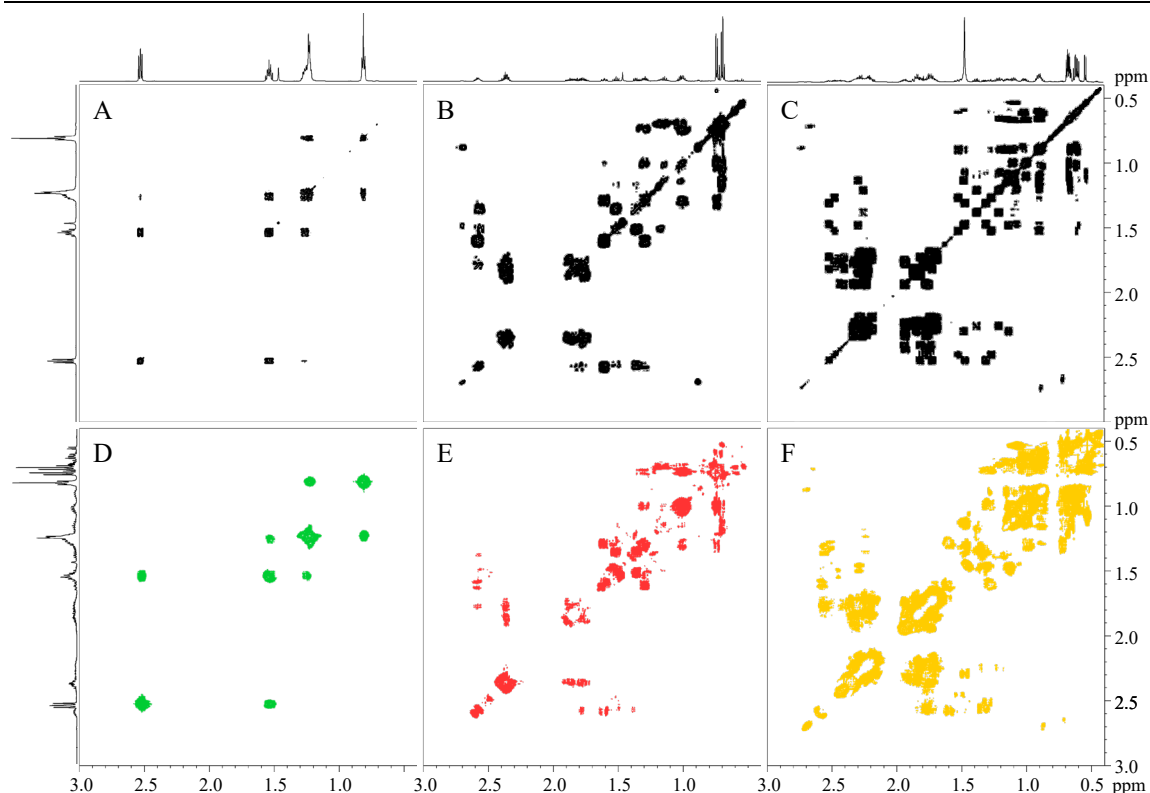


Abbildung 83: ^1H - ^1H -COSY Spektrum des individuell gemessenen Monomers (A), Dimers (B) und Trimers (C) neben den entsprechenden extrahierten 2D-COSY Ebenen der Oligostyrolmischung (D-F).

Die individuell vermessenen COSY-Spektren des Monomers (A), Dimers (B) und Trimers (C) sowie die extrahierten 2D Ebenen der DOSY-COSY Messungen (D-F) bilden den aliphatischen ^1H -Bereich ab, da dieser auch ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im 3D Experiment aufweist. Monomer Plot A zeigt dieselben Korrelationen wie die extrahierte 2D-Ebene der 3D Messung. Die Methylgruppe bei 0.8 ppm korreliert zur CH_2 -Gruppe bei 1.23 ppm, welche wiederum mit dem Triplet bei 2.5 ppm korreliert. Die Zuordnung war aufgrund der Struktur des Monomers sehr einfach. Die Untersuchung der Korrelationen des Dimers (B, E) mit zwei Taktizitäten sowie des Trimers (C, F) mit vier unterschiedlichen Taktizitäten ist durch Signalüberlappungen sowie der nicht optimalen Auftrennung auf der Diffusionsachse etwas komplizierter. In beiden Fällen zeigen die 2D-COSY Spektren der individuell vermessenen Oligomere (B, C) eine deutlich bessere Auflösung, bedingt durch die 2048 kB Datenpunkte des FIDs und verwendeten 512 Inkrementen, verglichen mit den 1024 kB Datenpunkte des FIDs und den 128 verwendeten Inkrementen der 3D-Messung (E, F). Die geringere Auflösung im 3D-Experiment wurde gewählt, um ein gutes Zeit-zu-Nutzen-Verhältnis zu erhalten. Trotz der schlechteren Auflösung können alle Peaks detektiert und zugeordnet werden. Bei Betrachtung der extrahierten COSY-Ebene des Trimers (F) sind noch mehr überlappende Signale als bei der des Dimers (E) zu erkennen, jedoch sind bei geeigneter Anpassung des *Thresholds* auch hier alle Signale zu identifizieren.

3.6.3 3D-DOSY-HMQC

Alternativ zu den vermessenen COSY-Experimenten soll im Folgenden die Analyse der Mischung mittels ^1H - ^{13}C -HMQC Experiment sowie 3D-DOSY-HMQC erfolgen, da der aliphatische Bereich deutlich weniger Korrelationen aufzeigt und die Signale somit leichter zugeordnet werden können.

Dieselbe Oligostyrolmischung wie auch die Einzelsubstanzen, die für die COSY und DOSY-COSY Experimente verwendet wurden, wurden anschließend mit den heteronuklearen 2D- und 3D-Experimenten analysiert. Die Ergebnisse der Mischung sind in Abbildung 84 dargestellt.

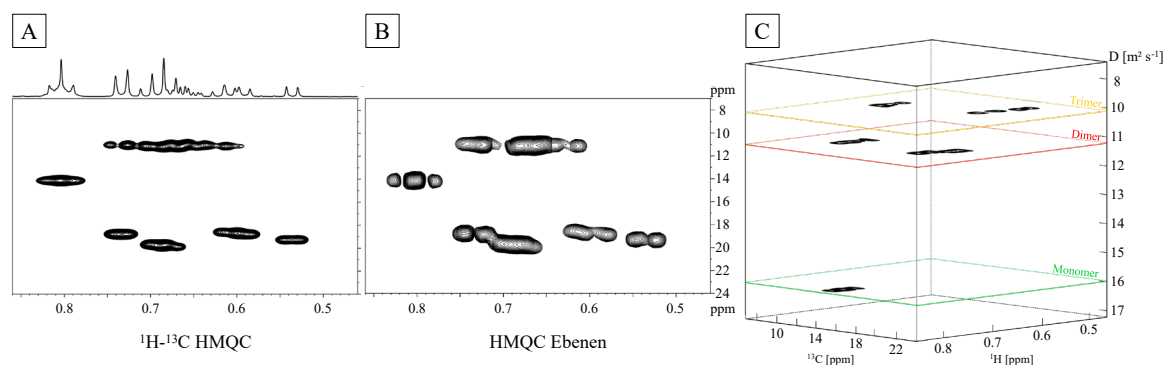


Abbildung 84: ^1H - ^{13}C -HMQC (A) der Oligostyrolmischung neben der Summe aller HMQC Ebenen (B) des 3D-DOSY-HMQC Würfels (C).

Die Untersuchung der Oligostyrolmischung mittels ^1H - ^{13}C -HMQC (A) und 3D-DOSY-HMQC (C) mit der Summe aller ^1H - ^{13}C -Ebenen (B) präsentieren die gleichen Korrelationen der Substanzen in der Mischung. Für die Experimente wurde der aliphatische Bereich zwischen 0,5 und 0,85 ppm ausgewählt, der eine der Methylgruppen des Initiators der verschiedenen Isomere darstellt. Ähnlich wie schon beim DOSY-COSY Experiment zeigt auch die Summe (B) aller HMQC-Ebenen eine geringere Auflösung als die individuell vermessene Mischung (A). Verglichen mit den Ergebnissen der DOSY-COSY Messung konnten jedoch besser aufgelöste und übersichtlichere Spektren aufgrund der geringeren Anzahl an Kreuzpeaks akquiriert werden. Zudem bietet das HMQC durch die ^{13}C -Achse eine bessere Auflösung der akquirierten Spektren.

Um die extrahierten heteronuklearen 2D-Spektren mit den individuell vermessenen Einzelsubstanzen zu vergleichen, wurden ^1H - ^{13}C -HMQCs von Monomer, Dimer und Trimer vermessen und in Abbildung 85 den extrahierten 2D-Spektren gegenübergestellt.

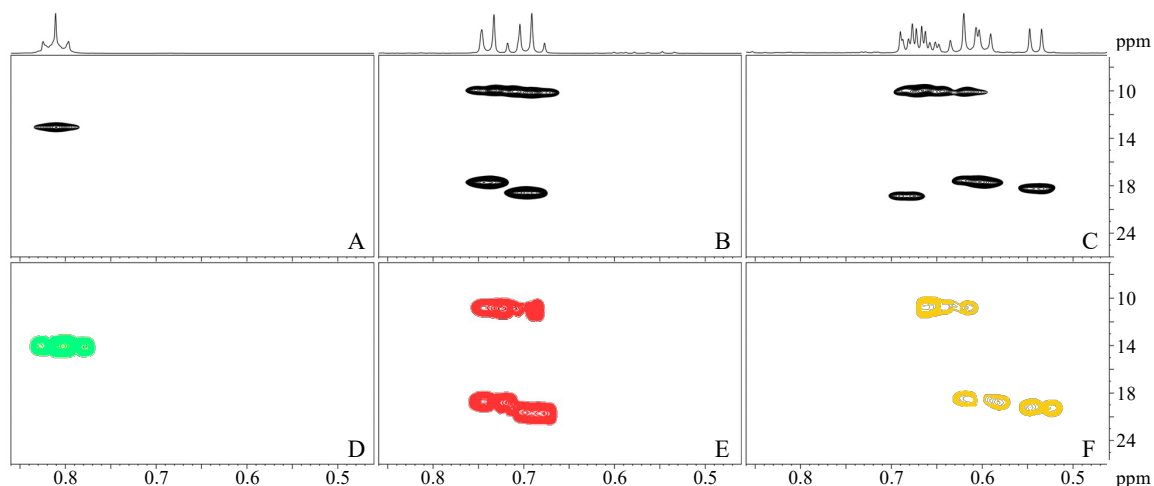


Abbildung 85: ^1H - ^{13}C -HMQC Spektren des individuell vermessenen Styrol-Monomers (A), -Dimers (B), -Trimers (C) und den entsprechenden extrahierten 3D-DOSY-COSY-HMQC Ebenen der Oligostyrolmischung (D-F).

Die HMQC-Spektren (A-C) der individuell vermessenen Oligomere präsentieren die Methylgruppe beziehungsweise die Methylgruppen des Initiators. Der chemische Verschiebungsbereich wurde von 0.45 – 0.85 gewählt, da in diesem Bereich alle Methylgruppen zu erkennen sind. Neben der Veränderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Oligomer, ändert sich die Anzahl der Signale in Abhängigkeit der möglichen Taktizitäten (2^{n-1} pro Oligomer). Das Monomer (A, D) zeigt exakt eine chemische Verschiebung für die Methylgruppe des Initiators. Die HMQC-Spektren des Dimers (B, E) bilden mehrere Signale ab. Aufgrund der überlagernden Multipletts können die Signale nicht exakt bestimmt werden, da auch die Auflösung der 2D-Spektren nicht ausreichend ist. Der in Spektrum F fehlende Kreuzpeak ist nur aufgrund des gewählten *Thresholds* und der geringeren Intensität nicht dargestellt, kann bei entsprechender Anpassung jedoch sichtbar gemacht werden. Allerdings sind drei chemische Verschiebungen in der ^{13}C -Achse (B, C, E, F) sichtbar. Die individuellen Einzelmessungen als auch die extrahierten 2D-Ebenen des 3D-Experiments liefern deckungsgleiche Resultate, erlauben aber aufgrund der Überlagerungen keine eindeutige Zuordnung der Isomere. Durch eine Trennung der verschiedenen Isomere und anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung wäre eine Zuordnung vermutlich erfolgreicher, weshalb im nächsten Abschnitt eine Oligostyrolmischung mittels chromatographischer Trennung untersucht werden soll.

3.6.4 SEC-NMR und 3D-SEC-DOSY

Im folgenden Kapitel wird die Kopplung von Chromatographie und NMR-Spektroskopie zur Auftrennung und Untersuchung einer Oligostyrolmischung vorgestellt. Dazu wurde eine Mischung, bestehend aus verschiedenen Styrololigomeren (Monomer - Undecamer) verwendet. Die Separierung der Analyten erfolgt über die Größenausschlusschromatographie (SEC), um anschließend mittels verschiedener 1D- und 2D-NMR Experimente die Wiederholungseinheiten und Molmasse der Oligomere zu bestimmen. Für die Auftrennung und Untersuchung der Analyten wurde ein HPLC-System mit angeschlossenem UV-Detektor, *Interface (Loop Collector)* sowie ein Bruker Avance III HD 600 MHz Spektrometer genutzt. Zur Untersuchung der Oligomere, nach erfolgter Auftrennung durch das LC-System, wurde der UV-Detektor, aber vor allem das NMR-Spektrometer eingesetzt. Dabei bietet das NMR-Spektrometer die Möglichkeit, neben der Bestimmung der Struktur sowie der Taktizität, die Molmassen beziehungsweise die Wiederholungseinheiten der Oligomere über eine Endgruppenanalyse zu ermitteln. Durch WET-Lösungsmittelunterdrückung konnte vollständig auf deuteriertes Lösungsmittel verzichtet werden. Nach der Optimierung der chromatographischen Bedingungen wurde ein *Onflow-Run* der Mischung akquiriert (Abbildung 86).

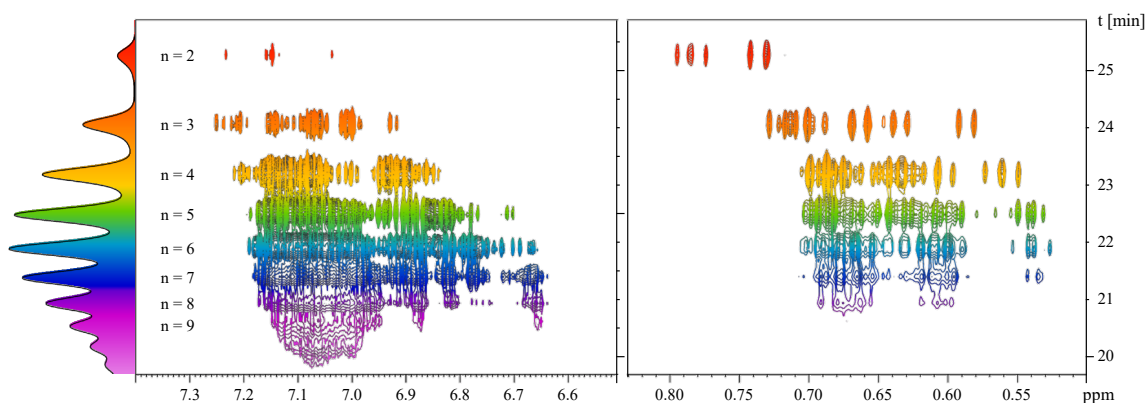


Abbildung 86: SEC-NMR ^1H -*Onflow-Run* der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.5 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 - 0.45 ppm).

Der *Onflow-Run* ermöglicht die Darstellung der ^1H -Signale der zuvor separierten Analyten und zeigt hier den aromatischen und aliphatischen Bereich der untersuchten Oligomere. Das Pseudo-2D-Experiment akquiriert kontinuierlich ^1H -Spektren und durch Anpassung des *Thresholds* können die ^1H -Signale aller LC-Peaks dargestellt werden. Die Auftrennung der Moleküle gelingt besser bei den kleineren Molmassen beziehungsweise den Oligomeren mit geringerer Anzahl an Wiederholungseinheiten. Die letzten drei dargestellten Peaks ($n = 2, 3, 4$) sind basisliniengetrennt und erlauben somit eine exakte Identifizierung der Wiederholungseinheiten über die Endgruppenanalyse. Bei geringeren Retentionszeiten ist eine Überlappung der LC-Peaks zu beobachten.

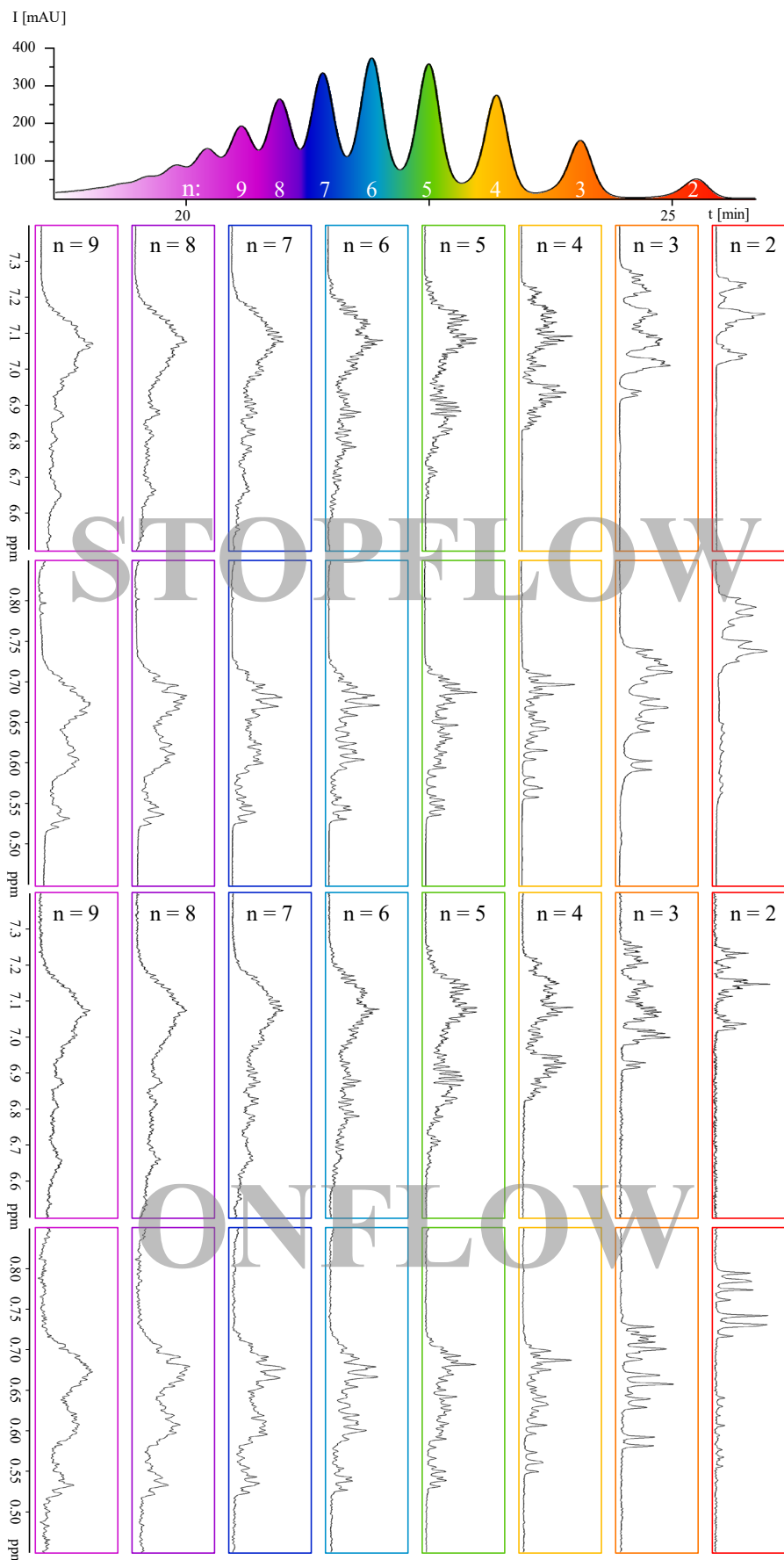


Abbildung 87: Vergleich des ^1H -SEC-NMR *Stopflow*-Runs und des *Onflow*-Runs der Oligostyrol-Mischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.5 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 ppm - 0.45 ppm).

Damit werden auch die ^1H -Spektren überlagerte Signale von zwei Oligomeren darstellen, was wiederum die Bestimmung der Oligomere über die Endgruppenanalyse erschwert. Durch die Integration der Spektren am Peakmaximum eines jeden LC-Peaks konnten jedoch die Wiederholungseinheiten mit geringen Abweichungen bestimmt werden.

Da der *Onflow-Run* durch die Flussgeschwindigkeit nur eine limitierte Anzahl an Scans ermöglicht, wurde in weiteren Untersuchungen das *Interface* verwendet, um jeweils die Peakmaxima der LC-Peaks zu sammeln und anschließend im *Stopflow*-Verfahren zu vermessen. Für die Experimente wurden 64 Scans gewählt, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen (Abbildung 87). Der Vergleich von *Onflow*- und *Stopflow-Run* präsentiert nahezu identische Spektren, die sich nur im Signal-zu-Rausch-Verhältnis unterscheiden. Für die SEC-NMR Analyse der Oligomermischung wurde eine Konzentration von 20 mg mL^{-1} vorbereitet und $100 \mu\text{L}$ der Probe injiziert. Die hohe Konzentration ermöglichte es, schon während des *Onflow-Runs* ausreichende ^1H -Spektren zu akquirieren, die für die weitere Analyse ausreichend sind. Die Oligomere mit höheren Molmassen, die bei den geringeren Retentionszeiten eluieren, weisen deutlich mehr aromatische als auch aliphatische ^1H -Signale auf, erklärbar durch die Anzahl an 2^{n-1} Taktizitäten pro Oligomer.

Die verwendete Mischung, ein PS-Homopolymer Referenzstandard mit einem M_p von 682 g mol^{-1} , weist die höchste Intensität beim Styrolhexamer ($683.03 \text{ g mol}^{-1}$) auf. Zur weiteren Untersuchung der Molmassen wurde der *Stopflow-Run* zudem genutzt, um von jedem zuvor gesammelten LC-Peak ein 2D-DOSY Experiment aufzunehmen.

Die 3D-Darstellung der SEC-DOSY-Analyse bildet die Proportionalität von Diffusionskoeffizient und Molmasse der Styrololigomere ab (Abbildung 88). Aus Gründen der besseren Darstellbarkeit wurde die z -Achse (Retentionszeit) invertiert, so dass die Diffusionskoeffizienten der kleineren Molmassen unten im Würfel dargestellt sind. Mit steigender Anzahl der Wiederholungseinheiten verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit, da die kleineren Molmassen einen geringeren hydrodynamischen Radius vorweisen. Bei Betrachtung der größeren Oligomere ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen den vermessenen Diffusionskoeffizienten geringer wird. Die nicht vollständige Separierung der einzelnen Oligomere, führt zu Überlagerungen der verschiedenen n -mere. Während das Dimer, Trimer und Tetramer vollständig getrennt wurden, zeigt die Separierung der höheren Oligomere eine schlechtere Trennung. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die gesammelten Peaks mehr als nur eine Molmasse beinhalten. Je nachdem wie groß die Vermischung mit anderen Molmassen ist, kann dies auch Einfluss auf die bestimmten Diffusionskoeffizienten haben. Je größer die Verunreinigung durch ein Styrolmolekül geringer Masse, desto größer wird der Diffusionskoeffizient, weil die Massenunterschiede zu gering sind, um beide Analyten eindeutig zu bestimmen.

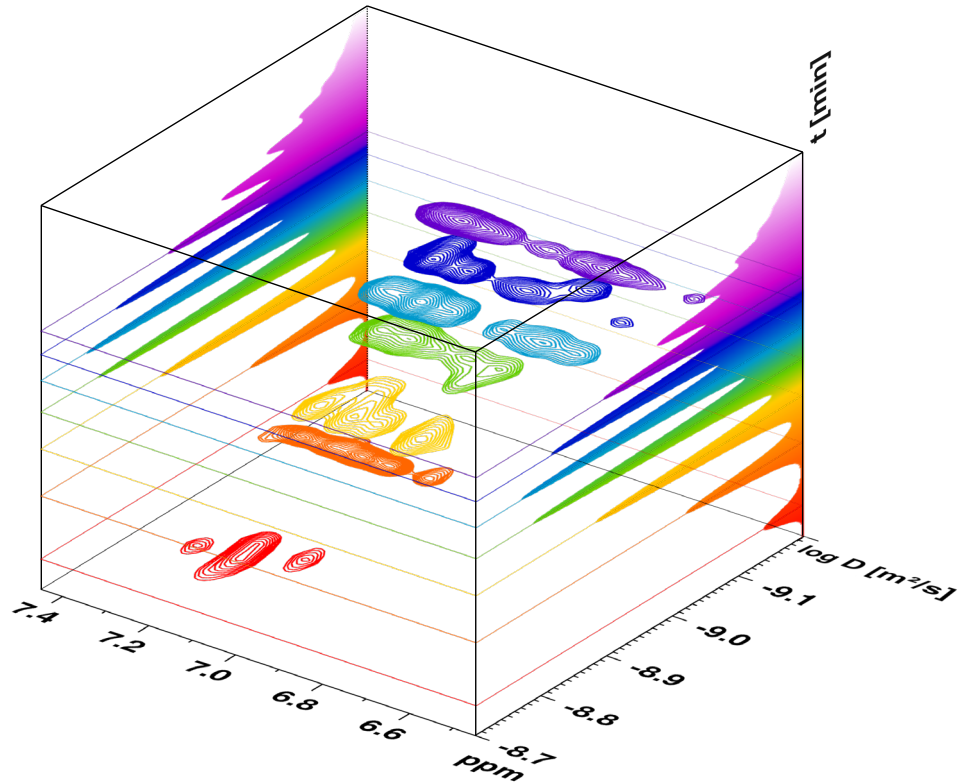


Abbildung 88: 3D-SEC-DOSY Würfel der im *Stopflow*-Modus akquirierten 2D-DOSY Spektren (aromatische Protonen) geplottet gegen die Retentionszeit der chromatographischen Analyse. Die Zeitachse wurde für eine übersichtlichere Darstellung der Kreuzpeaks invertiert.

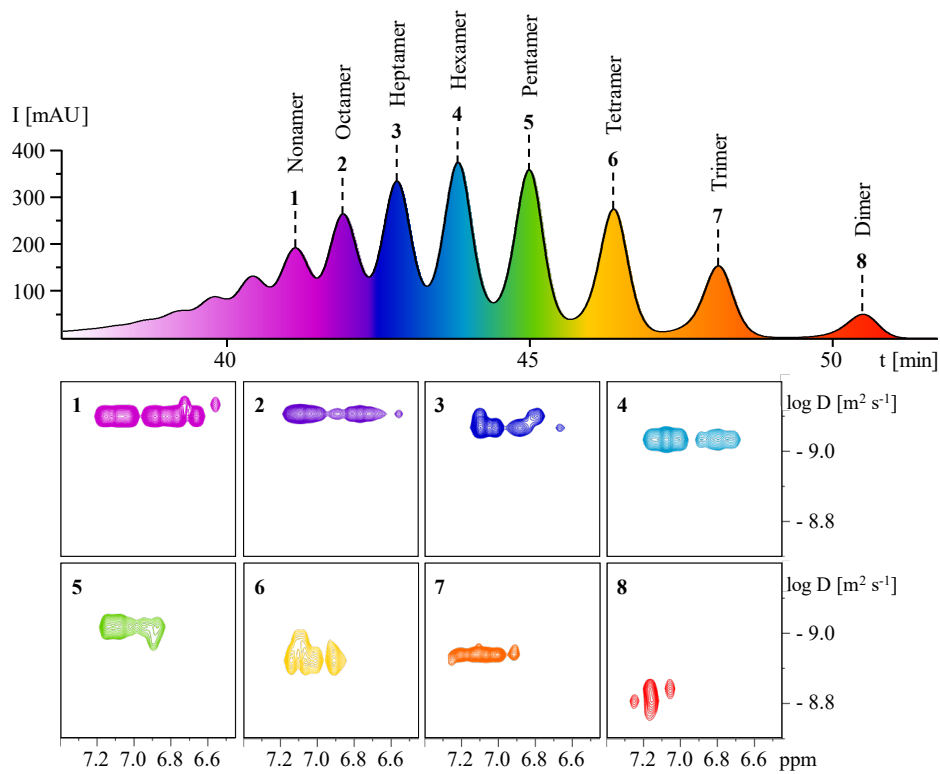


Abbildung 89: 2D-DOSY Spektren der mittels *Interface* (BPSU 36-2) gesammelten chromatographischen Peaks mit Zuordnung der Peaks im Chromatogramm (SEC).

Die in Abbildung 89 dargestellten 2D-Plots der *Stopfow*-DOSY Experimente belegen die Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Molmasse, besonders deutlich zu erkennen bei den Peaks 4 bis 8, die gute chromatographische Separierung aufweisen. Die Peaks 1 bis 3 hingegen wurden weniger gut getrennt und somit ist eine Überlagerung von Oligomeren zu erwarten, die damit zu gemittelten Diffusionskoeffizienten führen.

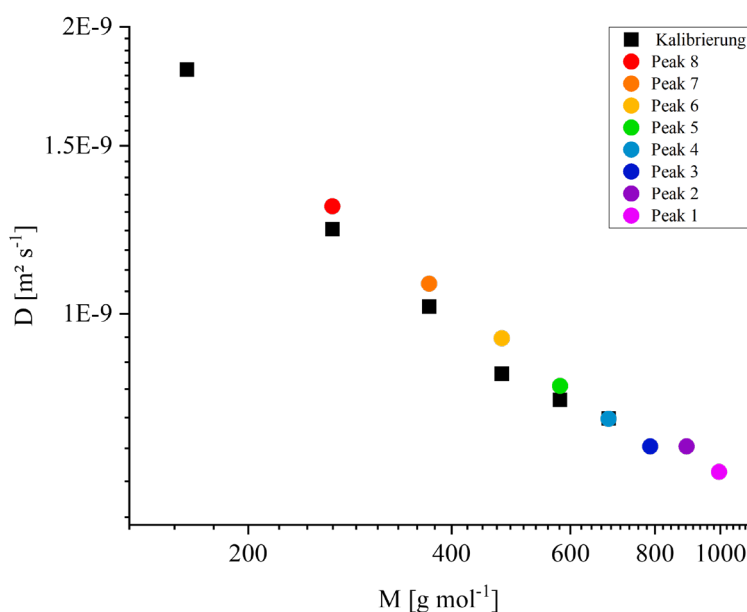


Abbildung 90: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere (im NMR-Röhrchen - schwarz) gegen die molare Masse (M_w). Dazu die Messdaten (farbig) der SEC-DOSY Experimente der Peaks 1-8.

Die mittels SEC-DOSY bestimmten Diffusionskoeffizienten präsentieren bei doppelt logarithmischer Auftragung gegen die Molmassen einen geraden Verlauf, der erst bei den höheren Molmassen leichte Abweichungen aufweist. Die ermittelten Molmassen zeigen zudem eine gute Übereinstimmung mit den Diffusionskoeffizienten der Kalibrierung, die im NMR-Röhrchen durchgeführt wurde. Des Weiteren soll die Analyse der Mischung mit DOSY-ILT vorgestellt werden, bei der ebenfalls auf die Kalibrierung zurückgegriffen worden ist (Abbildung 91). Die bestimmte Molmassenverteilung ist in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Molmassenverteilungen der Mischung. Herstellerangabe (PSS GmbH) und Analyse mittels DOSY-ILT.

Analyse	M_p	M_w	M_n	PDI
PSS GmbH	682	764	666	1.15
DOSY-ILT	675	745	703	1.06

Die Angaben zur Molmassenverteilungen des Herstellers und die Resultate der DOSY-ILT Analyse liefern vergleichbare Ergebnisse, besonders M_p als auch M_w zeigen sehr ähnliche Werte. Mit Blick auf die Verteilungskurve in Abbildung 91 und das zuvor illustrierte Chromatogramm (Abbildung 89) ist eine Abweichung im Bereich der kleinen Molmassen zu erkennen.

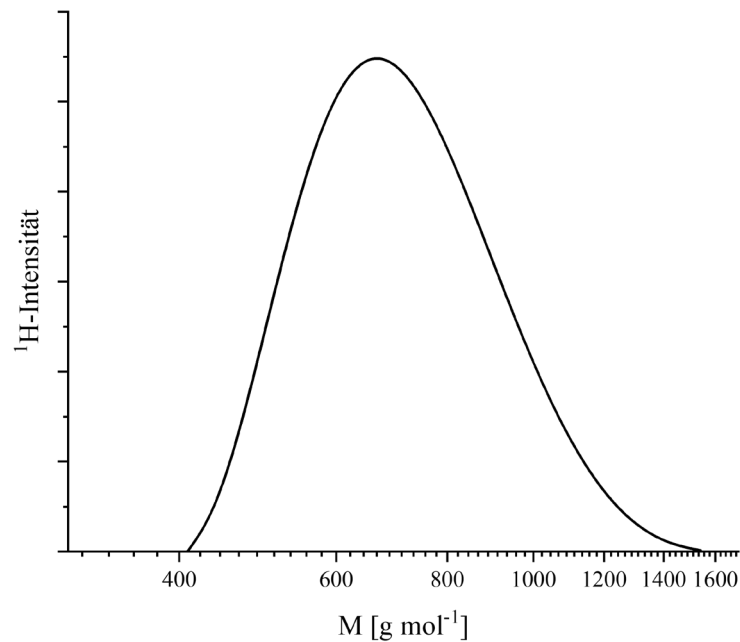


Abbildung 91: Analyse der Mischung mittels DOSY-ILT. Auftragung der ^1H -Intensitäten gegen die bestimmte Molmasse M .

Die mittels inverser Laplace Transformation ermittelte Molmassenverteilung beginnt ab einer Molmasse von 400 g mol^{-1} , die in etwa dem Trimer ($370.58 \text{ g mol}^{-1}$) entspricht. Ähnlich wie bei der chromatographischen Trennung sind auch Oligomere höherer Molmassen ($>1000 \text{ g mol}^{-1}$) zu erkennen und zudem stimmen die Peakmaxima M_p beider Methoden sehr gut überein. Bei den Unterschieden bezüglich des PDI bleibt die Frage, welche der beiden Methoden die akkuratere Analyse ermöglicht. Die möglicherweise nicht ideale Packung der Säule sowie physikalische Wechselwirkungen (Adsorption) mit dem Säulenmaterial könnten die Daten verfälschen, wohingegen bei einem DOSY-Experiment nur die Selbstdiffusion im Lösungsmittel vermessen wird. Allerdings ist auch die inverse Laplace Transformation nur eine mathematische Interpretation der Daten und hängt von der Güte der Messdaten ab.

3.6.5 LAC-NMR und 3D-LAC-DOSY

Im folgenden Kapitel wird die bereits untersuchte Oligostyrolmischung mittels Wechselwirkungschromatographie und NMR (LAC-NMR) analysiert.

Die chromatographischen Bedingungen wurden aus der Arbeit von PASCH und HILLER übernommen, in welcher die Taktizitäten einer Styroligomermischung mittels LC-NMR untersucht wurden.^[18] Das HPLC-System wurde zunächst nur mit dem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm betrieben. Erst nach einigen Vorversuchen wurde das NMR-Spektrometer mit dem HPLC-System verbunden, um einen ¹H *Onflow-Run* zu akquirieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 92 dargestellt.

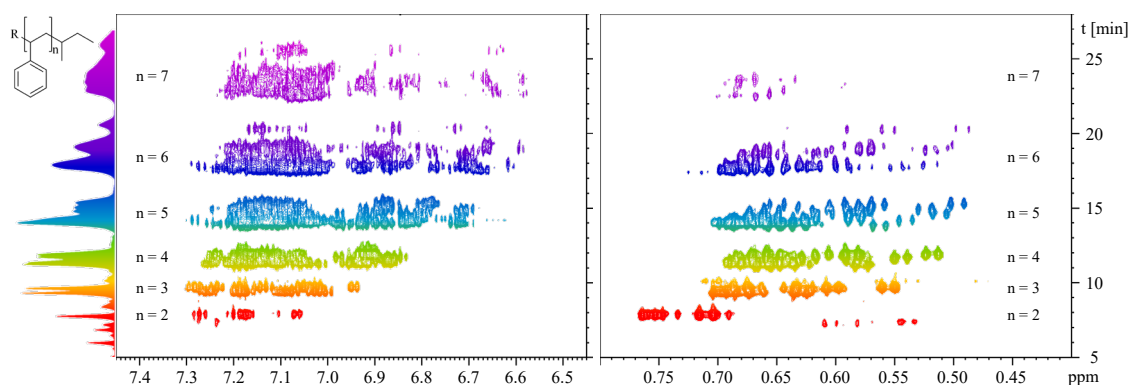


Abbildung 92: LAC-NMR ¹H-*Onflow-Run* der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.45 - 6.45 ppm) und aliphatische Protonen (0.8 - 0.4 ppm).

Die chromatographische Trennung ermöglichte sowohl die Separierung der Kettenlängen als auch die der verschiedenen Isomere der Oligostyrolmischung. Verglichen mit dem SEC-Chromatogramm fällt auf, dass die Trennung der Mischung über einen längeren Zeitraum erfolgte. Der Konturplot der ¹H-Spektren zeigt, bei gegebenem *Threshold*, die chemischen Verschiebungen der Signale zu jedem LC-Peak und ermöglicht durch Integration der Initiator-Methylgruppen und der aromatischen Protonen auch hier eine genaue Bestimmung der Wiederholungseinheiten. Die Anzahl der Styroleinheiten ist in Abbildung 92 den entsprechenden Peaks zugeordnet. Schon bei geringen Retentionszeiten ist der UV-Detektor in der Lage, minimale Konzentrationen der Analyten zu detektieren, wohingegen die NMR-spektroskopische Untersuchung bei gegebenem *Threshold* keine Signale abbildet. Für ein ordinäres ¹H-Spektrum werden meist mehrere Scans durchgeführt und durch Summation der pro Scan akquirierten Daten wird das finale FID erhalten. Der ¹H-*Onflow-Run* limitiert die Scans pro Spin in Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase. Zudem ist die verwendete Konzentration der chromatographischen Proben meist viel geringer als für NMR-Messungen vorbereitete Proben. Im Falle dieser Experimente wurden 100 μ L Probe mit einer Konzentration von 20 mg ml⁻¹ injiziert. Die 2 mg Probe verteilt sich über das gesamte Chromatogramm, so dass jeder Peak nur wenige μ g der Analyten repräsentiert.

Mit Hilfe der WET-Lösungsmittelunterdrückung konnten neben dem ^1H -Signal des Acetonitrils auch die ^{13}C -Satelliten unterdrückt werden, so dass das *Receiver Gain* vollständig an die Intensität der untersuchten Probe angepasst werden konnte. Mit den in Tabelle 44 angegebenen Parametern konnte so ein Scan pro Sekunde durchgeführt werden, so dass bei einer Flussrate von 1 mL min^{-1} ($16\text{ }\mu\text{L s}^{-1}$) und einem Flusszellenvolumen von $60\text{ }\mu\text{L}$ etwa vier Scans pro Spin ausgeführt werden, bevor dieser das Volumen der Flusszelle, die im Bereich der Detektionsspule sitzt, wieder verlässt.

Der *Loop Collector* (BPSU 36-2) bietet die Möglichkeit, während der chromatografischen Trennung einzelne, zuvor definierte Peaks, in dafür vorgesehenen Kapillaren zu sammeln und diese bei Bedarf direkt in die Flusszelle zu transportieren. Dabei kann der Lösungsmittelfluss so lange wie nötig unterbrochen werden. Dies ermöglicht es, ^1H -Experimente mit beliebig vielen Scans oder auch zeitintensivere 2D-Experimente durchzuführen. Zum Vergleich wurden neben dem *Onflow-Run* auch ein *Stopflow-Run* ausgeführt. Die Peaks von Interesse wurden zuvor definiert und anschließend einzeln in die Flusszelle transportiert. Die ^1H -Spektren des *Stopflow-Runs* sind in Abbildung 93 denen des *Onflow-Runs* gegenübergestellt.

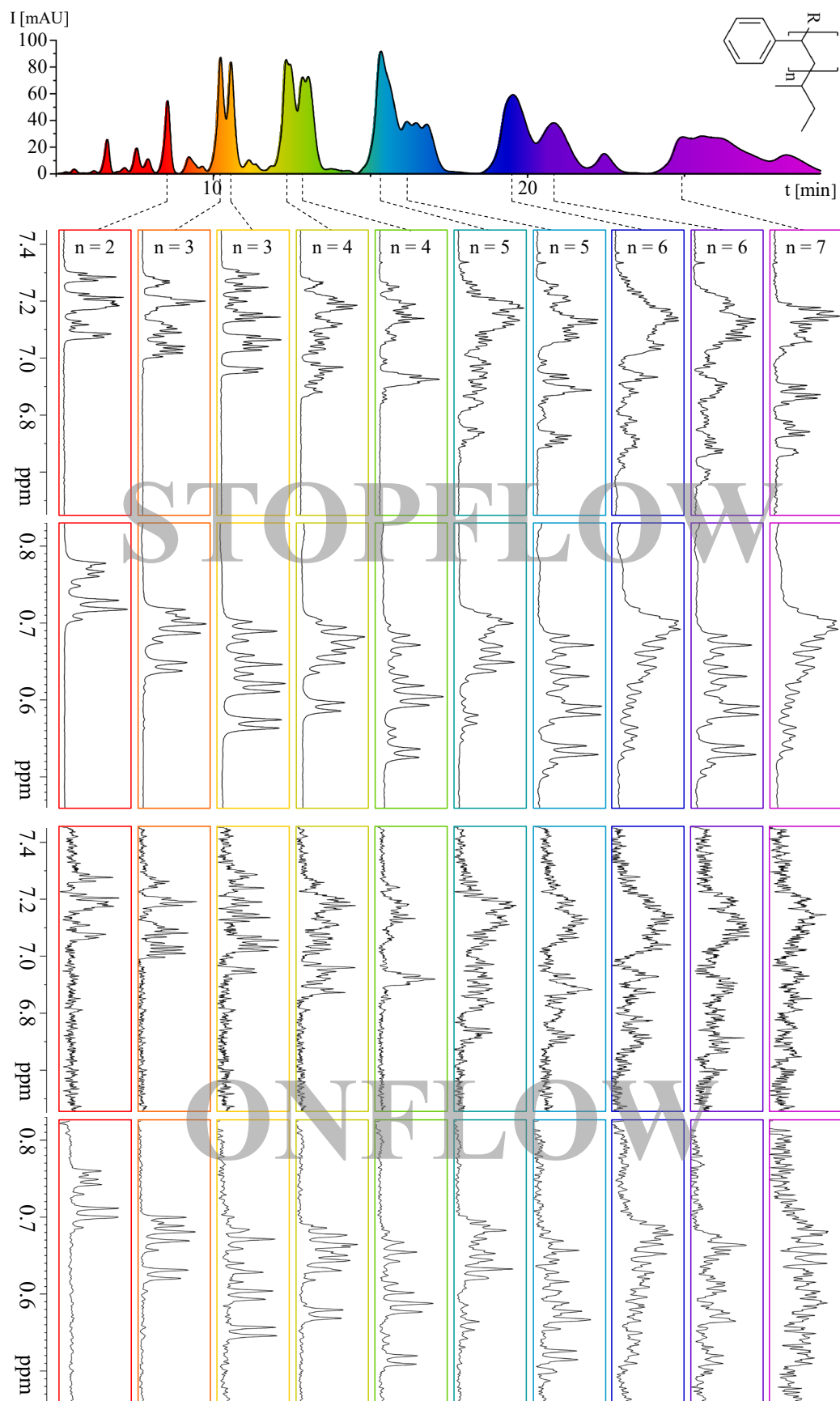


Abbildung 93: Vergleich des ^1H -LAC-NMR *Stopflow-Runs* und des *Onflow-Runs* der Oligostyrol-Mischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.6 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 ppm - 0.45 ppm).

Der *Stopflow-Run* präsentiert bessere Resultate als der *Onflow-Run*, da ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis akquiriert werden konnte und somit die Multipletstruktur aller Signale besser aufgelöst wurde. Je nach Konzentration der Analyten in der Flusszelle kann die Anzahl der Scans erhöht werden, so dass auch wenige μg Analyt zu sehr guten ^1H -Spektren führen. Die Plots des Dimers - Hexamers zeigen bei beiden Methoden ausreichende Signal-zu-Rausch-Verhältnisse im Bereich der aliphatischen Protonen, wobei die Zuordnung der Multipletts mit steigender Anzahl der Isomere beziehungsweise Taktizitäten immer komplizierter wird. Die chromatographische Auftrennung war nicht in der Lage, jedes Isomer voneinander zu trennen und so überlagern sich ähnliche Isomere. Bei Betrachtung der aromatischen Protonen wird die Zuordnung der Signale ab dem Pentamer ($n = 5$) aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses schwierig, für die Integration der Signale und die Ermittlung der Wiederholungseinheiten waren die Messdaten allerdings ausreichend.

Für erste Untersuchungen ist der *Onflow-Run* sehr gut geeignet, jedoch bietet die *Stopflow*-Methode neben längeren Messzeiten für die ^1H -Experimente auch mehrdimensionale NMR-Experimente durchzuführen.

Die folgende Tabelle gibt die Konzentrationen in der Flusszelle c_{FC} an, die über die Integrale der gesammelten Peaks I_{Loop} anhand der Gesamtfläche des Chromatogramms berechnet worden sind.

Tabelle 21: Bestimmte Intensitäten der mittels Loop Collector gesammelten Peaks mit der berechneten Masse m im jeweiligen Loop und der Flusszelle sowie die Konzentration c der Analyten in der Flusszelle.

Peak	I_{Loop}	%	m_{Loop} [μg]	m_{FC} [μg]	c_{FC} [mg mL^{-1}]
1	8.09	1.6%	32.4	9.7	0.16
2	14.09	2.8%	56.4	16.9	0.28
3	13.75	2.8%	55.0	16.5	0.28
4	15.66	3.1%	62.7	18.8	0.31
5	12.83	2.6%	51.3	15.4	0.26
6	17.30	3.5%	69.2	20.8	0.35
7	7.53	1.5%	30.1	9.0	0.15
8	11.56	2.3%	46.3	13.9	0.23
9	7.39	1.5%	29.6	8.9	0.15

Der Konzentrationsbereich der während des *Stopflow-Runs* gesammelten und in die Flusszelle transferierten Peaks liegt zwischen 0.15 und 0.35 mg mL^{-1} . Trotz dieser sehr geringen Probenmenge konnten mit dem Helium gekühlten Breitbandprobenkopf sehr gute Spektren erhalten werden. Bei noch geringeren Konzentrationen wäre mindestens ein stärkerer Magnet ($> 700 \text{ MHz}$) und ein inverser Probenkopf notwendig.

Verglichen mit den rein NMR spektroskopischen Methoden, liefert die LC-NMR eine deutlich bessere Auftrennung der Oligomere, da die verwendete Säule nicht aufgrund des hydrodynamischen Radius, sondern anhand der chemischen Struktur der Isomere separiert.

Die Kombination von Flüssigkeitschromatographie und NMR-Spektroskopie soll im Folgenden dazu genutzt werden, die Anzahl der Wiederholungseinheiten der Oligomere in der Mischung zu identifizieren und mittels DOSY die hydrodynamischen Radien und damit die Molmasse zu bestimmen. Die Auftrennung erfolgte mittels C₁₈-Säule, so dass die mit dem *Interface* (BPSU 36-2) gesammelten Peaks anschließend einzeln vermessen werden konnten. Die 2D-DOSY Experimente liefern für jeden Peak einen Diffusionskoeffizienten. Durch die Vermessung der fraktionierten oder kommerziell erworbenen Einzelsubstanzen konnte zudem eine Kalibrierung durchgeführt werden, die es erlaubt, anhand der Diffusionskoeffizienten die Molmassen in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Da es sich bei den Analyten um monodisperse Oligomere handelt, kann mit der Kalibrierung die exakte Anzahl der Wiederholungseinheiten bestimmt werden.

Für die Diffusionsexperimente wurde die *dstebpgp3s* Pulssequenz (Bruker) modifiziert und eine WET-Lösungsmittelunterdrückung implementiert, da, wie bei den vorherigen LC-NMR Messungen, protoniertes Lösungsmittel (in diesem Fall Acetonitril) für die Experimente verwendet wurde. Je nach Intensität der Peaks im UV-Chromatogramm, wurden 32 oder 64 Scans pro Inkrement genutzt. Die Gradientenstärke wurde von 10 – 80% in 16 linearen Schritten inkrementiert, um die Messzeit und eine mögliche Diffusion der Analyten aus der Flusszelle so gering wie möglich zu halten. Die Ergebnisse der 3D-LC-DOSY Messungen sind in Abbildung 94 illustriert.

Die im 3D Würfel übereinander gelegten 2D-DOSY Spektren zeigen eine eindeutige Verschiebung der zunächst großen Diffusionskoeffizienten hinzu geringeren Werten. Wie schon aus dem ¹H-*Onflow*-Run bekannt, eluieren die kleineren Oligomere, mit kleinerem hydrodynamischem Radius zuerst. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die 2D-DOSY Plots der gesammelten Peaks nebeneinander in Abbildung 95 mit dem dazugehörigen Chromatogramm dargestellt.

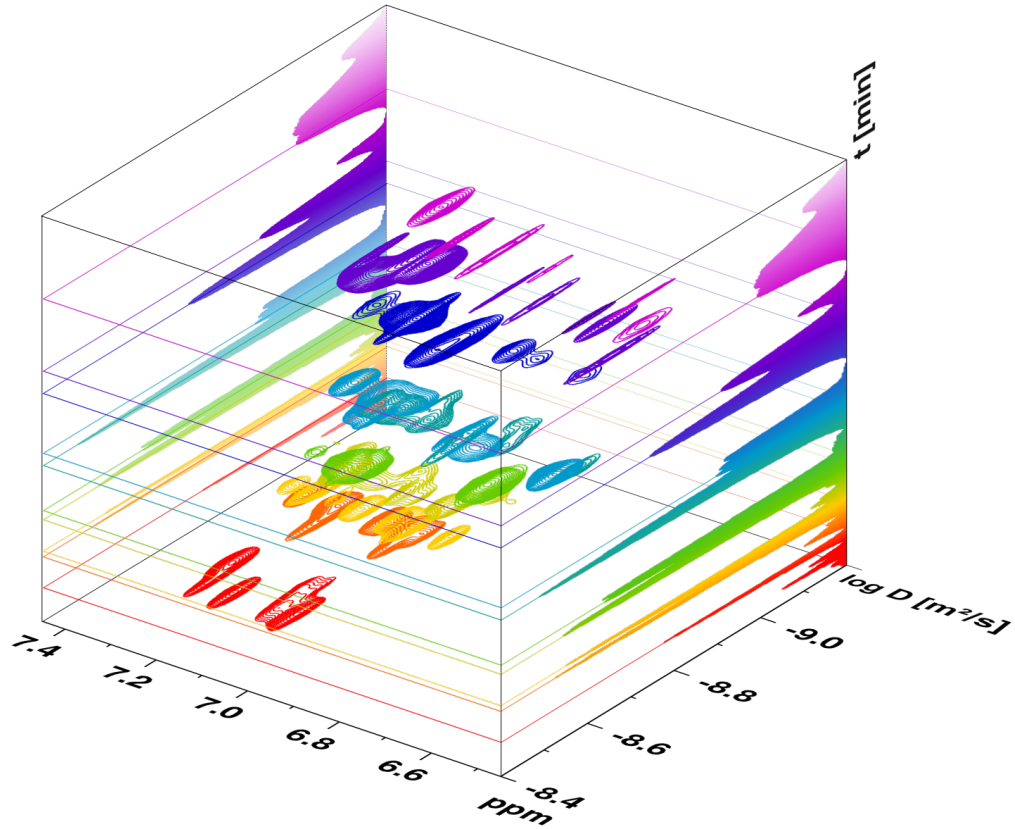


Abbildung 94: 3D-LAC-DOSY Würfel der im *Stopflow* akquirierten 2D-DOSY Spektren geplottet gegen die Retentionszeit der chromatographischen Analyse.

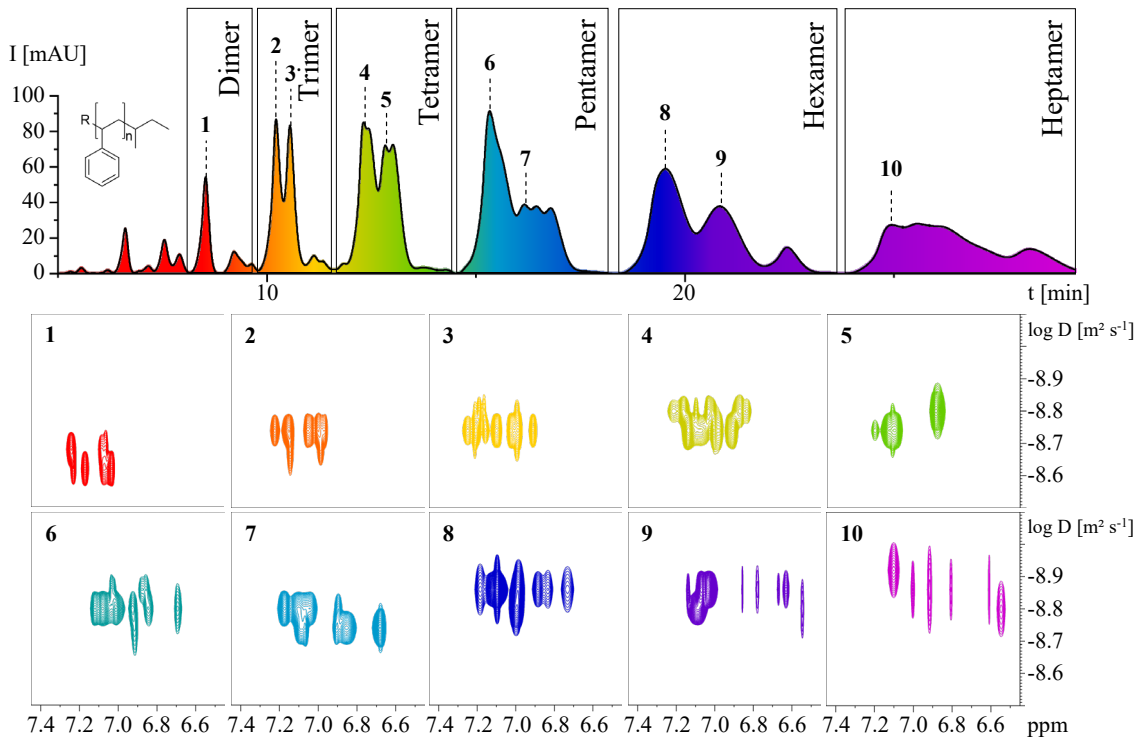


Abbildung 95: 2D-DOSY Spektren der mittels *Interface* (BPSU 36-2) gesammelten, chromatographischen Peaks mit Zuordnung der Peaks im Chromatogramm (LAC).

Die hier gewählte Darstellung der Diffusionskoeffizienten, belegt den bereits beschriebenen Trend. Mit Erhöhung der Retentionszeit verringert sich der Diffusionskoeffizient. Die 2D Plots eignen sich ebenfalls zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien, jedoch wurden für die weiteren Berechnungen die monoexponentiellen Fits der Signalabfälle der integrierten aromatischen Intensitäten verwendet, da diese ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die aliphatischen Protonen aufwiesen. Aufgrund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde für die Auswertung ein *linebroadening* von 5 Hz für die Prozessierung der Daten verwendet.

Für die Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten wurden das zertifizierte Monomer, Dimer und Trimer sowie die fraktionierten Proben der Tetramer-, Pentamer-, Hexamer- und Heptamer-Peaks einzeln mittels *dstebpgp3s* Pulssequenz in Acetonitril vermessen. Durch massenspektrometrische Analyse wurden die Massen der fraktionierten Oligomere eindeutig identifiziert (MS-Daten im Anhang). Zuvor wurde noch eine Verdünnungsreihe mit einer Konzentration von 1 bis $0.0125 \text{ mg mL}^{-1}$ im NMR-Röhrchen durchgeführt. Die berechneten Konzentrationen der Analyten in der Flusszelle liefern keine exakten Daten, da schon kleinste Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung des *Interface* sowie Diffusion der Analyten aus der Flusszelle, zu abweichenden Konzentrationen führt. Zudem kann die Flusszelle, aufgrund ihrer geringen Größe und dem nicht abgeschlossenen Volumen, nicht zu 100% mit einem NMR-Röhrchen verglichen werden, weshalb diese Messreihe zur Ermittlung der optimalen Konzentration mit dem Styrol-Trimer durchgeführt wurde (Abbildung 95).

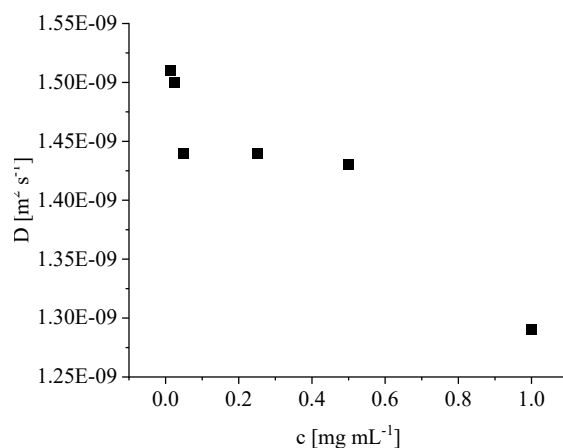


Abbildung 96: Diffusionskoeffizienten des Styroltrimers geplottet gegen die Konzentration (Messung im NMR Röhrchen).

Durch die Auswertung der konzentrationsabhängigen Experimente und dem Vergleich mit den 3D-LC-DOSY Messungen wurde eine Konzentration von 0.025 mg mL^{-1} für die Molmassenkalibrierung gewählt. Der Diffusionskoeffizient bei 0.025 mg mL^{-1} beträgt bei der Messung im NMR-Röhrchen $1.50 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und entspricht den Werten des LC-NMR Experiments

($D_{\text{Peak2}}: 1.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_{\text{Peak3}}: 1.52 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Die Diffusionskoeffizienten der vermessenen Oligomere im NMR-Röhrchen sind in Abbildung 97 dargestellt.

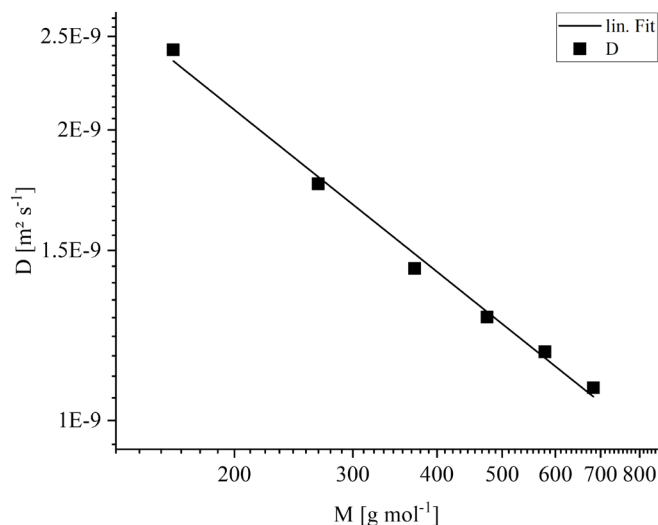


Abbildung 97: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere gegen die Molare Masse (M_w). Die Gerade zeigt den linearen Fit der Daten ($c = 0.0025 \text{ mg mL}^{-1}$).

Die gefitteten Parameter a und b der Gleichung (57) sind in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Gefittete Parameter a und b der Gleichung (57) für die Styrololigomere (Lösungsmittel: Acetonitril).

Kalibrierung	a	b	R^2
Styrololigomere	4.0168×10^{-8}	-0.557	0.994

Sowohl die grafische Darstellung (Abbildung 97), als auch der gefittete Parameter b belegen die Proportionalität von Diffusionskoeffizient und Molmasse nach Gleichung (57). Zudem entspricht Parameter b den Werten für ein gutes Lösungsmittel.^[70] Zum Vergleich der Diffusionskoeffizienten, vermessen im Röhrchen und mittels 3D-LAC-DOSY, sind alle Messdaten in Abbildung 98 illustriert.

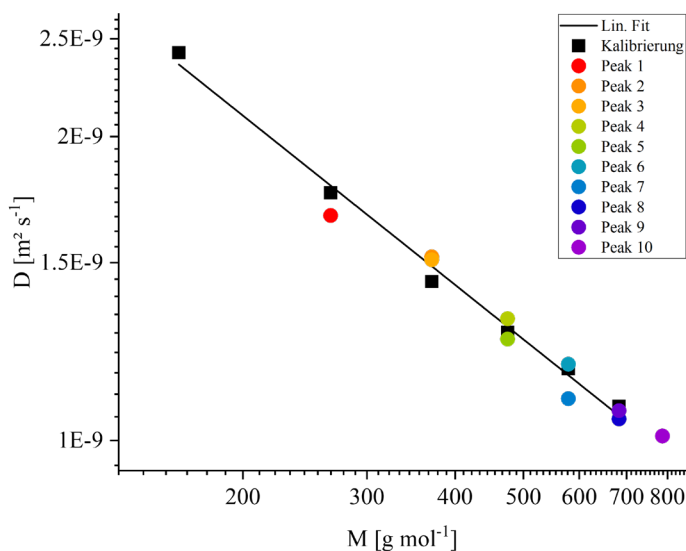


Abbildung 98: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere (NMR-Röhrchen - schwarz) gegen die Molare Masse (M_w) mit linearem Fit. Dazu die Messdaten (farbig) der LAC-DOSY Experimente der Peaks 1-10.

Die Darstellung der Diffusionskoeffizienten demonstriert die sehr gute Vergleichbarkeit der Messung im Röhrchen und der Flusszelle. Alle LAC-Messdaten weisen nur eine sehr geringe Abweichung von den Daten der Kalibrierung auf. Dies würde es ebenfalls erlauben, die Molmassen zu bestimmen, ohne die chemische Zusammensetzung bereits aus den ¹H-*Onflow*-Runs zu verwenden. Die berechneten Molmassen sowie die über den hydrodynamischen Radius bestimmten Durchmesser der vermessenen Peaks sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Gemessene Diffusionskoeffizienten, berechnete sowie mit Massenspektrometrie bestimmte Molmassen (a: Zertifizierte Oligomere; b: Fraktionierte Oligomere) der jeweiligen Peaks.

Peak	R _t [min]	PS-Oligomer	n	D [m ² /s]	M [g/mol]	M [g/mol] _{calculated}	d [nm]
1	8.53	Dimer	2	1.67×10 ⁻⁰⁹	266.42 ^a	302.98	0.759
2	10.22	Trimer	3	1.52×10 ⁻⁰⁹	370.58 ^a	362.74	0.834
3	10.55			1.51×10 ⁻⁰⁹	367.35	0.840	
4	12.31	Tetramer	4	1.32×10 ⁻⁰⁹	474.73 ^b	475.09	0.961
5	13.01			1.26×10 ⁻⁰⁹	519.30	1.006	
6	15.33	Pentamer	5	1.19×10 ⁻⁰⁹	578.88 ^b	579.29	1.066
7	16.45			1.10×10 ⁻⁰⁹	673.32	1.153	
8	19.54	Hexamer	6	1.05×10 ⁻⁰⁹	683.03 ^b	735.98	1.208
9	20.85			1.07×10 ⁻⁰⁹	709.89	1.185	
10	24.98	Heptamer	7	9.10×10 ⁻¹⁰	787.18 ^b	967.68	1.393

Die Auswertung der Daten bezüglich der über die Kalibrierung bestimmten Molmassen zeigt, dass sich diese 3D-LAC-DOSY Methode gut für die Bestimmung der Molmassen eignet, trotz der sehr geringen Konzentration der Analyten in der Flusszelle. Wie schon an den Diffusionskoeffizienten zu sehen war, stimmen auch die berechneten Molmassen sehr gut mit den Daten der tatsächlichen Massen überein. Ein weiterer Vorteil ist die Bestimmung der hydrodynamischen Radien der Substanzen. Die Konzentration bewegt sich dabei immer mehr in Richtung der unendlichen Verdünnung, leider mit dem damit einhergehenden Problem des schlechter werdenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Die Peaks mit höherer Konzentration liefern zudem die besseren Diffusionskoeffizienten, bezogen auf die Daten der Kalibrierung.

Im Gegensatz zur SEC-NMR liefert die LAC-NMR keine Molmassenverteilung der Oligomere, da die Auftrennung nicht anhand der hydrodynamischen Radien der Substanzen erfolgt. Allerdings kann das jeweilige UV-Signal oder die ¹H-Intensität des *Onflow-Runs* der Oligomere gegen die entsprechende Molmasse geplottet werden. Zu Vergleichszwecken wurde ebenfalls eine DOSY-ILT-Analyse der Mischung durchgeführt und die Ergebnisse, mit denen der chromatographischen Untersuchung verglichen.

Tabelle 24: Bestimmung der Peakmaxima M_p über die Flächenintegrale des UV-Chromatogramms, der ¹H-*Onflow-Runs* und DOSY-ILT verglichen mit den Herstellerangaben (PSS GmbH) der Oligomermischung ps1.

Analyse	M _p	M _w	M _n	PDI
ps1 (PSS GmbH)	682	764	666	1.15
UV (LAC)	630	-	-	-
¹ H- <i>Onflow</i> (LAC)	526	-	-	-
¹ H- <i>Onflow</i> (SEC)	787	-	-	-
DOSY-ILT (THF)	675	745	703	1.06
DOSY-ILT (ACN)	546	736	618	1.19

Alle bestimmten Molmassenverteilungen liefern ähnliche Werte (M_w , M_n), verglichen mit den Angaben des Herstellers. Die DOSY-ILT Analyse in THF liefert die besten Ergebnisse, jedoch zeigt auch die Bestimmung des Peakmaximums M_p über den UV-Detektor gute Resultate.

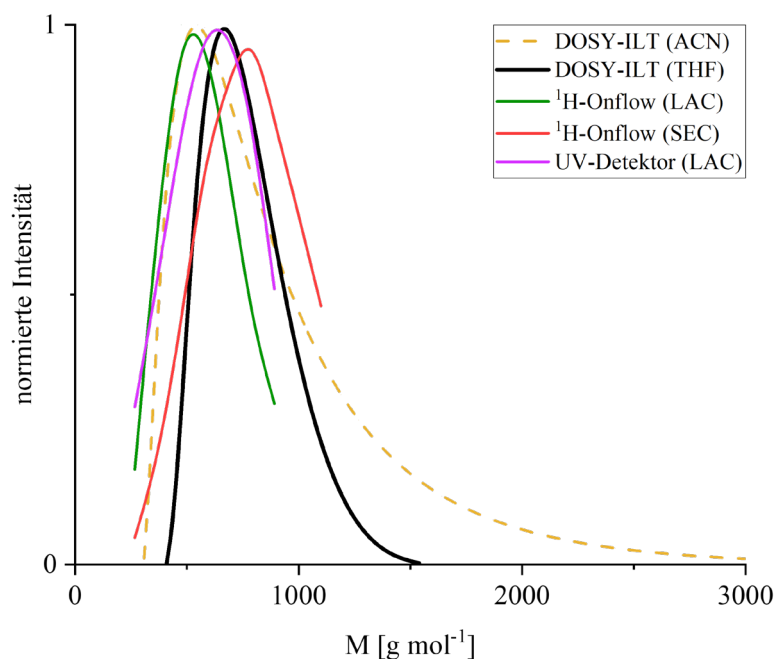


Abbildung 99: Auftragung der normierten Intensitäten (UV, ^1H , ILT) gegen die Molmasse M .

Die Auftragung der Intensitäten des UV-Detektors (LAC), der $^1\text{H-Onflow-Runs}$ (LAC und SEC) und der DOSY-ILT ^1H -Intensitäten (LAC und SEC) gegen die Molmassen, bilden alle ähnliche Molmassenverteilungen ab (Abbildung 99). Bei den $^1\text{H-Onflow}$ sowie der UV-Detektor Auswertung ist die Intensität bei den größeren Oligomeren ($n > 8$) nicht ausreichend, um den vollständigen Verlauf darzustellen. Nur die DOSY-ILT-Analyse liefert über die inverse Laplace Transformation eine vollständige Molmassenverteilung. Die chromatographischen Untersuchungen zeigen unterschiedliche Peakmaxima M_p , mit einem Unterschied von etwas mehr als zwei Wiederholungseinheiten ($>208 \text{ g mol}^{-1}$). Die Ermittlung der Molmassenverteilung mit DOSY-ILT präsentiert eine schmale und eine sehr breite Molmassenverteilung. Die Messung der Mischung in THF führte zu der schmaleren MMD, verglichen mit der Messung in Acetonitril. Polystyrol ist gut löslich in THF, wohingegen Acetonitril nur in der Lage ist, Polystyrol bis zu einer Masse von etwa 1500 g mol^{-1} vollständig zu lösen. Die schlechte Löslichkeit könnte für die breite Molmassenverteilung verantwortlich sein.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich die LAC-NMR sehr gut für die Trennung und Bestimmung der Molmassen der einzelnen Substanzen eignet. Zur Bestimmung der Molmassenverteilung bietet sie jedoch keine Alternative bezüglich der traditionellen Polymeranalyse via SEC oder der neu entwickelten DOSY-ILT Methode. Über die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten konnten jedoch die entsprechenden Styrololigomere eindeutig identifiziert und die Molmassen bestimmt werden.

Die Analyse von Oligomeren oder sogar Polymeren mittels LAC-NMR ließe sich mit entsprechender Hardware sowie anderer Pulssequenz mit Sicherheit weiter optimieren. Die

Pulssequenz mit Konvektionskompensation ist aufgrund des geringen Volumens der Flusszelle nicht notwendigerweise erforderlich für LAC-NMR Experimente. Dementsprechend würde schon die klassische LED-Pulssequenz (*ledbpgp2s*) nach WU et. al einen Intensitätsgewinn bei gleichen Messparametern ermöglichen. Trotz des Aufwands für die Messungen, sind die erhaltenen Informationen wertvoll und so könnte dieser Aufbau in Kombination mit einer entsprechenden Säule, neben der Strukturaufklärung ebenfalls für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften anderer Analyten genutzt werden. Das Potential des 3D-LC-DOSY Experiments ist bei weitem noch nicht voll ausgeschöpft, jedoch konnten diese ersten Versuche demonstrieren, welche Möglichkeiten sich bieten.

4 Methoden und Material

4.1 Software

Die Prozessierung der Messdaten erfolgte mit TopSpin 3.5pl4 sowie Version 4.1 Das Dynamics Center 2.8.0.1 wurde für die Auswertung der T_1 -*Inversion Recovery* und T_2 -CPMG Experimente verwendet, um die entsprechenden Relaxationszeiten zu bestimmen. Des Weiteren wurde das Dynamics Center für die Erstellung von 2D-DOSY Plots und die Berechnung der Diffusionskoeffizientenverteilungen mittels inverser Laplace Transformation genutzt. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Anteile eines Mehrkomponentensystems wurde mit der Software OriginPro und den entsprechenden Fitfunktionen ausgeführt. Für die Bildbearbeitung (z.B. Erstellung der 3D-Plots) wurde die Software Gimp 2.10.30 sowie Microsoft PowerPoint verwendet.

4.2 NMR-Spektrometer

Für die Durchführung der NMR-Experimente standen die in Tabelle 25 aufgelisteten Spektrometer zur Verfügung.

Tabelle 25: Für die Messungen verwendete NMR-Spektrometer mit Angabe der installierten Probenköpfe.

Spektrometer	Probenkopf
Bruker Avance III HD Nanobay 400 MHz	RT 5 mm BBFO Smart
Bruker Avance NEO 500 MHz	RT 5 mm BBFO Smart
Bruker Avance III HD 500 MHz	5 mm CryoProbe Prodigy TCI
Bruker Avance NEO 600 MHz	RT 5mm iProbe SmartProbe
Bruker Avance III HD 600 MHz	5 mm BBFO Broadband CryoProbe
Bruker Avance III HDX 700 MHz	5 mm QCI CryoProbe
Agilent DD2 500 MHz	RT 5 mm Triple Resonanz H(F,X)

Für die LC-NMR Messungen stand ein CryoFit System der Firma Bruker zur Verfügung, welches die Möglichkeit bot, das HPLC-System mit jedem Probenkopf für LC-NMR Messungen zu verbinden, ohne dass dieser gewechselt werden muss.

4.3 HPLC-System

Für die Untersuchungen wurde ein Agilent HPLC 1100/1200 System verwendet, bestehend aus Pumpe, Entgaser, Autosampler, Säulenofen, UV-Detektor (MWD/VWD), RI-Detektor wurde für die jeweiligen chromatographischen Trennungen umgebaut und mit den entsprechenden Säulen ausgestattet. Das HPLC-System war zudem mit einem BPSU 36-2 *Interface* verbunden, welches während der LC-NMR Experimente die Möglichkeit bot, detektierte Peaks zu sammeln und bei Bedarf in die Flusszelle zu transportieren, um dann die Analyten im *Stopflow*-Verfahren mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Säulen verwendet:

Tabelle 26: Chromatographische Säulen, die im Rahmen dieser Arbeit für die Analyse verwendet wurden.

Säule	Kapitel	Hersteller	Typ	Durchmesser	Länge
GRAM (linear)	3.5.2.2	PSS GmbH	SEC	8 mm	30 cm
GRAM	3.5.2.2			8 mm	5 cm
OligoPore	3.6.4	Agilent Technologies	SEC	7.5 mm	30 cm
OligoPore	3.6.4			7.5 mm	30 cm
ResiPore	3.5.1		NP	7.5 mm	30 cm
Nucleosil	3.6.5	Machery-Nagel	RP	4.0 mm	25 cm
Nucleosil	3.6.5			4.0 mm	25 cm

4.4 Bestimmung des Aggregationsgrades

Die für die Berechnung verwendeten COCH₃ Signalintensitäten des nicht aggregierten hydrophilen Blockes, die das ideale Verhalten nach SPEVACEK zeigen, sind in Abbildung 100 dargestellt.^[110–112]

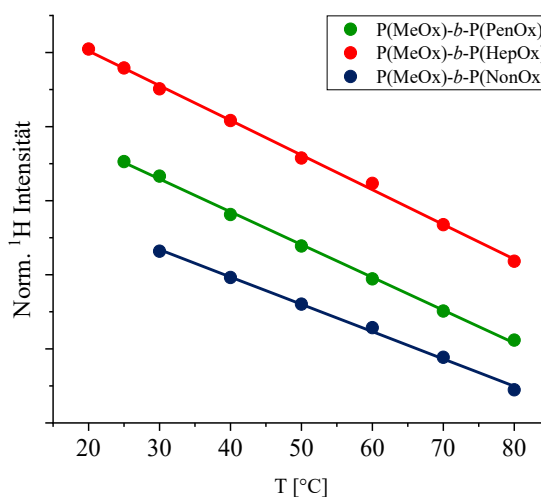


Abbildung 100: Normalisierte ¹H-Intensität der COCH₃-Gruppe des hydrophilen P(MeOx)-Blockes der amphiphilen Block-Copolymere geplotet gegen die Temperatur. Die Geraden zeigen die linearen Fits ($ax + b$) der aufgetragenen Daten.

Die Intensitäten der amphiphilen Block-Copolymere in Abhängigkeit der Temperatur weisen ähnliche Steigungen a auf (Tabelle 27). Der nicht aggregierte Teil der Mizelle (COCH₃) wird für die Bestimmung der nicht aggregierten Intensität $I_{0,i}$ des hydrophilen Bereichs der Mizelle bei den entsprechenden Temperaturen verwendet. Für den hydrophoben Teil der Mizelle wird, die am weitesten vom Polymerrückgrat entfernte CH₃-Gruppe der Alkylkette verwendet.

Tabelle 27: Gefittete Parameter a und b der normalisierten ¹H-Intensität gegen die Temperatur zur Ermittlung des Aggregationszustands.

#	Copolymer	a	b	R^2
P1	P(MeOx)-b-P(PenOx)	-0.0221	6.4792	0.9989
P2	P(MeOx)-b-P(HepOx)	-0.0234	5.8110	0.9983
P3	P(MeOx)-b-P(NonOx)	-0.0184	5.2228	0.9975

Der Aggregationsgrad p kann für jedes hydrophile (hl) Signal mit Formel (66) und für jedes hydrophobe (hp) Signal mit Formel (67) berechnet werden:^[35]

$$p_i^{hl} = \frac{I_{0(i)}^{hl} - I_i^{hl}}{I_{0(i)}^{hl}} \quad (66)$$

$$p_i^{hp} = \frac{I_{0(i)}^{hp} - I_i^{hp}}{I_{0(i)}^{hp}} \quad (67)$$

mit der gemessenen Intensität I_i und der berechneten Intensität $I_{0(i)}$ ohne Aggregation der Seitenketten bei der entsprechenden Temperatur. Durch Extrapolation mit einer asymptotischen linearen Regressionsgeraden der Intensitäten bei höheren Temperaturen, die bereits einen linearen Abfall aufweisen, kann $I_{0(i)}$ bestimmt werden. Falls es aufgrund der nicht vollständig aufgelösten Aggregation unmöglich ist, $I_{0(i)}$ zu ermitteln, kann diese über die molare chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Die molare chemische Zusammensetzung des hydrophoben Blockes ist gegeben durch:^[35]

$$X_{0(i)}^{hp} = \frac{I_i^{hp}}{I_i^{hp} + I_i^{hl}} \quad (68)$$

mit

$$X_{0(i)}^{hl} = 1 - X_i^{hp}$$

wobei die molare chemische Zusammensetzung $X_{0(i)}^{hp}$ über die bekannte hydrophobe Intensität I_i^{hp} und hydrophile Intensität I_i^{hl} bestimmt wird. Daraus folgt, dass die unbekannte Intensität $I_{0(i)}^{hp}$ über Gleichung (69) berechnet werden kann:^[35]

$$I_{0(i)}^{hp} = \frac{I_{0(i)}^{hl} \cdot X_{0(i)}^{hp}}{1 - X_{0(i)}^{hp}} \quad (69)$$

4.5 Diffusion Ordered Spectroscopy

Bei der Messung eines 2D-DOSY Experiments wurden zunächst die Länge des Gradienten-Pulses (δ) und die Dauer des Diffusions-Delays (Δ) in zwei 1D-DOSY-Experimenten ermittelt. Zuerst wurde ein Referenzspektrum unter Verwendung einer schwachen Gradientenstärke (3% der maximalen Gradientenstärke) aufgenommen, bevor ein weiteres Spektrum bei hoher Gradientenstärke (98% der maximalen Gradientenstärke) aufgenommen wurde. Dabei wurden der Gradientenpuls (δ) und das Diffusionsdelay (Δ) so gewählt, dass die Signalintensität des zu untersuchenden Signals im Spektrum bei 98% Gradientenstärke noch etwa 5 - 10% der Intensität des Referenzspektrums betrug. Mit den ermittelten Versuchsparametern wurde das 2D-DOSY

Experiment aufgesetzt, bei dem n 1D-DOSY Experimente in linearer oder quadratischer Inkrementierung von minimaler bis hin zu maximaler Gradientenstärke, bei konstantem Diffusionsdelay vermessen wurden.

4.6 HT-NMR

Die Hochtemperatur (HT) ^1H -NMR-Experimente wurden mit einem BRUKER Avance NEO 500 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm Raumtemperatur Breitbandprobenkopf (BBFO Smart) mit z -Gradienten, durchgeführt.

Tabelle 28: HT ^1H -Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter.

Experiment	^1H
Pulsprogramm	zg30
T [°C]	20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80
Konzentration [mg/mL]	25
Lösungsmittel	D ₂ O
Pulswinkel (P1)	10.4 μs
Akquisitionszeit (AQ)	3.3 s
Datenpunkte (TD)	21408 kB
Relaxationsdelay (D1)	6 s
Steady-State Scans (DS)	2
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	131072 kB

Die HT ^1H -DOSY-Experimente wurden mit einem Bruker Avance III HD NanoBay 400 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm Raumtemperatur Breitbandprobenkopf (BBFO Smart) mit z -Gradienten, durchgeführt.

Tabelle 29: HT- ^1H -DOSY-Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter der drei amphiphilen Polyoxazolin Block-Copolymere [P(MeOx)-*b*-P(PenOx) / P(MeOx)-*b*-P(HepOx) / P(MeOx)-*b*-P(NonOx)].

Experiment	^1H -DOSY
Pulsprogramm	dstebppg3s
T [°C]	20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80
Konzentration [mg mL ⁻¹]	25
Lösungsmittel	D ₂ O
Pulswinkel (P1)	9.50 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	3.12 s
Datenpunkte F2 (TD)	16384 kB
Datenpunkte F1 (TD)	128
Relaxationsdelay (D1)	2.0 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	4
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
zero-filling F1 (SI)	1024
Gradientenstärke	3 – 95% (linear)
Diffusionsdelay (D20)	0.1 sec – 0.65 s
Gradientenpulsdauer (P30)	2500 - 2800 μs
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

Tabelle 30: Parameter der DOSY-Experimente mit variabler Konzentration der amphiphilen Polyoxazolin-Copolymere.

Experiment	¹ H-DOSY
Pulsprogramm	dstebpgp3s / stebpgp1s19
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	1.25, 2.5, 5, 10, 20
Lösungsmittel	D ₂ O
Pulswinkel (P1)	9.18 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	2.2 s
Datenpunkte F2 (TD)	32768 kB
Datenpunkte F1 (TD)	128
Relaxationsdelay (D1)	2.5 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
zero-filling F1 (SI)	1024
Gradientenstärke	3 – 98% (linear)
Diffusionsdelay (D20)	0.2 sec – 0.45 s
Gradientenpulsdauer (P30)	2800 μs

4.7 Hochdruck NMR

Die Hochdruck NMR-Experimente wurden mit einem Bruker Avance III HD NanoBay 400 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm Raumtemperatur Breitbandprobenkopf (BBFO Smart) mit z-Gradienten, durchgeführt.

Der Druck wurde mit Hilfe eines Daedalus Innovations (Aston, PA) Hochdrucksystems, bestehend aus Xtreme 60 Syringe Pumpe und einem 5 mm druckresistenten Zirkonium-NMR-Röhrchen, zwischen 1 und 3000 bar variiert.

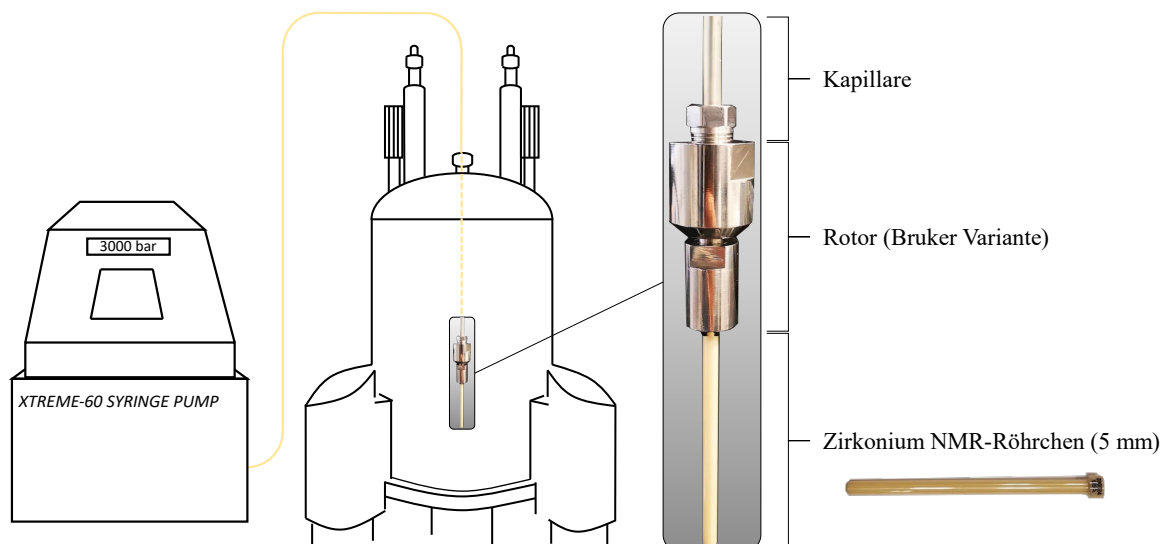


Abbildung 101: Schematischer Versuchsaufbau der Hochdruck-NMR mit der Darstellung des druckresistenten NMR-Röhrchens und dem Rotor für Bruker Spektrometer.

Die relevanten Akquisitions- und Prozessierungsparameter der Hochdruckexperimente sind in Tabelle 31 - Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 31: Hochdruck ^1H -Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter.

Experiment	^1H
Pulsprogramm	zg30_delay
T [$^{\circ}\text{C}$]	25
Konzentration [mg mL^{-1}]	25
Lösungsmittel	D_2O
Pulswinkel (P1)	9.4 μs
Akquisitionszeit (AQ)	3.4 s
Datenpunkte (TD)	32768 kB
Relaxationsdelay (D1)	5 s
Steady-State Scans (DS)	2
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

Tabelle 32: Hochdruck ^1H -Presaturation-Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter.

Experiment	^1H Presaturation
Pulsprogramm	zgpr
T [$^{\circ}\text{C}$]	25
Konzentration [mg mL^{-1}]	25
Lösungsmittel	D_2O
Pulswinkel (P1)	9.4 μsec
Akquisitionszeit (AQ)	3.4 s
Datenpunkte (TD)	32768 kB
Relaxationsdelay (D1)	2 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

Tabelle 33: Hochdruck T_1 Inversion Recovery Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter.

Experiment	T_1 Inversion Recovery
Pulsprogramm	t1ir
T [$^{\circ}\text{C}$]	25
Konzentration [mg mL^{-1}]	25
Lösungsmittel	D_2O
Pulswinkel (P1)	9.4 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	3.4 s
Datenpunkte F2 (TD)	8192 kB
Datenpunkte F1 (TD)	11
Relaxationsdelay (D1)	10 s
Steady-State Scans (DS)	4
Scans (NS)	8
zero-filling F2 (SI)	16384 kB
zero-filling F1 (SI)	16
Variable Delays (VDLIST)	0.001, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 4, 6, 10 s
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

Tabelle 34: Hochdruck T₂-CPMG Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter.

Experiment	T ₂ Carr-Purcell-Meiboom-Gill
Pulsprogramm	cpmg
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	25
Lösungsmittel	D ₂ O
Pulswinkel (P1)	9.4 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	3.4 s
Datenpunkte F2 (TD)	8192 kB
Datenpunkte F1 (TD)	10
Relaxationsdelay (D1)	10 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	8
zero-filling F2 (SI)	16384 kB
zero-filling F1 (SI)	16
Variable Anzahl (VCLIST)	10, 20, 50, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

Tabelle 35: Hochdruck ¹H-DOSY Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter der drei amphiphilen Polyoxazolin Block-Copolymere [P(MeOx)-*b*-P(PenOx) / P(MeOx)-*b*-P(HepOx) / P(MeOx)-*b*-P(NonOx)].

Experiment	¹ H-DOSY
Pulsprogramm	dstebppg3s
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	25
Lösungsmittel	D ₂ O
Pulswinkel (P1)	8.89 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	2.2 s
Datenpunkte F2 (TD)	19364 kB
Datenpunkte F1 (TD)	128
Relaxationsdelay (D1)	2.5 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
zero-filling F1 (SI)	1024
Gradientenstärke	3 – 98% (linear)
Diffusionsdelay (D20)	0.25 s / 0.35 s / 0.50 s
Gradientenpulsdauer (P30)	2800 μs
Druck p [bar]	1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000

4.8 SEC-UV-RI

Ein Agilent 1100/1200 HPLC-System, bestehend aus Pumpe, Autosampler, Säulenofen, RI- und UV Detektor, wurde für die chromatographische Analyse der Block-Copolymere verwendet.

Tabelle 36: Chromatographische Bedingungen der Copolymeranalyse von PS-*b*-PMMA.

Probe	PS- <i>b</i> -PMMA
Konzentration [mg mL ⁻¹]	1
Lösungsmittel	THF
Säule	ResiPore
Temperatur [°C]	25
Injektionsvolumen [μL]	100
Flussrate [mL/min]	1
λ (UV-Detektor)	254

Tabelle 37: Chromatographische Bedingungen der Copolymeranalyse von P(EtOx)-*b*-P(PhOx).

Probe	P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx)
Konzentration [mg mL ⁻¹]	1
Lösungsmittel	DMF
Säule	Gram (linear)
Temperatur [°C]	70
Injektionsvolumen [μL]	100
Flussrate [mL/min]	1
λ (UV-Detektor)	254

Tabelle 38: Polynomfunktionen der PS und PMMA Homopolymerkalibrierung in DMF (GRAM-Säule) bei 70 °C.

Homopolymer	Polynomfunktion	R ²
PS	$f(x) = -1.3999229419E-04x^5 + 1.1911913011E-02x^4 - 4.0412528109E-01x^3 + 6.8358268180E+00x^2 - 5.7983441725E+01x + 2.0375437293E+02$	0.9998
PMMA	$f(x) = 0.0000004202x^5 - 0.0000435520x^4 - 0.0002227315x^3 + 0.0651323782x^2 - 1.6516575388x + 17.7065605470$	0.9999

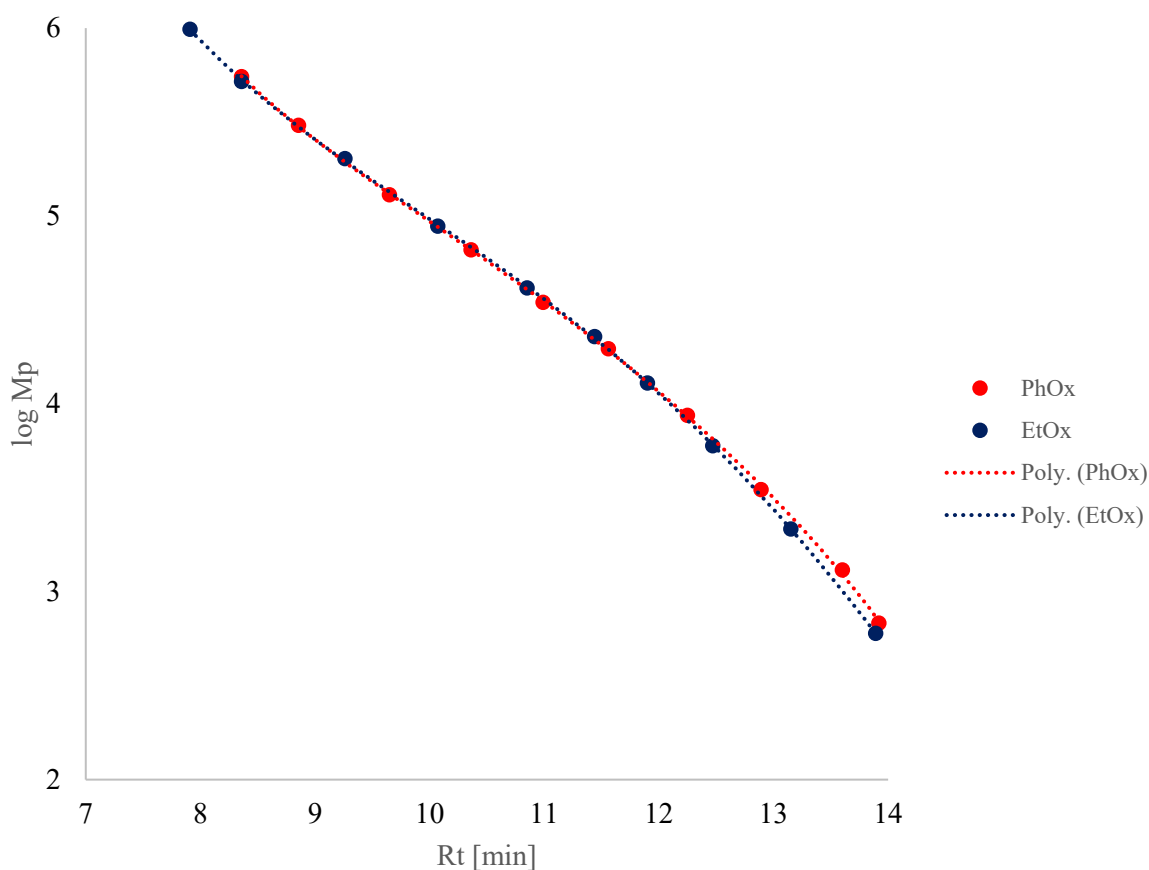


Abbildung 102: Plot der logarithmischen M_p Werte gegen die Retentionszeit (Rt) und die polynomischen Fits fünften Grades zur Molmassen-Kalibrierung der SEC-Säule mit zertifizierten PS- und PMMA-Standards (GRAM-Säule, 70 °C, 1 mL min⁻¹).

4.9 DOSY-ILT

Die ^1H -DOSY-Experimente wurden mit einem Bruker Avance III HDX 700 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm Helium gekühlten inversen Cryoprobekopf (QXI) mit z -Gradienten, durchgeführt.

Tabelle 39: ^1H -DOSY-Experiment: Akquisitions- und Prozessierungsparameter der DOSY-ILT Copolymer-Analyse.

Experiment	^1H -DOSY
Pulsprogramm	dstebppg3s
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	2
Lösungsmittel	CD ₂ Cl ₂
Pulswinkel (P1)	7.30 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	3.12 s
Datenpunkte F2 (TD)	42616 kB
Datenpunkte F1 (TD)	32 (Homopolymere) 128 (Copolymere)
Relaxationsdelay (D1)	2.5 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
zero-filling F1 (SI)	1024
Gradientenstärke	10 – 80% (Homopolymere) (linear) 3 – 98% (Copolymere) (linear)
Diffusionsdelay (D20)	0.14 sec – 0.22 s
Gradientenpulsdauer (P30)	2500 - 2800 μs

Die Fourier Transformation, Phasen- und Basislinienkorrektur wurde mit TopSpin 4.1.4 durchgeführt. Anschließend wurde die DOSY Prozessierung mit der inversen Laplace Transformation mit dem Dynamics Center unter Verwendung der folgenden Paramatern fertiggestellt:

Tabelle 40: Prozessierungsparameter der inversen Laplace Transformation (ILT).

DOSY-ILT	
Grid Type	logarithmisch
Regularization	Second Derivate
Regularization Parameter	Find α automatically
Grid points	128
Applied Kernel Compression	aktiv
Integraltyp	Flächenintegral

4.10 3D-DOSY

Das 3D-DOSY-COSY-Experiment wurde mit einem Bruker Avance III HD 500 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm Stickstoff gekühlten Probenkopf (Prodigy TCI) mit z-Gradienten, vermessen.

Tabelle 41: Parameter für 3D-DOSY-COSY.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	ledbpgpco2s3d
T [°C]	25
Lösungsmittel	CDCl ₃
Akquisitionszeit (AQ)	1.82 s
Scanzahl (NS)	32
Steady-State Scans (DS)	8
Relaxationsdelay (D1)	3 s
Pulswinkel (P1)	8 µs
Datenpunkte F1 (TD)	128
Datenpunkte F2 (TD)	16
Datenpunkte F3 (TD)	1024
Gradientenstärke	20 – 98% (linear)
Diffusionsdelay (D20)	50 ms
Gradientenpulsdauer (P30)	1600 µs

Das 3D-DOSY-HMQC-Experiment wurde mit einem Agilent DD2 500 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einem RT 5 mm inversen Triple Resonanz Probenkopf H(F,X) mit z-Gradienten, vermessen.

Tabelle 42: Parameter für 3D-DOSY-COSY.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	dgcstehmqc
T [°C]	25
Lösungsmittel	CDCl ₃
Akquisitionszeit (AQ)	1.82 s
Scanzahl (NS)	32
Steady-State Scans (DS)	8
Relaxationsdelay (D1)	1.6 s
Pulswinkel (P1)	8 µs
Datenpunkte F1 (TD)	96
Datenpunkte F2 (TD)	12
Datenpunkte F3 (TD)	512
Gradientenstärke	quadratisch
Diffusionsdelay (D20)	50 ms
Gradientenpulsdauer (P30)	1600 µs

4.11 LC-NMR

4.11.1 SEC-NMR

Für den SEC-NMR *Onflow-Run* wurden die folgenden Parameter verwendet.

Tabelle 43: Parameter für wetdw-Pulssequenz für den SEC-*Onflow-Run*.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	wetdw (modifiziert)
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	20
Lösungsmittel	THF
Säule	OligoPore
Injektionsvolumen	100 µL
Flussrate	0.5 ml min ⁻¹
Akquisitionszeit (AQ)	0.68 s
Scanzahl (NS)	8
Steady-State Scans (DS)	0
Relaxationsdelay (D1)	0.32 s
Pulswinkel (P1)	3.9 µs
Datenpunkte F2 (TD)	16384
Receiver Gain (RG)	114
Offset (O1P)	3.58
Offset (O2P)	46.0

4.11.2 LAC-NMR

Für den LAC-NMR *Onflow-Run* wurden die folgenden Parameter verwendet.

Tabelle 44: Parameter für wetdw-Pulssequenz für den LAC-*Onflow-Run*.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	wetdw (modifiziert)
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	20
Lösungsmittel	Acetonitril
Säule	Resipore
Injektionsvolumen	100 µL
Flussrate	1 ml min ⁻¹
Akquisitionszeit (AQ)	0.68 s
Scanzahl (NS)	16
Steady-State Scans (DS)	0
Relaxationsdelay (D1)	0.32 s
Pulswinkel (P1)	4 µs
Datenpunkte F2 (TD)	16384
Receiver Gain (RG)	80.6

Tabelle 45: Parameter für DOSY-Pulssequenz mit WET-Lösungsmittelunterdrückung für die 3D-LAC-DOSY Experimente.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	dstebpgp (modifiziert)
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	20
Lösungsmittel	Acetonitril
Säule	ResiPore
Injektionsvolumen	100 µL
Flussrate	Stopflow
Akquisitionszeit (AQ)	1.8 s
Scanzahl (NS)	32 / 64
Steady-State Scans (DS)	8
Relaxationsdelay (D1)	1.5 s
Pulswinkel (P1)	11.7 µs
Datenpunkte F1 (TD)	16
Datenpunkte F2 (TD)	32768
Receiver Gain (RG)	203

Tabelle 46: Parameter für DOSY-Pulssequenz mit WET-Lösungsmittelunterdrückung für die 3D-SEC-DOSY Experimente.

Akquisitions-Parameter	#
Pulsprogramm	dstebpgp (modifiziert)
T [°C]	25
Konzentration [mg mL ⁻¹]	20
Lösungsmittel	THF
Säule	OligoPore
Injektionsvolumen	100 µL
Flussrate	Stopflow
Akquisitionszeit (AQ)	1.8 s
Scanzahl (NS)	64
Steady-State Scans (DS)	8
Relaxationsdelay (D1)	3 s
Pulswinkel (P1)	11.7 µs
Datenpunkte F1 (TD)	16
Datenpunkte F2 (TD)	32768
Receiver Gain (RG)	203

4.12 Quantitative DOSY-Analyse

Tabelle 47: Parameter der DOSY-Experimente zur Ermittlung der Anteile (PMMA vs PMMA).

Experiment	¹ H-DOSY
Pulsprogramm	dstebpgp3s
T [°C]	25
Lösungsmittel	CDCl ₃
Pulswinkel (P1)	6.6 - 7.4 μs
Akquisitionszeit F2 (AQ)	2.2 sec
Datenpunkte F2 (TD)	40202 kB
Datenpunkte F1 (TD)	128
Relaxationsdelay (D1)	2.5 s
Steady-State Scans (DS)	16
Scans (NS)	16
zero-filling F2 (SI)	65536 kB
zero-filling F1 (SI)	1024
Gradientenstärke	3 – 98% (linear)
Big Delta (D20)	0.35 s – 4.0 s
Little Delta (P30)	2500 - 2800 μs

Tabelle 48: Hergestellte Mischungen für die Bestimmung der Anteile mittels DOSY.

Faktor M _p :M _p	Polymer A		Polymer B		Einwaage wt%		DOSY wt%	
	M _p [g/mol]	m [g]	M _p [g/mol]	m [g]	A	B	A	B
14.8	5980	7	88500	5.5	56.0	44.0	56.7	43.3
6.9	12900	4.6	88500	3.7	55.4	44.6	55.9	44.1
3.9	22800	4.7	88500	2.8	62.7	37.3	58.6	41.4
2.1	41400	6.4	88500	5.5	53.8	46.2	44.3	55.7
2.3	88500	3.5	202000	3.9	47.3	52.7	40.3	59.7
5.9	88500	7.7	520000	6.2	55.4	44.6	57.7	42.3
11.2	88500	6.5	988000	6.2	51.2	48.8	53.6	46.5
21.4	88500	5.5	1890000	4.9	52.9	47.1	58.3	41.7

4.13 Synthese

4.13.1 Pentyl-2-oxazolin

Heptanenitril (1 eq.) wurde mit Ethanolamin (1.2 eq.) und Cadmiumacetat (0.02 eq.) als Katalysator versetzt. Die Reaktion wurde für 30 h bei 130 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung von Calciumhydrid destilliert. Das Produkt Pentyl-2-oxazolin wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 62% erhalten.

4.13.2 Heptyl-2-oxazolin

Nonanenitril (1 eq.) wurde mit Ethanolamin (1.2 eq.) und Cadmiumacetat (0.02 eq.) als Katalysator versetzt. Die Reaktion wurde für 32 h bei 130 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch destilliert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung von Calciumhydrid destilliert. Das Produkt Heptyl-2-oxazolin wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 57% erhalten.

4.13.3 Nonyl-2-oxazolin

Undecanenitril (1 eq.) wurde mit Ethanolamin (1.2 eq.) und Cadmiumacetat (0.02 eq.) als Katalysator versetzt. Die Reaktion wurde für 30 h bei 130 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch destilliert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung von Calciumhydrid destilliert. Das Produkt Nonyl-2-oxazolin wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 47% erhalten.

4.13.4 Amphiphile Poly-2-oxazoline

Methyl-2-oxazolin und die verwendeten Alkyl-2-oxazoline wurden unter Verwendung von Calciumhydrid trocken destilliert. Zur Synthese des ersten Blockes wurde Methyl-2-oxazolin (11.15 mmol, 1 eq.) in Acetonitril (5 mL) unter Argon-Schutzatmosphäre vorgelegt. Nach der Zugabe von Methyltriflat (3.5 mmol, 0.3 eq.) wurde die Reaktion für 4 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Alkyl-2-oxazolin (2.8 mmol, 0.25 eq.) hinzugefügt und die Reaktion für 2 h bei 120 °C gerührt. Zur Terminierung der Reaktion wurde Piperidin (20 eq.) im Überschuss hinzugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

4.13.5 UV-aktive Poly-2-oxazoline

Ethyl-2-oxazolin und die Phenyl-2-oxazolin wurden unter Verwendung von Calciumhydrid trocken destilliert. Zur Synthese des ersten Blockes wurde Ethyl-2-oxazolin (10.08 mmol, 1 eq.) in Acetonitril (5 mL) unter Argon-Schutzatmosphäre vorgelegt. Nach der Zugabe von Benzylbromid wurde die Reaktion für 4 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurden Phenyl-2-oxazolin sowie Silbertriflat hinzugefügt und die Reaktion für 20 h bei 140 °C gerührt. Zur Terminierung der Reaktion wurde Piperidin (20 eq.) im Überschuss hinzugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

4.13.6 Poly(2-phenyl-2-oxazolin)

Phenyl-2-oxazolin (6.8 mmol, 1 eq.) und Silbertriflat (1.33n eq.) wurden in Acetonitril (5 mL) unter Schutzatmosphäre vorgelegt und mit Benzylbromid (n eq.) versetzt, um die jeweiligen Kettenlängen zu synthetisieren. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 140 °C gerührt, bevor die Polymerisation mit Piperidin (20 eq.) terminiert wurde.

Tabelle 49: Molmassenverteilung der P(PhOx) Homopolymere bestimmt mittels SEC (AK Weberskirch).

#	SEC-Kalibrierung	M_p	M_n	M_w	PDI
PPhOx-1	PMMA	2350	2000	2200	1.10
	PS	2600	2200	2700	1.23
PPhOx-2	PMMA	4400	2900	4100	1.41
	PS	4800	3200	4450	1.39
PPhOx-3	PMMA	5100	3300	4950	1.50
	PS	5500	3450	5200	1.51
PPhOx-4	PMMA	5150	4900	5200	1.06
	PS	5550	5300	5600	1.06
PPhOx-5	PMMA	10850	5700	9450	1.66
	PS	11400	6200	9900	1.66
PPhOx-6	PMMA	17550	12100	15300	1.26
	PS	17000	12700	15850	1.25

4.13.7 Poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Ethyl-2-oxazolin (10.08 mmol, 1 eq.) wurde in Acetonitril (5 mL) unter Schutzatmosphäre vorgelegt und mit Benzylbromid (n eq.) versetzt, um die jeweiligen Kettenlängen zu synthetisieren. Die Reaktionslösung wurde für 4 h bei 120 °C gerührt, bevor die Polymerisation mit Piperidin (20 eq.) terminiert wurde.

Tabelle 50: Molmassenverteilung der P(EtOx) Homopolymere bestimmt mittels SEC (AK Weberskirch).

#	SEC-Kalibrierung	M_p	M_n	M_w	PDI
PEtOx-1	PMMA	1550	1400	1500	1.07
	PS	1650	1500	1600	1.07
PEtOx-2	PMMA	2650	2450	2650	1.08
	PS	2750	2550	2700	1.06
PEtOx-3	PMMA	3600	3250	3550	1.09
	PS	3700	3350	3650	1.09
PEtOx-4	PMMA	4200	3950	4250	1.08
	PS	4300	4050	4350	1.07
PEtOx-5	PMMA	5900	5350	5850	1.09
	PS	6050	5450	5950	1.09
PEtOx-6	PMMA	9700	9100	9850	1.08
	PS	10200	8600	9400	1.09
PEtOx-7	PMMA	18700	12650	17250	1.36
	PS	19200	13300	17350	1.30

4.13.8 Aufreinigung der Poly-2-oxazoline

Nach Beendigung der Reaktionen wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde daraufhin in 5 mL Chloroform gelöst, mit Kaliumcarbonat versetzt und 3 h gerührt. Anschließend wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und die Lösung in kaltem Diethylether in einem Zentrifugenröhrchen ausgefällt. Das Polymer wurde bei 5000 rpm für 10 min zentrifugiert und der Diethylether anschließend abdekantiert, bevor das Polymer am Hochvakuum getrocknet wurde.

5 Anhang

5.1 Messdaten und Spektren

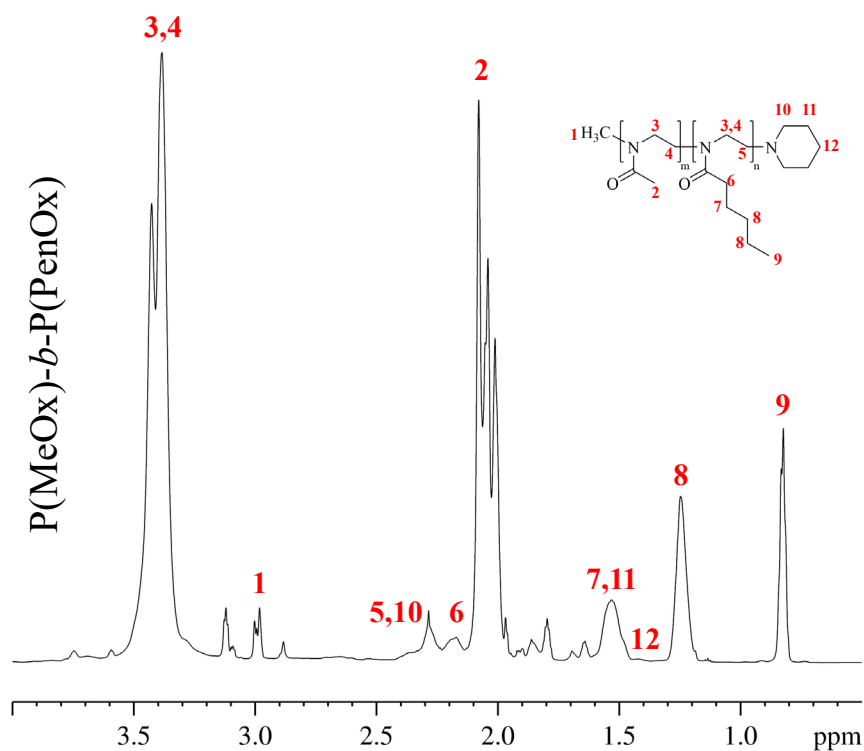


Abbildung 103: ¹H-Spektrum (600.29 MHz) von **P1** P(MeOx)-*b*-P(PenOx) in CDCl₃ bei 25 °C.

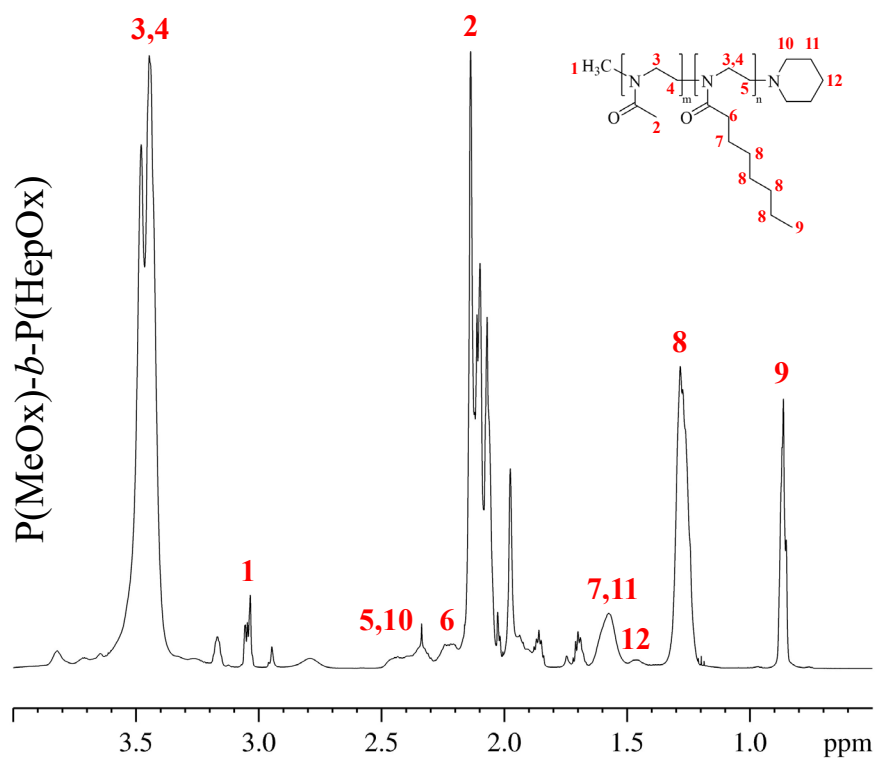


Abbildung 104: ¹H-Spektrum (600.29 MHz) von **P2** P(MeOx)-*b*-P(HepOx) in CDCl₃ bei 25 °C.

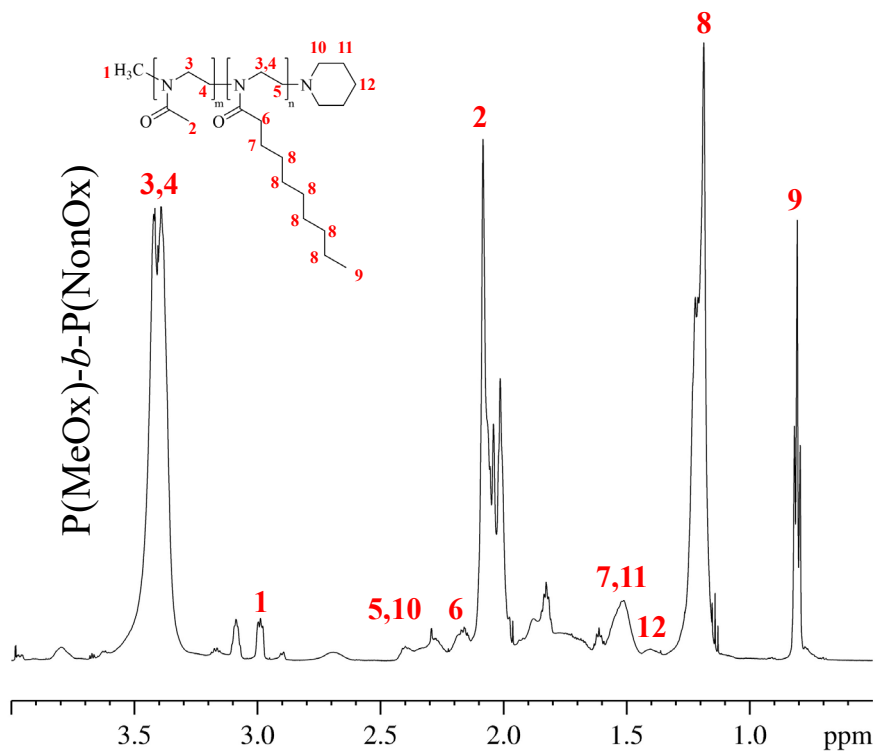


Abbildung 105: ¹H-Spektrum (600.29 MHz) von **P3** P(MeOx)-b-P(NonOx) in CDCl₃ bei 25 °C.

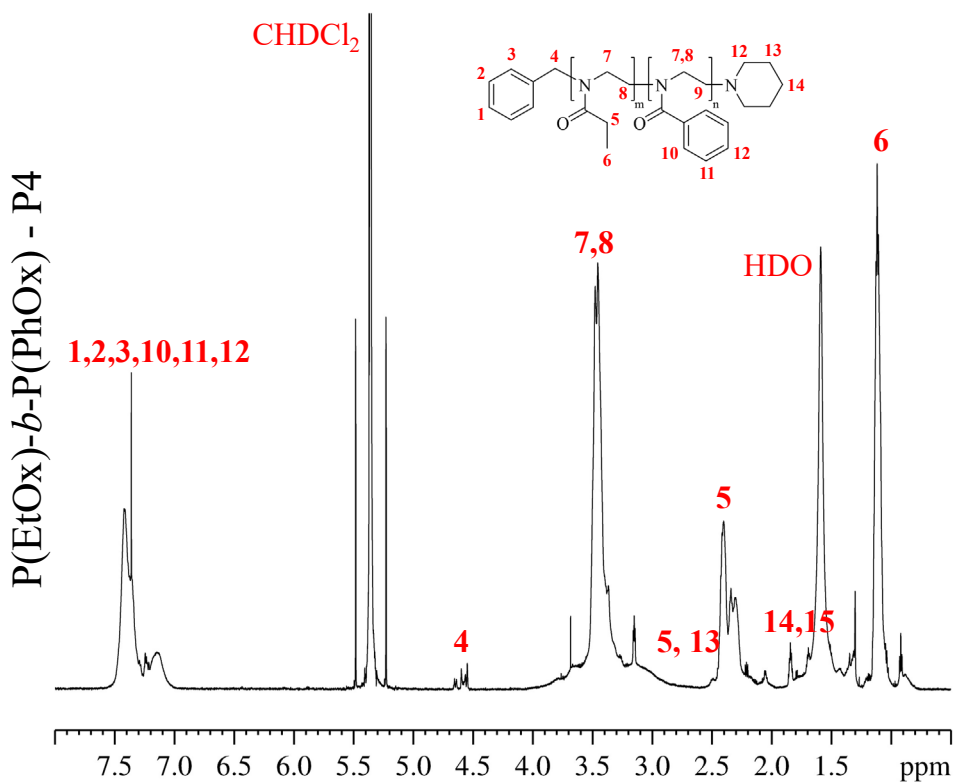


Abbildung 106: ¹H-Spektrum (699.9 MHz) von **P4** P(EtOx)-b-P(PhOx) in CD₂Cl₂ bei 25 °C.

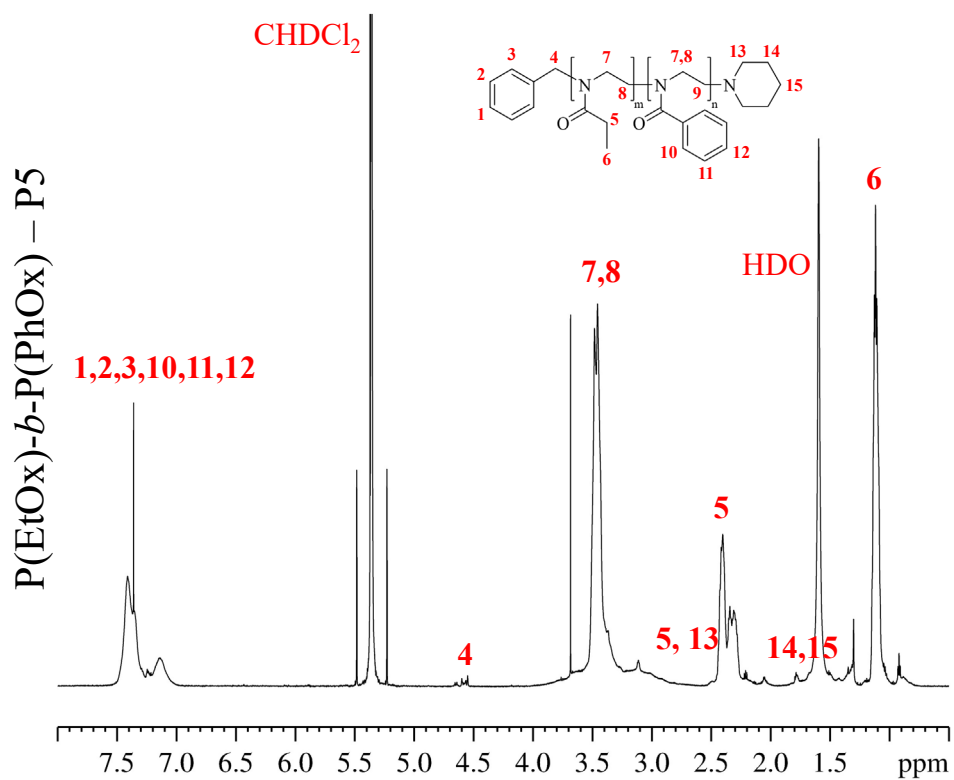


Abbildung 107: ^1H -Spektrum (699.9 MHz) von **P5** P(EtOx)-*b*-P(PhOx) in CD_2Cl_2 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Alle verwendeten, deuterierten Lösungsmittel wurden bei Deutero GmbH (Kastellaun, Deutschland) erworben.

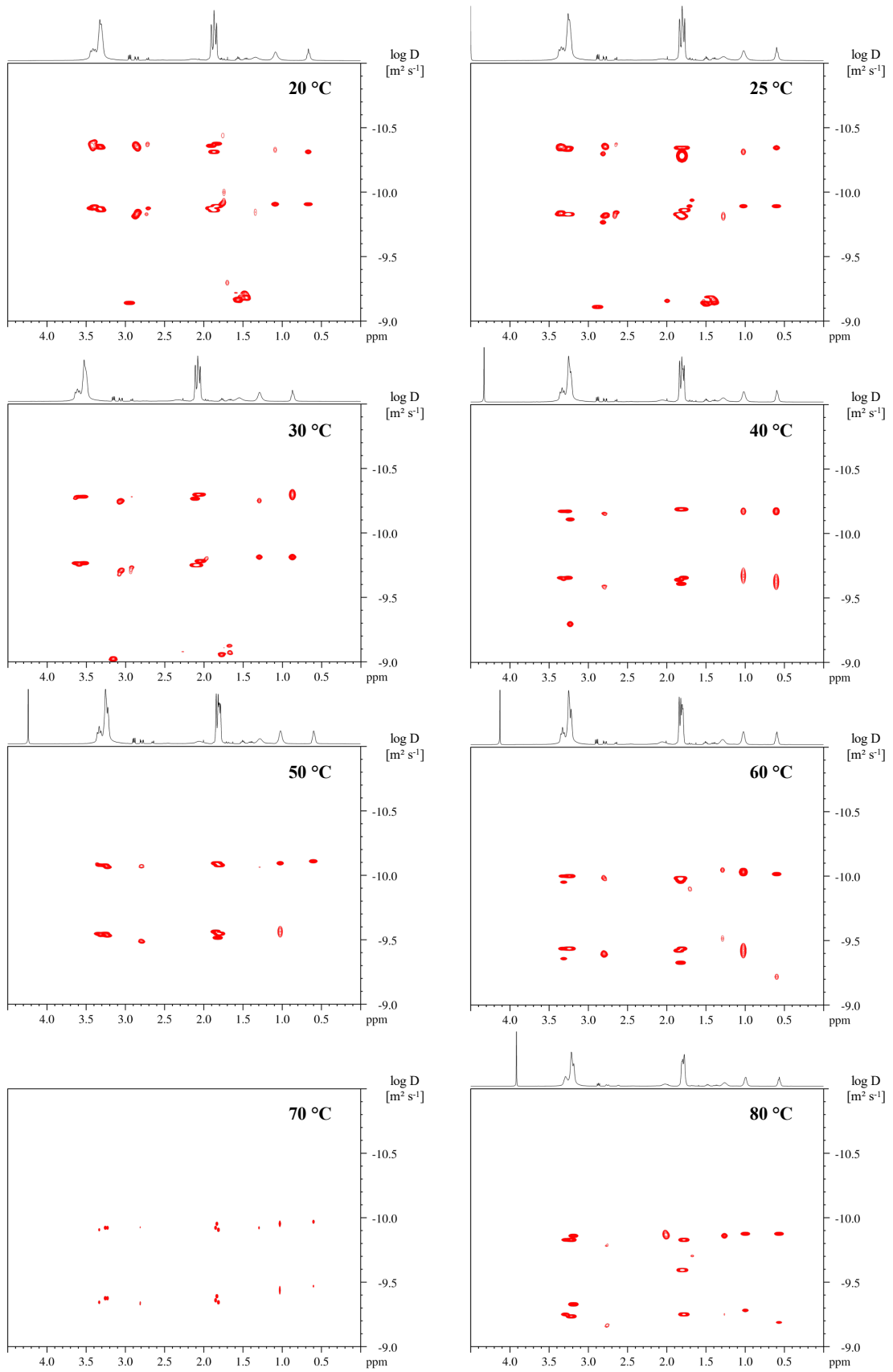
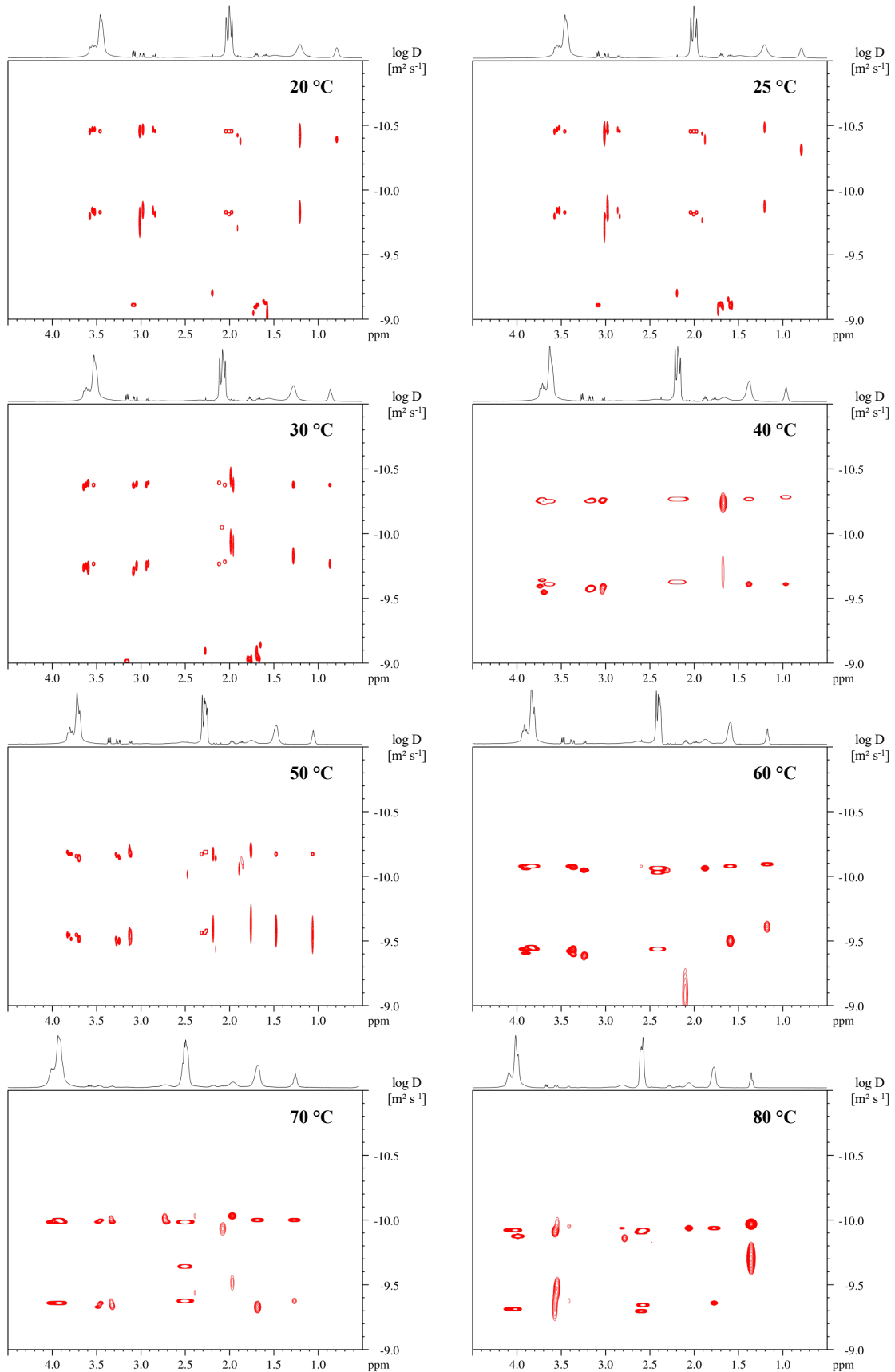


Abbildung 108: 2D-DOSY Plots der Temperaturreihe von Polymer P(MeOx)-*b*-P(PenOx) P1 in D₂O.

Abbildung 109: 2D-DOSY Plots der Temperaturreihe von Polymer P(MeOx)-*b*-P(HepOx) P2 in D₂O.

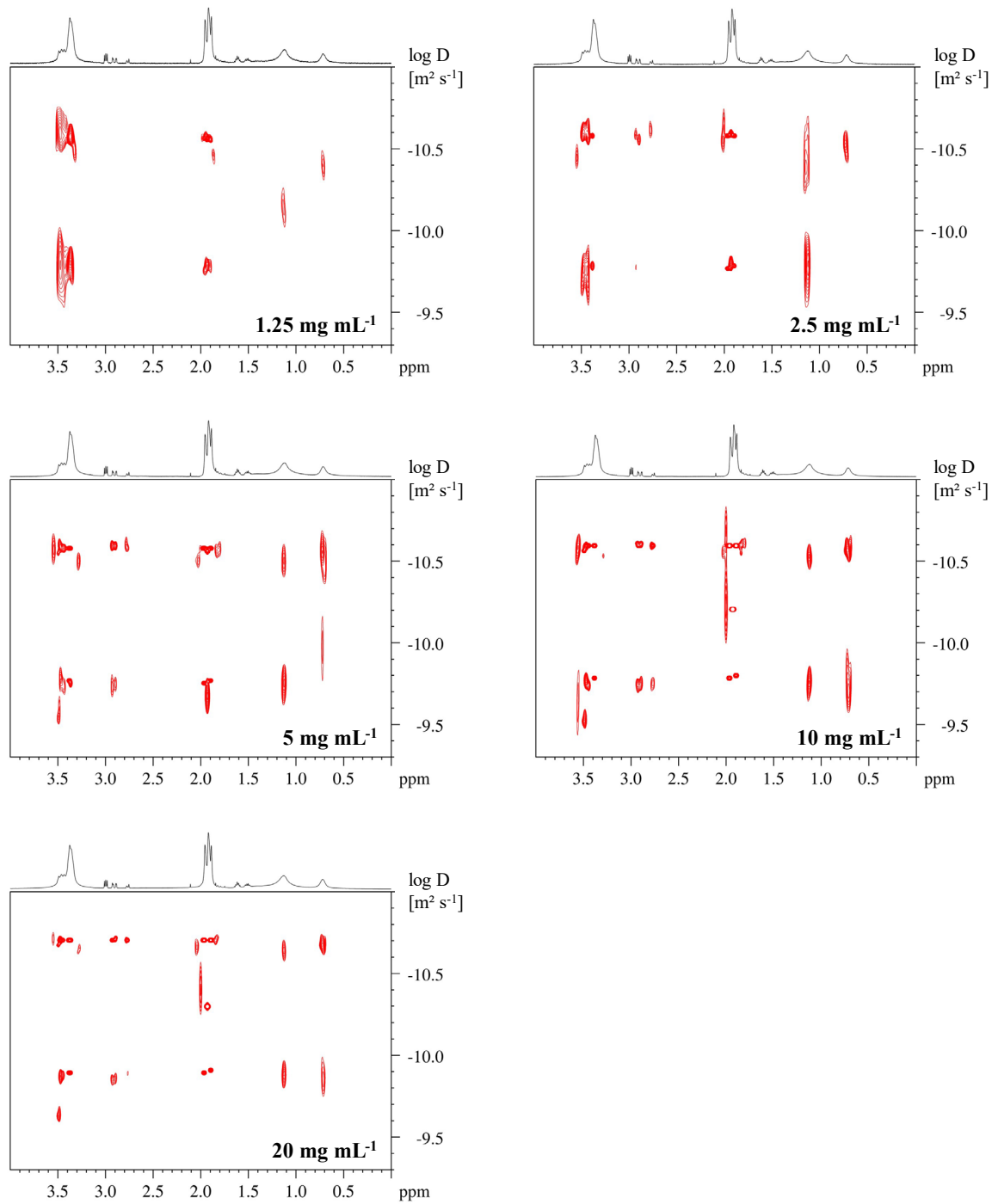


Abbildung 110: 2D-DOSY Plots der Konzentrationsreihe von P(MeOx)-*b*-P(NonOx) **P3** in D_2O .

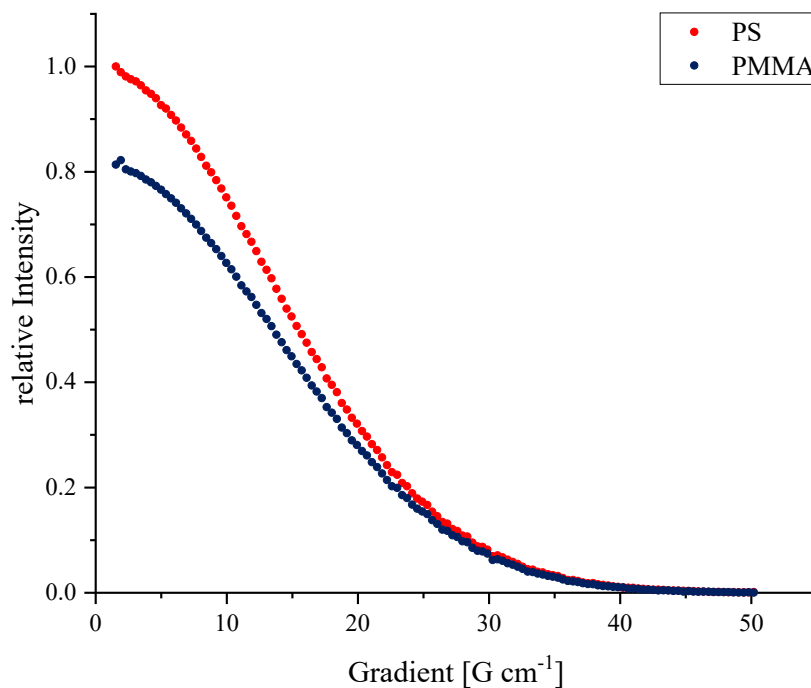


Abbildung 111: DOSY ^1H -Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH_3 -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS-*b*-PMMA **pp50k**.^[137]

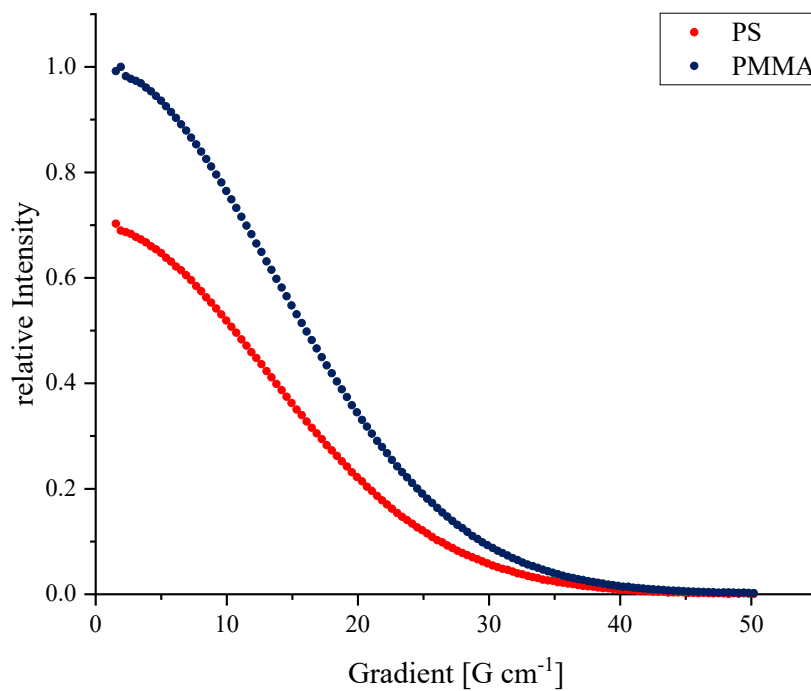


Abbildung 112: DOSY ^1H -Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH_3 -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS-*b*-PMMA **pp81k**.^[137]

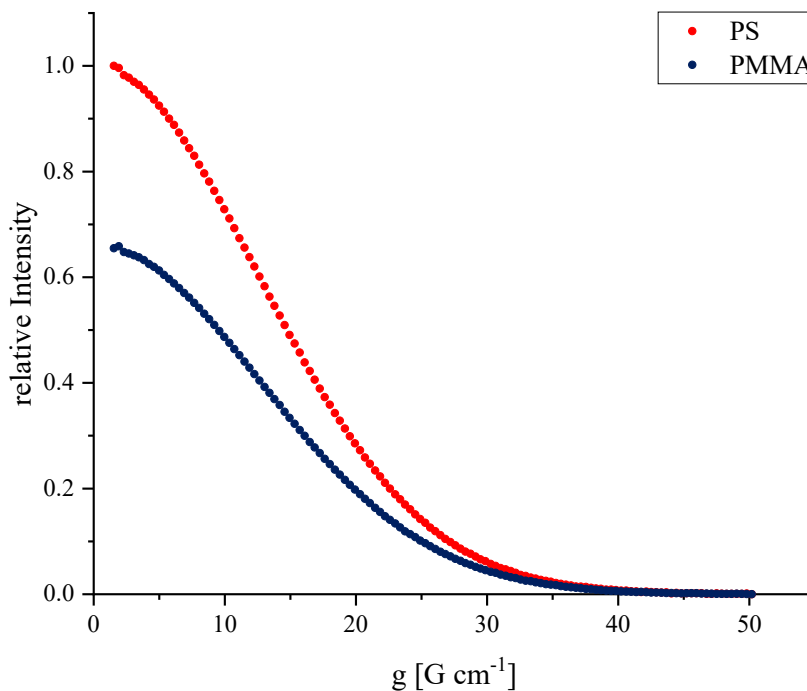


Abbildung 113: DOSY ¹H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH₃-Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS-*b*-PMMA **pp84k**.^[137]

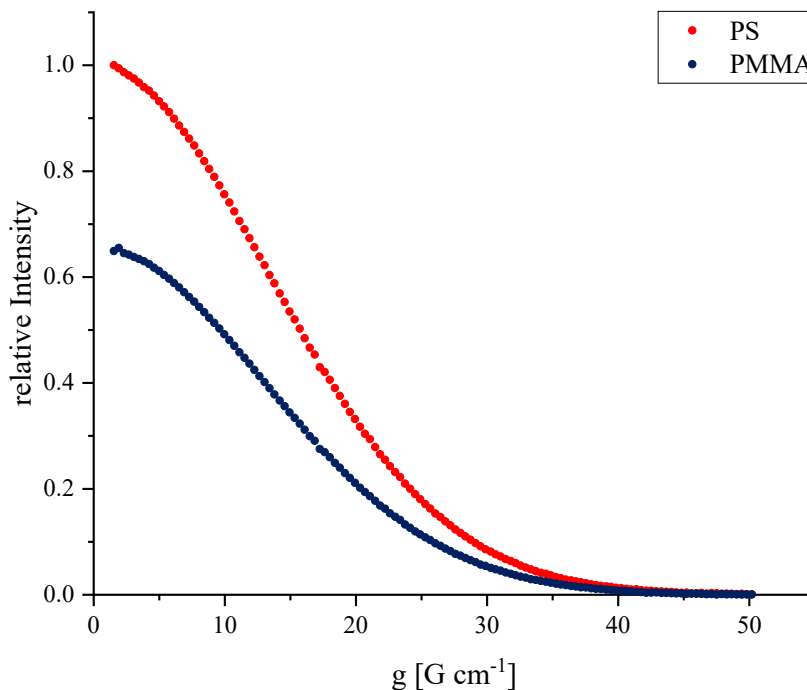


Abbildung 114: DOSY ¹H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH₃-Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS-*b*-PMMA **pp108k**.^[137]

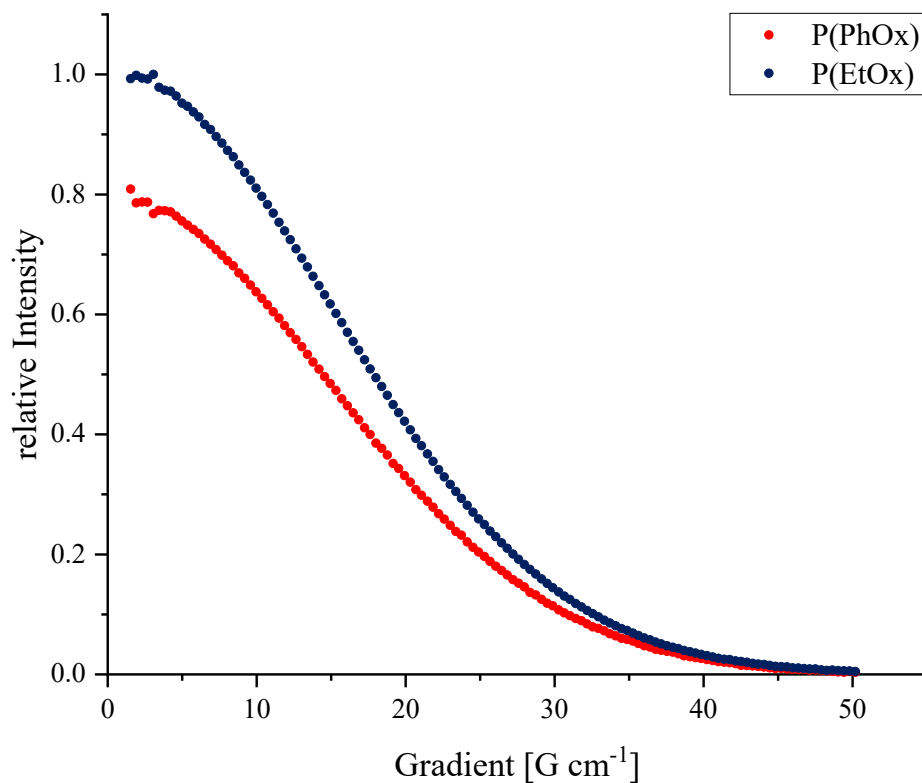


Abbildung 115: DOSY ¹H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen [P(PhOx)] und CH₃-Gruppe [P(EtOx)] geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: **P4**.^[137]

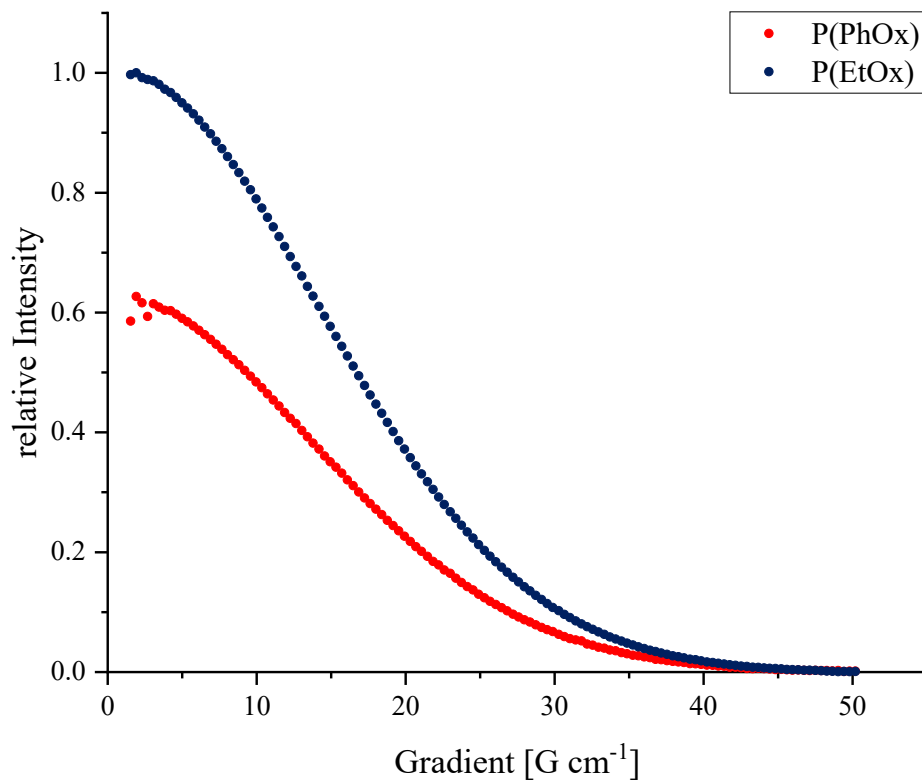


Abbildung 116: DOSY ¹H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen [P(PhOx)] und CH₃-Gruppe [P(EtOx)] geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: **P5**.^[137]

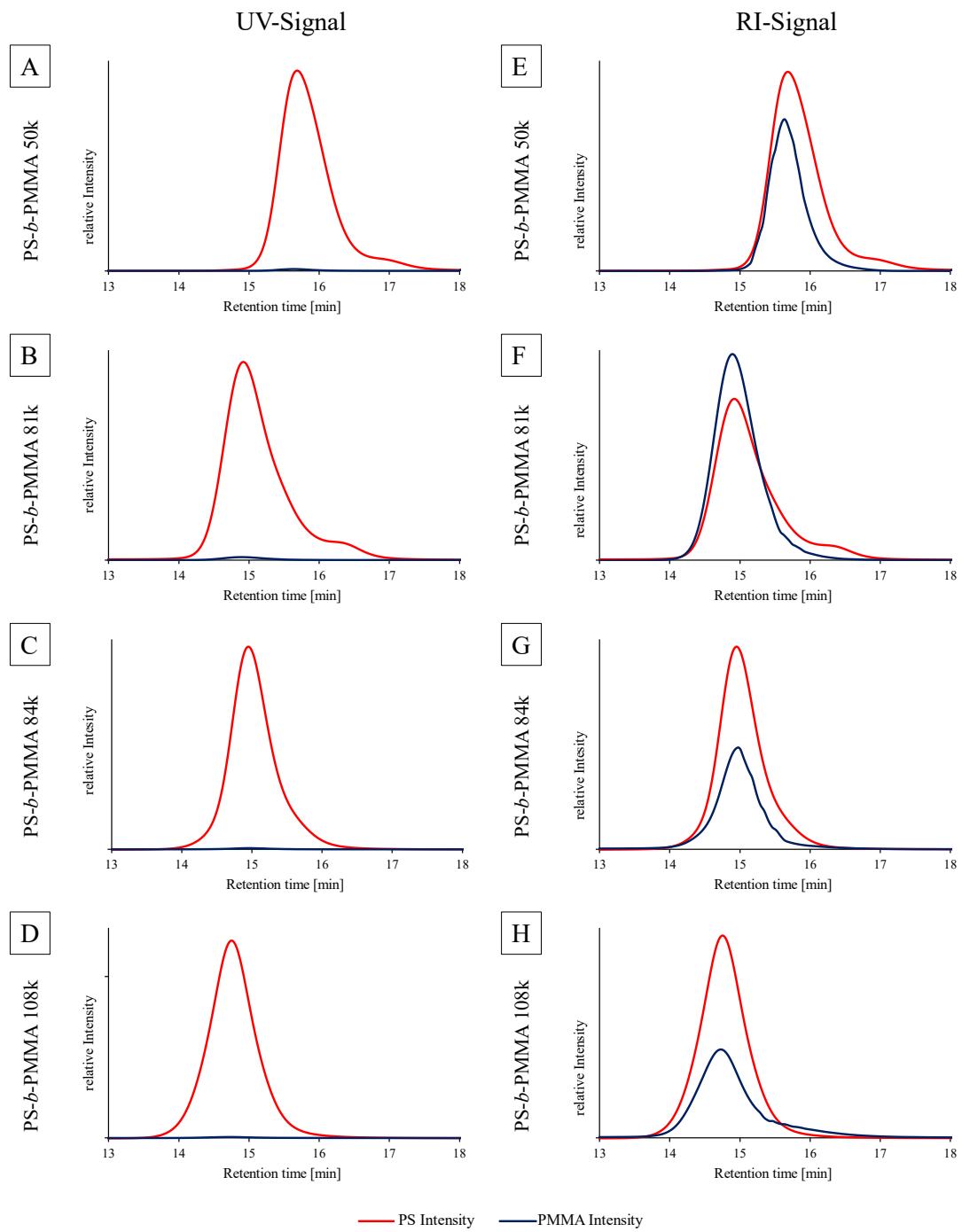


Abbildung 117: Simulierte PS- und PMMA-Intensitäten für UV- und RI-Detektor berechnet über die chemische Zusammensetzung des Copolymers.^[137]

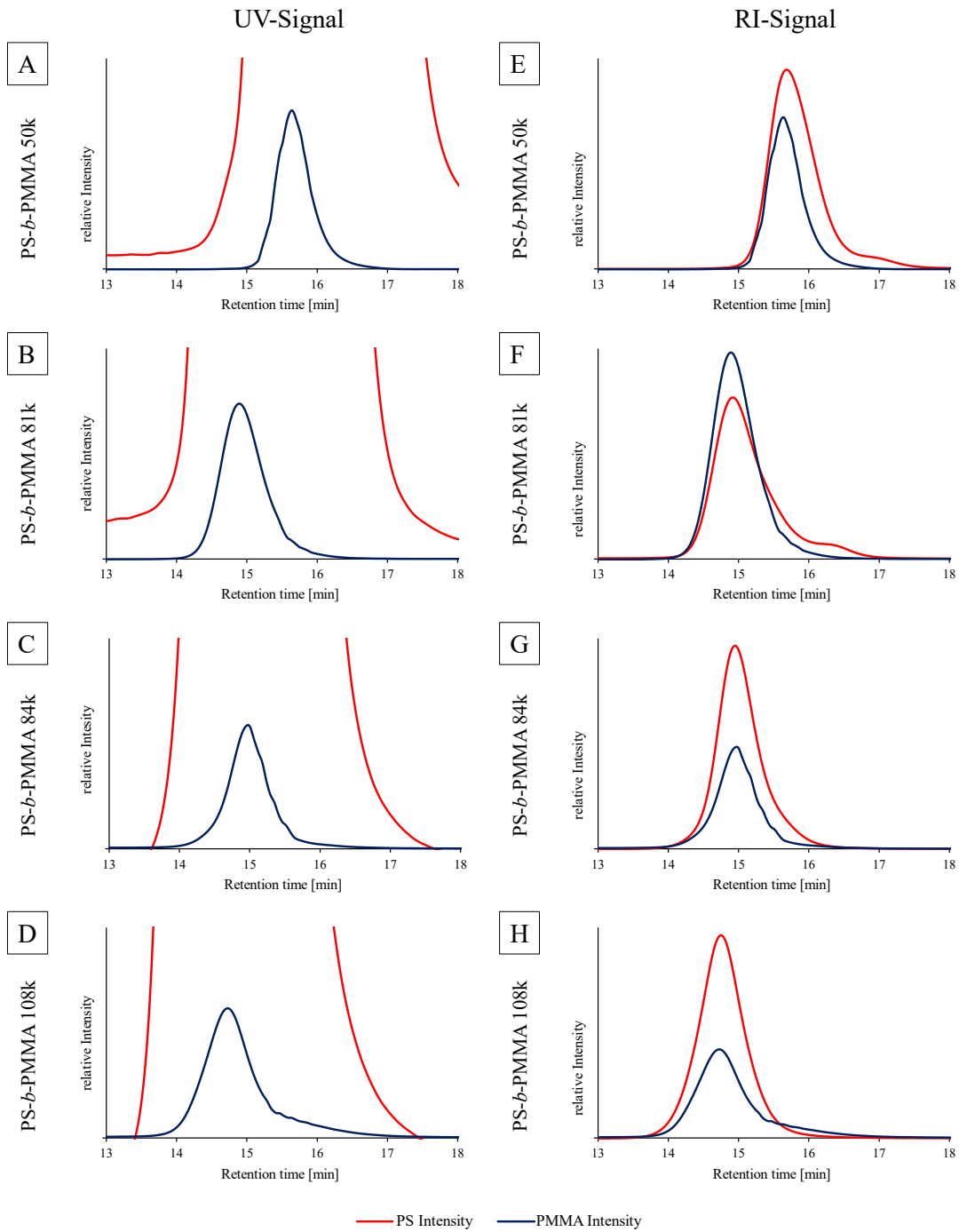


Abbildung 118: Simulierte PS- und PMMA-Intensitäten für UV- und RI-Detektor berechnet über die chemische Zusammensetzung des Copolymer. UV-Intensitäten vergrößert entsprechend Abbildung 117.^[137]

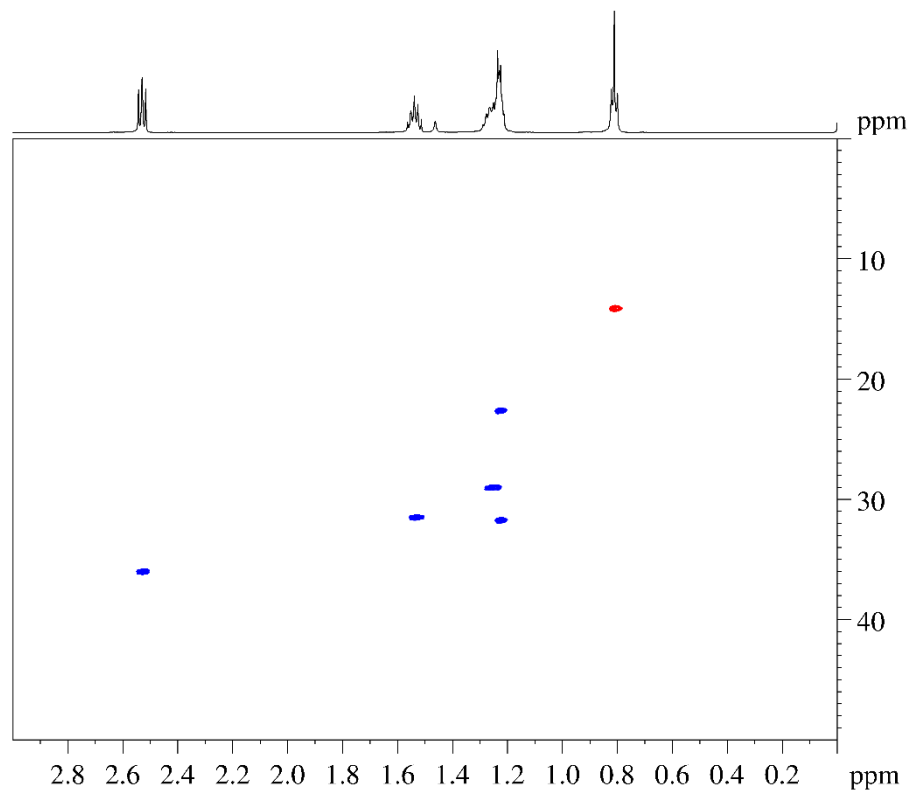


Abbildung 119: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styrolmonomers (162 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.

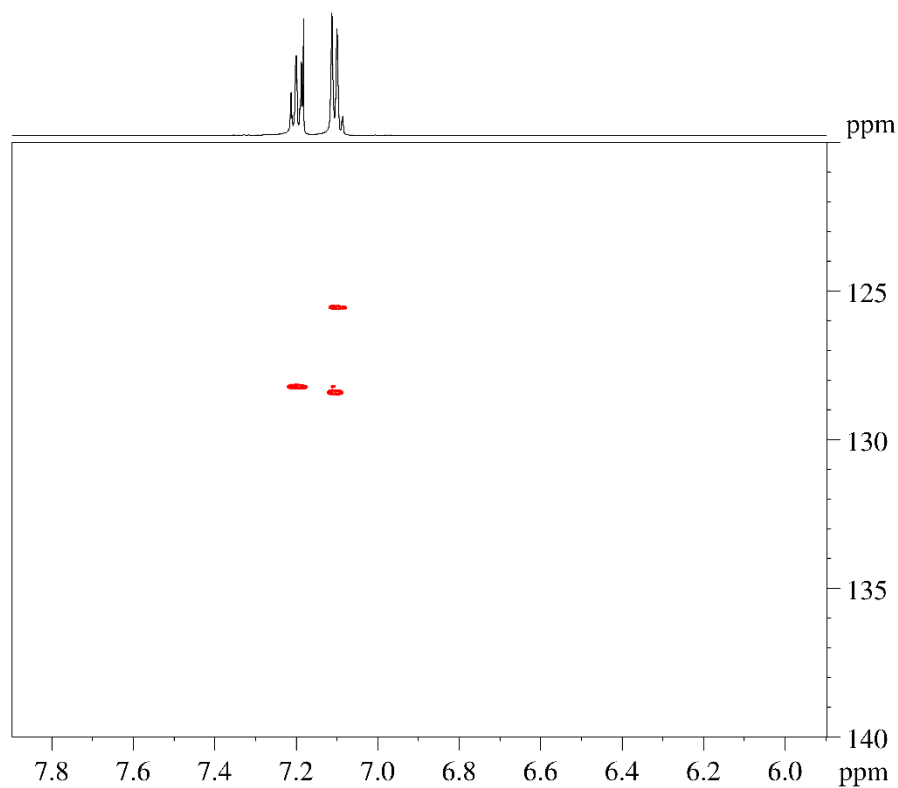


Abbildung 120: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styrolmonomers (162 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.

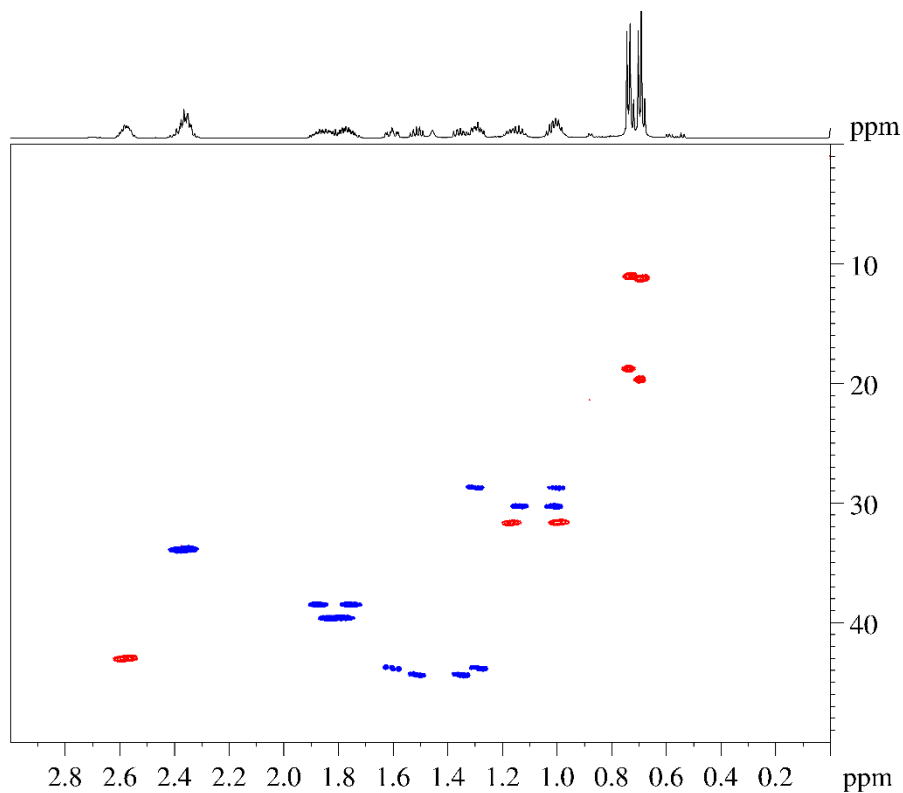


Abbildung 121: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styroidimers (266 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.

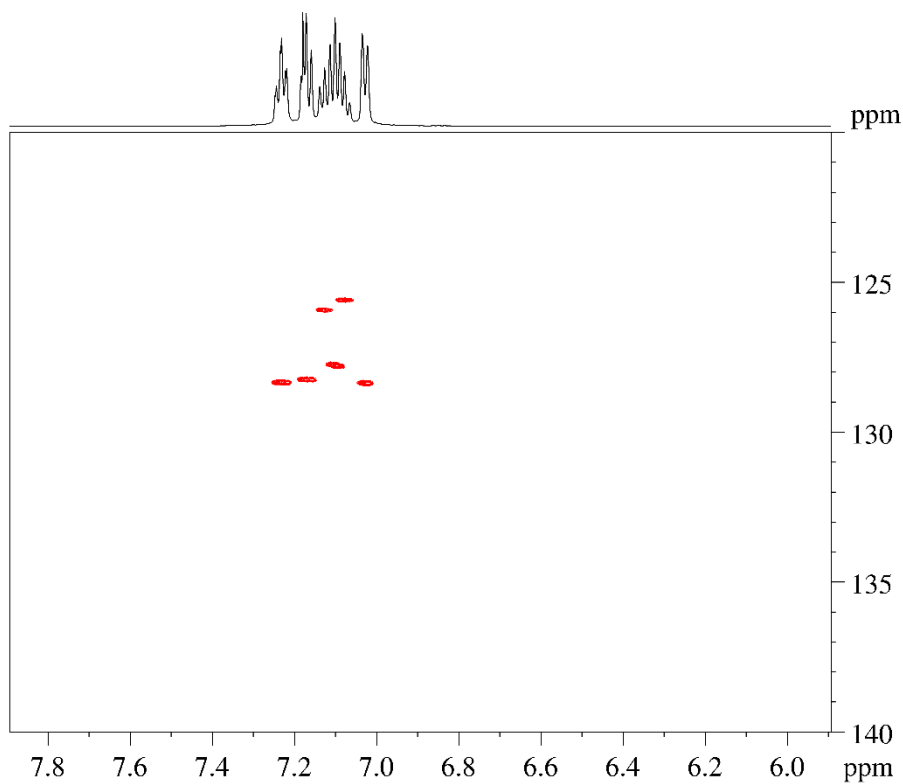


Abbildung 122: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styroidimers (266 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.

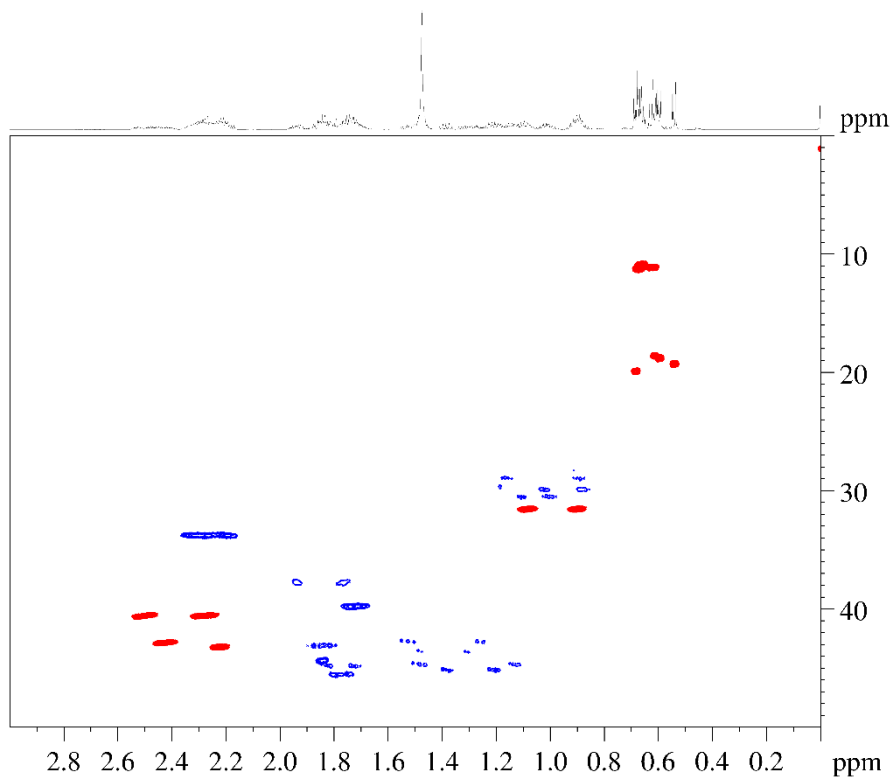


Abbildung 123: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styroltrimers (370 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.

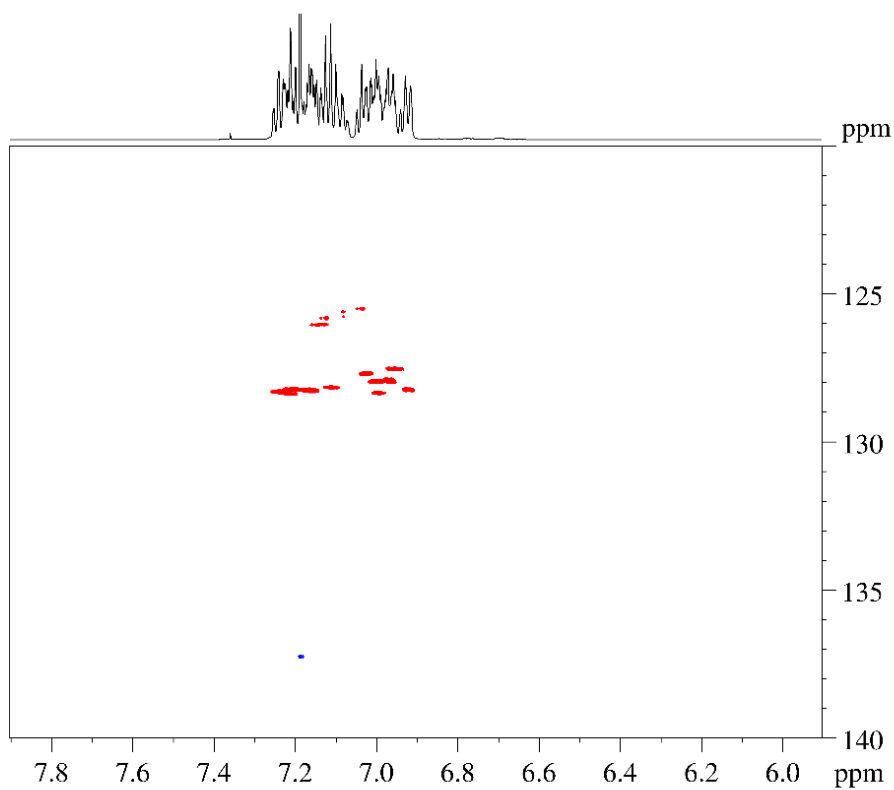
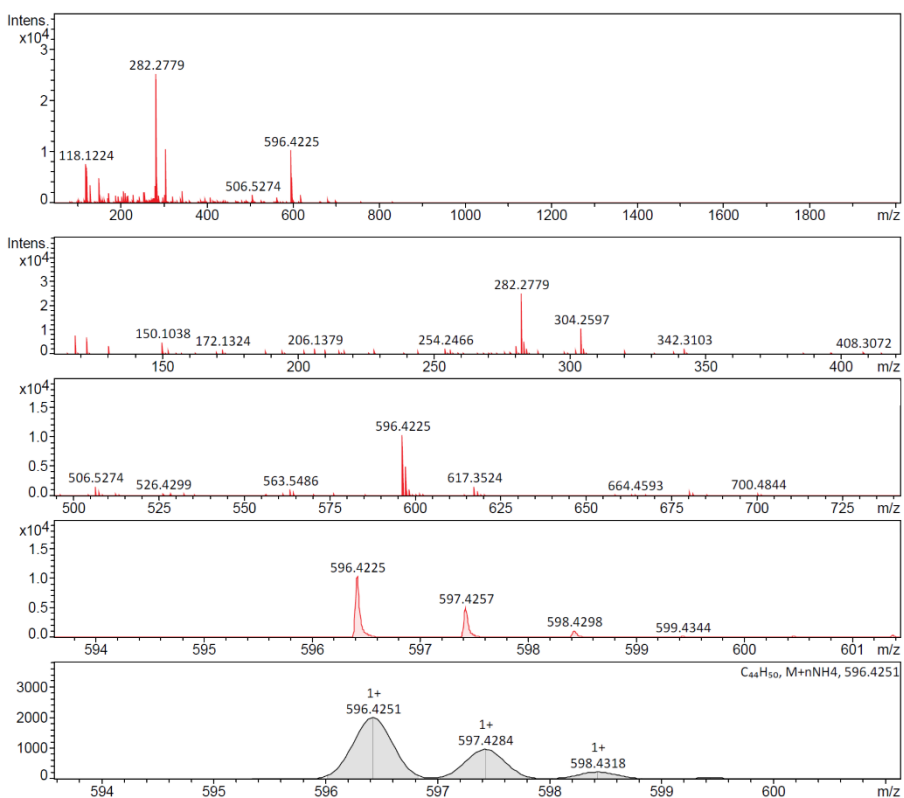
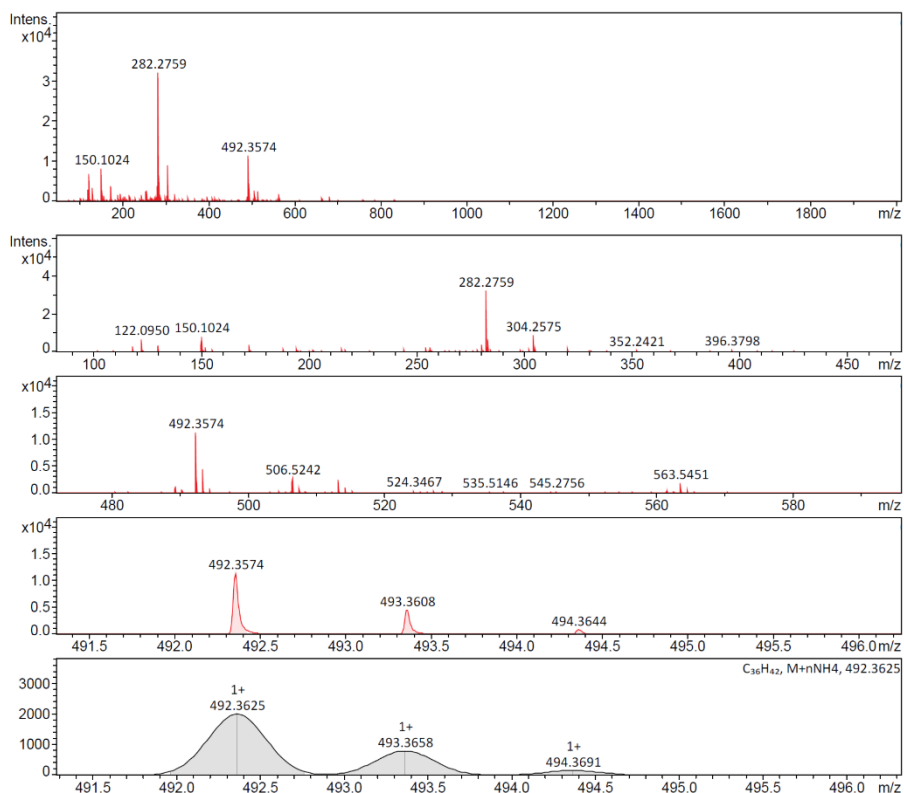


Abbildung 124: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styroltrimers (370 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.



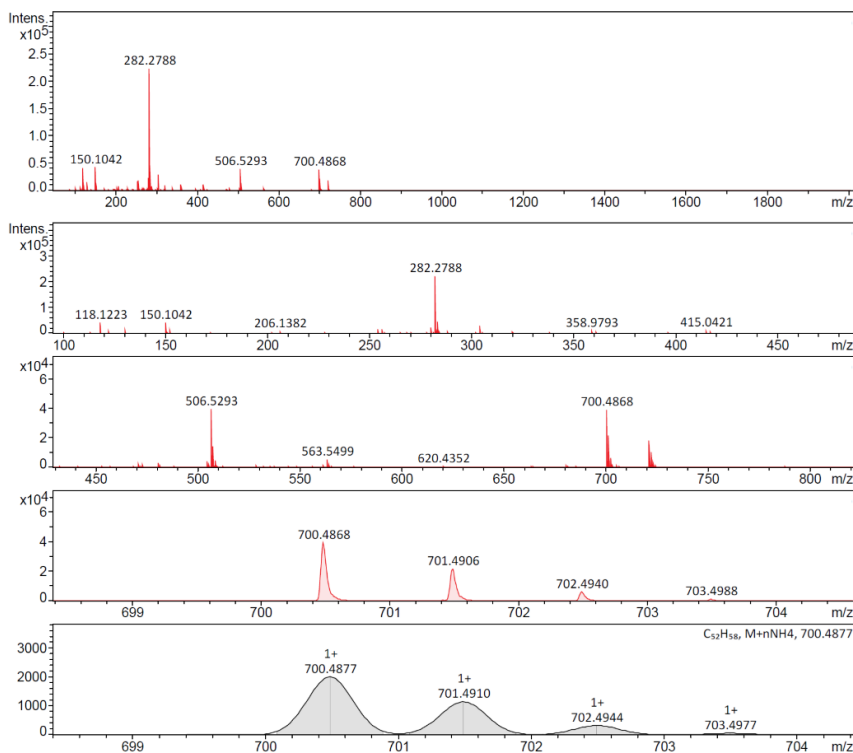


Abbildung 127: ESI-MS-Daten des Styrolhexamers ($683.03 \text{ g mol}^{-1}$).

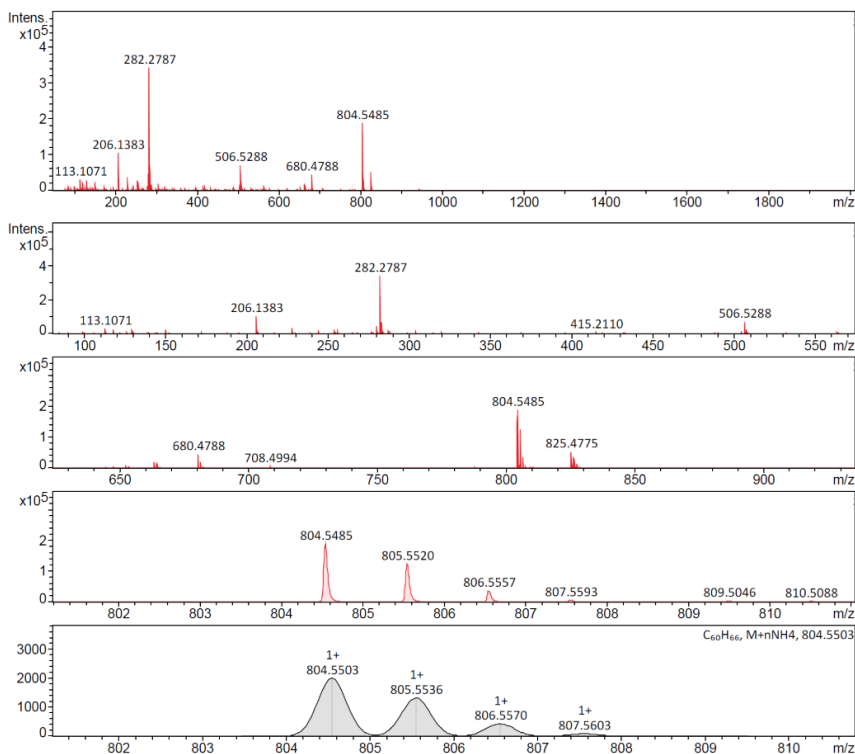


Abbildung 128: ESI-MS-Daten des Styrolheptamers ($787.18 \text{ g mol}^{-1}$).

5.2 Formeln

 Tabelle 51: Formeln zur Bestimmung der MMD und CCD mittels DOSY-ILT-Copolymeranalyse am Beispiel von PS-*b*-PMMA Copolymeren.

DOSY-ILT	
M_{PS}	$M_{PS}(D_i) = \left(\frac{D_i}{a}\right)^{\frac{1}{b}}$
M_{PMMA}	$M_{PMMA}(D_i) = \left(\frac{D_i}{a}\right)^{\frac{1}{b}}$
I_{PS}	$I_{PS}(D_i) = \frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}}$
I_{PMMA}	$I_{PMMA}(D_i) = \frac{I_{ILT-PMMA}(D_i)}{n_{PMMA}}$
wt_{PS}	$wt_{PS}(D_i) = \frac{\frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}} \cdot M'_{PS}}{\frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}} \cdot M'_{PS} + \frac{I_{ILT-PMMA}(D_i)}{n_{PMMA}} \cdot M'_{PMMA}}$
wt_{PMMA}	$wt_{PMMA}(D_i) = \frac{\frac{I_{ILT-PMMA}(D_i)}{n_{PMMA}} \cdot M'_{PMMA}}{\frac{I_{ILT-PS}(D_i)}{n_{PS}} \cdot M'_{PS} + \frac{I_{ILT-PMMA}(D_i)}{n_{PMMA}} \cdot M'_{PMMA}}$
$M_{Copolymer.}$	$\log M_{Copolymer}(D_i) = wt_{PS}(D_i) \cdot \log M_{PS}(D_i) + wt_{PMMA}(D_i) \cdot \log M_{PMMA}(D_i)$
$I_{Copolymer}$	$I_{Copolymer}(D_i) = I_{PS}(D_i) + I_{PMMA}(D_i)$
M_w	$M_w = \frac{\sum_i [I_{Copolymer}(D_i) \cdot M_{Copolymer}(D_i)]}{\sum_i I_{Copolymer}(D_i)}$
M_n	$M_n = \frac{\sum_i I_{Copolymer}(D_i)}{\sum_i \left(\frac{I_{Copolymer}(D_i)}{M_{Copolymer}(D_i)}\right)}$
PDI	$PDI = \frac{M_w}{M_n}$

M' = Molare Masse einer Monomereinheit (PS = 104.15 g mol⁻¹; PMMA = 100.12 g mol⁻¹)

5.3 TopSpin Makros

Die programmierten Makros bieten die Möglichkeit, ausgehend von einem akquirierten ¹H-Spektrum mit angepassten Parametern, zwei 1D-DOSY-Experimente zu erstellen und zu vermessen (*1Ddosy*). Nach Ermittlung des optimalen Diffusionsparameter (d20, p30) bei 98% der maximalen Gradientenstärke, kann durch Verwendung des *2Ddosy* Makros das 2D-DOSY Experiment erzeugt und gestartet werden.

5.3.1 1Ddosy

```
//-----//
//      Setup 1D DOSY (dstebpgp3s1d) with 3% & 98% gradient strength
//
//          Bastian Grabe (TU Dortmund) 2021-07-21
//
//
//          INSTRUCTIONS:
// use this macro after acquisition of the proton spectrum to create two
// 1D DOSYs using 3% and 98% gradient strength (D20=0.1s; P30 = 1600µs).
// rga and pulsecal will be performed before acquisition starts. After
// acquisition of both spectra, change the P30 or D20 values at
// the experiment using 98% gradient to obtain an intensity of round
// about 5-10% compared to the experiment using 98%.
//
//
//          P30: 500 - 2800 µs  (MAXIMUM 2800!)
//
//          D20: 0.005 - 1 s
//
//
// After determination of the optimum values for P30 and D20 use the
// '2dosy' macro to create the 2D DOSY dataset and start the
// acquisition with n increments and 3-98% gradient strength.
//
//
//          MAY THE DIFFUSION BE WITH YOU!
//-----//

// variables
char PULPROG[256];
FILE *titlefp;

// pulsecal @ 1H exp.
XCMD ("pulsecal silent");

// increase the ExpNo by one to create 1D DOSY with 3% gradient strength
ERRORABORT;
IEXPNO;
SETCURDATA;
FETCHPARS ("PULPROG", PULPROG);

// change pulse sequence
```

```
strcpy(PULPROG,"dstebpgp3sld");
STOREPAR("PULPROG",PULPROG);

// set parameters for 3% gradient strength
STOREPAR("GPNAM6","SMSQ10.100");
STOREPAR("GPNAM7","SMSQ10.100");
STOREPAR("GPNAM8","SMSQ10.100");
STOREPAR("GPNAM9","SMSQ10.100");
STOREPAR("GPZ6",3.00);
STOREPAR("GPZ7",-13.17);
STOREPAR("GPZ8",-17.13);
STOREPAR("GPZ9",-15.37);
STOREPAR("P30",1600.0);
STOREPAR("D20",0.10);
STOREPAR("D21", 0.005);
STOREPAR("AQ", 2.5);
STOREPAR("SI", 65536);
STOREPAR("D1", 2.5);
STOREPAR("LB", 1.0);
STOREPAR("PH_mod", 1);
STOREPAR("ABSF1", 10000.00);
STOREPAR("ABSF2", -10000.00);
STOREPAR("DS",4);
STOREPAR("NS",16);

// set title for 3% gradient exp.
titlefp = fopen(PROCPATH("title"), "wt");

    sprintf(text, "3%% gradient strength");
    fprintf(titlefp, "%s 1D-DOSY", text);
    fclose (titlefp);
XCMD("rga");

// set parameters for 98% gradient
IEXPNO
STOREPAR("GPZ6",98.00);

// set title for 98% gradient exp.
titlefp = fopen(PROCPATH("title"), "wt");

    sprintf(text, "98%% gradient strength");
    fprintf(titlefp, "%s 1D-DOSY", text);
    fclose (titlefp);
```

```
// start acquisition of the two 1D DOSYs
```

```
DEXPNO
```

```
XAU("multizg", "2");
```

```
// process both 1D DOSYs
```

```
XCMD("efp");
```

```
XCMD("apk");
```

```
XCMD("absn");
```

```
IEXPNO
```

```
XCMD("efp");
```

```
XCMD("apk");
```

```
XCMD("absn");
```

```
QUIT
```

5.3.2 2Dosy

```
//-----//  
//  
// Setup 2D DOSY (dstebpgp3s) with 3-98% gradient strength using n Increments  
// Bastian Grabe (TU Dortmund) 2021-07-23  
//  
// INSTRUCTIONS:  
// Execute the macro in the 98% gradient 1D DOSY ExpNo. to create  
// and start the 2D DOSY in the next higher ExpNo. When asked, enter  
// the number of increments to start the acquisition.  
//  
// MAY THE DIFFUSION BE WITH YOU!  
//-----//
```

```
// variables
```

```
char PULPROG[256];
```

```
int tdl;
```

```
FILE *titlefp;
```

```
IEXPNO
```

```
SETCURDATA
```

```
FETCHPARS ("PULPROG", PULPROG)
```

```
// change pulse sequence
```

```
strcpy(PULPROG, "dstebpgp3s");
```

```
STOREPAR("PULPROG",PULPROG)

// set title for 2D-DOSY
titlefp = fopen(PROCPATH("title"), "wt");

    sprintf(text, "3-98% gradient strength");
    fprintf(titlefp, "2D-DOSY: %s", text);
    fclose (titlefp);
// change parameter set to 2D
XCMD("chparmod A2")
XCMD("chparmod P2")

// set parameters
STOREPAR1("FnMODE",1)
STOREPAR("DS",16);
STOREPAR("NS",16);
GETINT("Please enter the number of Increments used for the 2D-DOSY:", i1);
STOREPAR1("TD", i1);
FETCHPAR1("TD", &td1);

sprintf(text, "dosy 3 98 %d l y y y", td1);
XCMD(text);
Proc_err(INFO_OPT,"May The Diffusion Be With You!");

XCMD("xf2");

QUIT
```

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Reaktion von Styrol (Monomer) zu Polymstyrol bestehend aus n-Wiederholungseinheiten.	8
Abbildung 2: Reaktionsmechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation (CROP) am Beispiel von Poly-2-oxazolin. ^[17]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Copolymer Typen bestehend aus Monomer A (rot) und Monomer B (blau).	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung der MMD, CCD, FTD sowie Struktur von Makromolekülen.	11
Abbildung 5: Taktizität von Polymeren.	11
Abbildung 6: Molmassenverteilung eines Polymers.	13
Abbildung 7: Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilung mit Angabe der chemischen Zusammensetzung eines Polymers (Monomer A = rot; Monomer B = blau).	14
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Selbstorganisation der amphiphilen Polymere (hydrophil: blau, hydrophob rot) zu Mizellen in Abhängigkeit der Konzentration.....	15
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Auftrennung mit einer LAC-Säule, bei der die Analyten anhand ihrer chemischen Eigenschaften und der damit verbundenen Interaktion zwischen Säule und mobiler Phase aufgetrennt werden.	18
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Auftrennung mit einer SEC-Säule, bei der die Analyten anhand ihrer Molmasse und der damit verbundenen Verweilzeit in den Poren der Säule, aufgetrennt werden.	19
Abbildung 11: Richtungsquantelung des Eigendrehimpuls P im externen Magnetfeld B_0 für Kerne mit Kernspin $I = 1/2$ (links) und $I = 1$ (rechts). ^[62]	23
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines präzedierenden Spins um die z-Achse (gestrichelte Linie) mit der für den Kern spezifischen Larmorfrequenz.	23
Abbildung 13: Doppelpräzessionskegel mit Verteilung der Kerne auf die beiden Energieniveaus (α und β). Die Differenz der Besetzung zugunsten von Energieniveau α ($N_\alpha > N_\beta$) stellt die makroskopische Magnetisierung M_0 dar. ^[62]	24
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines 90° rf-Pulses mit der Dauer t_p und der Frequenz ν_I sowie der vektoriellen Darstellung der Ausrichtung der makroskopischen Magnetisierung M zum Zeitpunkt t_0 und t_I	25

Abbildung 15: FID mit schematischer Darstellung (rotierendes Koordinatensystem) der T_2 -Relaxation, die zum Verlust der Phasenkohärenz und somit zum exponentiellen Abfall des FID führt.....	26
Abbildung 16: Vektorielle Darstellung der T_1 -Relaxation ausgehend vom Zeitpunkt t_0 nach dem rf-Puls und zum Zeitpunkt t_1 , dem Erreichen des Gleichgewichtszustands.....	28
Abbildung 17: Schematische Darstellung des <i>Inversion Recovery</i> Experiments zur Bestimmung der longitudinalen Relaxation mit entsprechender Vektordarstellung der Magnetisierung.....	28
Abbildung 18: Schematische Darstellung von T_1 und T_2 in Abhängigkeit der molekularen Beweglichkeit nach T. CLARIDGE. ^[63]	29
Abbildung 19: Schematische, vektorielle Darstellung der T_2 -Relaxation ausgehend vom Zeitpunkt t_0 mit der Magnetisierung M_0 , bei der sich alle Spins in Phase befinden. Von Zeitpunkt t_1 zu t_2 geht die Phasenkohärenz verloren und reduziert somit den Betrag des Vektors M_y fortlaufend. Nach vollständiger T_2 -Relaxation zum Zeitpunkt t_3 ist der Betrag des Magnetisierungsvektors M_y gleich null.	30
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Spin-Echo-Experiments mit Vektordarstellung der Magnetisierung.	30
Abbildung 21: CPMG-Pulssequenz mit Vektordarstellung der Magnetisierung.....	31
Abbildung 22: Schematische Darstellung eines z -Gradienten, der entlang der z -Achse des B_0 Feldes im Probenvolumen orts aufgelöst die Frequenz der präzedierenden Spins auffächert. Die Spins im oberen Bereich des Detektionsvolumens präzedieren mit Frequenz ν_1 ($\nu_1 = \nu_0 + \nu_n$) schneller und die im unteren Bereich mit ν_2 ($\nu_2 = \nu_0 - \nu_n$) langsamer als die Frequenz des Magnetfeldes ν_0	32
Abbildung 23: Diffusion von Teilchen in Lösung vom Zeitpunkt t_1 bis t_2 . Die Brown'sche Molekularbewegung ist der Grund für den sogenannten <i>random walk</i>	33
Abbildung 24: DOSY-Pulssequenz mit bipolaren Gradientenpulsen, zwei <i>Spoil</i> -Gradienten und longitudinalem <i>Eddy Current Delay</i> (LED).....	35
Abbildung 25: Schematische Darstellung eines vereinfachten Gradientenprofils eines Diffusions-Experiments mit entsprechender Orientierung der Spins (im rotierenden Koordinatensystem) nach den Gradientenpulsen und den zugehörigen ^1H -Spektren des Signals (rot umrandet). A) Magnetisierung nach dem 90° Puls. B) Magnetisierung nach dem 1. Gradientepuls. C) Magnetisierung nach dem 2. (inversen) Gradientenpuls.....	36
Abbildung 26: Abfall der ^1H -Signal Intensität aufgetragen gegen die Gradientstärke g mit monoexponentiellem Fit (rot) eines ^1H -Signals das eine Komponente (A) und zwei Komponenten (B) repräsentiert.	38

Abbildung 27: Schematische Darstellung der Presaturation Pulssequenz zur Lösungsmittelunterdrückung mit der <i>Presaturation</i> (Vorsättigung) der Lösungsmittelfrequenz und dem rf-Puls mit Flip Winkel θ vor der Akquisition des FID.....	41
Abbildung 28: Schematische Darstellung einer WET Pulssequenz mit ^{13}C Entkopplung.....	41
Abbildung 29: Schematische Darstellung der WATERGATE Pulssequenz nach PIOTTO et. al. ^[92]	42
Abbildung 30: Verwendetes LC-NMR System bestehend aus HPLC-System, <i>Interface</i> (BPSU 36-2), Ascend 600 MHz Magnet, Avance III HD Spektrometer und CryoFIT.....	43
Abbildung 31: Reaktionsschema der Synthese von 2-Alkyl-2-oxazolinen nach WITTE und SEELIGER.....	47
Abbildung 32: Struktur der synthetisierten 2-Alkyl-2-oxazoline.....	47
Abbildung 33: Reaktionsschema der Synthese der Poly(2-methyl-2-oxazolin)- <i>b</i> -P(2-alkyloxazolin).....	48
Abbildung 34: Schematische Syntheseroute von P(EtOx) und P(PhOx).....	50
Abbildung 35: Reaktionsschema der Synthese von P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx).....	51
Abbildung 36: 2D-DOSY Plot des Block Copolymers P4 mit der Zuordnung der entsprechenden ^1H -Signale.....	52
Abbildung 37: Struktur der amphiphilen Polyoxazolin Copolymer die in H_2O Mizellare Systeme ausbilden.....	53
Abbildung 38: ^1H -Spektren (600.29 MHz) von P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) gelöst in CDCl_3 und D_2O	53
Abbildung 39: ^1H -Spektren (500.18 MHz) der Block-Copolymere P1-P3 bei 25 °C in D_2O . Die markierten Bereiche zeigen die Signale der Alkylketten beider Blöcke.....	54
Abbildung 40: Schematische Darstellung des Aggregationsverhaltens der Signalintensität I_i in Abhängigkeit der Temperatur und asymptotischer linearer Fit zur Bestimmung der Signalintensität $I_{0(i)}$ ohne Aggregation.....	55
Abbildung 41: <i>Stacked Plot</i> der ^1H -Signale der Alkylketten bei 20 – 80 °C des P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx) Copolymers.....	56
Abbildung 42: <i>Stacked Plot</i> der ^1H -Signale der Alkylketten bei 20 – 80 °C des P3 P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) Copolymers.....	57
Abbildung 43: Normalisierte ^1H -Signal Intensitäten der untersuchten Signale der Alkylkette (hydrophober Block) geplottet gegen die Temperatur.....	58

Abbildung 44: Aggregationsgrad p der ^1H -Signale des hydrophoben Blockes geplottet gegen die Temperatur.....	59
Abbildung 45: 2D-DOSY Plot des Polymers P3 bei 30 °C. Die Auswertung zeigt zwei Spezies für jede chemische Verschiebung. Die Signale bei geringerem Diffusionskoeffizienten (oben) repräsentieren die Mizelle und die Signale bei höherem Diffusionskoeffizienten (unten) die freien Polymere. Über die ermittelten Diffusionskoeffizienten lässt sich der hydrodynamische Radius der Mizellen bestimmen und somit der Durchmesser d [nm] angeben.....	61
Abbildung 46: 2D-DOSY Plots des P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) Copolymers im Temperaturbereich von 20 - 80 °C. Im Bereich höherer Diffusionskoeffizienten ($\log D: 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) sind die Signale der mizellaren Systeme und darunter die Signale der freien Polymere abgebildet.....	62
Abbildung 47: Halblogarithmischer Plot der Diffusionskoeffizienten D der Polymere P1 , P2 und P3 , aufgetragen gegen die Temperatur. Zu jedem ^1H -Signal wurden mittels biexponentiellem Fit jeweils ein Diffusionskoeffizient für die Mizelle (M) als auch das freie Polymer (FP) ermittelt.	63
Abbildung 48: Halblogarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten D gegen die Temperatur der Mizellen (Polymere P1 , P2 und P3).	64
Abbildung 49: Berechnete Durchmesser d der freien Polymere (FP) und Mizellen (M) geplottet gegen die Temperatur.	64
Abbildung 50: Anteile von freiem Polymer (FP) und Mizellen (M) geplottet gegen die Temperatur. Die Auswertung erfolgte mittels biexponentiellem Fit der ^1H -Signalabfälle der NCH_2 , COCH_3 , CH_2 und CH_3 -Gruppe.	66
Abbildung 51: ^1H -Signalintensitäten der freien Polymere (A, C) und Mizellen (B, D) geplottet gegen die Temperatur. Die Bestimmung erfolgte über die Multiplikation der DOSY-Anteile der jeweiligen Spezies mit der vermessenen Intensität der quantitativen ^1H -Spektren.	67
Abbildung 52: Die Diffusionskoeffizienten der Mizellen (M) und freien Polymere (FP) aufgetragen gegen die Konzentration. P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) vermessen mit dstebpgp3s Pulssequenz und stebpgp1s19 Pulssequenz (WATERGATE Lösungsmittelunterdrückung).	68
Abbildung 53: Anteile des freien Polymers und der Mizellen in Lösung aufgetragen gegen die Konzentration der Lösung.....	71
Abbildung 54: ^1H -Spektren (400.25 MHz) von P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) bei 1-3000 bar.	72
Abbildung 55: A : Diffusionskoeffizienten D der mizellaren Systeme aus P1 , P2 und P3 geplottet gegen den Druck p . B : Dynamische Viskosität von schwerem Wasser (D_2O) aufgetragen gegen den Druck p . ^[122]	73

Abbildung 56: Berechnete Durchmesser d der untersuchten Mizellen (P1, P2 und P3) geplottet gegen den Druck p von 1 bis 3000 bar, berechnet anhand der COCH ₃ -Gruppe.	73
Abbildung 57: Berechnete Durchmesser d der freien Polymere (P1 , P2 und P3) geplottet gegen den Druck p von 1 bis 3000 bar, berechnet anhand der Messdaten der COCH ₃ -Gruppe.	74
Abbildung 58: Verhältnis von freiem Polymer zu Mizelle bestimmt für P1 , P2 und P3 über das COCH ₃ ¹ H-Signal im Druckbereich von 1 bis 3000 bar.	75
Abbildung 59: T ₁ Relaxationsmessungen der amphiphilen Block-Copolymere P1 , P2 und P3 . Untersucht wurden die NCH ₂ , COCH ₃ , CH ₂ und CH ₃ ¹ H-Signale bei variablem Druck im Bereich von 1 – 3000 bar.	76
Abbildung 60: T ₂ -Relaxationszeiten der NCH ₂ und COCH ₃ -Gruppe der Polymere P1 , P2 und P3	77
Abbildung 61: Partikelgrößenberechnung anhand der DLS Intensitätsverteilungsfunktionen (A) verglichen mit den über DOSY (B) ermittelten Durchmessern d anhand des ¹ H-Signals der COCH ₃ -Gruppe von P1 , P2 und P3	78
Abbildung 62: Auftragung der vermessenen Signalintensitäten gegen die Gradientenstärke. A) Halblogarithmische Darstellung der Intensität gegen die quadrierte Gradientenstärke. B) Auftragung der Intensität gegen die Gradientenstärke. Alle Messungen erfolgten mit einem d20 (Δ) von 0.2 ms und p30 (δ) von 2800 μ s, um den Signalabfall der einzelnen Molmassen vergleichbar darzustellen. (699.9 MHz, DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstebpgp3s).....	80
Abbildung 63: Summe der normalisierten Intensitäten aller PS Homopolymerstandards aufgetragen gegen die quadrierte Gradientenstärke g^2 (A) und die Gradientenstärke g (B).	81
Abbildung 64: Simulierte und experimentell ermittelte Intensitäten der ¹ H-DOSY Experimente geplottet gegen die Gradientenstärke (g und g^2) einer PS-Mischung aus ps9k, ps62k und ps280k. (DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstebpgp3s, 699.9 MHz).....	83
Abbildung 65: Vergleich der Signalabfälle einer monodispersen (A) und polydispersen Spezies (B). Die simulierte polydisperse Spezies ist künstlich anhand der gemessenen Intensitäten von ps9k, p62k und ps280k erstellt worden und den entsprechenden linearen Fits der Messdaten gegenübergestellt. (DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 64 Inkremente, dstebpgp3s, 699.9 MHz)	84
Abbildung 66: ¹ H-Intensitäten von Ethylbenzol (monodispers), ps62k (PDI: 1.05) und ps80pm20 (PDI: 1.56) geplottet gegen die quadrierte Gradientenstärke g^2 . (699.9 MHz, DOSY Experiment: 3 – 98% Gradientenstärke, 128 Inkremente, dstebpgp3s).....	85

Abbildung 67: A) Plot der berechneten Abweichung der mit DOSY bestimmten Anteile zu denen der Einwaage gegen das Massenverhältnis (M_p) beider PMMA-Homopolymere. B) Experimentell bestimmte Anteile zweier PMMA-Homopolymere aufgetragen gegen die verwendeten Diffusionsdelays $d20$.	87
Abbildung 68: ^1H -Spektrum (600.29 MHz) einer Mischung aus PS- <i>b</i> -PEO und PS- <i>b</i> -PMMA in CD_2Cl_2 .	89
Abbildung 69: Plot der logarithmischen M_p Werte gegen die Retentionszeit (R_t) und die polynomischen Fits fünften Grades zur Molmassen-Kalibrierung der SEC-Säule mit zertifizierten PS- und PMMA-Standards. ^[137]	93
Abbildung 70: Bestimmung der Responsefaktoren R_f von Polystyrol und Polymethylmethacrylat für den verwendeten UV- ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und RI-Detektor. ^[137]	93
Abbildung 71: Chemische Zusammensetzung der untersuchten PS- <i>b</i> -PMMA Block-Copolymere und die ermittelten PS- und PMMA-Intensitäten. ^[137]	94
Abbildung 72: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der PS (rot) und PMMA (blau) Homopolymere gegen die Molare Masse (M_w). Die Geraden zeigen die linearen Fits der beiden Homopolymere. ^[137]	96
Abbildung 73: 2D-DOSY Plot des Copolymers PS- <i>b</i> -PMMA pp84k. Aromatische Protonen (7.3 - 6.4 ppm) des PS-Blockes und Methoxygruppe (3.6 ppm) des PMMA -Blockes (699.9 MHz).....	98
Abbildung 74: Diffusionskoeffizientverteilungen der PS- <i>b</i> -PMMA Block-Copolymere erhalten durch die inverse Laplace Transformation (ILT). ^[137]	99
Abbildung 75: Chemische Zusammensetzung der PS- <i>b</i> -PMMA Copolymer untersucht mittels DOSY-ILT (links: A-D) und SEC-UV-RI (rechts: E-G) für die Bestimmung der Molmassenverteilung. ^[137]	101
Abbildung 76: Chemische Zusammensetzung geplottet gegen die bestimmten Molmassen der DOSY-ILT sowie SEC-UV-RI Copolymeranalyse. ^[137]	103
Abbildung 77: Bestimmung der Responsefaktoren R_f von Polyethyloxazolin und Polyphenyloxazolin für den verwendeten UV- ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und RI-Detektor.....	107
Abbildung 78: 2D-DOSY Plot (Dynamics Center: Intensity Fit) der Probe P5 . Aromatische Protonen (rot) zwischen 7.5 und 7.0 ppm und Methylprotonen (rot) bei 1.1 ppm werden für die DOSY-ILT-Analyse verwendet.	108
Abbildung 79: Chemische Strukturen der verwendeten Homopolymere.	108
Abbildung 80: Chemische Zusammensetzung der P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx) Copolymere P4 und P5 analysiert mittels SEC-UV-RI (links: A, C) und DOSY-ILT (rechts: B, D).	109

Abbildung 81: 2D-DOSY (dstebpgp3s) der Oligostyrolmischung des PS-Monomers ($M = 162.27 \text{ g mol}^{-1}$), Dimers ($M = 266.42 \text{ g mol}^{-1}$) und des Trimers ($M = 370.58 \text{ g mol}^{-1}$) in CDCl_3	113
Abbildung 82: ^1H - ^1H -COSY Spektrum (links) neben der Summe aller 3D-DOSY-COSY Ebenen (mittig) und der 3D Darstellung des 3D-DOSY-COSY Experiments (rechts) der Oligomermischung (Monomer, Dimer und Trimer).	114
Abbildung 83: ^1H - ^1H -COSY Spektrum des individuell gemessenen Monomers (A), Dimers (B) und Trimers (C) neben den entsprechenden extrahierten 3D-COSY Ebenen der Oligostyrolmischung (D-F).	115
Abbildung 84: ^1H - ^{13}C -HMQC (A) der Oligostyrolmischung neben der Summe aller HMQC Ebenen (B) des 3D-DOSY-HMQC Würfels (C).	116
Abbildung 85: ^1H - ^{13}C -HMQC Spektren des individuell vermessenen Styrol-Monomers (A), -Dimers (B), -Trimers (C) und den entsprechenden extrahierten 3D-DOSY-COSY-HMQC Ebenen der Oligostyrolmischung (D-F).	117
Abbildung 86: SEC-NMR ^1H - <i>Onflow-Run</i> der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.5 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 - 0.45 ppm).	118
Abbildung 87: Vergleich des ^1H -SEC-NMR <i>Stopflow-Runs</i> und des <i>Onflow-Runs</i> der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.5 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 ppm - 0.45 ppm).	119
Abbildung 88: 3D-SEC-DOSY Würfel der im <i>Stopflow</i> -Modus akquirierten 2D-DOSY Spektren (aromatische Protonen) geplottet gegen die Retentionszeit der chromatographischen Analyse. .	121
Abbildung 89: 2D-DOSY Spektren der mittels <i>Interface</i> (BPSU 36-2) gesammelten chromatographischen Peaks mit Zuordnung der Peaks im Chromatogramm (SEC).	121
Abbildung 90: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere (im NMR-Röhrchen - schwarz) gegen die molare Masse (M_w). Dazu die Messdaten (farbig) der SEC-DOSY Experimente der Peaks 1-8.	122
Abbildung 91: Analyse der Mischung mittels DOSY-ILT. Auftragung der ^1H -Intensitäten gegen die bestimmte Molmasse M	123
Abbildung 92: LAC-NMR ^1H - <i>Onflow-Run</i> der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.45 - 6.45 ppm) und aliphatische Protonen (0.8 - 0.4 ppm).	124
Abbildung 93: Vergleich des ^1H -LAC-NMR <i>Stopflow-Runs</i> und des <i>Onflow-Runs</i> der Oligostyrolmischung: Aromatische Protonen (7.4 - 6.6 ppm) und aliphatische Protonen (0.85 ppm - 0.45 ppm).	126

Abbildung 94: 3D-LAC-DOSY Würfel der im <i>Stopflow</i> akquirierten 2D-DOSY Spektren geplottet gegen die Retentionszeit der chromatographischen Analyse.....	129
Abbildung 95: 2D-DOSY Spektren der mittels <i>Interface</i> (BPSU 36-2) gesammelten, chromatographischen Peaks mit Zuordnung der Peaks im Chromatogramm (LAC).	129
Abbildung 96: Diffusionskoeffizienten des Styroltrimers geplottet gegen die Konzentration (Messung im NMR Röhrchen).....	130
Abbildung 97: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere gegen die Molare Masse (M_w). Die Gerade zeigt den linearen Fit der Daten ($c = 0.0025 \text{ mg mL}^{-1}$).	131
Abbildung 98: Doppelt logarithmischer Plot der gemessenen Diffusionskoeffizienten der Styrololigomere (NMR-Röhrchen - schwarz) gegen die Molare Masse (M_w) mit linearem Fit. Dazu die Messdaten (farbig) der LAC-DOSY Experimente der Peaks 1-10.	132
Abbildung 99: Auftragung der normierten Intensitäten (UV, ^1H , ILT) gegen die Molmasse M . 134	
Abbildung 100: Normalisierte ^1H -Intensität der COCH_3 -Gruppe des hydrophilen P(MeOx)-Blockes der amphiphilen Block-Copolymere geplottet gegen die Temperatur. Die Geraden zeigen die linearen Fits ($ax + b$) der aufgetragenen Daten.....	137
Abbildung 101: Schematischer Versuchsaufbau der Hochdruck-NMR mit der Darstellung des druckresistenten NMR-Röhrchens und dem Rotor für Bruker Spektrometer.....	140
Abbildung 102: Plot der logarithmischen M_p Werte gegen die Retentionszeit (Rt) und die polynomischen Fits fünften Grades zur Molmassen-Kalibrierung der SEC-Säule mit zertifizierten PS- und PMMA-Standards (GRAM-Säule, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mL min^{-1}).....	143
Abbildung 103: ^1H -Spektrum (600.29 MHz) von P1 P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx) in CDCl_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	152
Abbildung 104: ^1H -Spektrum (600.29 MHz) von P2 P(MeOx)- <i>b</i> -P(HepOx) in CDCl_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	152
Abbildung 105: ^1H -Spektrum (600.29 MHz) von P3 P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) in CDCl_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	153
Abbildung 106: ^1H -Spektrum (699.9 MHz) von P4 P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx) in CD_2Cl_2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. .	153
Abbildung 107: ^1H -Spektrum (699.9 MHz) von P5 P(EtOx)- <i>b</i> -P(PhOx) in CD_2Cl_2 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. .	154
Abbildung 108: 2D-DOSY Plots der Temperaturreihe von Polymer P(MeOx)- <i>b</i> -P(PenOx) P1 in D_2O	155

Abbildung 109: 2D-DOSY Plots der Temperaturreihe von Polymer P(MeOx)- <i>b</i> -P(HepOx) P2 in D ₂ O.....	156
Abbildung 110: 2D-DOSY Plots der Konzentrationsreihe von P(MeOx)- <i>b</i> -P(NonOx) P3 in D ₂ O.	157
Abbildung 111: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH ₃ -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS- <i>b</i> -PMMA pp50k . ^[137]	158
Abbildung 112: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH ₃ -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS- <i>b</i> -PMMA pp81k . ^[137]	158
Abbildung 113: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH ₃ -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS- <i>b</i> -PMMA pp84k . ^[137]	159
Abbildung 114: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen (PS) und OCH ₃ -Gruppe (PMMA) geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: PS- <i>b</i> -PMMA pp108k . ^[137]	159
Abbildung 115: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen [P(PhOx)] und CH ₃ -Gruppe [P(EtOx)] geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: P4 . ^[137]	160
Abbildung 116: DOSY ¹ H-Intensitäten der integrierten aromatischen Protonen [P(PhOx)] und CH ₃ -Gruppe [P(EtOx)] geplottet gegen die Gradientenstärke. Probe: P5 . ^[137]	160
Abbildung 117: Simulierte PS- und PMMA-Intensitäten für UV- und RI-Detektor berechnet über die chemische Zusammensetzung des Copolymers. ^[137]	161
Abbildung 118: Simulierte PS- und PMMA-Intensitäten für UV- und RI-Detektor berechnet über die chemische Zusammensetzung des Copolymers. UV-Intensitäten vergrößert entsprechend Abbildung 117. ^[137]	162
Abbildung 119: ¹ H- ¹³ C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styrolmonomers (162 g mol ⁻¹). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.	163
Abbildung 120: ¹ H- ¹³ C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styrolmonomers (162 g mol ⁻¹). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.	163
Abbildung 121: ¹ H- ¹³ C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styroidimers (266 g mol ⁻¹). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ..	164
Abbildung 122: ¹ H- ¹³ C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styroidimers (266 g mol ⁻¹). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ..	164

Abbildung 123: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aliphatischen Bereiches des Styroltrimers (370 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.	165
Abbildung 124: ^1H - ^{13}C HSQC-Spektrum (600.29 MHz) des aromatischen Bereiches des Styroltrimers (370 g mol^{-1}). Rote Kreuzpeaks sind positiv und blaue Kreuzpeaks sind negativ.	165
Abbildung 125: ESI-MS-Daten des Styroltetramers ($474.73 \text{ g mol}^{-1}$).....	166
Abbildung 126: ESI-MS-Daten des Styrolpentamers ($578.88 \text{ g mol}^{-1}$).....	166
Abbildung 127: ESI-MS-Daten des Styrolhexamers ($683.03 \text{ g mol}^{-1}$).	167
Abbildung 128: ESI-MS-Daten des Styrolheptamers ($787.18 \text{ g mol}^{-1}$).....	167

5.5 Literaturverzeichnis

- [1] R. Gaeth, F. Stastnya, *Prdouction of Porous Materials from Film-Froming Organic Thermoplastic Masses*, **1950**, US2681321A.
- [2] M. F. Maitz, *Biosurf Biotribol* **2015**, *1*, 161–176.
- [3] W. B. Liechty, D. R. Kryscio, B. v. Slaughter, N. A. Peppas, *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2010**, *1*, 149–173.
- [4] O. Sedlacek, R. Hoogenboom, *Adv Ther (Weinh)* **2020**, *3*, 1900168.
- [5] T. X. Viegas, M. D. Bentley, J. M. Harris, Z. Fang, K. Yoon, B. Dizman, R. Weimer, A. Mero, G. Pasut, F. M. Veronese, *Bioconjug Chem* **2011**, *22*, 976–986.
- [6] N. Engelhardt, A. Ernst, A. L. Kampmann, R. Weberskirch, *Macromol Chem Phys* **2013**, *214*, 2783–2791.
- [7] H. H. bin Hamzah, O. Keattch, D. Covill, B. A. Patel, *Sci Rep* **2018**, *8*, 9135.
- [8] M. Jopen, P. Degen, S. Henzler, B. Grabe, W. Hiller, R. Weberskirch, *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, 795.
- [9] S. N. Sarkar, R. A. Komoroski, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1420–1426.
- [10] S. Seiffert, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, *Lechner, Gehrke, Nordmeier - Makromolekulare Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [11] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften Und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [12] K. B. Prater, *J Power Sources* **1994**, *51*, 129–144.
- [13] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, *J Power Sources* **2006**, *157*, 28–34.
- [14] K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, *Electrochim Acta* **2000**, *45*, 1501–1508.
- [15] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem Rev* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [16] H. Staudinger, **1953**.
- [17] B. Verbraeken, B. D. Monnery, K. Lava, R. Hoogenboom, *Eur Polym J* **2017**, *88*, 451–469.

-
- [18] H. Pasch, W. Hiller, R. Haner, *Polymer (Guildf)* **1998**, *39*, 1515–1523.
- [19] M. Hehn, K. Maiko, H. Pasch, W. Hiller, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7678–7686.
- [20] K. Maiko, M. Hehn, W. Hiller, H. Pasch, *Anal Chem* **2013**, *85*, 9793–9798.
- [21] G. W. Coates, *Chem Rev* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [22] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4261–4264.
- [23] E. M. Woo, L. Chang, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2011**.
- [24] W. Kaminsky, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [25] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [26] Peter W. Atkins, Julio de Paul, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [27] V. P. Torchilin, *Journal of Controlled Release* **2001**, *73*, 137–172.
- [28] M. Hruby, S. K. Filippov, J. Panek, M. Novakova, H. Mackova, J. Kucka, D. Vetvicka, K. Ulbrich, *Macromol Biosci* **2010**, *10*, 916–924.
- [29] A.-L. Kampmann, T. Grabe, C. Jaworski, R. Weberskirch, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 99752–99763.
- [30] H. Braun Streb, Synthese von Polymeren, Au(I)-NHC-Geträgerten Materialien Und Ihre Anwendung in Der Mizellaren Katalyse, **2021**.
- [31] J. Kříž, J. Pleštil, Z. Tuzar, H. Pospíšil, J. Brus, J. Jakeš, B. Masař, P. Vlček, D. Doskočilová, *Macromolecules* **1999**, *32*, 397–410.
- [32] H. Strunk, P. Lang, G. H. Findenegg, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11557–11562.
- [33] S. Sato, H. Kishimoto, *J Colloid Interface Sci* **1988**, *123*, 216–223.
- [34] Y. Bakkour, V. Darcos, S. Li, J. Coudane, *Polym Chem* **2012**, *3*, 2006.
- [35] W. Hiller, N. Engelhardt, A. L. Kampmann, P. Degen, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4032–4045.
- [36] L. S. Ettre, K. I. Sakodinskii, *Chromatographia* **1993**, *35*, 329–338.
- [37] Elsa Lundanes, Léon Reubsæet, Tyge Greibrokk, *Chromatography*, Wiley-VCH, **2013**.
-

-
- [38] H. G. Barth, Christian. Jackson, B. E. Boyes, *Anal Chem* **1994**, *66*, 595–620.
- [39] E. Uliyanchenko, *Chromatographia* **2017**, *80*, 731–750.
- [40] André M. Striegel, Wallace W. Yau, Joseph J. Krikland, Donald D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley-VCH, **2009**.
- [41] H. Pasch, **2000**, pp. 1–66.
- [42] H. Pasch, B. Trathnigg, *Multidimensional HPLC of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [43] J. C. Moore, *J Polym Sci A* **1964**, *2*, 835–843.
- [44] B. S. Farmer, K. Terao, J. W. Mays, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2006**, *11*, 3–19.
- [45] F. L. McCrackin, C. M. Guttman, A. Z. Akcasu, *Macromolecules* **1984**, *17*, 604–610.
- [46] M. Hehn, W. Hiller, T. Wagner, J. Thiel, H. Pasch, *Macromol Chem Phys* **2012**, *213*, 401–410.
- [47] W. Hiller, M. Hehn, T. Hofe, K. Oleschko, *Anal Chem* **2010**, *82*, 8244–8250.
- [48] G. A. Morris, M.-C. Ralet, *Carbohydr Polym* **2012**, *87*, 1139–1143.
- [49] A. Baumgaertel, C. Weber, N. Fritz, G. Festag, E. Altuntaş, K. Kempe, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J Chromatogr A* **2011**, *1218*, 8370–8378.
- [50] R. Medrano, M. T. R. Laguna, E. Saiz, M. P. Tarazona, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 151–157.
- [51] L. C. Heinz, T. Macko, H. Pasch, M. S. Weiser, R. Mülhaupt, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2006**, *11*, 47–55.
- [52] P. Sinha, W. Hiller, V. Bellas, H. Pasch, *J Sep Sci* **2012**, *35*, 1731–1740.
- [53] W. van Aswegen, W. Hiller, M. Hehn, H. Pasch, *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34*, 1098–1103.
- [54] H. Pasch, A. C. Makan, H. Chirowodza, N. Ngaza, W. Hiller, *Anal Bioanal Chem* **2014**, *406*, 1585–1596.
- [55] W. Hiller, M. Hehn, *Anal Chem* **2014**, *86*, 10900–10908.
- [56] A. M. Striegel, *Anal Chem* **2005**, *77*, 104 A-113 A.
-

-
- [57] S. Cohen, M. Schure, *Multidimensional Liquid Chromatography: Theory and Applications in Industrial Chemistry and the Life Sciences*, **2008**.
- [58] “The Nobel Prize in Physics 1952,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1952/summary/>, **n.d.**
- [59] “Richard R. Ernst - Biographical,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1991/ernst/biographical/>, **n.d.**
- [60] “The Nobel Prize in Chemistry 1991,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1991/summary/>, **n.d.**
- [61] “The Nobel Prize in Chemistry 2002,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/>, **n.d.**
- [62] Horst Friebolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, WILEY-VCH, **2013**.
- [63] Timothy D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, ELSEVIER, **2016**.
- [64] S. K. Bharti, R. Roy, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2012**, *35*, 5–26.
- [65] D. Schulze Suenninghausen, *Entwicklung Und Optimierung Schneller Mehrdimensionaler NMR-Experimente*, **2016**.
- [66] G. Kontaxis, J. Stonehouse, E. D. Laue, J. Keeler, *J Magn Reson A* **1994**, *111*, 70–76.
- [67] A. Einstein, *Ann Phys* **1905**, *322*, 549–560.
- [68] P. J. Flory, **1974**.
- [69] Pierre-Gilees de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, London and Ithaca, **1979**.
- [70] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [71] W. Hiller, *Macromol Chem Phys* **2019**, *220*, 1900255.
- [72] B. Antalek, L. Slater, G. Bennett, *Macromolecules* **2019**, *52*, 1025–1032.
- [73] S. F. Edwards, *Proceedings of the Physical Society* **1965**, *85*, 613–624.
- [74] S. J. Gibbs, C. S. Johnson, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *93*, 395–402.
- [75] Horst Friebolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, **2013**.
- [76] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J Chem Phys* **1965**, *42*, 288–292.
-

-
- [77] A. Jerschow, N. Müller, *Journal of Magnetic Resonance* **1997**, *125*, 372–375.
- [78] D. H. Wu, A. D. Chen, C. S. Johnson, *J Magn Reson A* **1995**, *115*, 260–264.
- [79] S. W. Provencher, *Comput Phys Commun* **1982**, *27*, 229–242.
- [80] B. Antalek, J. M. Hewitt, W. Windig, P. D. Yacobucci, T. Mourey, K. Le, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*, DOI 10.1002/mrc.1116.
- [81] M. Nilsson, G. A. Morris, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2007**, *45*, 656–660.
- [82] P. Stilbs, K. Paulsen, *Review of Scientific Instruments* **1996**, *67*, 4380–4386.
- [83] R. Huo, R. Wehrens, J. van Duynhoven, L. M. C. Buydens, *Anal Chim Acta* **2003**, *490*, 231–251.
- [84] G. S. Armstrong, N. M. Loening, J. E. Curtis, A. J. Shaka, V. A. Mandelshtam, *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, *163*, 139–148.
- [85] K. F. Morris, C. S. Johnson, *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 4291–4299.
- [86] M. A. Delsuc, T. E. Malliavin, *Anal Chem* **1998**, *70*, 2146–2148.
- [87] M. Röding, D. Bernin, J. Jonasson, A. Särkkä, D. Topgaard, M. Rudemo, M. Nydén, *Journal of Magnetic Resonance* **2012**, *222*, 105–111.
- [88] M. Röding, N. H. Williamson, M. Nydén, *Journal of Magnetic Resonance* **2015**, *261*, 6–10.
- [89] N. H. Williamson, M. Nydén, M. Röding, *Journal of Magnetic Resonance* **2016**, *267*, 54–62.
- [90] D. I. Hoult, *Journal of Magnetic Resonance* **1976**, *21*, 337–347.
- [91] R. J. Ogg, R. B. Kingsley, J. S. Taylor, *J Magn Reson B* **1994**, *104*, 1–10.
- [92] M. Piotto, V. Saudek, V. Sklenář, *J Biomol NMR* **1992**, *2*, 661–665.
- [93] M. Liu, X.-A. Mao, C. Ye, H. Huang, J. K. Nicholson, J. C. Lindon, *Improved WATERGATE Pulse Sequences for Solvent Suppression in NMR Spectroscopy*, **1998**.
- [94] H. Witte, W. Seeliger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1972**, *11*, 287–288.
- [95] R. Hoogenboom, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 8122–8138.
- [96] Yoshiki Chujo, Yutaka Yoshifuji, Kazuki Sada, Takeo Saegusa, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1074–1077.
-

-
- [97] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2070–2075.
- [98] Y. Chujo, K. Sada, K. Matsumoto, T. Saegusa, *Polymer Bulletin* **1989**, *21*, 353–356.
- [99] R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3509–3516.
- [100] J. Bain, M. Berry, C. Dirks, S. Staniland, *Polymers (Basel)* **2015**, *7*, 2558–2571.
- [101] C. G. Palivan, O. Fischer-Onaca, M. Delcea, F. Itel, W. Meier, *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 2800–2823.
- [102] M. L. Mansfield, J. F. Douglas, *Phys Rev E* **2010**, *81*, 021803.
- [103] D. Berek, *J Sep Sci* **2010**, *33*, 315–335.
- [104] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [105] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2009**.
- [106] R. A. Meyers, Ed. , *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, **2006**.
- [107] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *J Polym Sci A Polym Chem* **2004**, *42*, 1830–1840.
- [108] A. Dworak, R. C. Schulz, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1990**, *99*, 881–888.
- [109] J. B. Hayter, M. Zulauf, *Colloid Polym Sci* **1982**, *260*, 1023–1028.
- [110] J. Spevacek, B. Schneider, *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, *176*, 3409–3423.
- [111] J. Spěváček, B. Schneider, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1974**, *12*, 349–353.
- [112] J. Spěváček, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1978**, *16*, 523–528.
- [113] F. Cau, S. Lacelle, *Macromolecules* **1996**, *29*, 170–178.
- [114] J. Ma, C. Guo, Y. Tang, H. Liu, *Langmuir* **2007**, *23*, 9596–9605.
- [115] F. J. Millero, R. Dexter, E. Hoff, *J Chem Eng Data* **1971**, *16*, 85–87.
- [116] H. Strunk, P. Lang, G. H. Findenegg, *J Phys Chem* **1994**, *98*, 11557–11562.
- [117] M. Zulauf, K. Weckstrom, J. B. Hayter, V. Degiorgio, M. Corti, *J Phys Chem* **1985**, *89*, 3411–3417.
- [118] W. F. Polik, W. Burchard, *Macromolecules* **1983**, *16*, 978–982.
-

-
- [119] D. H. Napper, *J Colloid Interface Sci* **1970**, *32*, 106–114.
- [120] B. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6208–6211.
- [121] B. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, *Polymer (Guildf)* **2000**, *41*, 3851–3860.
- [122] Lemmon Eric W., I. H. Bell, M. L. Huber, M. O. McLinden, in (Eds.: P.J. Linstrom, W.G. Mallard), National Institute Of Standards And Technology, Gaithersburg MD, **2022**.
- [123] A. Chen, D. Wu, C. S. Johnson, *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 7965–7970.
- [124] P. Voorter, A. McKay, J. Dai, O. Paravagna, N. R. Cameron, T. Junkers, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, DOI 10.1002/anie.202114536.
- [125] C. Barrère, M. Mazarin, R. Giordanengo, T. N. T. Phan, A. Thévand, S. Viel, L. Charles, *Anal Chem* **2009**, *81*, 8054–8060.
- [126] K. Gu, J. Onorato, S. S. Xiao, C. K. Luscombe, Y. L. Loo, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 570–576.
- [127] S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, A. Segre, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1843–1847.
- [128] X. Guo, E. Laryea, M. Wilhelm, B. Luy, H. Nirschl, G. Guthausen, *Macromol Chem Phys* **2017**, *218*, DOI 10.1002/macp.201600440.
- [129] W. Li, H. Chung, C. Daeffler, J. A. Johnson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9595–9603.
- [130] A. J. Simpson, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*, DOI 10.1002/mrc.1106.
- [131] A. A. Colbourne, S. Meier, G. A. Morris, M. Nilsson, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10510–10512.
- [132] M. Nilsson, M. A. Connell, A. L. Davis, G. A. Morris, *Anal Chem* **2006**, *78*, 3040–3045.
- [133] B. Antalek, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2007**, *30A*, 219–235.
- [134] B. Tang, K. Chong, W. Masefski, R. Evans, *J Phys Chem B* **2022**, DOI 10.1021/acs.jpcc.2c03554.
- [135] L. van Lokeren, H. ben Sassi, G. van Assche, F. Ribot, *Journal of Magnetic Resonance* **2013**, *231*, 46–53.
- [136] W. Hiller, M. Hehn, *Anal Chem* **2014**, *86*, 10900–10908.
- [137] B. Grabe, W. Hiller, *Macromolecules* **2022**, *55*, 8014–8020.
- [138] E. Pitard, *Eur Phys J B* **1999**, *7*, 665–673.
-

-
- [139] Alfred Rudin, Philipp Choi, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, **2013**.
- [140] M. Nilsson, A. M. Gil, I. Delgadillo, G. A. Morris, *Chemical Communications* **2005**, 1737.

6 Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)