

„Struktur und Dynamik von Polymer- Modellnetzwerken“

Dissertation zur Erlangung des Grades des
„Doktors der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

M. Sc. Axel Kai Tobias Habicht

geb. in Berlin

Mainz, 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle dem Wortlaut oder dem Sinn nach übernommenen Stellen wurden unter Angaben der Literaturstellen als solche gekennzeichnet.

Ich versichere zudem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Mainz, den 21. März 2019

Axel Kai Tobias Habicht

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Professor, unter dessen Anleitung und mit dessen Unterstützung die Bearbeitung dieses interessanten Forschungsthemas erst möglich war. Ebenso möchte ich mich für die Möglichkeit zur Teilnahme an vielen lehrreichen Konferenzen sowie das Vertrauen zur Präsentation unserer Forschungsergebnisse bedanken. Bedanken möchte ich mich auch bei den Servicemitarbeitern der analytischen Abteilungen der Institute in Berlin (FU Berlin und HZB) und Mainz, die bei der Anfertigung vieler NMR-Spektren geholfen haben.

Für das freundschaftliche Arbeitsklima, die gegenseitigen Anregungen und die hilfreichen Diskussionen möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern und Studenten der Arbeitsgruppe bedanken.

Besonderer Dank geht dabei an meine Kollegen aber auch den beiden ersten PraktikantInnen in Mainz.

Für ihren Einsatz und ihr Interesse an meiner Arbeit möchte ich meinen PraktikantInnen und BachelorantInnen danken.

Mein herzlicher Dank gilt meinen lieben Eltern sowie meinem Bruder für ihre beständige Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.

Meiner wundervollen Frau möchte ich für ihre Geduld und ihren stetigen Rückhalt danken sowie für das Korrekturlesen dieser Dissertation.

Veröffentlichungen

Publikationen und Patente

- „Local dynamics in supramolecular polymer networks probed by magnetic particle nanorheology.” M. Hess, E. Roeben, A. Habicht, S. Seiffert, A. M. Schmidt, *Soft Matter* **2019**, *15*, 842–850.
- Patent: „Method of Making Surface-Coated Water-Absorbing Polymer Particles in a Microfluidic Device.” A. Simonyan, J. Kamphus, S. Seiffert, A. Habicht PCT/US2018/023275 (2018).
- „Energy Consumption for the Desalination of Salt Water Using Polyelectrolyte Hydrogels as the Separation Agent.” L. Arens, J. B. Albrecht, J. Höpfner, K. Schlag, A. Habicht, S. Seiffert, and M. Wilhelm, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1700237.
- „Interplay of entanglement and association effects on the dynamics of semidilute solutions of multisticker polymer chains.” M. E. Shivokhin, T. Narita, L. Talini, A. Habicht, S. Seiffert, T. Indei, J. D. Schieber, *J. Rheol.* **2017**, *61*, 1231–1242.
- „Effect of polymer network inhomogeneity on the volume phase transitions of thermo- and pH-sensitive weakly charged microgels.” D. Rochette, B. Kent, A. Habicht, S. Seiffert, *Colloid Polym. Sci.* **2017**, *295*, 507–520.
- „Connectivity defects enhance chain dynamics in supramolecular polymer model-network gels.” A. Habicht, S. Czarnecki, T. Rossow, S. Seiffert, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2017**, *55*, 19–29.
- „Self-Diffusion of Associating Star-Shaped Polymers.” S. Tang[‡], A. Habicht[‡], S. Li, S. Seiffert, B. D. Olsen, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5599–5608.
- „Critical fluctuations and static inhomogeneities in polymer gel volume phase transitions.” A. Habicht, W. Schmolke, G. Goerigk, F. Lange, K. Saalwächter, M. Ballauff, S. Seiffert, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1112–1122.
- „Relaxation and Dynamics in Transient Polymer Model Networks.” T. Rossow, A. Habicht, S. Seiffert, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6473–6482.
- „The Non-Effect of Polymer Network Inhomogeneities in Microgel Volume Phase Transitions: Support for the Mean-Field Perspective.” A. Habicht, W. Schmolke, F. Lange, K. Saalwächter, S. Seiffert, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1116–1133.
- „A Detailed Investigation of the Experimental Conditions for the RAFT-Mediated Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene” C. J. Dürr, S. G. J. Emmerling, A. Kaiser, S. Brandau, A. K. T. Habicht, M. Klimpel, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 174–180.

Posterpräsentationen

- **2015:** ACS Fall-Meeting in Boston, USA.
- **2015:** Makromolekulares Kolloquium in Freiburg, Deutschland.

Abkürzungsverzeichnis

AAm	Acrylamid
Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy)
APS	Ammoniumperoxodisulfat
Äq.	Äquivalent(e)
BIP	2,6-Bis(1-methylbenzimidazolyl)pyridin
BIS	<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br	Breite Bande
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMMI	<i>N,N</i> -Dimethylmaleimid
DMMIAAm	<i>N</i> -(<i>N'</i> -Acryloyol-2-aminoethyl)-dimethylmaleimid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPA	Dihydroxyphenylalanin
DQ	Doppelquanten
δ	Chemische Verschiebung
<i>E</i>	Energie
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching
FRS	Forcierte Rayleigh–Streuung
<i>G'</i>	Speichermodul
<i>G''</i>	Verlustmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
VI	

LCST	Untere kritische Lösungstemperatur
li.	Links
M	Metall
m	Multipllett
Me	Methyl
Mol%	Molprozent
MQ	Multiquanten
NaTXS	Natrium-2,7-thioxanthondisulfonat
NBD	(<i>S</i>)-(+)-4-(3-aminopyrrolidino)-7-Nitrobenzofurazan
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	Kernspinresonanz
PAA	Polyacrylsäure
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglykol
PNIPAAm	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)
q	Quartet
RDC	Residuale-Dipolare-Kopplungskonstante
re.	Rechts
rpm	Rotationen pro Minute
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SLS	Statische Lichtstreuung
Std.	Stunden
t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
THF	Tetrahydrofuran
Tpy	Terpyridin
UCST	Obere kritische Lösungstemperatur
UV	Ultraviolette Strahlung
VPT	Volumenphasenübergang

Vol.-%

Volumenprozent

w/v

Masse pro Volumen

Weiterhin wurden allgemein gebräuchliche Abkürzungen, SI-Einheiten und Präfixe verwendet.

Kurzzusammenfassung

Polymergele können aufgrund ihres thermodynamischen Verhaltens gut in Lösungsmitteln quellen und entquellen. Durch diese Phasenübergänge, welche entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen können, werden auch nanometergroße kritische Fluktuationen im Polymernetzwerk hervorgerufen. In vorherigen Studien wurden diese kritischen Fluktuationen in Hinsicht auf ihre Allgemeingültigkeit untersucht und charakterisiert. Der Fakt, dass diese Fluktuationen durch koexistierende statische Heterogenitäten, die im gleichen Größenbereich vorkommen, begleitet werden, wurde jedoch ignoriert. Massentaugliche Polymergele, die durch unkontrollierte Polymerisation hergestellt werden, weisen vor allem Strukturdefekte wie eine heterogene Vernetzungsdichte oder Netzwerkdefekte auf. Aus diesem Grund wurden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit Polymergele aus PNIPAAm durch kontrollierte tröpfchenbasierte Mikrofluidik hergestellt. Durch die Anwendung von Mikrofluidik werden ungewollte statische Inhomogenitäten in der internen Mikrogel-Polymernetzwerkarchitektur minimiert. Der Grad an Heterogenität wird ebenfalls durch die verwendete Polymerisationstechnik variiert. Es werden entweder absichtlich heterogene Mikrogele durch freie radikalische Copolymerisation oder möglichst homogene Mikrogele durch Photogelierung von bereits hergestellten Polymeren hergestellt. Der Einfluss, der dadurch entstehenden Heterogenitäten auf die statischen bzw. dynamischen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs, wurde mittels optischer Mikroskopie und SANS charakterisiert.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden supramolekulare Polymernetzwerke untersucht. Um gezielt supramolekulare Polymernetzwerke herzustellen, ist ein fundamentales Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften von solchen Netzwerken notwendig. Dazu muss vor allem Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen der Struktur, der Dynamik und den Eigenschaften geschaffen werden. Bereits vorhandene Materialplattformen haben jedoch einige Nachteile, die überwunden werden müssen. Aus diesem Grund wurde im zweiten Teil meiner Arbeit, ein modularer Polymerbaukasten entwickelt, der immer die gleiche Polymermatrix enthält. Dieses Polymergerüst wurde via Metallkomplexierung mit verschiedenen Metallionen und in verschiedenen Lösungsmitteln vernetzt. Durch die

Variation konnte der Einfluss unterschiedlicher Vernetzungsarten und -stärken auf dynamische Vorgänge im Netzwerk, wie zum Beispiel Diffusion, präzise und konsistent untersucht werden. Zur Herstellung von supramolekularen Polymermodellnetzwerken wurde Tetra-Arm-PEG, mit einer engen Verteilung der molaren Masse, verwendet. Durch den modellartigen Aufbau des Polymernetzwerkes sind synthesebedingte Heterogenitäten im Polymernetzwerk minimiert und üben keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse aus. Die transienten Vernetzungen von Terpyridin mit Übergangsmetallionen erlauben es, die dynamischen Prozesse durch Variation der Assoziationsstärke *via* FRAP und FRS hervorragend zu analysieren. Die folgende Abbildung stellt die Zusammenhänge in der vorliegenden Arbeit dar.

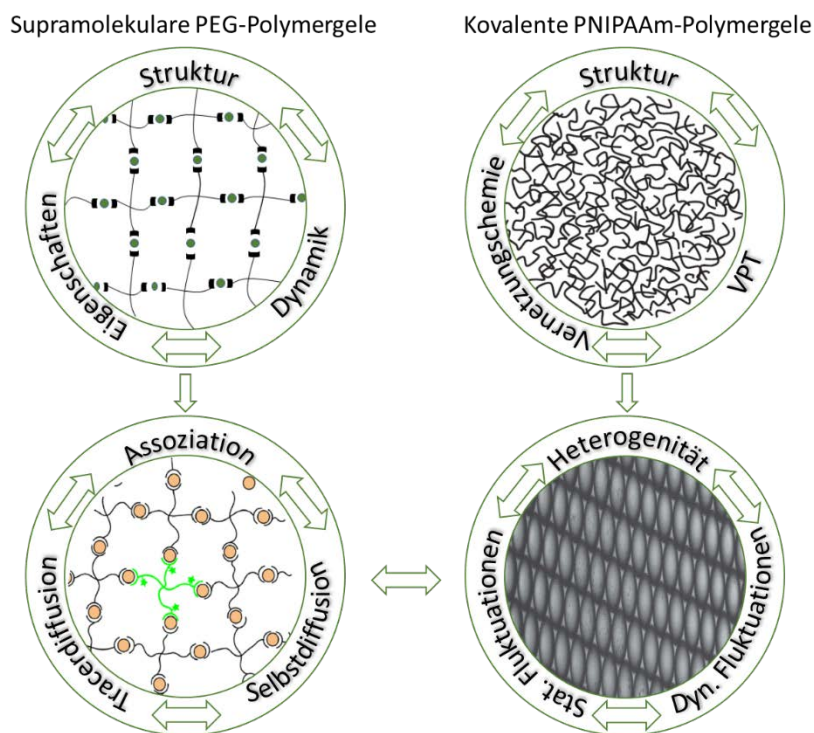


Abb. 1 Konzept dieser Arbeit zur Darstellung von Polymergelen mit unterschiedlicher Heterogenität und deren Einfluss auf dynamische Prozesse.

Abstract

Polymer gels can undergo considerable swelling and deswelling, due to their thermodynamic interplay with their solvent. These transitions can occur either as continuous or discontinuous phase transitions and they also exhibit nanometer-scale critical fluctuations. Previous studies focused on studying and characterizing these critical fluctuations, but they did this in view of their universality. The fact, that these critical fluctuations are accompanied by coexisting static heterogeneities, which span similar lengthscales to those of critical fluctuations, was neglected. To overcome this limitation microgel particles were produced by controlled droplet-based microfluidic templating to study their swelling–deswelling transitions. With this approach, undesired static inhomogeneities in the microgel polymer network architecture can be minimized. The degree of heterogeneity can also be tuned by using different polymerization techniques. Heterogeneous microgels are achieved *via* free radical copolymerization and homogeneous microgels are obtained *via* photogelation of precursor polymers. The influence of the heterogeneities on static and dynamic fluctuations during the volume phase transition was measured with small-angle neutron scattering and simple optical light microscopy.

The second part of this thesis focuses on supramolecular polymer networks. To control the formation of supramolecular polymer networks, it is necessary to achieve a fundamental understanding of their physical and chemical properties. Therefore, it is essential to understand the interplay between structure, dynamic and their properties. In this work, a polymer toolbox was established and used, containing the same polymer backbone for different complexation. Thereby it was possible to vary the crosslinker type and strength and examine their influence on dynamic transitions in the network such as diffusivities. As supramolecular polymer model network Tetra-Arm-PEG with a narrow molecular weight distribution was used. The heterogeneities are hereby minimized and do not contribute to the experimental results. The transient crosslinks of terpyridine with the metal ions allow analysis of the dynamic processes *via* FRAP and FRS by varying the association strength.

Inhaltsverzeichnis

1	Polymernetzwerke und -gele: Eigenschaften, Darstellung und Messmethoden...	1
1.1	Kovalente Polymergele.....	2
1.2	Supramolekulare Polymernetzwerke und -gele	9
1.3	Nanostrukturelle Heterogenität in Polymergelen	16
1.4	Photovernetzung von Mikrogelen.....	26
1.5	Diffusion in Polymeren	28
1.6	Wissenschaftliche Ziele der Arbeit.....	33
2	Nicht-Effekt von Polymernetzwerk-Inhomogenitäten in Volumenphasenübergängen.....	37
2.1	Einleitung.....	38
2.2	Ergebnisse und Diskussion	43
2.2.1	<i>N</i> -(<i>N'</i> -Acryloyol-2-aminoethyl)-dimethylmaleimid (4).....	43
2.2.2	Photovernetzbares PNIPAAm (PNIPAAm- <i>co</i> -DMMIAAm)	44
2.2.3	Darstellung der μ -Gele aus PNIPAAm- <i>co</i> -DMMIAAm.....	47
2.2.4	Darstellung der μ -Gele aus NIPAAm und BIS.....	48
2.2.5	Herstellung von makrogelartigen Proben mit mikroskopischen Dimensionen	49
2.2.6	Mikrogele mit variierender innerer Heterogenität.....	52
2.2.7	Quellen und Entquellen im Bezug zur Molekularfeldtheorie	58
2.2.8	Zusammenfassung.....	66
2.3	Experimenteller Teil.....	67
2.3.1	Allgemeine Angaben.....	67
2.3.1.1	Mikrofluidik.....	68
2.3.1.2	Statische Lichtstreuung.....	68
2.3.1.3	Quellungs- und Entquellungsmessungen.....	69
2.3.1.4	Protonen-Niederfeld-NMR-Spektroskopie.....	70
2.3.1.5	Gleichgewichtsquelleexperimente zur Bestimmung von N_{eff}	71
2.3.1.6	Reaktionsdurchführung bei der Mikrofluidik	71
2.3.2	Synthese von DMMIAAm (4).....	71
2.3.2.1	Synthese von <i>tert</i> -Butyl(2-aminoethyl)carbamate (1).....	71
2.3.2.2	Synthese von <i>tert</i> -Butyl(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1 <i>H</i> - pyrrol-1-yl)ethyl)carbamate (2)	72

2.3.2.3	Synthese von 1-(2-Aminoethyl)-3,4-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2,5-dion-trifluoracetat (3).....	72
2.3.2.4	Synthese von <i>N</i> -(2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid (DMMIAAm) (4).....	73
2.3.3	Synthese von PNIPAAm- <i>co</i> -DMMIAAm	73
2.3.4	Synthese der μ -Gele 5–8 aus PNIPAAm- <i>co</i> -DMMIAAm	74
2.3.5	Synthese der μ -Gele 9–14 aus NIPAAm und BIS.....	75
3	Kritische Fluktuationen und statische Inhomogenitäten in Polymer-Gel-VPTs..	77
3.1	Einleitung.....	78
3.2	Ergebnisse und Diskussion	80
3.3	Zusammenfassung.....	90
3.4	Experimenteller Teil.....	91
3.4.1	Allgemeine Angaben.....	91
3.4.2	Kleinwinkelneutronenstreuung.....	91
4	Vernetzungsdefekte und Dynamik in Gelen mit supramolekularen Polymermodellnetzwerken	93
4.1	Einleitung.....	94
4.2	Ergebnisse und Diskussion	97
4.2.1	Herstellung von Tetra-Arm-PEG–Terpyridin (15).....	97
4.2.2	Darstellung des Tracers mit drei Stickern und einem fluoreszierenden Marker	99
4.2.3	Darstellung des Tracers mit vier Stickern und vier fluoreszierenden Markern	101
4.2.4	Darstellung des großen Tracers ohne Sticker und vier fluoreszierenden Markern	103
4.2.5	Gelbeständigkeit in den FRAP-Experimenten.....	104
4.2.6	Ergebnisse Diskussion.....	105
4.3	Zusammenfassung.....	114
4.4	Experimenteller Teil.....	115
4.4.1	Allgemeine Angaben.....	115
4.4.1.1	Rheologie	116
4.4.1.2	Probenvorbereitung für die FRAP-Experimente	116
4.4.1.3	FRAP	117
4.4.1.4	UV-Spektroskopie	119
4.4.2	Synthese von Tetra-Arm-PEG–Terpyridin 15	119
4.4.2.1	Synthese von Tetra-Arm-PEG–OMs	119

4.4.2.2	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Azid	120
4.4.2.3	Synthese von Propargyl-Terpyridin	120
4.4.2.4	Klickreaktion zum Tetra-Arm-PEG-Tpy (15)	121
4.4.3	Synthese des Tracers mit drei Stickern und einem fluoreszierenden Marker 18	121
4.4.3.1	Aktivierung zum Tetra-Arm-PEG-Nitrophenylchlorformiat 16	121
4.4.3.2	Synthese zum Polymergemisch mit 2% NBD-markiertem Tracer 18 und 98% Polymer 19	122
4.4.3.3	Synthese von Terpyridin-1-ethanamin.....	122
4.4.4	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-NBD 24	123
4.4.4.1	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Epoxid 20	123
4.4.4.2	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Azid 21	124
4.4.4.3	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Terpyridin 22	124
4.4.4.4	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-Nitrochlorformiat 23	125
4.4.4.5	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-NBD 24	125
4.4.5	Synthese des großen Tracers Tetra-Arm-PEG-NBD 25	126
4.4.5.1	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Nitrophenylchlorformiat	126
4.4.5.2	Darstellung des großen Tracers Tetra-Arm-PEG-NBD 25	127
5	Selbstdiffusion von assoziierenden, sternförmigen PEG-Polymeren	128
5.1	Einleitung.....	129
5.2	Ergebnisse und Diskussion	132
5.2.1	Herstellung der Polymermatrix 15 und der Tracer mit drei (18) und vier (24) assoziierbaren Armen	132
5.2.2	Herstellung von Tetra-Arm-PEG-NBD (26).....	133
5.2.3	Beobachtung von apparent anomaler Diffusion der Tracer mit drei (18) und mit vier (24) assoziierbaren Armen	133
5.2.4	Interpretation der Parameter basierend auf dem Zwei-Zustands-Modell	138
5.3	Zusammenfassung.....	146
5.4	Experimenteller Teil.....	147
5.4.1	Allgemeine Angaben.....	147
5.4.1.1	Probenvorbereitung für FRS Messungen.....	148
5.4.1.2	Forcierte Rayleigh-Streuung.....	149
5.4.1.3	Rheologie	149
5.4.2	Synthese der Polymermatrix 15 und der Tracer 18 mit drei und 24 mit vier assoziierbaren Armen	150

5.4.3	Synthese des Tracers 26 mit keinen assoziierbaren Armen	150
5.4.3.1	Synthese von Tetra-Arm-PEG-Nitrophenylchlorformiat.....	150
5.4.3.2	Darstellung des Tracers Tetra-Arm-PEG-NBD 26	150
6	Zusammenfassung aller Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und Ausblick.....	152
7	Literaturverzeichnis.....	167

Kapitel I

- 1 Polymernetzwerke und -gele: Eigenschaften,
Darstellung und Messmethoden

1.1 Kovalente Polymergele

Polymergele sind dreidimensionale Polymernetzwerke, welche durch ein Lösungsmittel gequollen werden. Polymergele werden in chemische und physikalische Gele unterteilt, abhängig von ihrer Vernetzungsart.¹ Chemische Netzwerke werden durch irreversible Vernetzungen kovalenter Bindungen erhalten, zum Beispiel durch Michael Addition,²⁻³ „Klick-Chemie“,⁴ oder aber auch durch die Polymerisation geeigneter multifunktionaler Monomere.⁵⁻⁷ Werden Polymergele in Wasser gequollen, nennt man sie Hydrogele, werden sie in organischen Lösungsmitteln gequollen, heißen sie Organogele. In den letzten Jahrzehnten haben Hydrogele eine enorme Bedeutung im Bereich der Biowissenschaften erlangt.^{1,8-9} Sie finden mittlerweile Verwendung im Bereich von Superabsorption,¹⁰ als Biomaterialien,¹¹⁻¹⁵ oder in der kontrollierten Arzneimittelabgabe^{2,16-19} und werden dafür in großem Maßstab hergestellt. Die Darstellung synthetischer Hydrogele erfolgt dabei entweder durch die Polymerisation von verschiedenen Monomeren, wie Acrylamiden,²⁰ Acrylaten oder aber durch die Vernetzung von Vorläufermonomeren und anschließender Quellung in Wasser. Eine Übersicht einiger häufig verwendeter Polymere, um Hydrogele zu synthetisieren, ist in **Abb. 1.1** dargestellt.

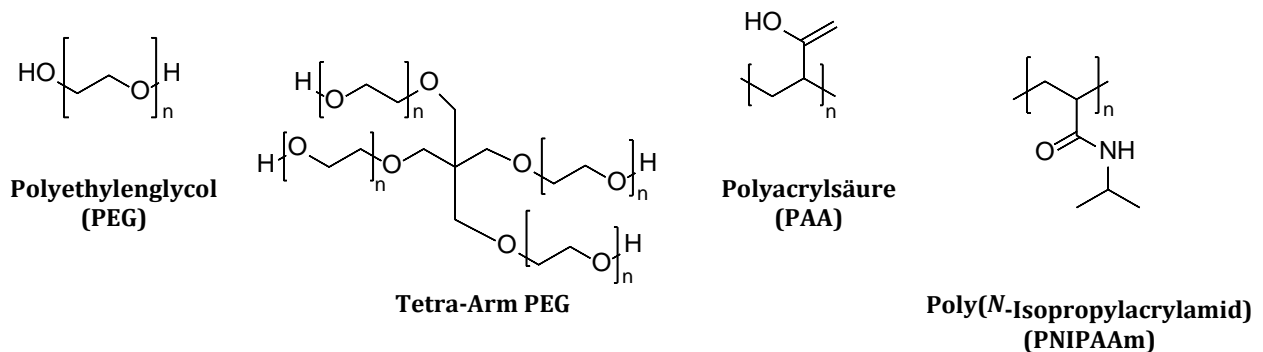


Abb. 1.1 Ausgewählte Polymere, die als Hydrogele verwendet werden.

Zudem können Polymergele in ihrer Größe stark variieren, wie in **Abb. 1.2** dargestellt. Daher werden sie in zwei verschiedene Gruppen unterteilt: Polymergele im Größenbereich von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Mikrometern werden allgemein als Mikrogele und alle größeren Polymergele entweder als Makrogele oder auch einfach nur als Gele bezeichnet.²¹

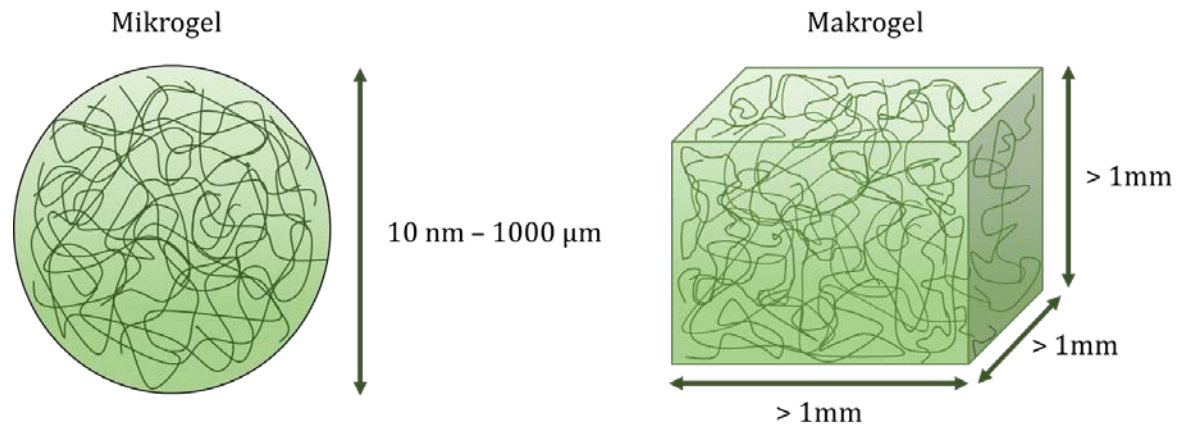


Abb. 1.2 Darstellung eines kugelförmigen Mikrogels (li.) in der Größenordnung von einigen Nanometern bis einige hundert Mikrometer und eines Makrogels (re.).

Die Darstellung solcher Makrogele erfolgt dabei üblicherweise über einen der folgenden Synthesansätze: Copolymerisation von mono- und multifunktionellen Monomeren,²² Vernetzung linearer Polymerketten, welche vernetzbare Seitengruppen enthalten²³ oder Vernetzung von sternförmigen Makromonomeren.²⁴ Mikrogele hingegen sind entweder kolloidale Partikel in der Größenordnung von 10–1500 nm die der Brownschen Bewegung unterliegen oder aber sedimentierende Partikel in der Größenordnung von 10–1000 μm . Um kolloidale Mikrogele herzustellen, ist die Fällungspolymerisation die am häufigsten verwendete Methode.²⁵ Bei dieser Methode werden Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen die sich bildenden Oligomere unlöslich in dem Reaktionsgemisch sind und nach kurzer Kettenwachstumsphase ausfallen. Nachfolgend agglomerieren diese ausgefallenen Oligomere und wachsen unter weiterer Zugabe des Monomers.

Größere, überkolloidale Mikrogele können mit Hilfe der tröpfchenbasierten Mikrofluidik dargestellt werden.²⁶⁻³¹ Hierbei werden monodisperse Emulsionstropfen gebildet, welche im Größenbereich von 10–1000 μm liegen. Durch das Einstellen der Flussgeschwindigkeiten können die Größe, die Form und die Monodispersität der Mikrogele kontrolliert werden.³² In der tröpfchenbasierten Mikrofluidik werden entweder Mikrofluidiksysteme aus manuell koaxial angeordneten runden und quadratischen Glaskapillaren,³² oder aber aus Polydimethylsiloxan bestehende Elastomerchips verwendet. Diese PDMS-Mikrofluidiksysteme werden mit Hilfe von lithografischen Techniken hergestellt und auf einer Glasoberfläche fixiert.^{28,33} Die Benetzbarkeit der Oberflächen in diesen Mikrofluidiksystemen ist durch eine kurze Oberflächenreaktion mit geeigneten

Additiven gut kontrollierbar.³⁴ In dieser Hinsicht haben die Glaskapillarsysteme einen Vorteil gegenüber den PDMS-Systemen, da PDMS mit den meisten organischen Lösungsmitteln nicht kompatibel ist. Dafür besitzen Mikrofluidiksysteme aus PDMS allerdings sehr gute Eigenschaften für wässrige Lösungen, sie ermöglichen die Verwendung von sehr komplexen Kanälen, zum Durchmischen oder zum Fokussieren der Flüssigkeiten. Das einfachste und auch sehr häufig verwendete Mikrofluidiksystem besteht aus zwei Einlasskanälen, die sich an einer Verengung treffen und durch einen anderen Kanal Flussabwärts aus dem System fließen. Bei der tröpfchenbasierten Mikrofluidik zur Darstellung von Mikrogele wird dabei eine Lösung aus Monomeren oder vernetzbarer Polymerketten, welche die disperse Phase darstellt, in dem ersten Einlasskanal injiziert. In den anderen Einlasskanal wird eine andere, nicht mischbare Flüssigkeit, die kontinuierliche Phase, injiziert. Bei der Verengung treffen die beiden Lösungen aufeinander und bilden durch Flussfokussierung der dispersen Phase durch die kontinuierliche Phase Tröpfchen, wie in **Abb. 1.3A–D** gezeigt. Hierbei werden monodisperse, mikrometergroße Tröpfchen geformt. Eine anschließende Gelierung dieser Tröpfchen wird zum Beispiel durch freie radikalische Copolymerisation oder durch Vernetzung der Polymerketten erreicht (**Abb. 1.3E–H**). Des Weiteren können Mikrogele mit deutlich komplexerer Morphologie hergestellt werden, wie z.B. Kern-Hülle Mikrogele,³⁵ dünne Mikrogelhüllen^{36–37} oder aber auch anisotrope Janus Mikrogele.³⁸ Bereits seit der ersten Synthese 1956 ist Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) bekannt für sein thermoresponsives Verhalten in wässrigen Medien.^{39,40} Diese temperaturbedingte Reaktionsfähigkeit wurde in den 1960er Jahren von Heskins und Guillet untersucht.⁴¹ PNIPAAm verändert unter Erwärmen seine Polymer-Lösungsmittel-Interaktion. Bei niedrigen Temperaturen verhält es sich hydrophil und bei hohen Temperaturen hydrophob, gepaart mit einem kleineren Volumen des Polymerknäuels. Die Temperatur bei der dies geschieht, bezeichnet man als untere kritische Lösungstemperatur (LCST) und liegt für PNIPAAm bei $T \approx 32$ °C. Dieses thermoresponsive Verhalten von PNIPAAm liegt an den vorhandenen hydrophilen Amidgruppen und den gleichzeitig vorhandenen hydrophoben Isopropylgruppen. Bei Temperaturen unterhalb der LCST wechselwirken die Amidgruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser, wohingegen bei höheren Temperaturen die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden und es zu einer

Phasenseparation kommt. Demnach wird aus einem gequollenen PNIPAAm-Gel bei Temperaturen oberhalb der LCST ein entquollenes Gel.⁴²⁻⁴⁴ Diesen Übergang nennt man Volumenphasenübergang.

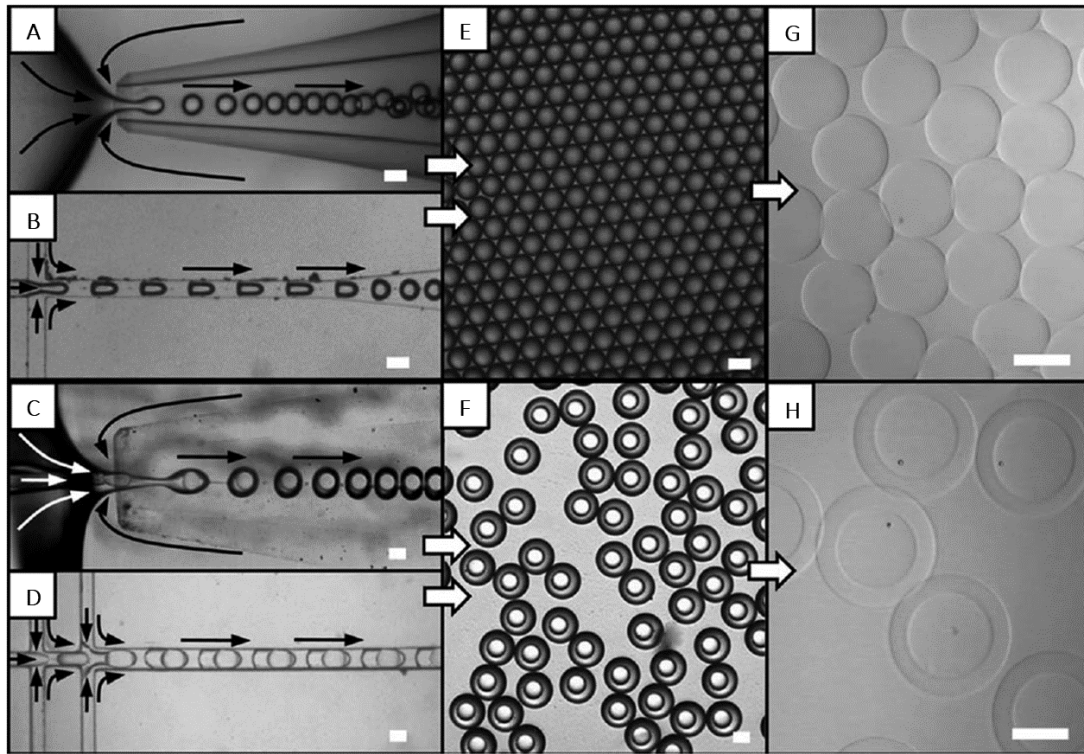


Abb. 1.3 Tröpfchenbasierte Mikrofluidik von Mikrogelepartikeln in einem Glaskapillarsystem (A,C) und einem PDMS-System (B,D): In E werden einzelne Emulsionströpfchen und in F Doppelemulsionströpfchen dargestellt. G zeigt monodisperse Mikrogele, die aus den Tröpfchen in E resultieren. H zeigt monodisperse Mikrogehüllen aus den Doppelemulsionströpfchen in F. Alle Maßstabsleisten stellen 50 μm und die Pfeile die Flussrichtung dar. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz²⁶. Copyright 2013 John Wiley & Sons.

Die Herstellung von PNIPAAm findet üblicherweise mittels einer freien radikalischen Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) mit dem Initiator Ammoniumperoxodisulfat (APS) und dem als Beschleuniger wirkenden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TEMED) statt.⁴⁰ Aufgrund der fehlenden reaktiven Seitengruppen in der Polymerkette, ist eine nachträgliche Modifikation von PNIPAAm nicht möglich, weswegen PNIPAAm-Hydrogele häufig mittels Copolymerisation von NIPAAm mit *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS) hergestellt werden.⁴⁵ Eine weitere Darstellungsmethode ist die Bestrahlung von NIPAAm-Lösungen mit γ -Strahlen, wodurch allerdings Polymerisation und Vernetzung gleichzeitig einsetzen.⁴⁶ Wenn bifunktionelle Comonomere verwendet werden, können entlang der Polymerkette noch vernetzbare Gruppen eingefügt werden. Anschließend können diese vernetzt werden, was zur Gelierung des Polymers führt.⁴⁰ Weitz und Seiffert haben bei der

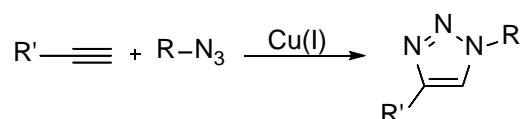
Darstellung von thermoresponsiven PNIPAAm-Mikrogelkapseln mit photovernetzbaaren PNIPAAm-co-acrylamid-Makromonomeren solche vernetzbaren Gruppen eingeführt.⁴⁷ Allerdings kann PNIPAAm neben der freien radikalischen Polymerisation auch durch kontrollierte radikalische Polymerisation wie Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP) und reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung (RAFT) dargestellt werden. Dadurch wird ein eng verteiltes Molekulargewicht erhalten, wobei die Polymere an beiden Kettenenden mit reaktiven Gruppen funktionalisiert werden können.⁴⁸⁻⁴⁹

Ein weiterer bekannter Vertreter der kovalenten Polymere ist Polyethylenglykol (PEG). PEG ist ein kommerziell erhältliches Polymer, welches in verschiedenen Lösungsmitteln löslich ist, wie unter anderem in Wasser, Methanol, Ethanol, Toluol und Dichlormethan. Es wird mittels einer anionischen Polymerisation aus Ethylenoxid kontrolliert hergestellt und liefert Molekulargewichte von einigen hundert bis einige Millionen $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Durch die Verwendung von geeigneten Initiatoren werden monofunktionale, lineare homo- und heterobifunktionale aber auch Dendrimere und mehrarmige Polyethylenglykole hergestellt.⁵⁰ Durch nachträgliche Modifikation der endständigen Hydroxygruppe ist es möglich, verschiedene Funktionalitäten in das Polymer einzubinden, wie z.B. Alkine,⁵¹ Azide,⁵¹ Thiole,⁵² Acrylate,⁵³ Methacrylate,⁵⁴ Amine⁵⁵ oder auch Aktivester.²⁴ Mit Hilfe dieser Funktionalitäten lassen sich somit dreidimensionale, vernetzte Polymernetzwerke bilden.^{53,56-57} Diese Polymernetzwerke haben häufig polydisperse Maschengrößen und Strukturdefekte wie Schlaufen oder baumelnde Polymerketten, wodurch sich eine geringe mechanische Stärke des Gels ergibt.⁵⁸⁻⁶¹ Jedoch haben Sakai und Shibayama bereits gezeigt, dass sich bei der Verwendung von zwei funktionalisierten vierarmigen PEGs starke Hydrogele mit nahezu idealer homogener Netzwerkstruktur, sogenannte Modellnetzwerke, ergeben.⁶²⁻⁶⁴

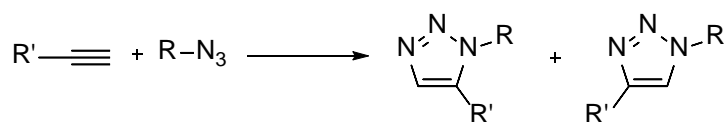
Die Bildung von Polymergelen durch die Vernetzung von Makromonomeren kann durch verschiedene Reaktionstypen erreicht werden. Eine sehr populäre Methode ist die freie radikalische Vernetzung von Acrylaten oder Methacrylaten, da diese funktionellen Gruppen, wie bereits erwähnt, einfach in ein Hydroxyfunktionalisiertes Polymer eingeführt werden können. Eine neuere Methode stellt die 2001 von K. Barry Sharpless erstmals definierte „Klick-Chemie“ dar. Laut Definition muss hierbei die Reaktion modular aufgebaut sein, hohe Ausbeuten erzielen,

unbedenkliche und nicht störende Nebenprodukte liefern und stereospezifisch sein. Es müssen einfache Reaktionsbedingungen genügen, idealerweise sollte die Reaktion inert gegenüber Wasser und Sauerstoff sein. Zudem sollen die eingesetzten Reagenzien leicht verfügbar und günstig sein. Die Reaktion sollte möglichst ohne Lösungsmittel funktionieren und eine einfache Aufarbeitung und Isolierung des Produktes haben.⁶⁵ Eine Übersicht einiger häufig verwendeter Klickreaktionen ist in **Schema 1.1** dargestellt.

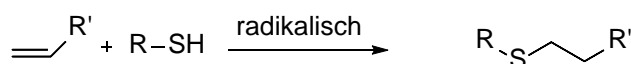
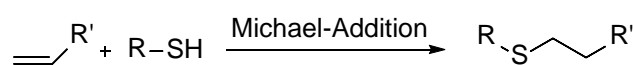
CuAAC



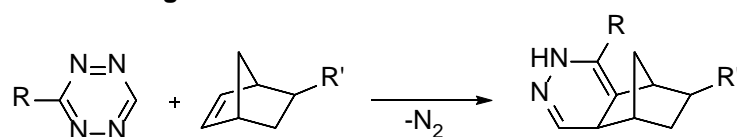
Huisgen



Thiol-en



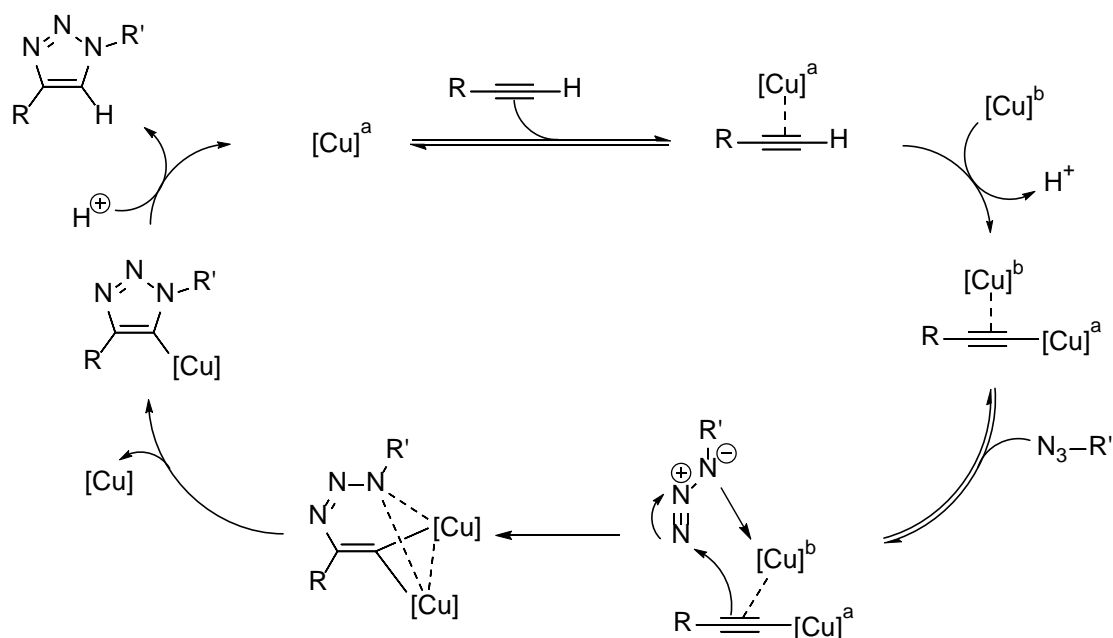
Tetrazin Ligation



Schema 1.1 Übersicht häufig verwendeter Klickreaktionen.

Im Folgenden wird nur auf die in dieser Dissertation verwendete Azid-Alkin-Huisgen-Cycloaddition eingegangen. Azide reagieren hierbei als 1,3-dipolare Verbindungen mit Alkinen zu 5-gliedrigen Heterozyklen. Rolf Huisgen hatte dieses Konzept der 1,3-dipolaren Cycloaddition bereits in den 1950er Jahren eingeführt.⁶⁶ Der große Vorteil dieser Reaktion liegt in der relativ einfachen Synthese solcher Verbindungen, deren kinetischer Stabilität, der Möglichkeit viele verschiedene funktionelle Gruppen einzuführen und den milden Reaktionsbedingungen. In den

daraufliegenden Jahren gab es eine Weiterentwicklung der Azid-Alkin-Cycloaddition durch die Gruppen um Sharpless⁶⁷ und Meldal.⁶⁸ Durch Einsatz einer Kupfer(I)-Verbindung als Katalysator ist es gelungen, eine signifikante Reaktionsbeschleunigung der Azid-Alkin-Kupplung mit zusätzlich selektiver Formierung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen darzustellen. Dies liegt an der Aktivierung des Alkins durch die Formierung von Kupferacetylid, wodurch die Reaktion bei Raumtemperatur stattfinden kann. Der Mechanismus dieser Kupfer katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ist immer noch nicht vollständig aufgeklärt und Gegenstand einiger Forschungsprojekte.⁶⁹⁻⁷¹ Vor kurzem hat die Gruppe um Fokin herausgefunden, dass zwei chemisch identische Kupferatome in der Triazolformierung von entscheidender Bedeutung sind.⁷² Der für die CuAAC vorgeschlagene Mechanismus ist in **Schema 1.2** dargestellt.



Schema 1.2 Vorgeschlagener Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition.⁷²

Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition ist mittlerweile die am häufigsten verwendete Klickreaktion zum Beispiel in der organischen Synthese,⁷³ der Polymerchemie,⁷⁴ der Materialchemie,⁷⁵ oder aber auch in der pharmazeutischen und medizinischen Chemie.⁷⁶⁻⁷⁷ Die Möglichkeit die CuAAC zur Herstellung von Hydrogelen zu verwenden, wurde von Hawker und Mitarbeitern gezeigt.⁷⁸ Dabei wurden Hydrogele durch die Vernetzung von vierarmigen Alkin-terminiertem PEG mit Diazid-terminiertem PEG erhalten. Diese Hydrogele zeigten verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu photochemisch vernetzten PEG-Gelen.

Die Verwendungsmöglichkeit von der CuAAC ist jedoch durch die Toxizität auf lebendige Organismen limitiert, da gezeigt wurde, dass bereits eine Konzentration von 500 μM einer Kupfer(I)-Verbindung zum Absterben von Säugetierzellen führt.⁷⁹

1.2 Supramolekulare Polymernetzwerke und -gele

Seit im Jahr 1987 der Chemienobelpreis an Lehn, Cram und Pederson für ihre Arbeit an „der Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischen Wechselwirkungen mit hoher Selektivität“ verliehen wurde, ist das Interesse an supramolekularer Chemie gestiegen und zu einem aktiven Forschungsgebiet geworden.⁸⁰⁻⁸³ Heutzutage kann die supramolekulare Chemie in verschiedene Teilgebiete unterteilt werden, unter anderen in supramolekulare Polymere,⁸⁴⁻⁸⁷ selbstanordnende Strukturen,⁸⁸⁻⁸⁹ oder aber auch in die supramolekularen Polymergele.⁹⁰⁻⁹¹ Der Hauptunterschied dieser Untergruppierungen liegt an den verwendeten Vorläufermolekülen und der Längenskala der geformten supramolekularen Strukturen. Nanometergroße supramolekulare Polymerketten werden typischerweise aus niedermolekularen bifunktionellen Vorläufermolekülen gebildet und supramolekulare Polymergele wiederum aus funktionalisierten makromolekularen Vorläufermolekülen, die Aggregate bis zu einer Größe von einigen Mikrometern bilden können. Das hat ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften und Anwendbarkeit dieser Materialien. Supramolekulare Polymere sind häufig spröde und schwer zu funktionalisieren. Supramolekulare Polymergele hingegen können sehr weich bis sehr stabil sein. Des Weiteren erlaubt die Verwendung von bereits funktionalisierten Vorläufermolekülen die Eigenschaften des Gels gezielt zu verändern. Dies geschieht zum Beispiel durch die Wahl der supramolekularen Vernetzung, wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Metallkomplexierung, aber auch durch den Grad der Funktionalisierung.

Im Prinzip gibt es zwei mögliche Ansätze, um physische Vernetzungen in supramolekularen Polymergele zu bilden. Es gibt einen homo- und einen hetero-komplementären Ansatz.⁹² Bei dem homo-komplementären Ansatz können die verwendeten Strukturmodule direkt miteinander verknüpfen, allerdings erfolgt die Darstellung dabei über eine aufwendige Synthese unter extremen Reaktionsbedingungen. Aufgrund der Nachteile des homo-komplementären Ansatzes wird häufig der hetero-komplementäre Ansatz verwendet. Hierbei werden zwei

verschiedene Struktur motive, die zusammen supramolekulare Einheiten bilden können, verwendet. Dies ermöglicht eine vielseitige Modifizierung der Bindungsstärke und der Materialeigenschaften durch die Wahl der Motive. Da die funktionellen Gruppen an Polymerketten gebunden sind, gibt es verschiedene Vernetzungsmöglichkeiten, um Gele zu bilden (**Abb. 1.4**).⁹² Dabei hängt die Art der gebildeten Netzwerke von der Anzahl der funktionellen Gruppen in der jeweiligen Polymerkette und dessen Assoziation ab.

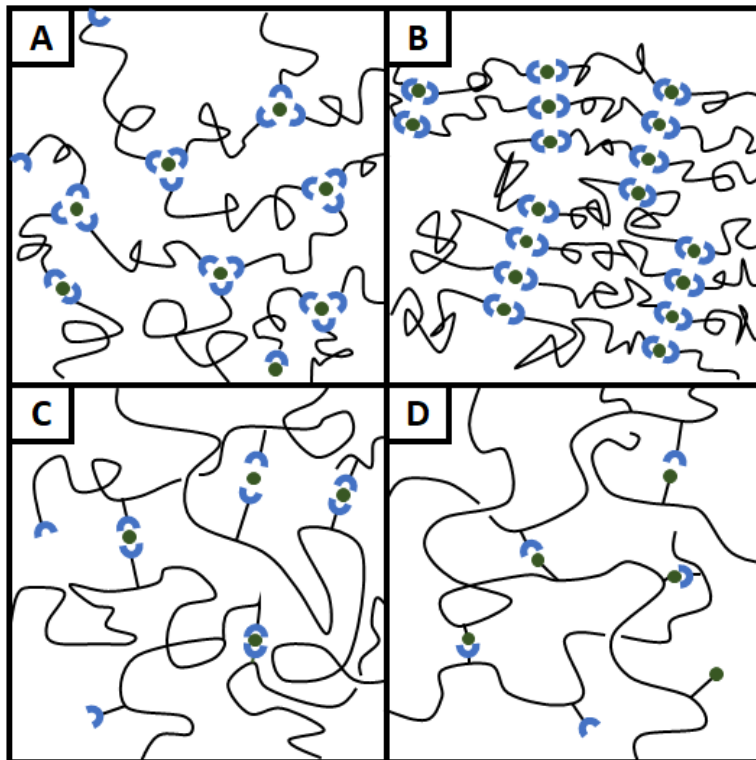


Abb. 1.4 Übersicht von verschiedenen Designmöglichkeiten, um supramolekulare Polymernetzwerke durch hetero-komplementäre Wechselwirkungen darzustellen. Endgruppen-funktionalisierte lineare Polymerketten können Vernetzungen herstellen durch die Verwendung von Strukturmotiven mit einer Funktionalität die größer als zwei ist (A) oder durch die Verwendung von Strukturmotiven mit einer Bifunktionalität und zusätzlichen lateralen Kettenwechselwirkungen (B). Des Weiteren werden funktionalisierte Seitenketten, um supramolekulare Vernetzungen herzustellen verwendet. Entweder durch die Zugabe von geeigneten niedermolekularen Vernetzern (C) oder durch die wechselseitigen hetero-komplementären Polymer-Polymer-Bindungen (D). Angelehnt an die Abb. 5 aus der Dissertation von Torsten Rossow.⁹³

Wenn die Funktionalität größer als zwei ist, bildet sich durch deren Assoziation direkt ein Polymernetzwerk (**Abb. 1.4A**). Im Gegenteil hierzu können Polymere mit nur zwei Funktionalitäten lediglich lineare Polymerketten und Schlaufen bilden (**Abb. 1.4B**). Zur Gelierung kommt es hierbei durch Kettenüberlagerung oder durch laterale Wechselwirkungen der bereits gebildeten Ketten untereinander. Das kann z.B durch Clusterbildung oder Kristallisation passieren. Bei einer dritten Möglichkeit werden die supramolekularen Struktur motive entlang der Polymerkette eingefügt. Hierbei

werden die Polymergele unabhängig von der Anzahl der Funktionalitäten der Struktur motive gebildet, solange zwei funktionelle Gruppen pro Polymerkette vorhanden sind. Dies geschieht entweder durch die direkte Assoziation von Polymeren mit hetero-komplementären Struktur motiven (**Abb. 1.4D**) oder durch die Verwendung von Vernetzern mit geringem Molekulargewicht (**Abb. 1.4C**). Der große Vorteil von letzterem liegt darin, dass es möglich ist, die Gele gezielter zu bilden, da nur eine Art an Struktur motiven in der Polymerkette vorhanden sein muss und es zur Gelierung erst durch die Zugabe von weiterem Vernetzer kommt. Um supramolekulare Netzwerke mit den wie in **Abb. 1.4** gezeigten Vernetzungsmöglichkeiten darzustellen, müssen die supramolekular vernetzbaren Gruppen in das Vorläuferpolymer eingeführt werden. Dies geschieht entweder durch die Funktionalisierung von makromolekularen Vorläufern nach der Polymerisation oder durch die Verwendung von supramolekular vernetzbaren funktionellen Comonomeren direkt bei der Polymerisation. Bei zweiterem Ansatz ergeben sich die Möglichkeiten von *in situ* gelierenden supramolekularen Polymeren sowie von funktionellen Vorläuferpolymeren, welche direkt nach Herstellung verwendet werden können, um Polymergele zu bilden.

Neben der in dieser Arbeit nicht erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen ist die Metallkomplexierung eine weitere nützliche Wechselwirkung, um lineare supramolekulare Polymere,⁹⁴ Gele,⁹⁵ und Netzwerke auszubilden.⁹⁶ Hierbei werden Metallionen durch geeignete, sich am Polymer befindende Liganden (**Abb. 1.5**) komplexiert, wobei sich je nach Metall–Liganden Wechselwirkung Bindungsenergien von bis zu $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergeben.⁹⁷ Aufgrund dieser hohen Bindungsenergie und der Möglichkeit verschiedene Metallionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen verwenden zu können, wurden bereits verschiedene Ligandensysteme untersucht, mit dem Ergebnis, dass die sonst sehr labilen supramolekulare Verbindungen durch Metallkomplexierung beinahe so stabile Verbindungen ausbilden wie die einer kovalenten Bindung. Die bekanntesten und daher am meisten untersuchten Ligandensysteme sind Bi- und Terpyridine.⁹⁸⁻⁹⁹ Terpyridine koordinieren als bivalente Liganden an Metall(II)-Ionen wohingegen Bipyridine als trivalente Liganden an Metall(II)-Ionen koordinieren. Die Arbeitsgruppe um Schubert hat mit Terpyridin-funktionalisierte Methacrylate und Methylmethacrylate als Monomer verwendet, um Copolymere herzustellen, welche mittels Metallkomplexierung

vernetzt werden können.¹⁰⁰ Der Zusatz von Zink(II)- oder Eisen(II)-Ionen zu einer Copolymer-Lösung in einem Chloroform/Methanol-Gemisch führt zur Bildung von supramolekularen Einheiten. Diese wurden durch UV/VIS-Spektroskopie und Viskositätsmessungen untersucht.

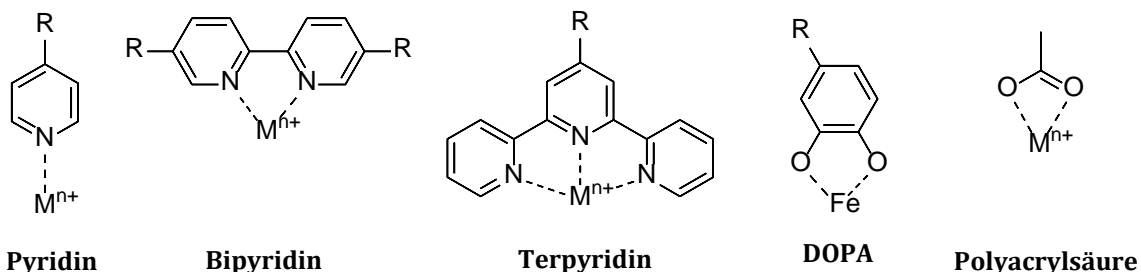


Abb. 1.5 Übersicht einiger häufig verwendeter Metallkomplexe zur Bildung von supramolekularen Polymernetzwerken.

Bei der UV/VIS-Spektroskopie wurde bei 558 nm eine charakteristische Absorptionsbande nachgewiesen, welche der Ladungsübertragung von dem Metallion zum Terpyridin-Liganden zugeschrieben wird. Nach der Zugabe der Metallionen nahm zudem die Viskosität der Lösungen zu, wobei dieser Effekt intensiver bei der Zugabe von Eisen(II)-Ionen ausgeprägt war. Das liegt an der stärkeren Fe(II)-Tpy Wechselwirkung im Vergleich zu Zn(II)-Tpy. Im Anschluss wurden die Polymere getrocknet und erneut gelöst, um Unterschiede der Bindungsstärke weitergehend zu untersuchen. Das an ein Eisen(II)-Metallzentrum komplexierte Polymer löste sich und bildete ein Gel und das an ein Zink(II)-Metallzentrum komplexierte Polymer löste sich unter Bildung einer klaren Lösung. Durch die Zugabe von Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, welches ein starker Chelatbildner ist und daher konkurrierend zum Terpyridin-Liganden wirkt, nahm die die Viskosität der Lösungen im Fall des mit Fe(II) komplexierten Polymer ab und führte zu einer Entfärbung. Dadurch konnte die Reversibilität der Metallkomplexierung und die Stimuli-Responsivität des Materials gezeigt werden.¹⁰⁰ In einer weiteren Arbeit um die Gruppe von Schubert wurde kommerziell erhältliches Polyvinylchlorid (PVC) mit Terpyridineinheiten funktionalisiert.¹⁰¹ Die Funktionalisierung nach der Polymerisation hat den Vorteil, dass die Anzahl an funktionellen Gruppen besser kontrolliert werden kann, jedoch ist die nachträgliche Funktionalisierung wie bereits erwähnt deutlich aufwändiger. Im ersten Schritt wurde PVC mit (2-Mercaptophenyl)methanol aktiviert, um Hydroxylgruppen in das Polymergerüst einzufügen. Im zweiten Schritt wurde Terpyridin-Isocyanat

zugegeben, um Terpyridin-funktionalisiertes PVC zu erhalten. Dieses wurde anschließend mit verschiedenen Metallionen (Cd(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) und Zn(II)) versetzt, um supramolekulare Einheiten zu bilden. Schubert gelang zudem das Pfropfen eines kleinen Moleküls an das PVC-Polymergerüst mittels Metallkomplexierung. Neueste Untersuchungen zu den mit Terpyridin vernetzten Polymeren von Schubert und Mitarbeitern beschreiben die Möglichkeit einer Postpolymerisationsfunktionalisierung durch Mikrowellen,¹⁰² der Entwicklung von supramolekularen Polymeren mit optoelektronischen Eigenschaften¹⁰³ und von Stimuli-Responsiven Mizellen.¹⁰⁴

Im Gegensatz zu mit Wasserstoffbrücken gebundenen Polymergelen gibt es bei metallkomplexierten supramolekularen Polymergelen häufiger auch Hydrogele. Bereits in den 1980er Jahren gelang es Nozakura und Mitarbeitern bei Ihren Untersuchungen von Ruthenium-basierten Polymergelen, Hydrogele herzustellen.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Jedoch wird durch die Verwendung von toxischen oder katalytisch aktiven Metallen der Anwendungsbereich solcher Hydrogele stark eingeschränkt und findet somit beinahe ausschließlich Verwendung im Bereich von Chemosensoren,⁹⁸ Elektronik,¹⁰⁷ und Solarenergie.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Wenn jedoch Metalle verwendet werden, die bereits in biologischen Systemen vorhanden oder biologisch inert sind, wie z.B. Magnesium, Calcium, Eisen, Zink, Platin oder Gold, können die Hydrogele auch im Bereich Life-Science oder in der Medizin Anwendungen finden. Der bekannteste Vertreter der metallkomplexierten Hydrogele mit Anwendung im Bereich Life-Science ist das Alginat. Dieses Polysaccharid besteht aus Blöcken der Guluronsäure und der Mannuronsäure. Durch Zugabe von Mg^{2+} -, Ca^{2+} - oder Ba^{2+} -Ionen kommt es aufgrund der Komplexierung zu den Carboxylgruppen des Zuckers zur Gelierung.¹⁰⁸ Die mechanischen Eigenschaften des Hydrogels hängen dabei größtenteils von zwei Faktoren ab: dem Verhältnis Guluron- zu Mannuronsäure und der Konzentration der Metallionen. Aufgrund der Biokompatibilität und den bioinerten und nicht immunogenen Eigenschaften des Alginats wird es zum Beispiel in Wundverbänden verwendet.¹⁰⁸ Hierbei kommt es beim Kontakt des Hydrogels mit Exsudat zum Austausch von Ca^{2+} - mit Na^{+} -Ionen, wodurch Wasser aus dem Hydrogel entweicht und die Wunde feucht hält.¹⁰⁸ Für *in vivo* Anwendungen ist jedoch eine kontrollierbare Zersetzung des Hydrogels vorteilhaft. Mooney und Mitarbeiter haben

dazu Alginat teilweise oxidiert, um den Zersetzungsprozess leicht zu verändern.¹⁰⁸ Durch diese Modifizierung wird das Alginat hydrolysierbar.

Ein weiteres Beispiel für ein metallkomplexiertes Hydrogel liefert die Gruppe von Seiffert und Mitarbeitern. Sie verwenden mit Bipyridin funktionalisiertes lineares PEG, um mit Zellen beladene Mikrogele herzustellen.¹⁰⁹ Dafür wurde kommerziell erhältliches PEG funktionalisiert und durch Zugabe von Fe(II)-Ionen wurden metallkomplexierte supramolekulare Polymernetzwerke erhalten. Durch die Kombination der supramolekularen Kettenvernetzung mit der Technik der tröpfchenbasierten Mikrofluidik, konnten Mikrogele hergestellt werden, deren Elastizität durch die PEG-Kettenlänge und der Polymerkonzentration kontrolliert wurde (**Abb. 1.6**). Um die Biokompatibilität der Hydrogele zu untersuchen, wurden Säugetierzellen in Mikrogele eingebaut und es konnten Überlebensraten von über 90% erzielt werden. Mit dieser Arbeit konnte eine Materialplattform entwickelt werden, die möglicherweise das Untersuchen, das Aufbewahren und die Manipulation von Zellen in einer extrazellulären Matrix ermöglicht.

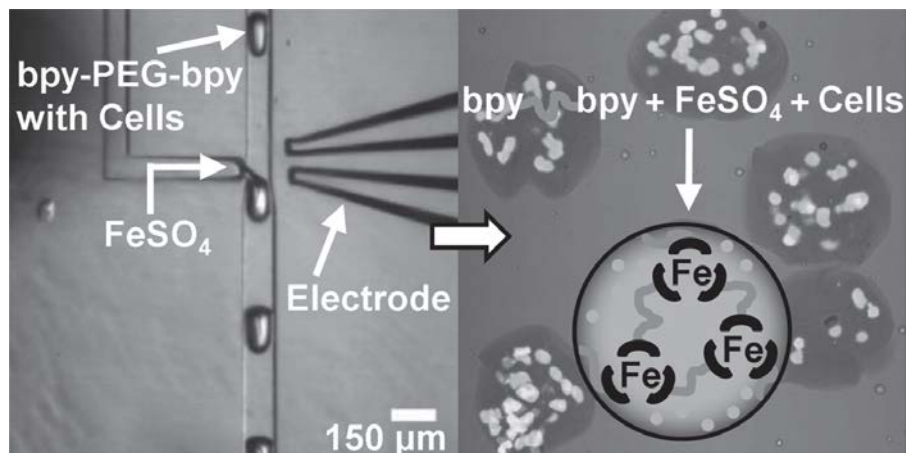


Abb. 1.6 Tröpfchenbasierte Mikrofluidik zur Herstellung von mit Zellen gefüllten Mikrogele. Links im Bild ist zu sehen, wie in bereits mit Zellen gefüllte Mikrotropfen mittels Picoinjektion FeSO_4 injiziert wird. Rechts im Bild sind durch Eisen vernetzte Mikrogele mit lebenden Zellen dargestellt. Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ¹⁰⁹. Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.

Im Jahr 2015 haben Karperien und Mitarbeiter ein achtarmiges Hydroxid-terminiertes PEG verwendet und fünf dieser Arme mit Terpyridin funktionalisiert, um anschließend biokompatible supramolekulare Hydrogele herzustellen.¹¹⁰ Abhängig von der Polymerkonzentration erhält man durch Zugabe von Eisen(II)-Ionen entweder Nanogele mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 250 nm oder makroskopische Hydrogele. Die Autoren gehen davon aus, dass das mit Terpyridin funktionalisierte PEG bei geringen Konzentrationen in Wasser Mizellen mit einer

Größe von ~ 10 nm bildet. Diese Mizellen bilden bei Zugabe von Metallionen größere Aggregate, was durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), dynamische Lichtstreuung und ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Des Weiteren führt eine Erhöhung der Polymerkonzentration zu einem größeren Elastizitätsmodul des makroskopischen Hydrogels. Die Funktionalisierung des PEGs mit Terpyridin führt zu einer geringeren Zytotoxizität bei Metallzugabe. Aufgrund dieser Ergebnisse könnte dieses modifizierte PEG potenziell für biomedizinische und pharmazeutische Anwendungen verwendet werden.

Die Eigenschaften von supramolekularen Polymernetzwerken sind abhängig von einigen Faktoren. Zum einen von der Bindungskonstante und somit von thermodynamischen Prozessen, dem dynamischen Prozess des supramolekularen Vernetzungsmotivs von bindend und nicht bindend und somit von kinetischen Prozessen, und zum anderen von ihren physikalischen Eigenschaften.^{91,111} Um diese Eigenschaften gezielt zu kontrollieren, muss ein breites Verständnis dieser Prozesse geschaffen werden. Dies bedeutet, dass es notwendig ist, die dynamischen Prozesse und die molekularen dynamischen Prozesse des Polymers zu kontrollieren. Dies ist Craig und Mitarbeitern durch die Verwendung von, mit Metallopincern vernetzten, Polyvinylpyridinen gelungen.¹¹²⁻¹¹³ Bereits kleine Veränderungen, wie der Austausch einer Methylgruppe mit einer Ethylgruppe, also einer Veränderung des sterischen Anspruches, haben große Auswirkung auf die Komplexierungskinetik ohne jedoch großartig die Bindungsdynamik zu beeinflussen.¹¹⁴ Umgekehrt ist es möglich die Bindungsthermodynamik durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Metallen zu beeinflussen, jedoch die Komplexierungskinetik damit nicht zu verändern.¹¹²⁻¹¹³ Mit diesen Erkenntnissen wurde festgestellt, dass nicht die Vernetzungsthermodynamik, sondern die Rate der Vernetzungsdissoziation einen großen Einfluss auf die dynamischen Materialeigenschaften hat

Versuche an supramolekularen Netzwerken, bei denen unterschiedliche Vernetzer eingesetzt wurden, zeigten in der Rheologie ein anderes Verhalten. Jeder einzelne Vernetzer zeigt eine eigene Spannungsintensität. Es ergibt sich nicht wie vermutet bloß ein Durchschnitt aller beteiligten Vernetzer.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Da die makroskopische Dynamik auf dem Level der molekularen Assoziationen kontrollierbar ist, wird dieser Effekt auch „makromolekulares Analogon des kinetischen Isotopeneffektes“ genannt.¹¹¹

Weitere Arbeitsgruppen haben diese Ergebnisse mit Ihrer Arbeit an zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen und Wirt-Gast-Komplexierungen bestätigt. Meijer und Mitarbeiter haben herausgefunden, dass ein einfaches Maxwell-Modell angewendet werden kann, um das viskoelastische Verhalten von wasserstoffverbrückten Polymernetzwerken zu beschreiben.¹¹⁸ Aufgrund der Abhängigkeit von G' und G'' von der Zeit t und der Temperatur T kann durch die Messung bei verschiedenen Temperaturen der gemessene Frequenzbereich erweitert werden. In **Abb. 1.7** ist diese Zeit-Temperatur-Superposition des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' sowie des Phasenwinkels δ gegen die Frequenz ω aufgetragen.¹¹⁸

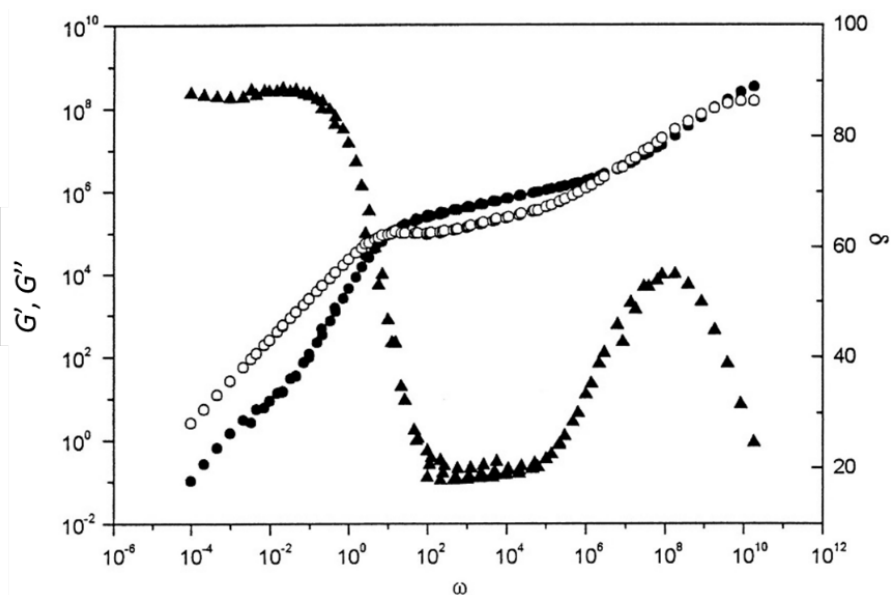


Abb. 1.7 Masterkurven des Speichermoduls G' (gefüllte Punkte), des Verlustmoduls G'' (leere Punkte) und des Phasenwinkels δ (Dreiecke) gegen die Frequenz ω der angewandten Spannung. Die Masterkurven wurden durch die Zeit-Temperatur-Superposition der Rheologiekurven, gemessen bei verschiedenen Temperaturen, erhalten. Verwendet mit Erlaubnis von Quelle¹¹⁸. Copyright 1997 Scienmag.

Scherman und Mitarbeiter haben dieses Maxwell-Modell auch auf Wirt-Gast-vernetzte Systeme anwenden können.¹¹⁹

1.3 Nanostrukturelle Heterogenität in Polymergelen

In einem vernetzten Polymernetzwerk definieren die Stränge zwischen zwei Vernetzungsknoten die Netzwerkmaschen und die End-zu-End-Länge der Stränge im Gleichgewicht definiert die Maschengröße, welche typischerweise $\xi \approx 1-10$ nm beträgt. Die meisten Polymernetzwerke besitzen jedoch eine stark ausgeprägte nanostrukturelle Heterogenität, besonders die Polymernetzwerke, welche durch freie radikalische Vernetzungs-Copolymerisation erhalten werden. Dies zeigt sich durch

eine inhomogene räumliche Verteilung der Vernetzungen (**Abb. 1.8**).¹²⁰⁻¹²³ Diese Vernetzungsheterogenität führt zu einer breiten Verteilung der Länge der Netzwerkstränge, weswegen das Polymernetzwerk keine einzelne Maschengröße, sondern eine Verteilung von verschiedenen Maschengrößen besitzt. Zusätzlich zu dieser Maschengrößenverteilung, besitzen die meisten Polymernetzwerke andere topologische Defekte sowie Vernetzungsdefekte wie zum Beispiel lose Kettenenden, sich bildende Schlaufen oder Vernetzer-Vernetzer-Verknüpfungen, welche in **Abb. 1.8** als rote Punkte gekennzeichnet sind.¹²⁴

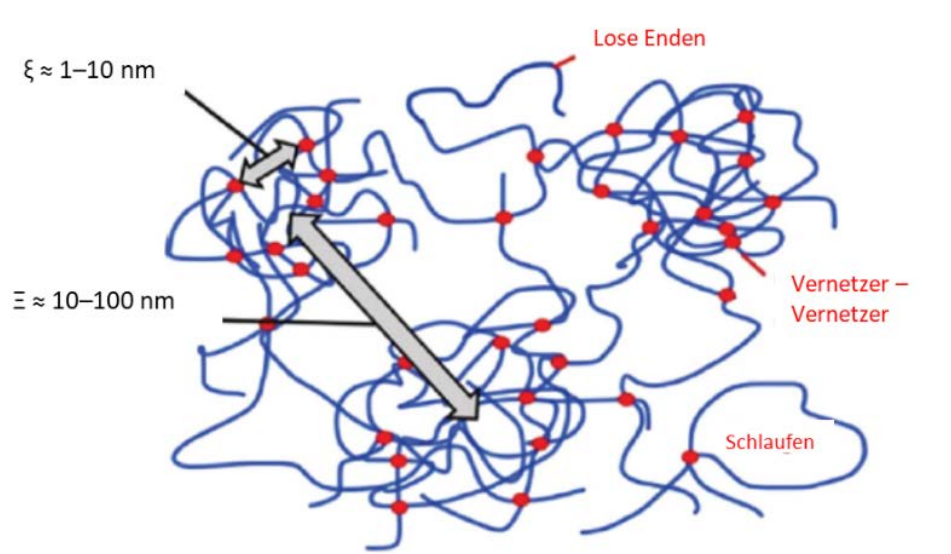


Abb. 1.8 Darstellung eines Polymernetzwerkes mit einer inhomogenen Vernetzungsdichte und Vernetzungsdefekten. Der kleine Pfeil markiert die typische Maschengröße von $\xi \approx 1-10$ nm und der große Pfeil markiert den typischen Abstand zwischen den räumlich verteilten Vernetzungsdichten von $E \approx 10-100$ nm. Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ¹²⁴. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

Wenn ein Polymernetzwerk mit einem Lösungsmittel gequollen wird, nimmt die räumliche Inhomogenität des Polymernetzwerkes zu.¹²⁵⁻¹²⁸ Das liegt daran, dass lokal weniger vernetzte Domänen stärker quellen als lokal dichter vernetzte. Dieser Effekt führt zu einer Verstärkung der Fluktuation der Polymersegmentdichte und der Konzentration der Vernetzungsknoten (**Abb. 1.9**).¹²⁹ Die Vernetzungsdichte ist besonders inhomogen, wenn die Polymernetzwerke mittels freier radikalischer Vernetzungs-Copolymerisation von bi- und multifunktionellen Monomeren in Lösung erhalten werden. Das liegt vor allem an dem Mechanismus der Netzwerkbildung.

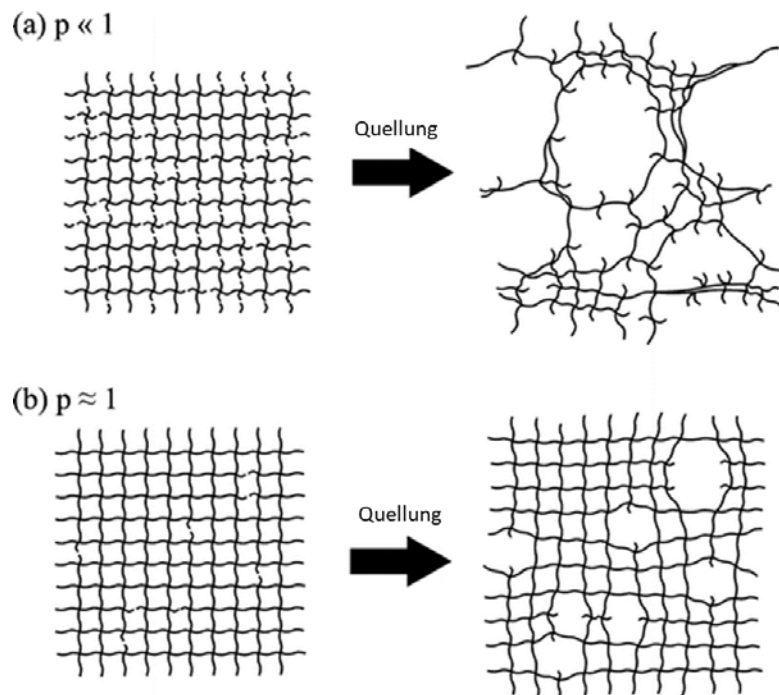


Abb. 1.9 In a und b werden links jeweils ein entquollenes PEG Netzwerk mit unterschiedlich starken Vernetzungsdefekten dargestellt. In a sind mehr Defekte vorhanden ($p \ll 1$) als in b ($p \approx 1$). Rechts wird jeweils das gequollene Polymernetzwerk dargestellt. Bei mehr Vernetzungsdefekten quillt das Netzwerk stärker. Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ¹³⁰. Copyright 2014 American Chemical Society.

Zu Beginn einer Vernetzungs-Copolymerisation führen Kettenzyklisierung und Mehrfachvernetzung zu der Bildung von Nanogel-Clustern (**Abb. 1.10**).¹³¹⁻¹³⁴ Bei höherem Reaktionsumsatz findet makroskopische Gelierung durch Verbindung dieser Cluster statt und es bildet sich ein raumfüllendes Polymernetzwerk mit räumlichen Konzentrationsfluktuationen im Längenbereich von 10–100 nm (**Abb. 1.10**).¹³⁴

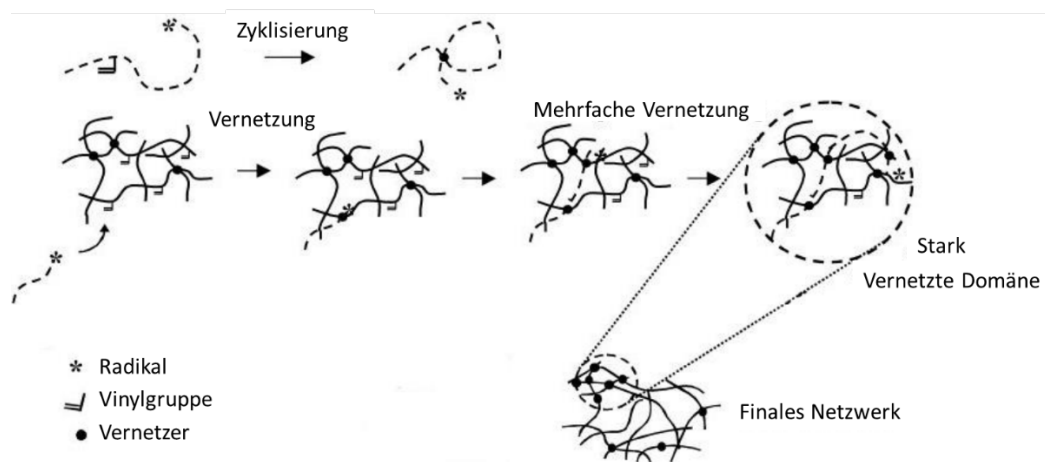


Abb. 1.10 Zyklisierung und mehrfache Vernetzungsreaktionen in der freien radikalischen Vernetzungs-Copolymerisation führt zu lokal stark vernetzten Domänen (Fläche innerhalb des gepunkteten Kreises). Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ¹³⁴. Copyright 2003 Elsevier.

Der Grad der Heterogenität eines Polymergels hängt demnach von dem Polymerisationsmechanismus und den Reaktionsbedingungen ab. In Polymergelen, welche durch freie radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomeren erhalten werden, nimmt die nanostrukturelle Heterogenität mit zunehmendem Verhältnis von Vernetzer zu Monomer¹³⁴ und mit zunehmender Vernetzerreaktivität zu.¹³⁵⁻¹³⁶ Das liegt an der größeren Wahrscheinlichkeit von Zyklisierung und mehrfacher Vernetzungen bei höherer Vernetzerkonzentration und reaktiven Vernetzern. Wenn jedoch die Vernetzerkonzentration konstant gehalten wird und die Monomerkonzentration erhöht wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit von mehrfacher Vernetzung und es bilden sich homogenere Gele.¹³⁷⁻¹³⁸ Des Weiteren ist die Inhomogenität in Polymergelen geringer, wenn die Polymerisation in einem guten Lösungsmittel stattfindet. Die „Güte“ eines Lösungsmittels hängt von dem zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes ab.¹³⁹ Wenn die Polymerisation jedoch in einem nahezu Theta-Lösungsmittels abläuft, nimmt die Inhomogenität in Polymergelen zu, da die am Anfang der Reaktion gebildeten Nanocluster nicht gequollen sind, weswegen ihr Volumenanteil geringer ist als er in einem guten Lösungsmittel wäre.¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Dementsprechend benötigt man einen höheren Polymerisationsumsatz, damit die Nanocluster zu einem raumfüllenden Netzwerk aggregieren, was damit zu höheren Konzentrationsfluktuationen führt.¹³⁷ Demnach nimmt der Grad an Inhomogenität des entstehenden Polymernetzwerkes mit steigender Reaktionstemperatur ab, wenn die Reaktion von vernetzten Polymeren mit einer UCST bei einer Temperatur T oberhalb der UCST stattfindet.¹⁴¹ Wird jedoch ein Polymer was eine LCST besitzt bei Temperaturen unterhalb der LCST synthetisiert, nimmt die Inhomogenität des Polymernetzwerkes mit steigender Reaktionstemperatur zu.^{137,140-141}

Thermoresponsive Polymer-Hydrogele quellen und entquellen bei Temperaturveränderungen, aufgrund der veränderten Löslichkeit, und wurden bereits intensiv untersucht.^{137,142-143} Bei dem Erhitzen eines Hydrogels in wässrigem Medium, entquellst dieses und die Partikel werden sichtbar kleiner (**Abb. 1.11**). Bei niedrigeren Temperaturen quillt das Hydrogel und die Partikel werden größer. Der Volumenphasenübergang von PNIPAAm Hydrogelen, der in Wasser bei ungefähr $T = 32 \text{ °C}$ liegt, ist entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich.¹⁴² Bislang ist noch unklar, wann dieser Volumenphasenübergang (VPT) kontinuierlich bzw.

diskontinuierlich abläuft.^{137,142-143} Es wird versucht, die jeweiligen Ergebnisse mittels der Flory–Rehner-Theorie zu erklären.¹⁴³⁻¹⁴⁴

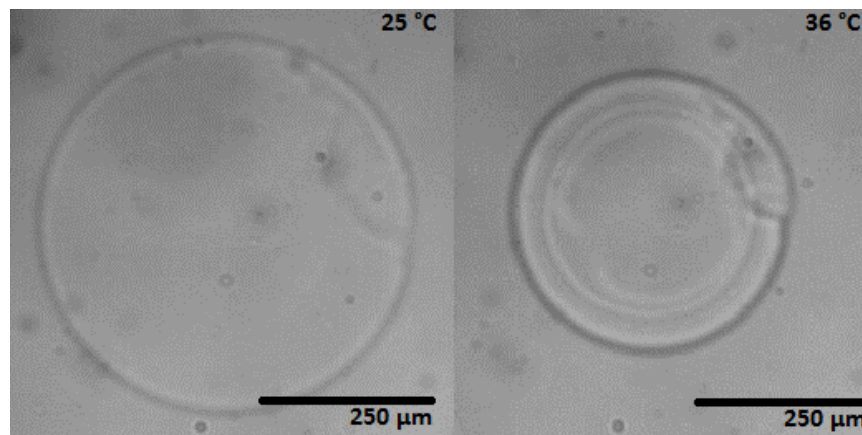


Abb. 1.11 Gequollener Hydrogelpartikel bei den Temperaturen $T = 25\text{ °C}$ (li.) und $T = 36\text{ °C}$ (re.). Alle Maßstabsleisten stellen $250\text{ }\mu\text{m}$ dar.

Über diese Theorie lässt sich zum Beispiel die Netzwerkdicke innerhalb des Hydrogels oder auch die Anzahl an Wiederholungseinheiten vom Monomer zwischen den jeweiligen Verzweigungsstellen bestimmen.¹⁴³ Dabei gilt, dass der Flory–Huggins-Polymerlösung-Wechselwirkungsparameter χ abhängig vom Polymer-Volumenbruch ϕ ist.¹⁴²⁻¹⁴³

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \phi \quad (1)$$

Für unmessbar kleine Vernetzungsdichten gilt $\chi_2 > 1/3$ und $\chi_1 = 1/2$.¹⁴⁵ Allerdings wird sowohl bei der Flory–Rehner-Theorie als auch bei der Flory–Huggins-Theorie der Einfluss der Inhomogenität auf das Quellverhalten als nicht relevant angenommen. Die Theorien berücksichtigen diese Inhomogenitäten nicht, aber sie beschreiben die experimentellen Daten meistens ausreichend gut, weshalb die Theorie gerne verwendet wird.¹⁴² Shibayama und Tanaka sehen dies als Fehler an,^{43,123} weswegen Tanaka die Flory–Huggins-Theorie um einen Parameter erweitert.⁴³ Tanaka führt den Faktor σ ein, der nur den Anteil an Ketten die sich bei Quellung verändern, berücksichtigt. Welche Eigenschaften genau einen kontinuierlichen VPT verursachen, ist demnach noch unklar, da es unterschiedliche Aussagen über den Einfluss der Homogenität bezüglich des VPTs gibt.^{43,123,142,146} Publierte Ergebnisse von Seiffert ergeben, dass die Quellung und Entquellung von thermoresponsiven Gelen unabhängig von der inneren Homogenität ist.¹⁴² Die Charakterisierung der Hydrogele mittels Quellung und Entquellung ist eine einfach durchzuführende Methode und hat

somit einen großen Vorteil gegenüber anderen Methoden.¹⁴⁴ Man benötigt lediglich ein Mikroskop mit einer Kamera, um die Teilchen zu beobachten und zu messen. Es ist daher wichtig zu verstehen, welchen Einfluss die innere Homogenität eines Polymernetzwerkes auf den VPT nimmt. Wenn dieser Einfluss signifikant ist, kann der VPT eine Aussage über die Beschaffenheit der Inhomogenität treffen.¹⁴⁷

Die räumliche Inhomogenität eines Polymergels wurde bereits mittels verschiedenster Charakterisierungsmethoden untersucht: NMR-Spektroskopie,¹⁴⁸⁻¹⁵² AFM,¹⁵³⁻¹⁵⁵ Licht-, Röntgen- und Elektronenmikroskopie,^{136,156-157} Lichtstreuung,^{135,137,140-141,158-162} SAXS¹⁶³⁻¹⁶⁴ und SANS.^{126,165-169} Bei einem Polymergel kommt es zu Streuung durch Fluktuationen der lokalen Polymerkonzentrationen, welche zu Fluktuationen des Brechungsindex des Polymergels führen. Diese Fluktuationen sind eine Summe aus thermischen, zeitabhängigen Konzentrationsfluktuationen, welche aufgrund der Brownschen Bewegung (ergodischer Anteil) auftreten und statischen, zeitunabhängigen Konzentrationsfluktuationen (nicht ergodischer Anteil), welche aufgrund der inhomogenen Vernetzungsdichte innerhalb des Polymernetzwerkes auftreten.¹⁷⁰ Um die strukturelle Inhomogenität in Polymernetzwerken mittels Streumethoden untersuchen zu können, muss die Streuintensität in einen statischen und einen dynamischen Anteil getrennt werden. Dies wird häufig gemacht, indem angenommen wird, dass der dynamische Anteil äquivalent zu der Streuintensität der korrespondierenden nicht vernetzten Polymerlösung ist. Demnach erhält man die Exzess-Streuintensität $R_E(q)$ einzeln, welche nur die statischen Konzentrationsfluktuationen des Polymergels darstellt, wenn die Streuintensität der nicht vernetzten Polymerlösung von der Streuintensität des korrespondierenden Polymergels subtrahiert wird. Durch Auswertung dieser Exzess-Streuintensität mittels der Debye-Bueche-Methode^{142,171-174} können zwei charakteristische Parameter erhalten werden. Zum einen kann die statische Korrelationslänge ξ und zum anderen die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$ erhalten werden. $R_E(q)$ ist gegeben durch

$$R_E(q) = \frac{8\pi \cdot K_{DB} \cdot \xi^3 \langle \eta^2 \rangle}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)^2} \quad (2)$$

mit

$$K_{\text{DB}} = \frac{4\pi^2 \cdot n^2}{\lambda_0^4} \quad (3)$$

und dem Streuvektor q

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0}, \quad (4)$$

wobei n der Brechungsindex des Gels (Mediums) und λ_0 die Wellenlänge des einstrahlenden Lasers ist. Da der Nenner in Gleichung (2) bei $q = 0$ den Wert eins einnimmt, kann nach q^2 aufgelöst werden und es ergibt sich

$$\sqrt{\frac{1}{R_E(q)}} = \sqrt{\frac{1}{R_E(0)}} + \sqrt{\frac{1}{R_E(0)}} \cdot q^2 \cdot \xi^2. \quad (5)$$

Die gemessene Exzess-Streuung kann nun als $R_E(q)^{-0.5}$ gegen q^2 aufgetragen werden. Durch das Anlegen einer Ausgleichsgeraden durch $q^2 = 0$ erhält man aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt b die beiden Parameter ξ und $\langle \eta^2 \rangle$.

$$\xi_{\text{DB}} = \sqrt{\frac{m}{b}} \quad (6)$$

$$\langle \eta^2 \rangle_{\text{DB}} = \frac{1}{8\pi \cdot K_{\text{DB}} \cdot m^{1.5} \cdot b^{0.5}} \quad (7)$$

Die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindexes $\langle \eta^2 \rangle$ kann durch die Verwendung des Brechungsindex-Inkrement dn/dc in die mittlere quadratische Schwankung der Konzentration $\langle c^2 \rangle$ umgewandelt werden.

$$\sqrt{\langle \delta c^2 \rangle} \approx \sqrt{\langle \eta^2 \rangle} / (dn/dc) \quad (8)$$

Die Streuintensität eines Gels kann allerdings auch mittels dynamischer Streumethoden in einen statischen und einen dynamischen Anteil getrennt werden, wie zum Beispiel mittels DLS. Wenn DLS-Messungen an verschiedenen Probenpositionen durchgeführt werden, können die gemessenen Streuintensitäten in positionsunabhängige Streuanteile (ergodischer Anteil) und positionsabhängige Streuanteile (nicht ergodischer Anteil) getrennt werden. Der ergodische Anteil kommt durch die thermischen Konzentrationsfluktuationen und der nicht ergodische Anteil durch die statischen Konzentrationsfluktuationen zustande (**Abb. 1.12**).¹²⁹ Neben der Lichtstreuung trägt auch die Neutronenstreuung zur Charakterisierung

von Polymeren und Polymernetzwerken bei. Die Neutronenstreuung hat einige Vorteile. Sie ermöglicht durch die verwendete Wellenlänge strukturelle Untersuchungen im Nanometerbereich, ist Element- und Isotopensensibel, ist eine nicht destruktive Messmethode, da die chemischen Eigenschaften des Polymers nicht verändert werden, und es können aufgrund des magnetischen Moments der Neutronen auch magnetische Strukturen untersucht werden.

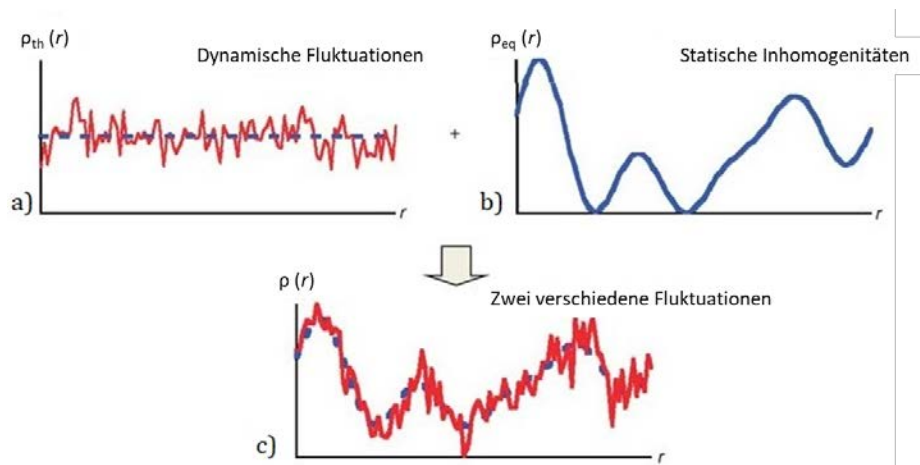


Abb. 1.12 Konzentrationsfluktuationen in einem Polymergel als Funktion seiner Probenposition. a) Thermische Fluktuationen aufgrund der Brownschen Bewegung (ergodischer Anteil). b) Statische Fluktuationen aufgrund von eingefrorenen Inhomogenitäten (nicht ergodischer Anteil). c) Superposition von a) und b). Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ¹²⁹. Copyright 2011 Nature Publishing Group.

Eine weitere Eigenschaft ist die nichtelastische Streuung. Hier findet eine Energieübertragung von den Neutronen auf den Kern der Probe statt, also verbunden mit einer Änderung der Energie des Neutrons.¹²⁹ SANS stellt einen Spezialfall der Neutronenstreuung dar.¹⁷⁵ Hierbei werden nur kleine Streuwinkel θ bis maximal fünf oder zehn Grad verwendet.¹²⁹ Da bei SANS häufig Neutronen mit einer Wellenlänge $\lambda < 1$ nm verwendet werden, wird SANS vorzugsweise genutzt, um Strukturen in der Größenordnung von ≈ 1 –100 nm zu bestimmen.^{129,176} Dementsprechend ist SANS eine geeignete Methode, um Inhomogenitäten in Polymergelen und Polymernetzwerken zu untersuchen, welche in der Größenordnung von einigen zehn bis zu tausend Angström liegen.¹⁷⁷ Ein weiterer Vorteil der Neutronenstreuung zur Charakterisierung von Polymergelen ist, dass durch die Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln die inkohärente Streuung durch Wasserstoffatome minimiert werden kann, also das Lösungsmittel nur einen sehr geringen Anteil am Streubetrag hat.¹⁷⁷ Es können zudem sehr spezielle Messungen, wie zum Beispiel unter sehr hohem Druck oder bei starken Temperaturveränderung durchgeführt

werden.¹⁷⁷ Für die Messungen wird Quarzglas oder Saphirglas verwendet. Beide eignen sich aufgrund der guten Eindringtiefe von Neutronen im Gegensatz zu der geringen Eindringtiefe von Elektronen.¹²⁹ SANS ist eine Methode, um die strukturellen Inhomogenitäten in Polymergelen zu charakterisieren.^{129,146,167} Es wird die gestreute Intensität $I(q)$ als Funktion des Streuvektors q gemessen mit

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2}, \quad (9)$$

wobei λ die Wellenlänge der Neutronen und θ der Streuwinkel ist.^{146,175} Die Streuintensität $I(q)$ wird erhalten, indem der inkohärente Hintergrund $I(q)_{\text{ink}}$ von der beobachteten Streuintensität $I(q)_{\text{beo}}$ abgezogen wird.^{146,175,177} Im folgenden Teil werden nun einige mögliche Funktionen zum Auswerten von Polymergelen aufgeführt, oftmals sind diese Ornstein–Zernike ähnlich.^{129,146,175,177} Zunächst wird die Streuungsintensitätsfunktion in zwei Teile separiert. Zum einen in einen gelösten Teil und zum anderen in einen festen Teil der Fluktuationskonzentration. Für die Polymerlösung gilt eine Lorentzgleichung

$$I(q) = \frac{I(0)}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)} \quad (10)$$

mit der Korrelationslänge ξ , die die Maschenweite angibt.¹⁷⁷ Der feste Teil der Fluktuationskonzentration wird als Exponentialfunktion mit dem Term $\exp(-q^s \cdot \Xi^s)$ ausgedrückt, mit Ξ als charakteristische Größe der Inhomogenitäten und s als positive Konstante.¹⁷⁸⁻¹⁷⁹ Durch Zusammensetzen der gelösten und festen Anteile ergibt sich

$$I(q) = I_G(0) \cdot e^{(-q^s \Xi^s)} + \frac{I_L(0)}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)}. \quad (11)$$

Für den Fall, dass die Konstante $s = 2$ ist, ergibt sich aus dem vorderen Term eine Guinier-Funktion mit der Form

$$I(q) = I(0) \cdot e^{\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right)}, \quad (12)$$

wobei R_g der Gyrationradius der Polymerdomänen ist, mit $R_g = 3^{0.5} \cdot \Xi$. Dabei wird

$$I(q) = I_G(0) \cdot e^{\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right)} + \frac{I_L(0)}{(1 + \xi^2 \cdot q^2)} \quad (13)$$

als Gesamtgleichung erhalten. Für den Fall, dass bei $I(q) \sim q^{-s}$ $s > 2$ ist, muss eventuell eine andere Funktion verwendet werden.^{146,177} Bei einem Wert von $s = 4$, also einer q^{-4} -Abhängigkeit, kann eine Porod-Gleichung verwendet werden. Dies kommt vor, wenn R_G sehr viel größer als q^{-1} ist, wodurch die Streuung ebenfalls durch die Teilchenoberfläche zustande kommt.¹⁴⁶ Die Streuintensität ist gegeben durch

$$I(q) = \frac{A}{V} \cdot \frac{1}{q^4} + \frac{I_L(0)}{(1 + \xi^2 \cdot q^2)} \quad (14)$$

mit A gleich der Zwischenraumfläche in dem gestreuten Volumen V .

Eine weitere Methode, um die Konzentrationsfluktuationen auszuwerten, liefert die Panyukov–Rabin-Theorie.¹⁸⁰⁻¹⁸¹ Diese Theorie ermöglicht die vollständige Beschreibung der Inhomogenitäten und laut der Theorie, sind die Konzentrationsfluktuationen die Summe der thermischen (dynamischen) und der starren Konzentrationsfluktuationen.¹⁷⁷ Die Streuintensität wird aus zwei Struktur-faktoren zusammengestellt, dem dynamischen Strukturfaktor $G(q)$ und dem starren Strukturfaktor $C(q)$. Die Summe der beiden Faktoren ergibt den Gesamtstruktur-faktor $S(q)$.^{129,177} Der dynamische Strukturfaktor $G(q)$ ist für Gele

$$G(q) = \frac{\phi \cdot N \cdot g(q)}{(1 + w \cdot g(q))} \quad (15)$$

und für Lösungen

$$G(q) = \frac{\phi \cdot N}{\frac{Q^2}{2} + w} \quad (16)$$

mit

$$g(q) = \frac{1}{\frac{Q^2}{2} + (4Q^2)^{-1} + 1} + \frac{1}{(1+Q^2)^2 \cdot \left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad (17)$$

und

$$w = (1 - 2 \cdot \chi + \phi) \phi \cdot N, \quad (18)$$

wobei $g(q)$ der dynamische Faktor ohne den Volumeneffekt und w der Volumeneffektparameter ist. ϕ und ϕ_0 stellen den Volumenbruch des Gels bei der Vermessung und bei der Herstellung dar. N ist der durchschnittliche Grad der Polymerisation zwischen den einzelnen Vernetzungen und Q ist der reduzierte

Streuungsvektor, normalisiert durch den Monomerradius.¹⁷⁷ Der starre Strukturfaktor $C(q)$ ist

$$C(q) = \frac{\phi \cdot N}{(1+w \cdot g(q))^2 (1+Q^2)^2} \cdot \left[6 + \frac{9}{w_0 - 1 + 0.5Q^2 \cdot \left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)^{\frac{2}{3}}} \right] \quad (19)$$

mit

$$w_0 = (1 - 2 \cdot \chi + \phi_0) \phi_0 \cdot N \quad (20)$$

als Volumeneffektparameter bei der Polymeregelherstellung. Aufgrund der Komplexität der Gleichungen und der Auswertung, wird häufig eine vereinfachte Kombination einer Ornstein-Zernike- und einer quadrierten Lorentzfunktion verwendet¹²⁹

$$G(q) \sim I_{OZ}(q) = \frac{I_{OZ}(0)}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)} \quad (21)$$

$$C(q) \sim I_{LQ}(q) = \frac{I_{LQ}(0)}{(1 + q^2 \cdot \Xi^2)^2} \quad (22)$$

mit ξ als Korrelationslänge und Ξ als Größe der Inhomogenitäten.¹²⁹

Neben diversen Streumethoden kann auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Untersuchung der Morphologie verschiedener Polymeregele verwendet werden.¹⁵³⁻¹⁵⁵ Hierbei wird eine Messspitze, die sich auf einem elastisch biegsamen Hebelarm (cantilever) befindet, verwendet, um die Oberfläche einer Substanz zu scannen. Hierbei verbiegt sich der cantilever und es werden entweder die Verbiegung oder die notwendige Kraft, um den cantilever in einer bestimmten Position zu halten, gemessen. Auch wenn AFM eine häufig verwendete Methode ist, um an gezielten Positionen die mechanischen Eigenschaften von Hydrogelen zu untersuchen,¹⁸²⁻¹⁸⁴ ist sie jedoch eher ungeeignet, um heterogene Nanostrukturen zu untersuchen.

1.4 Photovernetzung von Mikrogelen

Nach der Bildung einer Tröpfchenemulsion mittels Mikrofluidik müssen die Polymerketten kovalent vernetzt werden, um später ein Hydrogel zu bilden. Dies kann mit verschiedenen Methoden, je nach der gewünschten Homogenität der zu bildenden Mikrogelpartikel, erreicht werden. Zum einen kann die freie radikalische

Copolymerisation von NIPAAm und BIS verwendet angewandt werden. Hierbei wird ein kovalent vernetztes Polymernetzwerk ausgebildet, jedoch ist die freie radikalische Copolymerisation ein statistischer Prozess. Demnach ist es schwer, die genaue Homogenität der gebildeten Gele gezielt zu erreichen. Die Partikel werden inhomogen sein, also Domänen ausbilden, die lokal hohe oder geringe Vernetzungsdichte aufweisen.

Zum anderen kann zur Herstellung eines Polymergels mit einem hohen Maß an Homogenität das Polymer mittels einer photochemischen [2+2]-Cycloadditionsreaktion gebildet werden. Die Photoanregung kann hierbei entweder vom angeregten Singulett- (S_1) oder dem angeregten Triplett-Zustand (T_1) stattfinden. Als Nachteil erweist sich jedoch, dass die Anregung des S_1 -Zustandes von DMMIAAm nur durch hochenergetisches, kurzwelliges UV-Licht funktioniert, dies jedoch eventuell das Polymergerüst zerstören kann. Der T_1 -Zustand kann jedoch durch die Verwendung eines geeigneten Photosensibilisators erreicht werden. Für eine erfolgreiche Anregung müssen die S_1 - und T_1 -Zustände des Photosensibilisators energetisch zwischen den S_1 - und T_1 -Zuständen von DMMIAAm liegen.¹⁸⁵ Dies kann durch die Verwendung eines geeigneten Thioxanthonderivates erreicht werden. In dieser Arbeit wird das Natrium-2,7-thioxanthondisulfonat verwendet. Die Sulfonatgruppen erhöhen die Wasserlöslichkeit der Verbindung,¹⁸⁶ wodurch NaTXS gut bei der Herstellung von photovernetzten Hydrogelen eingesetzt werden kann. NaTXS hat eine relativ lange Lebenszeit¹⁸⁶ und der T_1 -Zustand ist sehr energiereich.¹⁸⁷ Interkombination (engl. Intersystem Crossing) findet mit einer hohen Quantenausbeute statt.¹⁸⁸ Die Verwendung eines Photosensibilisators hat den Vorteil, dass die Konzentration der lichtabsorbierenden und der reagierenden Spezies unabhängig voneinander verändert werden kann. Dies ist notwendig, um die Absorbierung in dem verwendeten Wellenlängenbereich einzustellen und eine konstante Anregung zu garantieren. NaTXS zeigt keine Anzeichen von Photobleichen oder Fluoreszenzlöschung in Anwesenheit von Sauerstoff.¹⁸⁵ Studien von Seiffert und Mitarbeitern konnten bereits zeigen, dass die Reaktion in Wasser zu dem asymmetrischen Cycloadditionsprodukt führt.¹⁸⁵ Ein Schema der photochemischen [2+2]-Cycloaddition wird in Kapitel 2.2.3 in **Schema 2.7** gezeigt.

1.5 Diffusion in Polymeren

Diffusion ist der Grund weshalb es Bewegung von Material innerhalb eines Systems gibt, hauptsächlich wegen willkürlichen Molekularbewegungen.¹⁸⁹ Die Diffusion in Polymeren ist komplexer als bei Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen. Die Diffusionsraten in Polymeren sollten sich zwischen denen von Flüssigkeiten und Feststoffen bewegen.¹⁹⁰ Dies hängt jedoch stark von der Polymerkonzentration und des Quellgrades des Polymers ab. Es ist nach wie vor nicht einfach die Diffusion von kleinen oder großen Molekülen in Polymeren vorherzusagen oder zu kontrollieren. Um dies zu realisieren, wurden verschiedene physikalische Theorien und Modelle entwickelt. Das erste mathematische Modell für Diffusion wurde von Fick entwickelt.¹⁹¹ Er hat die Diffusion in einer Dimension definiert

$$J = -Aj = -AD \frac{\partial c}{\partial z} = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (23)$$

mit dem Fluss J , dem Fluss pro Fläche j , der Fläche A , dem Diffusionskoeffizienten D , der Konzentration c , dem Abstand z und dem Konzentrationsgradienten entlang der z -Achse $\frac{\partial c}{\partial z}$. Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt vieler Diffusionsmodelle in Polymersystemen.¹⁹⁰ Die normalische Fick'sche Diffusion (Fall I Diffusion) wird häufig in Polymernetzwerken beobachtet, wenn die Temperatur T oberhalb von deren Glasübergangstemperatur T_g liegt, kann aber auch bei Temperaturen T unterhalb von T_g beobachtet werden. Hierbei ist die Lösungsmitteldiffusionsrate R_{diff} langsamer als die Polymerrelaxationsrate R_{relax} ($R_{\text{diff}} \ll R_{\text{relax}}$).¹⁹⁰ Dazu wird ein Weichmacher als Zusatz verwendet.¹⁹²⁻¹⁹³

Nicht Fick'sche Diffusionsvorgänge werden hauptsächlich bei Temperaturen unterhalb von T_g beobachtet. Es werden zwei Arten an nicht Fick'scher Diffusion definiert, die Fall II Diffusion und die anomale Diffusion.¹⁹⁰ Bei Fall II Diffusion ist die Lösungsmitteldiffusionsrate R_{diff} schneller als die Polymerrelaxationsrate R_{relax} ($R_{\text{diff}} \gg R_{\text{relax}}$) und bei anomaler Diffusion ist $R_{\text{diff}} \sim R_{\text{relax}}$.¹⁹⁴ Nach dem ersten Fick'schen Gesetz (Gleichung (23)) wird der Diffusionskoeffizient aus der Transferrate der diffundierenden Spezies im Diffusionsbereich dividiert durch den Konzentrationsgradienten des Diffusionsbereiches erhalten. In bereits equilibrierten Systemen, wie Polymergelen, gibt es keine Massenübertragung oder Volumenvariation.¹⁹⁰ Die Moleküle bewegen sich und es wird Diffusion ohne die

Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten erhalten. Diese Diffusion wird durch folgende Gleichung beschrieben¹⁹⁵

$$D_A = DC_A \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} = RTD \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \quad (24)$$

mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D von Komponente A, dem chemischen Potential μ_A und der thermodynamischen Aktivität von Komponente A a_A . Wenn die Konzentration der untersuchten Spezies sehr gering ist, wird von Tracerdiffusion gesprochen.

Gleiches gilt bei der Diffusion von Additiven in einem Polymernetzwerk. Wenn die Additive kleiner als die Polymernetzwerkmaschen sind, wird deren Selbstdiffusion in einem Gel nicht durch das Polymernetzwerk beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient wird durch die Einstein–Smoluchowski-Beziehung $D = k_B T / F$ beschrieben, wobei F die Reibung beinhaltet. Bei sphärischen Additiven wurde die Reibung durch Stoke berechnet und der Diffusionskoeffizient wird durch die Stokes–Einstein-Gleichung $D = k_B T / 6\pi\eta R$ beschrieben, wobei η die Viskosität des Lösungsmittels ist.¹⁹⁶⁻¹⁹⁷ Handelt es sich bei den Polymerketten jedoch um Additive die kleiner als die Polymernetzwerkmaschen sind, wird deren Selbstdiffusion durch das Rouse–Modell veranschaulicht.¹⁹⁸ Nach diesem Modell wird jeder von N Massenpunkten (beads) durch einen eigenen Reibungskoeffizienten F_{bead} beschrieben und die Gesamtreibungssumme entspricht der Summe aller einzelnen Reibungskoeffizienten. Demnach ist der Rouse-Diffusionskoeffizient $D_{\text{Rouse}} = k_B T / (F_{\text{bead}} \cdot N) \sim M_w^{-1}$. M_w ist dabei das molare Gewichtsmittel der Ketten. Sind die Additive jedoch größer als die Polymernetzwerkmaschen, werden zwei Fälle beobachtet. Bei starren Additiven wird ihre Diffusion durch das Polymernetzwerk behindert. Sie sind also entweder permanent im inneren des Polymernetzwerkes gefangen oder können die Gelmatrix einfach nicht durchdringen. Flexible Additive hingegen können durch das Netzwerk „kriechen“, auch wenn sie größer als die Polymernetzwerkmaschen sind. De Gennes hat in der Reptationstheorie diese Form der Bewegung beschrieben.¹⁹⁹⁻²⁰⁵ Bei der Reptationstheorie wird die Selbstdiffusion eines flexiblen, linearen Makromoleküls in einem Polymernetzwerk als wurmartige Bewegung einer Kette modelliert. Die Kette, die sich wurmartig bewegt, befindet sich in einer röhrenartigen Umgebung (**Abb. 1.13**). In diesen Röhren gibt es Vernetzungsknoten oder Kettenverschlaufungen, die dadurch topologische Hindernisse für die wurmartige Bewegung

darstellen. Auf Zeitskalen die kleiner als die Reptationszeit τ_{rep} sind, fluktuiert die Kette in dieser „Röhre“ und auf Zeitskalen die größer als τ_{rep} sind, diffundiert die Kette in der Röhre und verlässt sie letztlich. Die Reptationszeit τ_{rep} hängt von dem molaren Gewichtsmittel mit $\tau_{\text{rep}} \sim M_w^3$ ab. Der Diffusionskoeffizient ist ebenfalls von dem molaren Gewichtsmittel abhängig, mit $D \sim M_w^{-2}$.

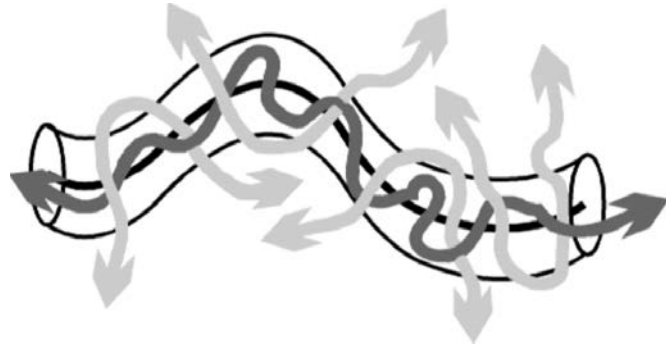


Abb. 1.13 Bildliche Darstellung der Reptationstheorie nach De Gennes. Eine lineare Polymerkette fluktuiert in einer röhrenartigen Umgebung. In vernetzten Polymernetzwerken gibt es durch Vernetzungsknoten topologische Hindernisse. Verwendet mit Erlaubnis von Quelle ²⁰⁶. Copyright 2007 Springer-Verlag.

Die Vernetzungsknoten des Polymernetzwerkes werden als starre Objekte angenommen und Abweichungen der räumlichen Verteilung werden ignoriert. Experimentell wurden Abweichungen von diesem theoretischen Modell festgestellt, die jedoch den Heterogenitäten des Polymernetzwerkes zugeschrieben werden.²⁰⁷⁻²⁰⁸ In theoretischen Studien konnte eine langsamere Diffusion der Polymerketten in heterogenen Netzwerken als durch die Reptationstheorie vorhergesagt werden. Dies wird damit erklärt, dass die diffundierenden Ketten in energetisch bevorzugten Domänen „gefangen“ werden.²⁰⁹⁻²¹² Dies ist vor allem von Bedeutung, falls die diffundierende Kette eine ähnliche Größe wie die Heterogenitäten der Polymermatrix aufweist.²⁰⁷ Dennoch muss berücksichtigt werden, dass diese Studien die Diffusion von synthetischen Polymeren oder Biomakromolekülen in Polymernetzwerken mit einer anderen Zusammensetzung betrachten. In Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Diffusion solcher Proben langsamer als die Reptation von homopolymeren Ketten innerhalb chemisch identischer Polymernetzwerke ist.²¹³ Andere Studien besagen wiederum, dass die Diffusion von homo- und heteropolymeren Ketten mit den Vorhersagungen durch die Reptationstheorie übereinstimmen.²¹⁴⁻²¹⁵ Wie anhand der widersprüchlichen Ergebnisse zu sehen ist, konnte bisher kein einheitliches Bild der Diffusion in Polymernetzwerken entwickelt werden. Die experimentelle

Bestimmung der Selbstdiffusion von Polymertracern in Polymermatrizen wurde bislang so gut wie gar nicht systematisch untersucht.

Eine Methode, um die Selbstdiffusion von Polymerketten durch ein Polymergel derselben chemischen Zusammensetzung zu bestimmen, wurde von Seiffert, Susoff und Oppermann vorgestellt.²¹⁵⁻²¹⁶ Sie verwenden „Fluoreszenz Recovery After Photobleaching“. Dafür werden Polymerketten mit einem fluoreszierenden Farbstoff markiert und in ein Polymernetzwerk eingebaut. Die beweglichen, fluoreszierenden Ketten werden durch Bestrahlung mit einem hoch energetischen Laser gebleicht, das heißt es werden lokal Fluorophore zerstört. Das führt dazu, dass an der gebleichten Stelle die Fluoreszenzintensität abgeschwächt wird (**Abb. 1.14**). Die Wiederherstellung der Fluoreszenzintensität wird zeitabhängig mit einem Konfokalmikroskop aufgenommen.

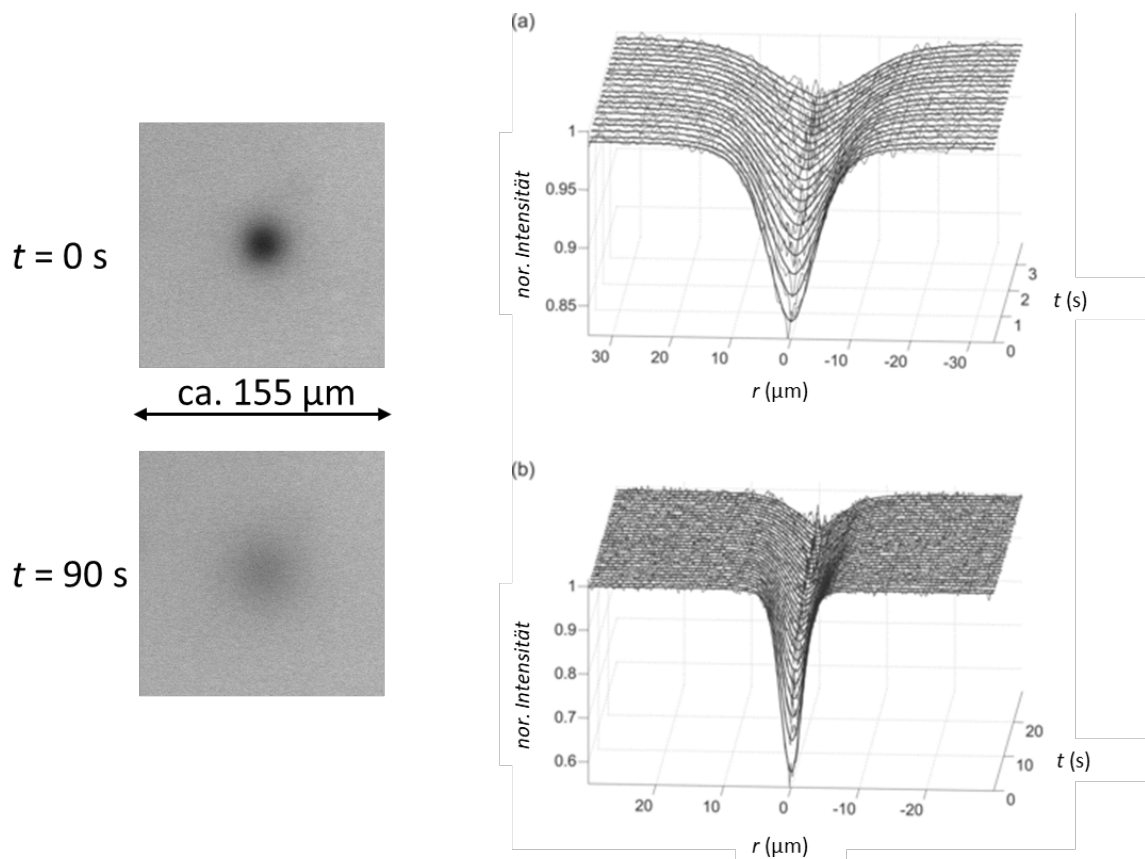


Abb. 1.14 Links sind zwei Zeitzustände abgebildet, die mit dem Konfokalmikroskop aufgenommen sind, zu den Zeitpunkten nach dem Bleichen $t = 0 \text{ s}$ und $t = 90 \text{ s}$. Rechts ist die normierte Fluoreszenzintensität gegen die Zeit dargestellt. Das gebildete Bleichmuster verläuft mit der Zeit mit seiner Umgebung, aufgrund der Diffusion der Fluorophore. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ²¹⁷. Copyright 2008 The Royal Microscopical Society.

Die abgeschwächte Fluoreszenzintensität verläuft mit zunehmender Beobachtungszeit mit seiner Umgebung. Das liegt an der Diffusion der gebleichten und der nicht gebleichten Fluorophore. Die Datenanalyse der aufgenommenen Bilder kann mit einem Diffusionsmodell von Hauser, Seiffert und Oppermann durchgeführt werden.²¹⁷⁻²¹⁹ Man erhält eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten der fluoreszierenden Polymerketten in dem Polymernetzwerk.

Eine weitere Methode, um Diffusion zu messen, ist die forcierte Rayleigh-Streuung (FRS). Bei dieser Methode wird ein dynamisches Gitter in der Probe mittels Laserinterferenz erzeugt, wodurch es möglich ist, das Diffusionsverhalten von z.B. mit Farbstoff markierten Polymeren durch ein Bragg-Streuexperiment am erzeugten dynamischen Gitter zu bestimmen. Die FRS wurde erstmals 1972 von Eichler beschrieben.²²⁰⁻²²¹ Sie eignet sich insbesondere zur Untersuchung von langsamen Diffusionsprozessen bis zu $1 \cdot 10^{-9} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.²²²⁻²²³ Das FRS-Experiment läuft in drei Schritten ab. Im ersten Schritt wird die Interferenz zweier Laserstrahlen im Probenvolumen erzeugt. Im zweiten Schritt wird durch eine Photoreaktion die Amplitudenmodulation des Interferenzgitters, welche die Modulation der Konzentration der Fluorophore darstellt, in der Probe gespeichert und im dritten Schritt wird aufgrund der Diffusion das Konzentrationsgitter abgebaut. Aus diesem Bragg-Streuexperiment wird anschließend die Relaxationszeit erhalten. Der Gitterabstand d und damit auch der Gittervektor q des Interferenzgitters wird durch den Winkel θ zwischen den beiden Laserstrahlen und der Wellenlänge λ gegeben.²²⁴

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (25)$$

mit dem Winkel θ üblicherweise im Bereich von $1-90^\circ$ und dem holographischen Gitterabstand im Bereich $10 > d > 0.2 \mu\text{m}$ (bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$). Um die beiden kohärenten Laserstrahlen zu erhalten, wird ein Primärstrahl durch einen optischen Strahlenteiler geteilt. Dieser Strahlenteiler ist entweder ein halbtransparenter Spiegel oder ein doppeltes optisches Prisma. Die beiden Laserstrahlen werden durch geeignete Spiegel wieder fokussiert, wodurch der Winkel θ variiert und eingestellt werden kann.²²⁴ Durch Anwendung des zweiten Fick'schen Gesetzes und lösen der Differentialgleichung werden folgende zwei Gleichungen erhalten

$$D = \frac{1}{\tau \cdot q^2} \quad (26)$$

$$I(t) = \left(A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B \right)^2 + C. \quad (27)$$

Durch Auftragung der inversen Relaxationszeit τ^{-1} gegen q^2 , wird der Diffusionsbeitrag erhalten. Liegt ausschließlich translationale Diffusion vor, wird der Diffusionskoeffizient D direkt durch die Steigung des linearen Zusammenhangs von τ^{-1} gegen q^2 erhalten. Typische Zeitskalen in FRS liegen im Bereich von 1–100 000 s und typische Längenskalen im Bereich von 0.1–10 μm . Es werden Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-9} – $100 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ erhalten.²²³⁻²²⁴

1.6 Wissenschaftliche Ziele der Arbeit

Polymergele können aufgrund ihres thermodynamischen Verhaltens gut in Lösungsmitteln quellen und entquellen. Durch diese Phasenübergänge, welche entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen, werden auch nanometergroße kritische Fluktuationen im Polymernetzwerk hervorgerufen. In vorherigen Studien, hauptsächlich Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre, wurden diese kritischen Fluktuationen in Hinsicht auf ihre Allgemeingültigkeit untersucht und charakterisiert. Jedoch wird bei diesen Studien völlig außer Acht gelassen, dass diese Fluktuationen durch koexistierende statische Heterogenitäten, die im gleichen Größenbereich vorkommen, begleitet werden. Um jedoch statische Heterogenitäten auszuschließen, müssen kostspielige und aufwendige Synthesemethoden verwendet werden. Massentaugliche Polymergele, die durch unkontrollierte Polymerisation hergestellt werden, weisen vor allem Strukturdefekte wie eine heterogene Vernetzungsdichte oder Netzwerkdefekte auf. Aus diesem Grund ist es essenziell, ein breites Verständnis dieser nanostrukturellen Vorgänge auf die Eigenschaften von Polymergelen zu erlangen. Daher werden im ersten Teil meiner Arbeit Polymergele aus PNIPAAm durch kontrollierte tröpfchenbasierte Mikrofluidik hergestellt. Durch die Anwendung von Mikrofluidik werden ungewollte statische Inhomogenitäten in der internen Mikrogel-Polymernetzwerkarchitektur minimiert. Der Grad an Heterogenität wird ebenfalls durch die verwendete Polymerisationstechnik variiert. Es werden entweder absichtlich heterogene Mikrogele durch freie radikalische Copolymerisation oder möglichst homogene Mikrogele durch Photogelierung von

bereits hergestellten Polymeren hergestellt. Der Einfluss der dadurch entstehenden Heterogenitäten auf die statischen bzw. dynamischen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs wird mittels optischer Mikroskopie und SANS charakterisiert.

Im zweiten Teil meiner Arbeit werden supramolekulare Polymernetzwerke untersucht. Um gezielt supramolekulare Polymernetzwerke herzustellen, ist ein fundamentales Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften von solchen Netzwerken notwendig. Dazu muss auch Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen der Struktur, der Dynamik und den Eigenschaften geschaffen werden. Bereits vorhandene Materialplattformen haben jedoch einige Nachteile, die überwunden werden müssen.

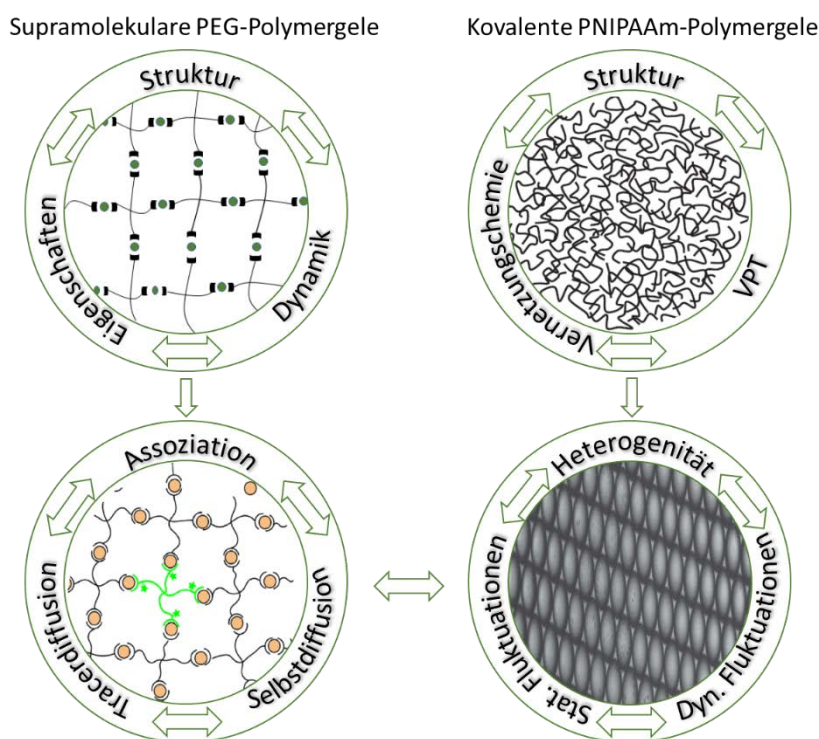


Abb. 1.15 Konzept dieser Arbeit zur Darstellung von Polymernetzen mit unterschiedlicher Heterogenität und deren Einfluss auf dynamische Prozesse.

Die meisten haben nur eine supramolekulare Wechselwirkungsmöglichkeit, entweder durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Metallkomplexierung. Des Weiteren erlauben die meisten existierenden Plattformen, aufgrund ihrer Löslichkeit, keine Variation des Lösungsmittels. Dadurch kann nicht durch Veränderung der Polarität Einfluss auf die Netzwerkbildung ausgeübt werden. Zusätzlich werden die meisten supramolekularen Polymernetzwerke durch Copolymerisation von Monomeren in einer Eintopfreaktion hergestellt. Dabei enthält

ein Monomer eine funktionelle Gruppe, die supramolekular vernetzbar ist. Das führt jedoch für jeden hergestellten Batch zu einer anderen molaren Masse und zu einer anderen Verteilung der vernetzbaren Motive. Somit wird die Vergleichbarkeit von verschiedenen Studien bezüglich der Kinetik und der Thermodynamik unmöglich. Aus diesem Grund wurde im zweiten Teil meiner Arbeit, ein modularer Polymerbaukasten entwickelt, bei gleichbleibender Polymermatrix. Dieses Polymergerüst kann entweder durch Metallkomplexierung oder durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt werden. Jedoch liegt der Fokus dieser Arbeit auf den metallkomplexierten Polymernetzwerken. Demnach kann der Einfluss unterschiedlicher Vernetzungsarten und -stärken auf dynamische Vorgänge im Netzwerk, wie zum Beispiel Diffusion, präzise und konsistent untersucht werden. Aus diesem Grund wurde Tetra-Arm-PEG, mit einer engen Verteilung der molaren Masse, zur Herstellung von supramolekularen Polymermodellnetzwerken verwendet. Durch den modellartigen Aufbau des Polymernetzwerkes sind synthesebedingte Heterogenitäten im Polymernetzwerk minimiert und üben keinen so großen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse aus. Die transienten Vernetzungen von Terpyridin mit Übergangsmetallionen erlauben es, die dynamischen Prozesse durch Variation der Assoziationsstärke *via* FRAP und FRS hervorragend zu analysieren. In **Abb. 1.15** wird das Konzept dieser Dissertation, bestehend aus supramolekularen PEG-Polymergelen und kovalenten PNIPAAm-Polymergelen vereinfacht dargestellt.

Kapitel II

2 Nicht-Effekt von Polymernetzwerk- Inhomogenitäten in Volumenphasenübergängen

Teile dieses Kapitels wurden bereits im Jahr 2014 bei *Macromolecular Chemistry and Physics* veröffentlicht.¹⁴⁷

2.1 Einleitung

Umgebungssensitive Polymergele bestehen aus vernetzten und solvatisierten Polymernetzwerken, welche durch Veränderungen in ihrer Umgebung quellen oder entquellen werden.²²⁵⁻²²⁷ Diese Eigenschaft macht solche Polymergele interessant für Anwendungen im Bereich der Medikamentenabgabe,²²⁸⁻²²⁹ in der Katalyse,²³⁰⁻²³² als Sensoren²³³⁻²³⁶ und in der Photonik.²³⁷⁻²³⁸ Eines der bekanntesten umgebungssensitiven Materialien ist PNIPAAm. Wenn PNIPAAm vernetzt ist, bildet es ein Netzwerk, bei dem typischerweise bei der Temperatur $T = 33.6\text{ °C}$ in wässrigen Medien ein Volumenphasenübergang stattfindet.^{40,177,239-240} Häufig wird das Polymernetzwerk durch die Copolymerisation von NIPAAm mit BIS gebildet. Dieser VPT macht die hergestellten PNIPAAm-Hydrogele für Anwendungen im biomedizinischen Bereich attraktiv, jedoch muss ein breites Verständnis dieses VPTs gewonnen werden, um dieses Verhalten sinnvoll in gezielter Synthese anwenden zu können.²⁴¹ Der VPT von PNIPAAm Hydrogelen wurde bereits intensiv untersucht, dabei lag der Fokus dieser auf der Kontinuität der VPTs.^{123,242-243} Die Gruppe um Tanaka konnte zeigen, dass PNIPAAm-Hydrogele einen schlagartigen, diskontinuierlichen VPT haben, sobald der Anteil an Vernetzer niedriger als 1.2–1.8 Mol%. Das tritt beispielsweise bei den Konzentrationen von BIS $c = 3.45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und von NIPAAm $c = 140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ein.²⁴⁰ Bei höheren Vernetzerkonzentrationen verläuft der VPT hingegen kontinuierlich.²⁴⁴⁻²⁴⁶ Diese Ergebnisse können mit Hilfe von der Molekularfeldtheorie erklärt werden. Dabei muss jedoch die Konzentrationsabhängigkeit des Flory–Huggins-Polymer–Lösungsmittel-Parameters χ berücksichtigt werden.²⁴³ Bei neutralen PNIPAAm-Gelen verläuft im Falle einer Abhängigkeit des Parameters χ von der Polymervolumen-Fraktion ϕ der VPT diskontinuierlich. Erman und Flory haben diese Abhängigkeit genauer definiert, für den Fall von $\chi = \chi_1 + \chi_2\phi$ mit $\chi_2 > \frac{1}{3}$ und $\chi_1 = \frac{1}{2}$ als diskontinuierlichen Übergang bei unmessbar kleinen Vernetzungsdichten.¹⁴⁵ Bei größeren, messbaren Vernetzungsdichten wurden größere Werte für den Polymer–Lösungsmittel-Parameter χ_2 von $\chi_2 > 0.6$ oder sogar $\chi_2 > 0.9$ postuliert. Diese führen ebenfalls zu einem diskontinuierlichem VPT.^{146,243} Shibayama und Mitarbeiter konnten die Postulierung durch eigene Ergebnisse bestätigen. Sie haben das Quellverhalten von bei verschiedenen Reaktionstemperaturen hergestellten PNIPAAm-Hydrogelen untersucht und ihre

Daten mittels einer modifizierten Flory–Rehner-Gleichung angepasst. Die Kurvenanpassung mit Hilfe dieser Gleichung führt zu $\chi_2 = 0.42$ mit einem diskontinuierlichen Übergang bei Gelen mit 0.2 Mol% Vernetzeranteil und zu $\chi_2 = 0.51$ mit einem kontinuierlichen Übergang bei Gelen mit 1.2 Mol% Vernetzeranteil.²⁴⁷ Um diese Ergebnisse zu veranschaulichen, haben Kojima und Tanaka den Grad an Kooperativität der PNIPAAm-Ketten beim Ausbilden oder Lösen von Polymer–Lösungsmittel-Verbindungen berücksichtigt. Ihr Ergebnis besagt, dass nur ein hoher Grad an Solvatisierung–Desolvatisierung-Kooperativität zu einem diskontinuierlichen VPT bei ungeladenen Polymergelen führt.²⁴⁸

Auch wenn die Molekularfeldtheorien relativ einfach und vielseitig einsetzbar sind, berücksichtigen diese nicht, dass Polymernetzwerke häufig einen bestimmten Grad an statisch eingebauten Inhomogenitäten besitzen, besonders die Polymernetzwerke, die durch freie radikalische Polymerisation von Monomeren und Vernetzern gebildet werden.²⁴⁹ Woran dies zum Teil liegt, wurde in Kapitel 1.3 bereits berichtet. In thermosensitiven Polymergelen, wie zum Beispiel PNIPAAm, werden die Netzwerkinhomogenitäten durch die Reaktionsbedingungen während der Gelierung beeinflusst. Bei hohen Temperaturen erhält man viele Inhomogenitäten und bei niedrigen Temperaturen erhält man homogenere Gele.^{137,250-252} Tanaka und Mitarbeiter haben dies erklärt, indem Sie die Nähe des gelierenden Systems und ihrer kritischen Mischbarkeit an der Gelierungsschwelle berücksichtigen. Um diesen Umstand zu überwinden und homogene Polymergele zu bilden, kann man vorpolymerisierte makromolekulare Ketten selektiv miteinander vernetzen.^{161,168} Auch wenn bereits bekannt ist, dass Polymergele solche Inhomogenitäten besitzen, ist deren Einfluss auf den VPT noch unklar.²⁵³ Fernandez-Nieves und Mitarbeiter sagen, dass diese Inhomogenitäten das Quellverhalten nicht beeinflussen, da die einfachen Molekularfeldtheorien basierend auf der Flory–Rehner-Theorie^{241,254-255} oftmals ausreichen, um das Quellverhalten zu beschreiben und das trotz der Notwendigkeit von sporadischen Parameteranpassungen wie die Verwendung einer effektiven Vernetzungsdichte.^{146,256-257} Im Gegensatz dazu halten andere Forschungsgruppen die räumlichen Netzwerkinhomogenitäten für wichtig und stellen somit die Anwendbarkeit von Molekulartheorien in Frage. Wu und Zhou haben das VPT-Verhalten von vernetzten PNIPAAm Nanogelen mit dem von nicht vernetzten PNIPAAm-Knäueln mit großem Molekulargewicht und einer engen

Gewichtsverteilung verglichen.²⁵⁸ Die nicht vernetzten PNIPAAm-Knäule zeigen einen steileren Übergang als die vernetzten PNIPAAm-Nanogele, was an der Polydispersität der Kettenlänge in den vernetzten PNIPAAm-Nanogelen liegt. Da jede Netzwerkkette seine eigene LCST in Abhängigkeit von seiner Länge besitzt, wird ein polydisperses Netzwerk den Übergang weniger deutlich gestalten und eher einen diskontinuierlichen VPT zeigen.²⁵⁹ Dieser Aspekt wurde bereits von Li und Tanaka,²⁴² Shibayama¹²³ und Hirotsu²⁴⁴ diskutiert, mit dem Ergebnis, dass Polymergele mit einer inhomogenen Vernetzungsdichte einen eher diskontinuierlichen VPT zeigen als homogene Polymergele. Diese Schlussfolgerung führte zu einer Erweiterung der Flory–Rehner-Theorie um einen Parameter, der die Fraktion an Ketten, die während des Quellvorgangs deformiert werden, umfasst.²⁴² In inhomogenen Gelen sind diese Ketten lose Stränge, die Nanogelcluster innerhalb des Netzwerkes miteinander verbinden (vgl. Kapitel 1.3).^{137,161,168,170} Sobald das Netzwerk deformiert oder gequollen wird, sind es die wenigen losen Stränge, die die meiste elastische Energie speichern. Die Nanogelcluster, welche eine sehr hohe Vernetzungsdichte besitzen, sind dagegen quasi nicht deformierbar. Der Parameter, der in die Flory–Rehner-Gleichung eingeführt wurde, ist demnach klein bei inhomogenen Polymergelen, was dazu führt, dass deren VPT diskontinuierlich sein sollte.²⁴² Zusätzlich zu diesen widersprüchlichen Beobachtungen hat Hirotsu Unterschiede in der Deutlichkeit des Quellverhaltens von PNIPAAm-Hydrogelen, welche jeweils die gleiche Zusammensetzung haben, jedoch mit unterschiedlichen Beschleunigern hergestellt wurden, gemacht.^{243,260} Dies ist auf den unterschiedlichen Umfang an Netzwerkdefekten zurückzuführen, wurde jedoch seitdem nicht genauer untersucht.^{243,257}

Wie zu erkennen ist, existiert eine Vieldeutigkeit des Einflusses von nanostrukturellen Inhomogenitäten auf den VPT. Bisher gibt es keine Studie mit dem Fokus auf den Einfluss von statistisch verteilten Inhomogenitäten in Polymergelen, die eine Zusammensetzung haben, welche direkt an der Schwelle von kontinuierlichen und diskontinuierlichen VPTs liegt. Dabei sind solche Systeme von besonderem Interesse, da sie die Chance bieten, klassische Molekularfeldtheorien anzufechten oder zu erweitern. In der Arbeitsgruppe um Prof. Seiffert wurde gezeigt, dass Inhomogenitäten in der Vernetzungsdichte wahrscheinlich keinen Einfluss auf das Quellen und Entquellen von ca. 100 μm großen PNIPAAm-Mikrogelen haben.¹⁴²

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass Molekularfeldtheorien ausreichen, um das Quellverhalten zu beschreiben, jedoch wurde dies bislang nur für eine geringe Anzahl von Proben, ohne systematische Variation des Vernetzeranteils im Bereich des kritischen Anteils an Vernetzer, durchgeführt.²⁴⁰ Dieses Kapitel schließt an diese Arbeiten an.

Der Einfluss von nanometergroßen Polymernetzwerk-Inhomogenitäten auf den VPT von PNIPAAm Hydrogelen wird untersucht. Hierfür werden ca. 200–350 μm große Mikrogele, die mittels tröpfchenbasierter Mikrofluidik hergestellt wurden (**Abb. 2.1**), verwendet. Bei den Mikrogele wird der Anteil an Vernetzer um ihre kritische Zusammensetzung zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen VPTs variiert.²⁴⁰ Ebenfalls wird der Anteil an nanometergroßen Polymernetzwerk-Heterogenitäten verändert. Zum einen wird die Verteilung der Netzwerkmaschengröße $\xi = 1\text{--}10$ nm und zum anderen die koexistierenden statischen Fluktuationen der Vernetzungsdichte auf der Größenskala $\Xi = 10\text{--}100$ nm variiert. Die Variation von ξ und Ξ erfolgt durch zwei verschiedene Ansätze. Einerseits sollen die Mikrogele mittels freier radikalischer Copolymerisation von NIPAAm und BIS bei verschiedenen Reaktionstemperaturen hergestellt werden. Diese liefern Gele mit einer stark ausgeprägten Inhomogenität der Vernetzungsdichte (**Abb. 2.1C–F**).¹³⁷ Andererseits sollen die Mikrogele nicht durch die Polymerisation von Monomeren, sondern durch die selektive Verbindung mittels Photogelierung von bereits polymerisierten makromolekularen Vorläuferpolymeren erhalten werden. Diese beinhalten bereits eine photovernetzbar Seitengruppe (**Abb. 2.1G**). Durch letzteren Ansatz werden Mikrogelepartikel mit geringerer räumlicher Inhomogenität der Polymernetzwerkungsdichte erhalten.^{142,161} Zudem soll das Prinzip ausgeweitet werden, indem entweder direkt nur ein Vorläuferpolymer oder eine Mischung aus zwei Vorläuferpolymeren verwendet wird (**Abb. 2.1H,J**). Um diese verschiedenen Mikrogele zu charakterisieren soll SLS und Niederfeld-Multiple-Quanten-NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Ein Vergleich des Quellens und Entquellens der Proben liefert Erkenntnis darüber, inwieweit dieses Verhalten mittels Molekularfeldtheorien beschreibbar ist.

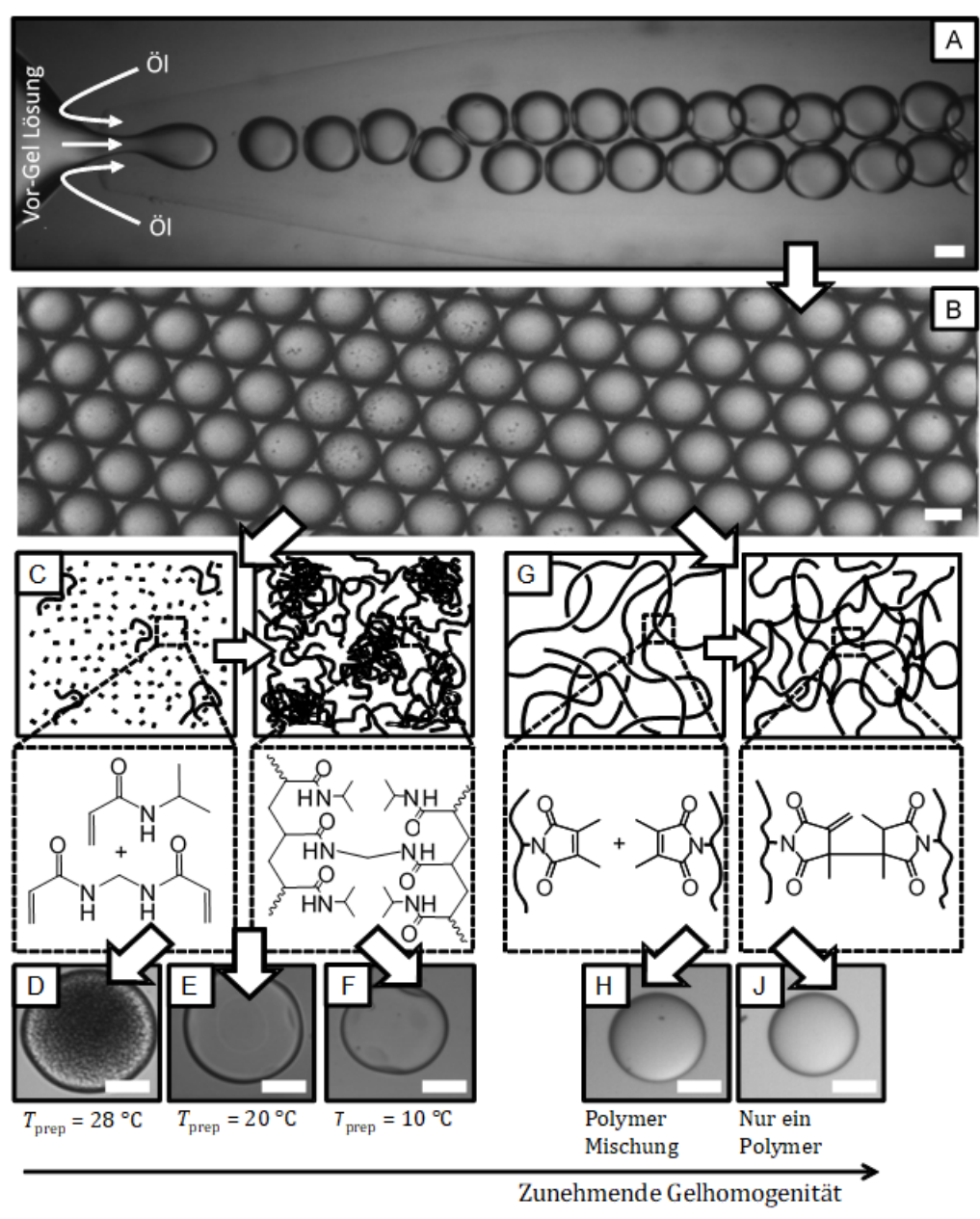
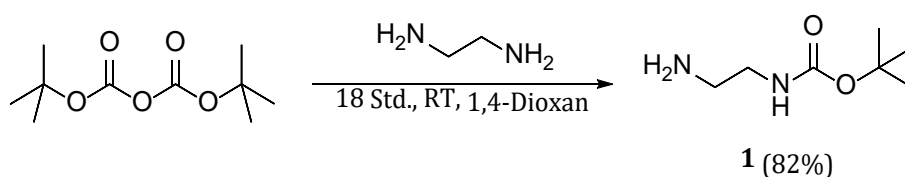


Abb. 2.1 Konzept der Arbeit. Thermoresponsive PNIPAAm-Mikrogele mit unterschiedlicher nano- und mikrometergroße Polymernetzwerk-Homogenität werden mittels tröpfchenbasierter Mikrofluidik hergestellt. Die Homogenität des Gels wird variiert durch die Herstellung von Polymergelen entweder mittels freier radikalischer Kettenwachstumspolymerisation oder durch kontrollierte Photogelierung von bereits hergestellten Polymerketten. A zeigt eine laufende Mikrogelherstellung in einem glaskapillaren Mikrofluidiksystem, B zeigt in A hergestellte monodisperse Tröpfchen. C zeigt die unkontrollierte Gelierung von Tröpfchen mittels freier radikalischer Copolymerisation von Monomeren und Vernetzern mit stark ausgeprägter Konzentrationsfluktuation im resultierenden Polymernetzwerk. Das liegt an der Bildung von Nanogelclustern während der einsetzenden Gelierung, welche im Verlauf miteinander vernetzt werden und heterogene Polymernetzwerke bilden. D–F zeigt weitere Variation der Mikrogelheterogenität durch verschiedene Herstellungstemperaturen. G illustriert die selektive Photogelierung von bereits mit DMMI-funktionalisierten polymerisierten Ketten, die homogene Mikrogele bilden. H und J zeigen die Variation der Mikrogelheterogenität durch Verwendung von entweder einer Mischung aus zwei Vorläuferpolymeren, eins funktionalisiert mit 1.5 Mol% DMMI und das andere mit 4.5 Mol% DMMI (H) oder durch Verwendung von nur einem Vorläuferpolymer, funktionalisiert mit 3.0 Mol% DMMI (J). Diese verschiedenen Ansätze erlauben die Variation der nanometergroßen Mikrogelhomogenität von makroporösen hin zu mehr homogenen. Alle Skalen markieren 100 μm . Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

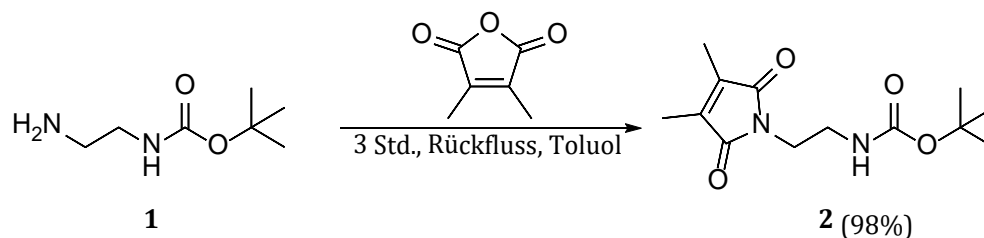
2.2.1 *N*-(*N'*-Acryloyl-2-aminoethyl)-dimethylmaleimid (**4**)

Das photovernetzbare Comonomer DMMIAAm wurde nach einer Vorschrift von Adler und Mitarbeitern in einer vierstufigen Synthese hergestellt.²⁶¹ Im ersten Schritt wurde eine Amingruppe von Ethylendiamin mit einer Boc-Schutzgruppe durch die Reaktion mit Di-*tert*-butyldicarbonat geschützt und lieferte mit guter Ausbeute Verbindung **1** (**Schema 2.1**).



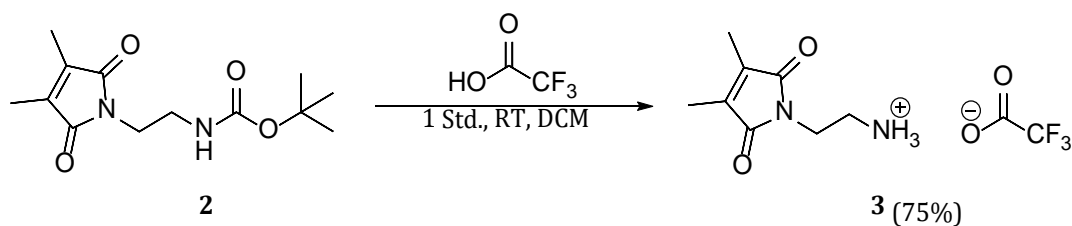
Schema 2.1 Synthese von **1**.

Nach der Schützung einer Aminfunktionalität konnte die DMMI-Einheit in das Molekül einführt werden. Durch Erhitzen unter Rückfluss von Verbindung **1** mit Dimethylmaleinsäureanhydrid konnte das Ethylendiamin-Derivat **2** mit sehr guter Ausbeute erhalten werden (**Schema 2.2**).



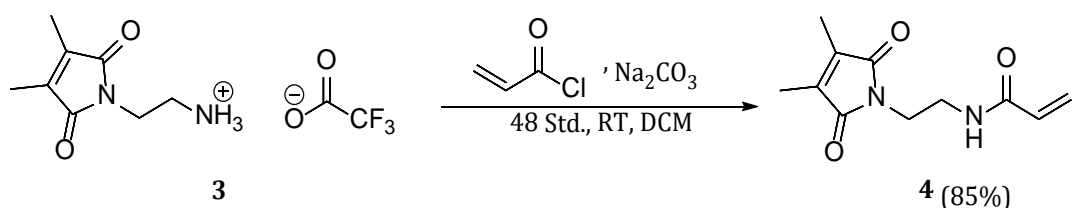
Schema 2.2 Synthese von **2**.

Um die Boc-Gruppe zu entfernen, wurde Verbindung **2** mit Trifluoressigsäure versetzt, um Verbindung **3** zu erhalten (**Schema 2.3**). Im Gegensatz zu den Literaturangaben²⁶¹ wurde Verbindung **3** als Trifluoressigsäure-Salz erhalten, trotz Zugabe von Diethylamin nach Beendigung der Reaktion, um den pH-Wert auf ca. 8 einzustellen.



Schema 2.3 Synthese von **3**.

Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde keine Beeinträchtigung festgestellt. Verbindung **3** wurde nun mit Acryloylchlorid umgesetzt, um das gewünschte mit DMMI-funktionalisierte Acrylamid-Monomer **4** mit guter Ausbeute zu erhalten.

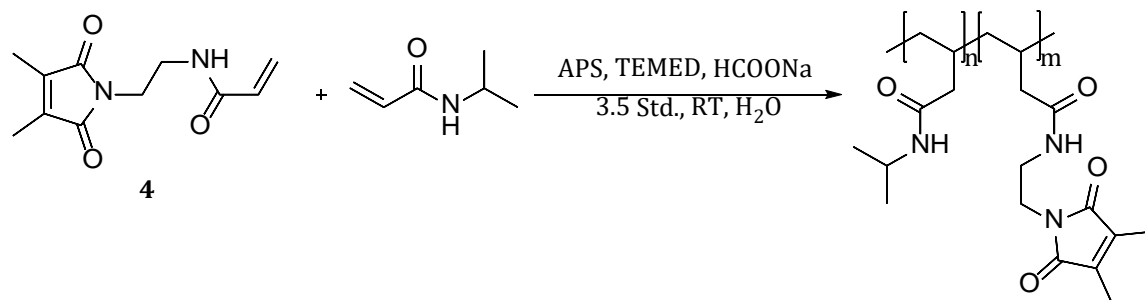


Schema 2.4 Synthese von **4**.

Das Endprodukt sowie Zwischenprodukte wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert, um ihre Struktur und Reinheit zu bestätigen. Das Produkt **4** wurde ebenfalls *via* Massenspektrometrie charakterisiert. Alle Spektren stimmten mit denen aus der Literatur überein.²⁶¹⁻²⁶²

2.2.2 Photovernetzbares PNIPAAm (PNIPAAm-*co*-DMMIAAm)

NIPAAm wurde mit DMMIAAm (**4**) in einer freien radikalischen Copolymerisation in einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt (**Schema 2.5**). Ziel war es, drei verschiedene Polymerchargen mit unterschiedlichem Anteil an DMMIAAm herzustellen. Eine Charge sollte mit einem mittleren Anteil an DMMIAAm (3 Mol%), eine mit einem geringeren (1.5 Mol%) und eine mit einem höheren (4.5 Mol%) hergestellt werden. Diese beiden zuletzt genannten Chargen sollten nach Vermischen im Verhältnis 1:1 den gleichen Anteil an DMMIAAm aufweisen wie die Charge mit einem mittleren Anteil an DMMIAAm.



Schema 2.5 Synthese von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

Um die Reaktion zu initiieren, wurde eine Kombination aus APS und TEMED mit einer Konzentration von $c = 0.2 \text{ Mol\%}$ verwendet. Kuckling und Mitarbeiter haben die reaktiven Verhältnisse der Monomere für diese Polymerisation berechnet und erhielten $r_{\text{NIPAAm}} = 1.45$ und $r_{\text{DMMIAAm}} = 1.33$, was im Prinzip bedeutet, dass beide Monomere ähnliche Reaktivität aufweisen.²⁶³ Dies führt zu einer statistischen Verteilung beider Monomere im Polymer, abhängig von den relativen Verhältnissen beider Monomere. Andererseits führen die kleinen Unterschiede in der Reaktivität der Monomere zu der Entstehung eines Konzentrationsgradienten im Verlauf der Reaktion. Deswegen wurde die Polymerisation bei einem Umsatz von maximal 20% mittels Quenchen mit dem gleichen Volumen an Methanol abgebrochen. Um eine bessere Kontrolle über das Molekulargewicht des entstehenden Polymers zu erhalten, wurde Natriumformiat als Kettenübertragungsmittel verwendet.²⁶⁴ Da die Maleimideinheiten auch als Kettenübertragungsmittel fungieren können,²⁶³ wurde die Fähigkeit von DMMIAAm und Natriumformiat einen Beitrag zum Kettenwachstum leisten zu können, als gleich angenommen. Aus diesem Grund wurde die Summe von DMMIAAm und Natriumformiat in Mol% konstant gehalten. Alle Reaktionen von DMMIAAm und NIPAAm wurden bei einer Gesamtkonzentration von $c = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durchgeführt.

Nach einigen Testreaktionen, um Informationen über die Reaktionsparameter zu erhalten, wurden die drei oben genannten Polymerchargen hergestellt. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in **Tabelle 2.1** illustriert.

Tabelle 2.1 Reaktionsparameter der PNIPAAm-*co*-DMMIAAm-Polymerisation.

gewünschter DMMI- Anteil	NIPAAm		DMMIAAm			HCOONa			Initiator ^{a)} (mL)
	n (mmol)	m (g)	Mol% relativ zum Monomer	n (mmol)	m (g)	Mol% relativ zum Monomer	n (mmol)	m (mg)	
1.5 Mol%	122.0	13.80	2.4	3.0	0.67	5.4	6.8	459	7.5
3.0 Mol%	119.6	13.54	4.3	5.4	1.20	1.8	2.3	153	7.5
4.5 Mol%	117.5	13.30	6.0	7.5	1.67	-	-	-	7.5

^{a)}Konzentration der Initiatorlösung: $c(\text{TEMED}) = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{APS}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Die Molekulargewichte wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Der Reaktionsumsatz wurde gravimetrisch, durch das Messen der Monomer- und Polymermasse vor und nach der Polymerisation, bestimmt. Der DMMIAAm-Anteil wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden NMR-Spektren bei ca. $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, damit die Signale der beiden CH₂-Gruppen der Dimethylgruppe des DMMIAAm-Comonomers gut sichtbar sind. Durch das eindeutige Integral der beiden Signale konnte x , der Anteil des Comonomers im Copolymer, berechnet werden. Hierfür wurde das Integral des Methinprotons der *N*-Isopropyl-Seitengruppe in NIPAAm als 1.0 definiert. Somit repräsentiert $x/2$ den Überschuss von den Comonomereinheiten im Vergleich zu den NIPAAm Einheiten. Alternativ können die CH₂-Gruppen des DMMIAAm-Comonomers als 2.0 definiert werden und der Anteil des Comonomers durch das Integral der *N*-Isopropyl-Seitengruppe berechnet werden, jedoch wurde die zuerst erwähnte Methode verwendet. In **Tabelle 2.2** werden die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 2.2 Eigenschaften des PNIPAAm-*co*-DMMIAAm-Copolymers.

gewünschter DMMI Anteil	Polymerisations- dauer (min)	Polymer- masse (g)	Polymerisations- umsatz ^{a)} (%)	DMMI- Anteil ^{a)} (Mol%)	\bar{M}_w (g·mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g·mol ⁻¹)
1.5 Mol%	210	2.97	21	1.5	114 000	223 000
3.0 Mol%	210	2.13	14	3.0	56 000	249 000
4.5 Mol%	210	1.63	11	4.5	44 000	146 000

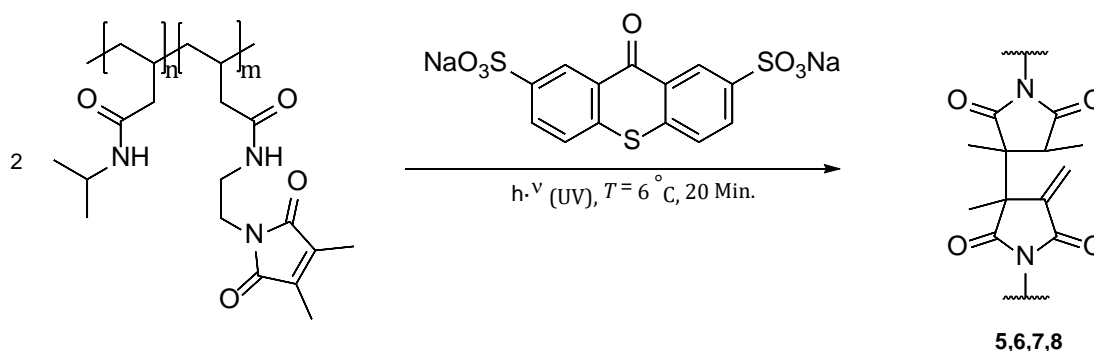
^{a)} Berechnet, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Die Struktur und die Reinheit wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Alle Spektren waren nahezu identisch, lediglich das relative Verhältnis der Integrale in Abhängigkeit des DMMIAAm-Anteils war unterschiedlich.

2.2.3 Darstellung der μ -Gele aus PNIPAAm-co-DMMIAAm

Bei der Darstellung der μ -Gele aus PNIPAAm-co-DMMIAAm wurden Vorläuferpolymere mit verschiedenen DMMI-Gehalten verwendet. Diese wurden einerseits zu den homogenen PNIPAAm-co-DMMIAAm μ -Gelen **5**, **6** und **7** umgesetzt und andererseits zu dem heterogenen μ -Gel **8**, welches aus einem Gemisch von zwei Vorläuferpolymeren besteht.

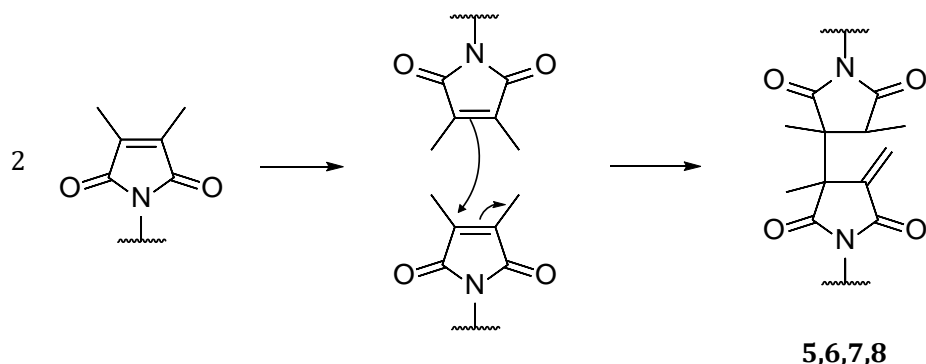
Die Vorläuferpolymere wurden in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift zu den gewünschten μ -Gelen umgesetzt (**Schema 2.6**).¹⁴²



Schema 2.6 Darstellung der μ -Gele **5-8**.

Bei der Verwendung von Vorläuferpolymeren entsteht aus zwei funktionellen DMMIAAm-Gruppen durch Dimerisierung das jeweilige μ -Gel. Als Katalysator wurde der Fotosensibilisator NaTXS verwendet und die μ -Partikel wurden mit UV-Licht bestrahlt. Der angenommene Mechanismus dieser Dimerisierung ist in **Schema 2.7** dargestellt. Um Photovernetzung vor der Tröpfchenbildung zu vermeiden, wurden alle Spritzen und Schläuche mit Aluminiumfolie abgedeckt. Um die Homogenität der Proben noch weiter zu steigern, wurde die gesamte Herstellung in einem Kühlraum bei $T = 6\text{ °C}$ durchgeführt, da niedrige Temperaturen zu einer homogenen Vernetzung führen. Die μ -Gele wurden mit einem DMMI-Gehalt von 1.5 Mol% (**5**), 3.0 Mol% (**6**) und 4.5 Mol% (**7**) erhalten. Das Mikrogel **8**, welches aus einem Vorläuferpolymergemisch im Verhältnis 1:1 von 1.5 Mol% DMMI- und 4.5 Mol% DMMI-Anteil besteht, wurde ebenfalls mit einem rechnerischen DMMI-Gehalt von 3 Mol% erhalten. Nach der Gelierung wurden die μ -Gele mit Isopropanol, 1,4-Dioxan und D₂O

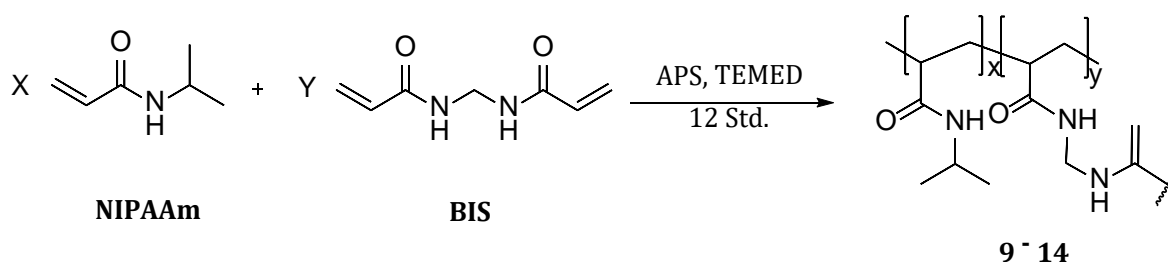
aufgereinigt. Der Vernetzungsgrad bei **5** beträgt dabei 0.75 Mol%, bei **6** 1.5 Mol%, bei **7** 2.25 Mol% und bei **8** 1.5 Mol%.



Schema 2.7 Mechanismus zur Darstellung der μ -Gele **5,6,7** und **8** aus PNIPAAm-co-DMMIAAm

2.2.4 Darstellung der μ -Gele aus NIPAAm und BIS

In einer freien radikalischen Copolymerisation des Monomers NIPAAm mit dem Vernetzer BIS wurden die μ -Gele **9** bis **14** bei verschiedenen Temperaturen dargestellt (**Schema 2.8**). Dabei diente APS als Initiator und TEMED als Katalysator.



Schema 2.8 Darstellung der μ -Gele **9-14** aus NIPAAm und BIS.

Bei der Darstellung der μ -Gele aus dem Monomer NIPAAm und dem Vernetzer BIS wurden verschiedene Konzentrationen des Vernetzers BIS verwendet. Das Monomer NIPAAm wurde dabei immer mit einer Konzentration von $c = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt.

Tabelle 2.3 Übersicht der Dargestellten μ -Gele **9-14** und ihre Zusammensetzung.

μ -Gel	c_{BIS} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	c_{NIPAAm} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (Std.)
9	2.00	140	20	12
10	5.00	140	20	12
11	3.45	140	20	12
12	3.45	140	10	12
13	3.45	140	15	12
14	3.45	140	28	12

Zusätzlich wurden für die Vernetzerkonzentration von $c = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ die μ -Gele bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt. Somit wurde neben dem Einfluss der Vernetzerkonzentration auch der direkte Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Homogenität der μ -Gele untersucht. **Tabelle 2.3** zeigt die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der hergestellten μ -Gele.

2.2.5 Herstellung von makrogelartigen Proben mit mikroskopischen Dimensionen

Bereits existierende Arbeiten an VPT von Polymergelen wurden typischerweise mit makroskopischen Gelen im Größenbereich von einigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern durchgeführt. Die Verwendung von solch großen Partikeln ist jedoch nachteilig, da die Quellungs- und Entquellungsrate von dem Radius nach einem Potenzgesetz mit dem Exponenten zwei abhängt.²³⁹ Des Weiteren benötigen große Gele oder Proben sehr lange, um ein Quellungsgleichgewicht einzustellen, oftmals Tage oder Wochen. Um dies zu umgehen, wurde eine neue Materialklasse eingeführt. Sie besteht aus kolloidalen mikrometergroßen oder sogar kleiner skalierten Gelpartikeln ($d \approx 0.1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$).^{21,226,261,265-268} Solche Mikrogele zeigen aufgrund ihrer kleinen Größe eine sehr schnelle Resonanz auf äußere Einflüsse und sind in dieser Hinsicht Makrogelen überlegen.²⁶⁹ Dennoch haben Mikrogele inhomogene Nanostrukturen, wie zum Beispiel radiale Gradienten der Vernetzungsdichte.²⁷⁰⁻²⁷¹ Das liegt zum Teil daran, dass Mikrogele hauptsächlich mittels Fällungspolymerisation hergestellt werden.²⁵ Hierbei werden Partikel gebildet, die von Innen nach Außen, bei für das Polymer nichtlöslichen Bedingungen, gebildet werden. Dies führt dazu, dass Unterschiede in der Polymerisationsrate der verschiedenen Monomere, Comonomere und Vernetzer Gradienten in der Mikrogele-Zusammensetzung kreieren.^{253,272-276} Diese Komplexität der Nanostrukturen schließt daher Mikrogele aus, um den VPT bei Gelen zu untersuchen.

Vor einigen Jahren konnte jedoch die Lücke zwischen Makro- und Mikrogelen ($d \approx 0.1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$), durch die Verwendung von überkolloidal skalierten Mikrogelen im Größenbereich von $d \approx 10\text{--}1000 \text{ }\mu\text{m}$, geschlossen werden.^{27,32,35} Diese Partikel sind klein genug, um schnell auf äußere Einflüsse zu reagieren, können aber auch kontrolliert geliert werden, wodurch eine minimale Heterogenität erhalten wird (**Abb. 2.2**).^{27,32,35}

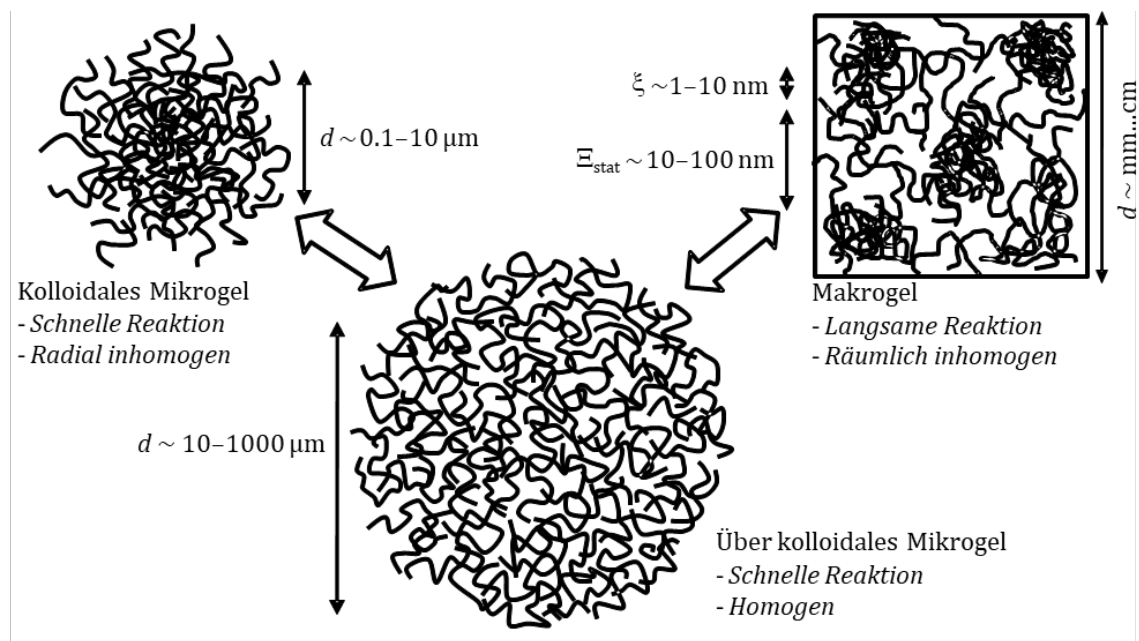


Abb. 2.2 10–1000 μm große Mikrogele bieten ein perfektes Modellsystem, um den VPT in Gelen zu untersuchen. Sie zeigen eine schnelle Reaktion auf äußere Einflüsse, wie z.B. Temperaturveränderung und können mit einer sehr homogenen Polymernetzwerkstruktur hergestellt werden. Kleinere kolloidale Mikrogele sind radial inhomogen,²⁷⁰⁻²⁷¹ und größere Makrogele zeigen räumliche Inhomogenitäten im Gel.^{137, 161, 170, 249-252, 277} In dieser Abbildung werden für den VPT wichtige Längenskalen gezeigt (d , ξ und E). d ist die Gesamtgröße des Gels, ξ ist die Polymernetzwerk-Maschengröße und E ist die räumliche Variation der Polymer-Segment- und Vernetzungsdichte auf Längenskalen größer als ξ . Sie entsteht durch die unkontrollierte Polymernetzwerkbildung in nicht-kontrollierten Kettenwachstums-Gelierungen. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Die Idee ist es, Emulsionstropfen zur Mikrogeleherstellung zu verwenden. Diese Tropfen sind wiederum kleine nanolitergroße Reaktionsgefäße. Findet die Gelierung nicht durch unkontrollierte freie radikalische Kettenpolymerisation, sondern durch die kontrollierte Vernetzung von Polymeren statt, werden somit Mikrogele mit einer homogenen Polymernetzwerkstruktur erhalten. Selbst die frei radikalisch hergestellten Mikrogele sind homogener als ihre vergleichbaren Makrogele-Analoga. Das liegt an der besseren Wärmeableitung, welche während der Polymerisation entsteht. Dadurch wird die durch lokale Erwärmung entstehende Polymergel-Heterogenität minimiert. Eine sehr häufig verwendete Technik, um 10–1000 μm große Mikrogeletröpfchen herzustellen, ist die tröpfchenbasierte Mikrofluidik.^{27,30,32,35,37,278-280} Bei diesem Ansatz werden 10–1000 Mikrometergroße Kanäle verwendet, um einen Fluss einer Polymer- oder einer Monomerlösung mittels Flussfokussierung mit einer zweiten nicht mischbaren Flüssigkeit in kleine monodisperse Tropfen aufzutrennen. Anschließende Gelierung liefert monodisperse Mikrogele wie in **Abb. 2.1** gezeigt. In der vorliegenden Arbeit sind die Mikrogele

zwischen $d \approx 200\text{--}350 \mu\text{m}$ groß und decken damit genau den richtigen Größenbereich ab. Die Mikrogele verhalten sich wie makroskopische Gele in Hinsicht auf den VPT, können jedoch sehr schnell erwärmt oder abgekühlt werden. Somit kann das Quellverhalten mittels optischer Mikroskopie gut untersucht werden.

Um das Ziel von kontrolliert hergestellten Mikrogele erfolgreich umzusetzen, werden Glaskapillar-Mikrofluidik-Geräte verwendet, die wie in Kapitel **2.3.1.1** beschrieben, hergestellt wurden. Es wurden zwei Arten von Partikeln hergestellt, wobei die ersten Partikel aus Mikrogele, die mittels freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS, besteht. Die Zusammensetzung der Mikrogele wurden dabei um die kritische Zusammensetzung am Punkt zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen VPT variiert. Dabei wurde NIPAAm mit einer Konzentration von $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet mit unterschiedlichen Konzentrationen von BIS. Für einen diskontinuierlichen VPT wurde $c_{\text{BIS}} = 2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, für die kritische Zusammensetzung²⁴⁰ wurde $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und für einen kontinuierlichen VPT wurde $c_{\text{BIS}} = 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Des Weiteren wurden für jede BIS-Konzentration Mikrogele bei verschiedenen Temperaturen T_{prep} hergestellt, bei $T_{\text{prep}} = 10, 15, 20$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Mikrogele wurden zu einer Hälfte in H_2O und zur anderen Hälfte in D_2O gequollen.

Die zweite Art von Partikeln besteht aus Mikrogele, die durch Photogelierung von bereits hergestellten Polymerketten gebildet wurden. Die Polymerkonzentration betrug $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dabei wurde PNIPAAm-co-DMMIAAm (vgl. Kapitel **2.2.3**) verwendet, welches durch lichtinduzierte Dimerisierung vernetzt wird.²⁶²⁻²⁶³ Es wurden drei verschiedene PNIPAAm-co-DMMIAAm-Polymere mit unterschiedlichen DMMI-Anteilen (von 1.5, 3.0 oder 4.5 Mol%) verwendet. Die Gelierung des mit 3 Mol% DMMI-funktionalisierten PNIPAAm-co-DMMIAAm-Polymers liefert ein Netzwerk mit einer theoretischen Vernetzungsdichte von 1.5 Mol%. Dies entspricht der theoretischen Vernetzungsdichte des bei $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NIPAAm und $3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ BIS frei radikalisch gelierten Polymernetzwerkes. Die genauen Daten zu den hergestellten Mikrogele **5–14** werden in **Tabelle 2.2**, **Tabelle 2.3**, **Tabelle 2.6** und **Tabelle 2.7** aufgeführt.

2.2.6 Mikrogele mit variierender innerer Heterogenität

Alle Mikrogele, die für diese Arbeit hergestellt wurden, weisen eine enge Größenverteilung mit einer Variation von $\pm 5\%$ auf. Um ihre nanometergroßen Polymernetzwerk-Heterogenitäten zu quantifizieren, wurden zwei verschiedene Herangehensweisen verwendet.

Zum einen wird die Deybe–Bueche-Methode in der SLS verwendet, um Werte für zwei charakteristische Netzwerkparameter zu erhalten. Einerseits die statische Korrelationslänge ξ und andererseits die mittlere quadratische Schwankung des Brechungsindex $\langle \eta^2 \rangle$, welche durch die Verwendung des Brechungsindex-Inkrement dn/dc in die mittlere quadratische Schwankung der Konzentration $\langle c^2 \rangle$ umgewandelt werden kann.^{137,161,170} Diese Methode wird häufig angewandt, hat jedoch den Nachteil, dass sie an makroskopischen Proben anstelle der Mikrogele durchgeführt werden muss um Partikelstreuung zu verhindern. Aus diesem Grund wurde dies nur für das Mikrogel **6** analoge Makrogel gemacht, da angenommen wurde, dass dieses am homogensten sein wird. Für das Mikrogel **6** analoge Makrogel wird für die mittlere quadratische Schwankung der Konzentration $\langle c^2 \rangle = 16\%$ und für die statische Korrelationslänge $\xi = 4.9$ nm bei der Polymerkonzentration $c_{\text{Polymer}} = 140$ g·L⁻¹ erhalten. Diese Ergebnisse bedeuten, dass das Mikrogel, bzw. das analoge Makrogel, nicht perfekt homogen ist, aber homogener als ähnliche PNIPAAm-Gele, die mittels unkontrollierter freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation hergestellt werden.¹³⁷

Zum anderen wurde die ¹H-MQ-NMR-Methode verwendet, um die Mikrogeleproben zu charakterisieren.^{148,281-282} Diese Methode beruht auf den lokalen Winkelfluktuationen von Segmenten der Polymerkette und kann die durch die Vernetzungen im Polymernetzwerk induzierte Ketten-Anisotropie quantifizieren. Diese Anisotropie wird durch die Residuale-Dipolare-Kopplungskonstante D_{res} gemessen. Ein MQ-NMR-Experiment misst zwei Intensitäten als eine Funktion seiner NMR-Puls-Sequenzlänge (τ_{DQ}). Das DQ-Signal I_{DQ} enthält die durch die dipolare Drehwechselwirkung modulierte Magnetisierung. Das Referenzsignal I_{ref} enthält wiederum die Magnetisierung, die nicht durch DQ-Zusammenhänge entstanden ist. Durch ein MQ-NMR-Experiment werden Informationen über die Qualität des Polymernetzwerkes erhalten. Einerseits kann der Anteil an nichtelastischen Defekten im Polymernetzwerk, welcher auch die löslichen Anteile (lineare, nicht vernetzte), lose

Kettenenden und Schlaufen enthält, bestimmt werden. Dies geschieht durch einen Langzeit-„tail Fit“ von $I_{\text{ref}}-I_{\text{DQ}}$. Andererseits kann die RDC genutzt werden, um die Vernetzungsdichte und ihre Verteilung zu bestimmen. Die $I_{\text{ref}}-I_{\text{DQ}}$ Kurven von allen Proben werden mit einer doppelt exponentiellen Zerfallsfunktion gefittet. Bei diesem Fit gehört die Komponente mit der langen Zeitkonstanten zu dem restlichen Wassersignal und die andere Komponente entspricht den nichtelastischen Defekten des Polymernetzwerkes, wie in **Abb. 2.3** für das photogelierte Mikrogel **6** (mit 3.0 Mol% DMMI) gezeigt wird.

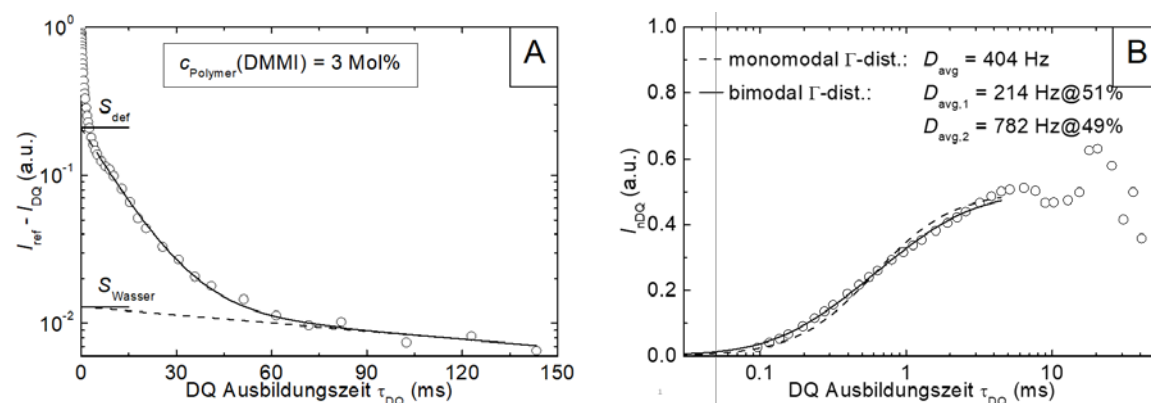


Abb. 2.3 Erhaltene Signalintensitäten durch ein MQ-NMR-Experiment als Funktion der DQ-Ausbildungszeit für das photogelierte Mikrogel **6**. A zeigt die Differenz der Intensitäten von der Referenz und DQ ($I_{\text{ref}}-I_{\text{DQ}}$) gegen die DQ-Ausbildungszeit. Mit einem doppelt exponentiellen Langzeit-„tail Fit“ werden die Signalanteile des restlichen Wassers (S_{Wasser}) und der nichtelastischen Defekte des Polymernetzwerkes (S_{def}) erhalten. B zeigt die normalisierte DQ-Intensität I_{nDQ} gegen die DQ-Ausbildungszeit für die Bestimmung der RDC Verteilung. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Die Signalintensitäten beider Komponenten werden zum Berechnen der Defektfraktion des Polymernetzwerkes verwendet und die Ergebnisse werden in **Tabelle 2.4** dargestellt.

$$\omega_{\text{def}} = \frac{S_{\text{def}}}{S_{\text{Netzwerk}}} = \frac{S_{\text{def}}}{(1 - S_{\text{Wasser}})} \quad (28)$$

Tabelle 2.4 Übersicht der erhaltenen Parameter durch MQ-NMR-Experimente an den Mikrogelen, die in diesem Kapitel diskutiert werden. Mit dem Defektanteil des Polymernetzwerkes ω_{def} , dem gewichteten arithmetischem Mittel von zwei RDC Verteilungen $D_{\text{res,mean}}$, der gewichteten Standardabweichung der beiden RDC Verteilungen σ_{Γ} und der relativen Verteilungsbreite $w_{\Gamma} = \sigma_{\Gamma}/D_{\text{res,mean}}$.

a) Mikrogel aus freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS.

c_{prep} (NIPAAm)	c_{prep} (BIS)	T_{prep} (°C)	ω_{def} (%)	$D_{\text{res,mean}}$ (Hz)	σ_{Γ} (Hz)	w_{Γ}	Mikrogel
140 g·L ⁻¹	2.0 g·L ⁻¹	20	34	254	164	0.65	9
140 g·L ⁻¹	5.0 g·L ⁻¹	20	30	406	293	0.72	10
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	20	24	266	152	0.57	11
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	10	22	394	266	0.68	12
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	28	32	394	430	1.09	14

b) Mikrogele aus der Photogelierung von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

c_{prep} (Polymer)	DMMI- Anteil	T_{prep} (°C)	ω_{def} (%)	$D_{\text{res,mean}}$ (Hz)	σ_{Γ} (Hz)	w_{Γ}	Mikrogel
140 g·L ⁻¹	1.5 Mol%	6	22	427	279	0.65	5
140 g·L ⁻¹	3.0 Mol%	6	20	494	284	0.57	6
140 g·L ⁻¹	4.5 Mol%	6	13	536	309	0.58	7
140 g·L ⁻¹	3.0 Mol%	6	25	473	356	0.75	8

Bei den Polymernetzwerken, die durch freie radikalische Vernetzungscopolymerisation aus NIPAAm und BIS hergestellt werden, nimmt der Defektanteil ω_{def} mit steigender Herstellungstemperatur der Mikrogele, wie in **Tabelle 2.4a** aufgeführt, zu. Diese Erkenntnis ist in Übereinstimmung mit Forschungsergebnissen anderer Arbeitsgruppen an schnellen und wenig kontrollierten Reaktionen mit wenig effizienter Netzwerkbildung^{137,250-252} und bei Bedingungen die sehr nah an der kritischen Mischbarkeit von den gelierenden Systemen liegen.²⁷⁷ Bei den mittels Photogelierung kontrolliert hergestellten Mikrogele haben die Mikrogele **5–8** einen geringeren Defektanteil als das Mikrogel **9**, welches aus einer Mischung von zwei Polymeren hergestellt wurde (**Tabelle 2.4b**). Demnach können Heterogenitäten absichtlich in das Polymernetzwerk, durch das Vermischen von verschiedenen Polymeren eingefügt werden.

Normalisierte DQ-Aufbaukurven werden mit folgender Gleichung berechnet¹⁴⁸

$$I_{\text{nDQ}} = \frac{I_{\text{DQ}}}{(I_{\text{ref}} + I_{\text{DQ}} - \text{tails})}, \quad (29)$$

wobei *tails* der doppelt exponentielle Zerfall ist. Eine Gamma-(Γ)-Verteilung der RDC's bildet die normalisierten DQ-Aufbaukurven von photovernetzten Hydrogelen gut ab.¹⁸⁵ Diese breite Verteilung, deren Breite abhängig vom Durchschnitt ist, spiegelt strukturelle Inhomogenitäten sowie durch Quellung entstehende Inhomogenitäten wider. Diese führen an lokalen Stellen zu mehr oder weniger gestreckten Netzwerksträngen. Beides kann durch die RDC beschrieben werden. Normalerweise werden sehr viel engere Verteilungen bei Kautschuken^{148,151,282} und strukturell gut definierten Hydrogelen erhalten.²⁸¹ Die Γ -Verteilung der RDC's konnte jedoch keinen vernünftigen Fit der Aufbaukurven, I_{nDQ} , wie in **Abb. 2.3** gezeigt, liefern. Aus diesem Grund wird die Kurvenanpassung um eine zweite Γ -Verteilung erweitert, was zu einem guten Fit mit nur drei freien Parametern führt. Den Verteilungsdurchschnitten $D_{\text{avg},1}$ und $D_{\text{avg},2}$, die ebenfalls abhängig von der Breite der Γ -Verteilung sind und dem Anteil a_1 der ersten Komponente, wobei $a_2 = 1 - a_1$ ist.

Dieses Verfahren wurde bei allen hier diskutierten Mikrogelen verwendet. Es wurde das gewichtete arithmetische Mittel von den RDC-Verteilungen ($D_{\text{res,mean}}$) sowie die Standardabweichung der beiden Verteilungsdurchschnitte (σ_{Γ}) berechnet.

$$D_{\text{res,mean}} = a_1 \cdot D_{\text{avg},1} + (1 - a_1)D_{\text{avg},2} \quad (30)$$

$$\sigma_{\Gamma} = \left[a_1(D_{\text{avg},1} - D_{\text{res,mean}})^2 + (1 - a_1)(D_{\text{avg},2} - D_{\text{res,mean}})^2 \right]^{0.5} \quad (31)$$

σ_{Γ} beschreibt, wieviel breiter die Verteilungen im Vergleich zu nur einer einzelnen Γ -Verteilung sind. $D_{\text{res,mean}}$ zeigt bei den Proben, die bei gleicher Temperatur T_{prep} hergestellt wurden, eine Korrelation zu der Vernetzerkonzentration (**Tabelle 2.4**). Das deutet darauf hin, dass strukturelle Einflüsse, wie die elastische Kettenlänge auf die RDC, im Vergleich zu geometrischen Zwängen überwiegen. Dennoch reicht der Wert von $D_{\text{res,mean}}$ durch die vorhandenen räumlichen Inhomogenitäten wahrscheinlich nicht aus, da diese Inhomogenitäten zudem auch unterschiedliches Quellvermögen zur Folge haben. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die NMR-Ergebnisse nicht die Molekularfeldtheorie unterstützen, da ansonsten $D_{\text{res,eq}} \sim q^{-3/2}$ sein müsste.²⁸³

Zusätzlich zu $D_{\text{res,mean}}$ wird die relative Verteilungsbreite $w_{\Gamma} = \sigma_{\Gamma}/D_{\text{res,mean}}$ diskutiert, was ebenfalls ein Grad an Heterogenität in der Probe ist. Die Probe die mittels freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation bei hohen Temperaturen ($T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$) hergestellt wurde, ist die am meisten heterogene Probe der Probenreihe ($w_{\Gamma} = 1.09$). Alle anderen Proben haben vergleichsweise geringere Heterogenität ($w_{\Gamma} \approx 0.6\text{--}0.7$), was in **Tabelle 2.4a** aufgeführt wird. Ähnliches gilt für die homogenen, photogelierten Mikrogele. Das Mikrogel **8**, welches aus einer Mischung zweier PNIPAAm-co-DMMIAAm Polymeren besteht, ist die am meisten heterogene Probe aller photogelierten Mikrogele ($w_{\Gamma} = 0.75$), wie in **Tabelle 2.4b** zu sehen ist.

Zusätzlich zu der NMR-Studie wurde die effektive Vernetzungsdichte der verschiedenen Hydrogele ebenfalls mit Hilfe von klassischen Quellexperimenten bestimmt. Hierfür wurde das Gewicht der bei $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gequollenen Mikrogele mit dem Gewicht der komplett getrockneten Partikel verglichen. Um das Gewicht der gequollenen Mikrogele bei $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu messen, wurde das Gewicht von jeweils ca. 0.1 mL der Mikrogele bestimmt. Bei diesen Partikelsuspensionen wird angenommen, dass sie einen „willkürlich nah gepackten“ (random-close packing) Volumenanteil

von 64% besitzen. Der Vergleich des nassen (w_{nass}) und des trockenen Gewichtes (w_{trocken}) dieser Proben erlaubt es, das Massen-Quellverhältnis dieser Mikrogele bei $T = 25 \text{ °C}$ mittels $q = 0.64 w_{\text{nass}}/w_{\text{trocken}}$ zu berechnen. Hieraus konnten die Volumenquellverhältnisse durch Kenntnis der Dichte von Wasser und NIPAAm ($\rho_{\text{NIPAAm}} = 1.116$) berechnet werden.¹⁷⁷ Daraus kann die Vernetzungsdichte auf der Basis der Flory–Rehner Theorie²⁵⁴⁻²⁵⁵ nach folgender Gleichung berechnet werden¹⁴³

$$\phi + \ln(1 - \phi) + \chi\phi^2 + \left(1 - \frac{2}{f}\right) v_{\text{eff}} \bar{V}_s \left(\phi^{\frac{1}{2}} \phi_0^{\frac{2}{3}} - \frac{\phi}{2}\right) = 0 \quad (32)$$

mit dem Polymervolumenanteil im Quellungsgleichgewicht ϕ , dem Polymervolumenanteil bei der Gelherstellung ϕ_0 (0.128), dem molaren Volumen des Lösungsmittels V_s (Wasser), dem Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter χ , der effektiven Netzwerkdicke v_{eff} und der Funktionalität der Vernetzungen f . Der konzentrations- und temperaturabhängige Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $\chi(T, \phi)$ wird berechnet mit $\chi(T, \phi) = \chi_1 + \chi_2 \phi$ und $\chi_1 = (\Delta H - T\Delta S)/k_B T$ und den von Hirotsu vorgeschlagenen Literaturwerten $\chi_2 = 0.518$, $\Delta H = -12.462 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, $\Delta S = -4.717 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.²⁸⁴

Tabelle 2.5 Effektive Vernetzungsdichte v_{eff} und die Netzwerkstranglänge N_{eff} der verschiedenen Mikrogele, bestimmt durch Quellexperimente und Berechnung auf Basis von Gleichung (32). q ist das Volumenquellverhältnis und ϕ ist der Polymervolumenanteil der bei 25 °C in Wasser gequollenen Mikrogele. Es gilt $\phi = 1/q$.

a) Mikrogele aus freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS.

c_{prep} (NIPAAm)	c_{prep} (BIS)	T_{prep} (°C)	q	ϕ	v_{eff} (mol·L ⁻¹)	N_{eff}	Mikrogel
140 g·L ⁻¹	2.0 g·L ⁻¹	20	47.16	0.0212	0.0902	13.85	9
140 g·L ⁻¹	5.0 g·L ⁻¹	20	38.41	0.0260	0.1294	9.808	10
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	20	37.52	0.0267	0.1349	9.334	11
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	10	21.02	0.0476	0.3812	3.304	12
140 g·L ⁻¹	3.45 g·L ⁻¹	28	69.75	0.0143	0.0457	27.58	14

b) Mikrogele aus der Photogelierung von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

c_{prep} (Polymer)	DMMI- Anteil	T_{prep} (°C)	q	ϕ	v_{eff} (mol·L ⁻¹)	N_{eff}	Mikrogel
140 g·L ⁻¹	1.5 Mol%	6	17.65	0.0567	0.5220	2.271	5
140 g·L ⁻¹	3.0 Mol%	6	16.37	0.0611	0.6005	2.002	6
140 g·L ⁻¹	4.5 Mol%	6	15.95	0.0627	0.6307	1.934	7
140 g·L ⁻¹	3.0 Mol%	6	28.03	0.0357	0.2251	5.340	8

Die Werte der räumlichen Dichte der elastisch effektiven Vernetzungsknoten v_{eff} sind in **Tabelle 2.5** zusammengefasst. Die Werte von N_{eff} sowie von q und ϕ werden ebenfalls in der **Tabelle 2.5** dargestellt. N_{eff} ist die durchschnittliche Anzahl an Monomereinheiten in dem Polymergerüst zwischen den Netzknoten. Demnach ist N_{eff}

also eine andere Möglichkeit, um den Grad der Vernetzung anzugeben ($N_{\text{eff}} = C_{\text{Monomer}}/v_{\text{eff}}$).

Die Ergebnisse deuten auf eine starke und effiziente Vernetzung bei allen Proben hin. Bei allen Mikrogelen ist v_{eff} um ein Vielfaches größer, als der aus dem Verhältnis von Vernetzer und Monomer stöchiometrisch bestimmbare Wert. Aus diesem Grund werden weitere Netzknoten angenommen, die zum Beispiel durch Kettenverschlaufungen im vernetzten Netzwerk gebildet werden.²⁸⁵⁻²⁸⁸ Unabhängig von dieser Abweichung vom Idealfall wurde ein durchgehender Zusammenhang der Parameter v_{eff} und N_{eff} mit dem Ausmaß an Gel-Heterogenität beobachtet. Je inhomogener das Gel, desto kleiner ist v_{eff} und desto größer ist N_{eff} . Das liegt an der Nanostruktur des Polymernetzwerkes in inhomogenen Gelen (**Abb. 2.1C**). Bei inhomogenen Polymernetzwerken bilden sich viele Netzknoten innerhalb der sehr dicht vernetzten Nanocluster. Diese Nanocluster tragen nicht zu der elastischen Energiespeicherung während der durch Quellung hervorgerufenen Netzwerkdeformation bei, sondern agieren als einzelner Superknoten.²⁴⁷ Demnach ist trotz potentiell durchschnittlich gutem Einbau des Vernetzers der elastisch effektive Vernetzungsgrad dieser Netzwerke niedrig. Im Gegensatz dazu tragen bei den homogenen Netzwerken mit Nanostrukturen, die denen in **Abb. 2.1G** ähneln, alle Vernetzungsknoten gleichermaßen zur Speicherung der elastischen Energie während der Deformation oder des Quellens bei. Sie haben einen größeren v_{eff} und einen kleineren N_{eff} .

Dieser makroskopische Parameter v_{eff} weist normalerweise in homogenen Elastomeren eine lineare Beziehung zu dem molekularskalierten Parameter D_{res} auf.^{151,289-292} Voraussetzung dafür ist, dass alle Proben dieselbe Polymerkonzentration haben.²⁹³ Obwohl das für die Mikrogele **5–14** zutrifft ($C_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), zeigen nur die homogeneren Gele solch ein lineares Verhalten (**Abb. 2.4**). Die inhomogensten Gele quellen stärker und haben demnach einen geringeren v_{eff} -Wert als durch lineare Progression mit D_{res} erwartet wird.

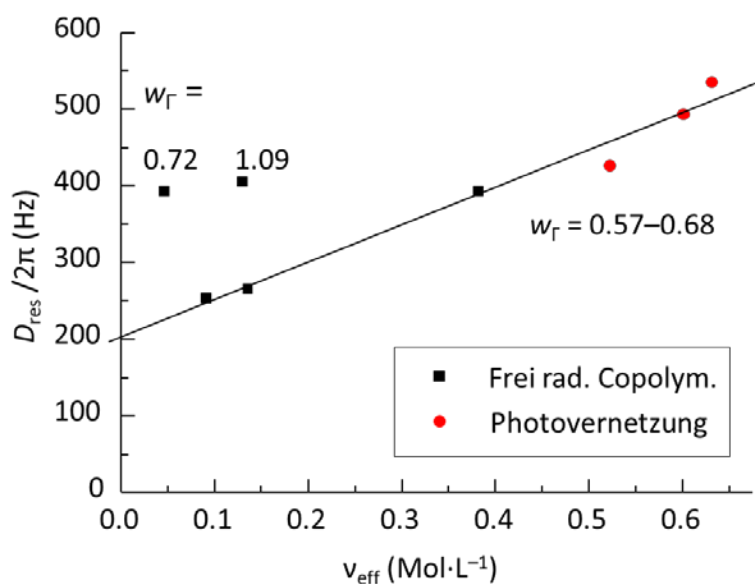


Abb. 2.4 NMR-basierte Berechnung der Vernetzungsdichte der Mikrogele auf einer molekularen Skala, in Form von D_{res} aufgetragen gegen die makroskopische Berechnung der effektiven Vernetzungsdichte v_{eff} , welche durch Quellexperimente bestimmt wurde. Die Gerade markiert einen linearen Fit durch die weniger inhomogenen Mikrogele ($w_{\Gamma} < 0.7$). Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

2.2.7 Quellen und Entquellen im Bezug zur Molekularfeldtheorie

Die verschiedenen Mikrogele mit variierender innerer Homogenität bieten eine gute Basis, um den Einfluss der Polymernetzwerkbeschaffenheit auf den VPT zu untersuchen. Der Grad der Quellung bzw. Entquellung jedes Mikrogels ist abhängig von seinem Vernetzeranteil und dem Ausmaß der nanostrukturellen Polymernetzwerk-Heterogenitäten. Im Gegensatz dazu hängt der Verlauf des VPTs nicht von den nanostrukturellen Heterogenitäten, sondern nur vom Vernetzeranteil ab.

Mikrogele, die durch freie radikalische Kettenpolymerisation bei verschiedenen Temperaturen T_{prep} hergestellt wurden, quellen in H_2O bei $T = 25\text{ °C}$ zu 200 bis 300 μm großen Mikrogelen. Bei $T = 40\text{ °C}$ entquellen sie auf eine Größe von ca. 105 μm (**Abb. 2.5**). Der reversible Quellvorgang zwischen diesen beiden Extremen findet als VPT statt, mit dem Punkt größter thermischer Sensibilität bei $T = 33.6\text{ °C}$. In dieser systematischen Studie nimmt die Größe der bei $T = 25\text{ °C}$ gequollenen Mikrogele mit zunehmender Herstellungstemperatur T_{prep} , wie in **Abb. 2.5A–C** gezeigt, zu. Das liegt daran, dass die Mikrogelgellierung bei niedrigerer Temperatur zu homogeneren

Polymernetzwerken und zu einer effizienteren Vernetzung führt,¹³⁷ was ebenfalls mit den erhaltenen Daten in **Tabelle 2.5** übereinstimmt. Beim Vergleich der Quell- und Entquellungskurven von Mikrogele, die bei gleicher Temperatur T_{prep} , aber mit unterschiedlicher Vernetzerkonzentration c_{BIS} hergestellt wurden, wird deutlich, dass die Mikrogele mit einer höheren Vernetzerkonzentration bei niedrigen Temperaturen $T = 25$ °C weniger quellen als die Mikrogele mit weniger Vernetzer, was an ihrem höheren elastischen Modul liegt. Dies ist ebenfalls in **Abb. 2.5** zu erkennen und in Übereinstimmung mit den Daten aus **Tabelle 2.5**.

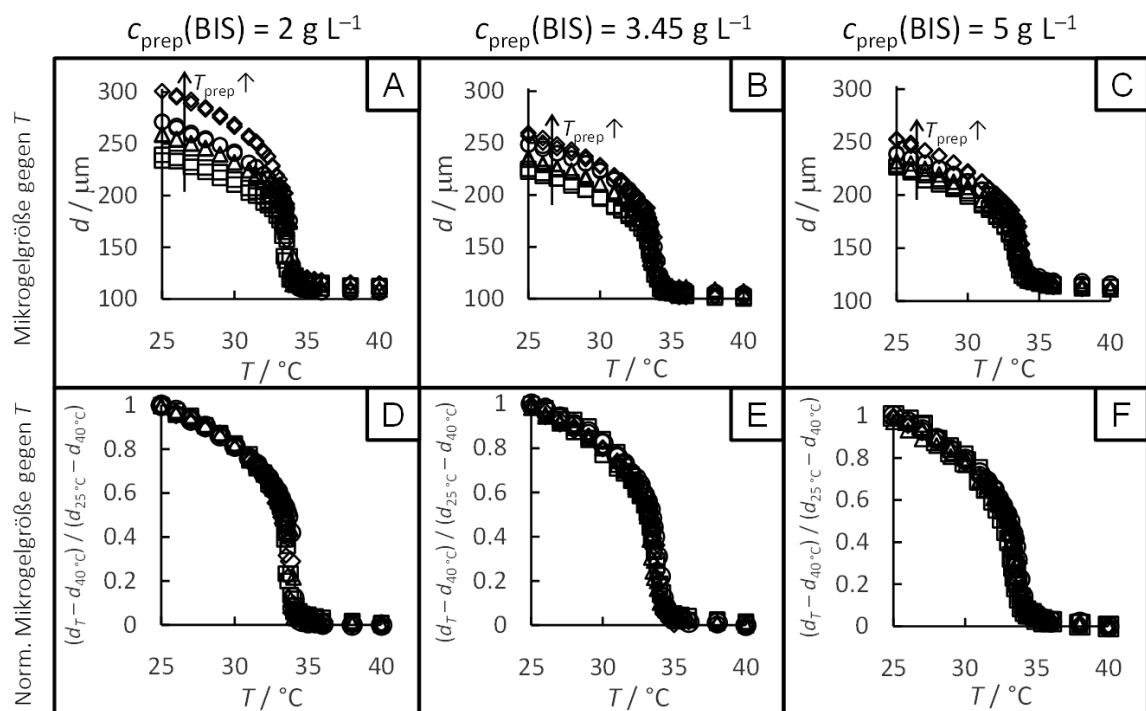


Abb. 2.5 Temperaturabhängige Quellung/Entquellung von PNIPAAm-co-BIS-Mikrogele in H_2O . In A–C wird die Mikrogelegröße als Funktion der Temperatur dargestellt, in D–F werden die gleichen Daten in normierter Form gegen die Temperatur dargestellt. Alle Mikrogele wurden aus ca. $200 \mu\text{m}$ großen Tropfen hergestellt mit $c_{\text{PNIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und in A,D mit $c_{\text{BIS}} = 2.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, in B,E mit $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und in C,F mit $c_{\text{BIS}} = 5.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die verschiedenen Symbole stehen für die unterschiedlichen Herstellungstemperaturen. Für Quadrate: $T_{\text{prep}} = 10$ °C; für Dreiecke: $T_{\text{prep}} = 15$ °C; für Kreise: $T_{\text{prep}} = 20$ °C; für Diamanten: $T_{\text{prep}} = 28$ °C. Alle Datenensembles zeigen eine VPT-Temperatur von $T_{\text{VPT}} = 33.6$ °C, unabhängig von der Herstellungstemperatur²⁷⁵ oder der Konzentration von BIS.^{253, 275, 295-296} Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Während der Grad der Quellung und Entquellung der verschiedenen Mikrogele von beiden Faktoren, der Herstellungstemperatur T_{prep} und der Vernetzerkonzentration c_{BIS} abhängt, wie in **Abb. 2.5** gezeigt wird, hängt der Quellverlauf nur von der Vernetzerkonzentration ab. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Graphen in **Abb. 2.5A–C** in normierter Form in **Abb. 2.5D–F** aufgetragen. Hier fallen alle

Datensätze auf Masterkurven, welche für jedes Mikrogel zwischen 0 und 1 variieren. Diese Kurven zeigen, dass der Formverlauf der Masterquellkurven nicht von der Herstellungstemperatur abhängt. Die Kurven zeigen jedoch, dass der Quellverlauf bei höherer Vernetzerkonzentration eher kontinuierlich stattfindet. Bei $c_{\text{BIS}} = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ist der Kurvenverlauf eher kontinuierlich und bei $c_{\text{BIS}} = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ist der Kurvenverlauf eher diskontinuierlich. Die Mikrogele mit einer Vernetzerkonzentration von $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigen einen VPT, der am Übergang von diskontinuierlicher zu kontinuierlicher liegt. Diese Ergebnisse spiegeln klassische Vorhersagen basierend auf Molekularfeldtheorien von Li und Tanaka²⁴⁰ und Hirotsu²⁴³ wider. Solche Modelle vernachlässigen Polymernetzwerk-Heterogenitäten und nehmen eine eher perfekte Modellnetzwerkstruktur an. Die Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit dieses einfachen Ansatzes, da die systematische Variation der Polymernetzwerk-Heterogenität von Mikrogele nicht den Kurvenverlauf der VPTs beeinflusst.

In den vorliegenden Untersuchungen hängt die Kontinuität des Quellverhaltens der Mikrogele von der eingesetzten Vernetzermenge ab (**Abb. 2.5D-F**), jedoch nicht von dem eigentlich entstehenden Umfang der elastisch effektiven Polymervernetzung. Die Ergebnisse in Kapitel 2.2.6 zeigen, dass die Verwendung der gleichen Menge an BIS, um verschiedene Mikrogele herzustellen, zu unterschiedlich effektiver Gelvernetzung, abhängig von der Herstellungstemperatur, führt. Dies wird ebenfalls durch die unterschiedliche Quellung bei $T = 25 \text{ °C}$ in **Abb. 2.5A-C** deutlich. Ein Grund dafür kann in dem Verlust von einem Teil des Vernetzers durch die Bildung elastisch nichteffektiver Superknoten bei heterogenen Gelen²⁴⁷ gefunden werden. Dennoch fallen alle Quellkurven auf eine Masterkurve zusammen, unabhängig von dem elastischen Modul des Mikrogele sowie der Kontinuität des VPTs. Das klassische Postulat von Li, Tanaka und Hirotsu muss trotzdem angepasst werden. Ob der VPT-Verlauf kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft, hängt von der Konzentration des Vernetzers (c_{BIS}) ab, jedoch nicht von der Anzahl an elastisch effektiven Vernetzungsknoten ν_{eff} . Demnach bestimmt nicht die Menge an elastisch effektiver Vernetzung, sondern die chemische Zusammensetzung der PNIPAAm-Polymerketten durch den Anteil an Comonomer BIS die Kontinuität des VPT Verlaufes.

Bisher wurde der Anteil der räumlichen Polymernetzwerk-Heterogenität (Korrelationslänge $\xi = 10\text{--}100 \text{ nm}$) durch Gelierung verschiedener Mikrogele bei unterschiedlicher Herstellungstemperatur variiert.¹³⁷ Um dies auszuweiten, wurden

nun die durch Photogelierung hergestellten Mikrogele **5–8** hinzugezogen. Deren Herstellung wurde in Kapitel **2.2.3** beschrieben. Die Mikrogele **5**, **6** und **7** haben eine theoretische Vernetzungsdichte von 0.75, 1.5 oder 2.25 Mol% und sind demnach die korrespondierenden Mikrogele zu den frei radikalisch hergestellten PNIPAAm-co-BIS-Gelen mit den Vernetzerkonzentrationen $c_{\text{BIS}} = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Diese sechs verschiedenen Mikrogelarten wurden in D₂O überführt und quollen bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 200 bis 250 μm großen Mikrogelen. Bei $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ entquellen alle Mikrogele auf eine Größe von ca. 105 μm (**Abb. 2.6**). In D₂O ist bei den frei radikalisch hergestellten Mikrogelen die VPT-Temperatur bei $T_{\text{VPT}} = 34.6 \text{ }^\circ\text{C}$ anstelle von 33.6 $^\circ\text{C}$, was mit früheren Untersuchungen übereinstimmt.^{146,177,297-298} Anders verhalten sich die photogelierten PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogele. Je größer der DMMI-Anteil im Mikrogel, desto niedriger liegt die VPT-Temperatur, was an dem stark hydrophoben Charakter von DMMI im Vergleich zu dem Hauptmonomer NIPAAm liegt.²⁶³ Unabhängig von diesem Unterschied werden die vorherigen Ergebnisse bestätigt. Es gibt weniger ausgeprägte Quellung von dichter vernetzten Mikrogelen bei niedrigen Temperaturen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), egal ob es sich um die PNIPAAm-co-BIS (**Abb. 2.6A–C**) oder um die PNIPAAm-co-DMMIAAm (**Abb. 2.6G–J**) Mikrogele handelt. Ebenfalls konnte erneut gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Vernetzeranteils zu mehr kontinuierlichen Übergängen, wie in **Abb. 2.6D–F** und **K–M**, führt. Der Übergang von diskontinuierlichen zu kontinuierlichen VPT konnte bei der Vernetzerkonzentration von $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. 3 Mol% DMMI-Anteil in **Abb. 2.6E,L** gezeigt werden. Die Untersuchungen konnten mittels Mikrogel **8**, welches aus einer 1:1-Mischung aus PNIPAAm-co-DMMIAAm mit 1.5 Mol% und 4.5 Mol% DMMI-Anteil hergestellt wurde, erweitert werden. Dieses Mikrogel liefert eine theoretisch durchschnittliche Vernetzungsdichte von 1.5 Mol%, also genau so groß wie die Vernetzungsdichte eines Mikrogels, welches aus PNIPAAm-co-DMMIAAm mit 3.0 Mol% DMMI-Anteil hergestellt wird. Durch das Mischen zweier verschiedener Polymere wird jedoch ein Netzwerk mit absichtlich räumlich variierender Vernetzungsdichte erhalten. Das Polymernetzwerk besteht aus Domänen mit ca. 2.25 Mol% Vernetzung durch die Polymerketten mit 4.5 Mol% DMMI-Anteil und aus Domänen mit ca. 0.75 Mol% Vernetzung durch die Polymerketten mit 1.5 Mol% DMMI-Anteil.

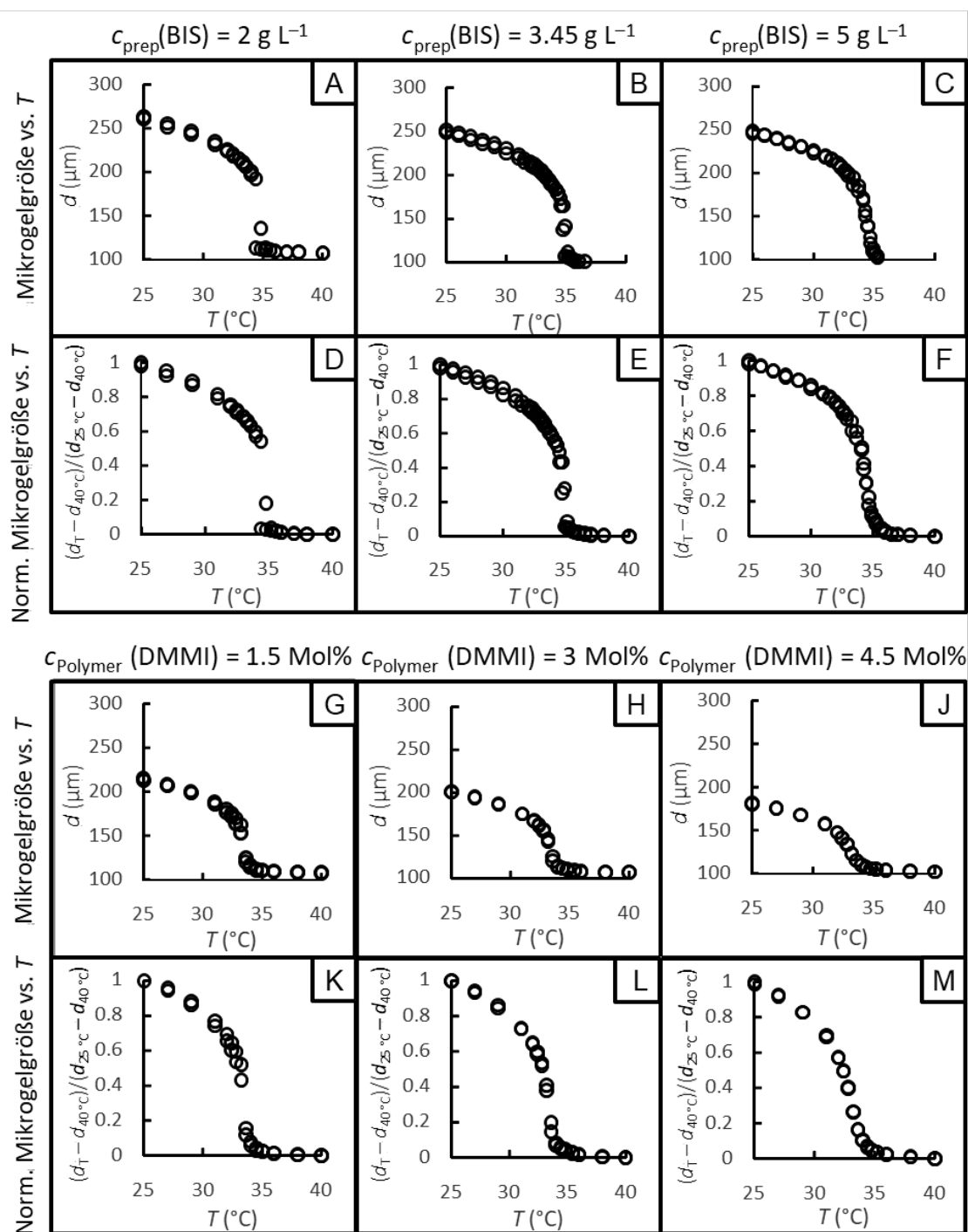


Abb. 2.6 Quellkurven von PNIPAAm-co-BIS- und PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogelen in D_2O . A–C zeigen die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-BIS-Mikrogele **9–11**, mit $c_{\text{PNIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie $c_{\text{BIS}} = 2.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (A), $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) und $c_{\text{BIS}} = 5.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (C), alle bei $T_{\text{prep}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. In D–F werden die gleichen Daten in normierter Form gegen die Temperatur dargestellt. G–J zeigen die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogele **5–7** mit $c_{\text{PNIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie $c_{\text{DMMI}} = 1.5 \text{ Mol}\%$ in G, $c_{\text{DMMI}} = 3.0 \text{ Mol}\%$ in H und $c_{\text{DMMI}} = 4.5 \text{ Mol}\%$ in J, alle bei $T_{\text{prep}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. In K–M werden die gleichen Daten in normierter Form gegen die Temperatur dargestellt. Alle Mikrogele wurden aus ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$ großen Tropfen hergestellt. Alle Datenensembles in A–F zeigen eine VPT-Temperatur von $T_{\text{VPT}} = 34.6 \text{ }^\circ\text{C}$, unabhängig von der Vernetzerkonzentration c_{BIS} ;^{253, 275, 295-296} in G–M verschiebt sich dagegen die VPT-Temperatur zu niedrigeren Temperaturen mit steigendem DMMI-Anteil im Polymer.²⁶³ Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Die räumliche Erweiterung der dicht vernetzten Domänen wird durch die Größe der Polymerknäule mit 4.5 Mol% DMMI-Anteil in einer halbverdünnten Matrix aus Polymerketten mit 1.5 Mol% DMMI-Anteil bestimmt. Das Maß dieser Größe ist der hydrodynamische Durchmesser d_H , welcher aus der DLS-Messung $d_{H,0} = 18.5$ nm berechnet wird. Dabei gilt, dass $c \leq c^*$ ist und das d_H mit $d_H = d_{H,0}(c/c^*)^{-0.125}$ skaliert²⁹⁹ wird, wobei folgende Gleichung gilt³⁰⁰

$$c^* = \frac{3\overline{M_w}}{4\pi R_g^3 N_A} \quad (33)$$

mit der Avogadro-Konstanten N_A , dem Gewichtsmittel der Polymermolmasse $\overline{M_w}$ und dem Gyrationradius R_g der Polymermatrix mit 1.5 Mol% DMMI-Anteil. Zu Vergleichszwecken wurden die Mikrogele **11**, **12** und **14** erneut unter gleichen Bedingungen hergestellt und betrachtet. Wie zuvor zeigten die Mikrogele unterschiedlich starkes Quellen bei niedrigen Temperaturen (**Abb. 2.7A**), jedoch keine Unterschiede der normierten Kurvenverläufe (**Abb. 2.7C**). Gleiches gilt für die beiden Mikrogele **6** (3 Mol% DMMI-Anteil) und **8** (1:1-Mischung aus 1.5 Mol% und 4.5 Mol% DMMI-Anteil), welche nahezu nicht voneinander unterscheidbares Quellverhalten aufweisen. Es gibt lediglich stärkere Quellung bei niedrigen Temperaturen für das aus der Polymermischung hergestellte Mikrogel **8**, was in **Abb. 2.7B** gezeigt wird. Das ist erneut durch das niedrigere elastische Modul aufgrund von weniger elastisch effektiver Vernetzung zu erklären. Erneut können die beiden Quellkurven nach Normieren mit einer Masterkurve beschrieben werden (**Abb. 2.7B,D**). Demnach wird die Schlussfolgerung bestätigt, dass statische Heterogenitäten in PNIPAAm-Netzwerken keinen Einfluss auf den Kurvenverlauf des VPTs in wässrigen Medien ausüben. Daraus lässt sich folgern, dass die Verwendung von Molekularfeldtheorien ein einfacher aber effektiver Ansatz ist, um Quellvorgänge und den VPT von PNIPAAm-Hydrogelen zu beschreiben. Um dies zu belegen, wurden die Daten in **Abb. 2.7** mit folgender Flory-Rehner-ähnlichen Gleichung angepasst.^{146,177,241,243}

$$T = \frac{A\theta\phi^2}{\frac{\phi_0}{N_{\text{eff}}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right) - \phi - \ln(1 - \phi) - \left(A - \frac{1}{2} - \chi_2 - \theta\phi\right)\phi^2} \quad (34)$$

Diese Gleichung wird verwendet, um eine T - ϕ -Auftragung der Daten in **Abb. 2.7** zu fitten, wobei $\phi(T)$ aus dem Mikrogeldurchmesser $d(T)$ nach

$$\frac{\phi(T)}{\phi_{\text{prep}}} = \left(\frac{d_{\text{prep}}}{d(T)} \right)^3 \quad (35)$$

abgeleitet werden kann, mit dem Polymervolumenanteil $\phi_{\text{prep}} = 0.128$ (siehe Kapitel 2.2.6) und der Größe der Partikel $d_{\text{prep}} = 200 \mu\text{m}$ im Herstellungszustand. Der konzentrationsabhängige Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter χ mit $\chi = \chi_1 + \chi_2\phi$ beschreibt die Veränderung des VPTs von kontinuierlichem zu diskontinuierlichem Verlauf.¹⁴⁵ Dies geschieht durch das Inkrement χ_2 , welches größer als 0.6 für einen diskontinuierlichen und kleiner als 0.6 für einen kontinuierlichen Verlauf bei geringen Polymervernetzungsdichten sein soll.²⁴³ Das Inkrement χ_1 mit $\chi_1 = 0.5 - A(1 - \Theta/T)$ beschreibt Entropie- (Δs) und Enthalpie- (Δh) Beiträge zu der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung, mit dem Entropieparameter $A = (2\Delta s + k_B)/2k_B$ und der Theta-Temperatur $\Theta = 2\Delta h/(2\Delta s + k_B)$, wobei Θ mit der Temperatur T_{VPT} jedes einzelnen Gels zusammenhängt.^{146,177} N_{eff} ist erneut die durchschnittliche Anzahl an Monomereinheiten zwischen den Vernetzungsknoten, welche in **Tabelle 2.5** angegeben sind. Die Daten in **Abb. 2.7** werden mit dieser Flory-Rehner-Gleichung (34) gefittet. Um die gleiche Darstellung der Daten beizubehalten, werden diese anschließend in eine $d(T)$ -Darstellung umgeformt und in **Abb. 2.7** eingefügt.

Gute Fit-Ergebnisse konnten für alle Daten erhalten werden (**Abb. 2.7A,B**). Die besten Fit-Werte zu χ_2 und N_{eff} (siehe **Abb. 2.7A,B**) bestätigen die Vorhersage aus der klassischen Molekularfeldtheorie. Je höher die Vernetzungsdichte in einem Gel, desto größer ist χ_2 , um den Verlauf des VPTs am Punkt zwischen kontinuierlich/diskontinuierlich am besten beschreiben zu können. Zur besseren Visualisierung wurde χ_2 als Funktion von N_{eff} in **Abb. 2.7E** dargestellt. Hierbei fällt χ_2 bei schwacher Vernetzung (großes N_{eff}) auf einen Wert von 0.6 ab.¹⁴⁶ Im Gegensatz dazu wurden größere Werte von χ_2 bei stärkerer Gelvernetzung gefunden, um den VPT am Punkt zwischen kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Verlauf zu fitten. Bei all diesen Proben ist der einzige Effekt, den die durch die unterschiedliche Gelierungsart in diese Gele eingebauten nanostrukturellen Heterogenitäten haben, eine unterschiedliche Weichheit der Mikrogele. Dies wird durch den Parameter N_{eff} , ausgedrückt. Demnach reichen Molekularfeldtheorien, welche nur die

durchschnittliche Vernetzungsdichte berücksichtigen, aus, um den VPT solcher PNIPAAm-Gele zu beschreiben.

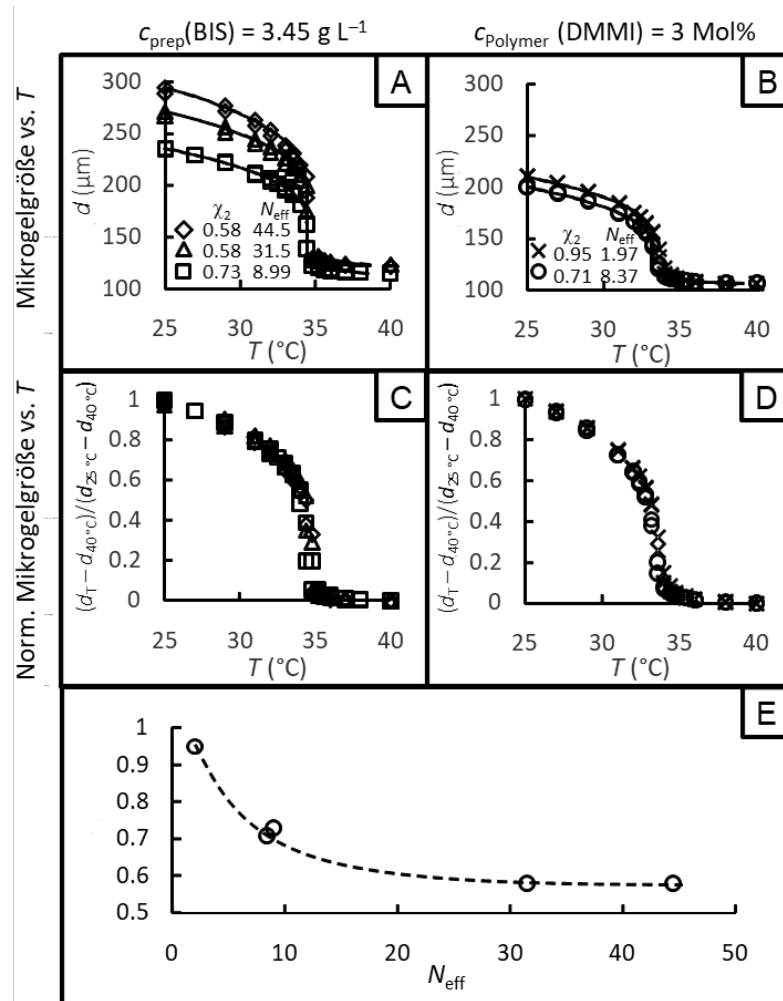


Abb. 2.7 Quellkurven von PNIPAAm-co-BIS- und PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogelen in D_2O . A zeigt die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-BIS-Mikrogele **11**, **12** und **14**, mit $c_{\text{PNIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: Quadrate bei $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt; Dreiecke bei $T_{\text{prep}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt; Diamanten bei $T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die vollen Linien repräsentieren den Fit nach der Flory-Rehner-Gleichung (34) bzw. (36). Die besten Fitwerte für χ_2 und N_{eff} sind ebenfalls abgebildet. B zeigt die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogele **6** und **8** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{DMMI}} = 3.0 \text{ Mol}\%$ bei $T_{\text{prep}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Kreuze stehen für das aus einem Polymer (3 Mol% DMMI) hergestellte Mikrogel **6** und die Kreise stehen für das aus einer Polymermischung (1:1 mit 1.5 Mol% und 4.5 Mol%) hergestellte Mikrogel **8**. Die vollen Linien repräsentieren den Fit nach der Flory-Rehner-Gleichung (34) bzw. (36). Die besten Fitwerte für χ_2 und N_{eff} sind ebenfalls abgebildet. In C,D sind die Daten aus A,B jeweils in normierter Form dargestellt. In E wird die gegenseitige Abhängigkeit der Flory-Rehner-Fitparameter χ_2 und N_{eff} abgebildet. Alle Mikrogele wurden aus ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$ großen Tropfen hergestellt. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Diese Erkenntnisse bezüglich χ_2 und N_{eff} belegen, dass Molekularfeldmodelle wie die Flory-Rehner-Theorie in verschiedenen Anwendungen und im Bereich des Materialdesigns verwendet werden können. Auch wenn diese Modelle relativ einfach gehalten sind, können sie Quellverhalten gut beschreiben und sogar vorhersagen. Es

konnte gezeigt werden, dass die Flory–Rehner-Gleichung (34) keine weitere Verfeinerung benötigt, wie es von Chassé und Mitautoren vorgeschlagen wurde. Chassé wollte den elastischen Term der Gleichung erweitern und die mittels MQ-NMR-Spektroskopie berechneten Netzwerkdefektanteile von dem Polymervolumenanteil subtrahieren, da diese Defekte nicht zur Speicherung der elastischen Energie während des Quellvorgangs beitragen.¹⁵¹ In meiner Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Verfeinerung nur zu einer minimalen Veränderung der in **Abb. 2.7** dargestellten Ergebnisse führt. Die Flory–Rehner-Gleichung lautet unter Berücksichtigung der Defektanteile

$$T = \frac{A\Theta\phi^2}{\frac{\phi_0}{N_{\text{eff}}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) - \left(\frac{\phi^{1-f}}{\phi_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right) - \phi - \ln(1 - \phi) - \left(A - \frac{1}{2} - \chi_2 - \Theta\phi\right)\phi^2} \quad (36)$$

mit den mittels MQ-NMR-Spektroskopie berechneten Netzwerkdefektanteilen f . Dieser minimale Einfluss von f bestätigt die gute Anwendbarkeit der einfachen Flory–Rehner-Gleichung auch bei 10–30% vorhandenen Netzwerkdefekten.

2.2.8 Zusammenfassung

Beim Betrachten der Proben auf einer millimetergroßen Skala wird beobachtet, dass das Gleichgewichtsquellverhalten von thermoresponsiven Hydrogelen nicht durch ihre mikro- oder nanometergroßen Homogenitäten beeinflusst wird. Gele, die mit unterschiedlicher räumlicher Heterogenität hergestellt werden, weisen eine unterschiedlich starke Quellung, abhängig von ihrem effektiven elastischen Modul auf. Sie weisen jedoch keinen Unterschied in Hinsicht auf den Verlauf des VPTs auf. Einfaches Modellieren und Datenfitting sind mit Hilfe der Flory–Rehner-Molekularfeldtheorie möglich. Das deutet darauf hin, dass in den meisten praktischen Anwendungen eine Kontrolle des VPTs von Gelen nicht notwendig ist. Es muss also nicht die nanometergroße Heterogenität der Gele durch die Verwendung von teuren und aufwändigen Polymergelierungsprozessen beherrscht werden. Es ist ausreichend, einfache und bekannte freie radikalische Gelierungsprozesse zu verwenden, um responsive Gele herzustellen. Zusätzlich liefern die Ergebnisse einen Beitrag zu der fundamentalen Debatte über die Anwendbarkeit einfacher Molekularfeldtheorien zur Beschreibung des VPTs bei Polymergelen. Da die

Topologie auf der nano- und mikrometergroßen Skala keinen Einfluss auf das Gleichgewichtsquellverhalten thermoresponsiver Hydrogele hat, wurden vorherige Behauptungen über die Anwendbarkeit solch einfacher Molekularfeldtheorien belegt.^{146,257}

2.3 Experimenteller Teil

2.3.1 Allgemeine Angaben

Alle oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe von Schlenktechniken in einem Ölpumpenvakuum bis zu $p = 10^{-3}$ mbar unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Silikonölheizbäder. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem elektrischen Magnetrührer gerührt. Alle Reagenzien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von der Firma *Sigma Aldrich* gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma *Deutero* käuflich erworben. *N*-Isopropylacrylamid wurde vor dem Verwenden zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das verwendete Wasser wurde aus einer *Milli-Q* Anlage entnommen, mit einem Widerstand von 18.2 M Ω ·cm bei $T = 25$ °C. ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem 700 MHz *Bruker Avance 700* Spektrometer von der Firma *Bruker* aufgenommen. Bei Spezialmessungen mit der Messtemperatur $T = 100$ °C zur Bestimmung des DMMIAAm Anteils im Copolymer wurde auf einem 400 MHz *Bruker Avance 400* Spektrometer von der Firma *Bruker* in DMSO-*d*₆ gemessen. Als interner Standard dienten bei ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel.³⁰¹ Um das Molekulargewicht zu bestimmen, wurde GPC mit einer *Thermo Separation ProdUCST pump P-100* der Firma *Thermo Scientific*, ausgestattet mit dem Brechungsindexdetektor *Shodex RI-71* und einem UV-Detektor *UV-1000*, gemessen. Als Säulen wurden *PSS GRAM-1000/100-7 μ* von der Firma *PSS* verwendet und als Standard, um das Molekulargewicht und die Größenverteilung zu bestimmen, diente Polystyrol. Als Eluent wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon mit 0.05 mol·L⁻¹ Lithiumbromid und Benzoesäuremethylester als interner Standard verwendet. Die Messungen wurden bei $T = 70$ °C durchgeführt. Zur Photogelierung wurde, wenn nicht anders beschrieben, eine *Blak-Ray UV Source* ($\lambda = 365$ nm, Intensität auf der Probe ≈ 20 mW·cm⁻²) UV-Lampe verwendet. ESI-Massenspektrometrie wurde mit

einem *Ionspec QFT-7* von der Firma *Varian Inc.* gemessen. Der hydrodynamische Radius bzw. Durchmesser wurde mittels DLS an einem Zetasizer von der Firma *Malvern* gemessen.

2.3.1.1 Mikrofluidik

Alle Mikrofluidikreaktionen wurden in einem glaskapillaren Mikrofluidikgerät mit einem Durchmesser der Spitze der inneren runden Glaskapillare von ca. 250 μm durchgeführt. Die monodispersen Tropfen haben alle eine Größe von circa 200 μm bei der Tropfenherstellung. Ein flussfokussierendes glaskapillares Mikrofluidikgerät wurden durch das Platzieren von einem inneren zylindrischen Glasrohr (*World Precision Instruments, Inc.*) mit einem Innendurchmesser von 0.58 mm und einem Außendurchmesser von 1 mm in eine quadratische Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 1.05 mm hergestellt. Um diesen Aufbau zu fixieren und abzudichten, wurde transparenter Epoxykleber verwendet. Im tropfenden Zustand kann eine äußere Flüssigkeit (hier Kerosin oder Paraffinöl) eine innere Flüssigkeit (hier wässrige NIPAAm- oder PNIPAAm-Lösungen) durch das zylindrische Glasrohr fokussieren. Das führte zu monodispersen Tropfen, die am Auslass gesammelt werden können. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise ist literaturbekannt.^{27,32,35} Um Benetzung der wässrigen Phase an das Mikrofluidikgerät zu verhindern, wird eine hydrophobe Oberfläche benötigt. Das wurde durch die chemische Behandlung des Mikrofluidikgerätes mit Octadecyltrimethoxysilan erreicht. Anschließende Reinigung mit Chloroform, Isopropanol und Lufttrocknung lieferte ein sauberes, einsatzbereites Mikrofluidikgerät.

2.3.1.2 Statische Lichtstreuung

Lichtstreuexperimente wurden entweder mit einem *ALV 125* Goniometer mit einem *ALV-LSE 5001* Korrelator bei der Wellenlänge $\lambda = 632 \text{ nm}$ und der Temperatur $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt oder mit einem *ALV 125* Goniometer mit *ALV-LSE 5004* Korrelator bei gleicher Wellenlänge und Temperatur. Die Proben wurden in *Milli-Q* Wasser gelöst und durch einem 2 μm Nylonfilter filtriert. Jede Probe wurde zwischen 20° und 140° alle 5° für 45 s vermessen. Die Proben wurden nach Beendigung jeder Messung per Hand um 120° gedreht, um pro Probe drei Messungen zu erhalten, die anschließend gemittelt wurden. Die nanometergroßen Konzentrationsfluktuationen

in den homogensten Gelen wurden mittels eines weiteren Messinstruments per SLS bestimmt. Dazu wurde die Probe bei 17 verschiedenen Winkeln zwischen 40° und 150° an einem *SOFICA* Goniometer mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels der Debye-Bueche-Methode, die in Kapitel 1.3 erläutert wird. Nanometergroße Konzentrationsfluktuationen in den photovernetzten Gelen wurden mittels SLS an Makrogelen mit gleicher Zusammensetzung bestimmt. Es wurden je 2 mL Probe mit der Konzentration $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{NaTXS}} = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaTXS hergestellt, um sicherzustellen, dass es eine ausreichende optische Durchlässigkeit (mehr als 90%) der verwendeten Wellenlänge durch die gesamte Probe (1 cm) gibt, und in die Küvetten (*Wilmad Labglass*, Innendurchmesser = 1 cm) über einen $1 \mu\text{m}$ Nylonfilter überführt. Danach wurden die Proben sofort gemessen, um zu verhindern, dass UV-Licht die Vernetzungen ausbildet, damit der unvernetzte Anteil der Rayleigh-Streuung bestimmt werden kann. Nach erfolgter Messung wurden die Proben über Nacht mit einer UV-Lampe (*Osram L 18W/73* ($\lambda = 365 \text{ nm}$)) geliert und am nächsten Tag erneut vermessen. Zur Messung der frei radikalisch copolymerisierten Makrogele mittels SLS wurden die Gele direkt in den Küvetten hergestellt. Es wurden je 2.5 mL pro Probe angesetzt, mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{CAPS}} = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 2.00, 3.45 \text{ und } 5.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die SLS-Messungen wurden für die Herstellungstemperaturen $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zu jeder Herstellungstemperatur wurde auch eine Vergleichsprobe ohne BIS hergestellt, die als Referenz diente. Nachdem sich alle Substanzen gelöst hatten, wurden die Lösungen durch einen $1 \mu\text{m}$ Nylonfilter filtriert und in einem *Julabo* Thermostat temperiert. Anschließend wurden $4.13 \mu\text{L}$ TEMED ($c = 1.65 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$) hinzugegeben. Die Proben wurden über Nacht auf der Temperatur gehalten und am nächsten Tag mittels SLS vermessen.

2.3.1.3 Quellungs- und Entquellungsmessungen

Um das Quellen und Entquellen des Mikrogels zu beobachten, wurde ein Tropfen der Mikrogelsuspension zwischen zwei sehr dünne Glasobjektträger (*VWR*) getropft. Die beiden dünnen Objektträger wurden durch eine Gummidichtung (*Silikonisolator, Invitrogen*) getrennt. Die Probe wurde mit einem speziellen Thermostaten (*Thermostage, FP82 HT Hot Stage, Mettler Toledo*) erwärmt und mit einem *Carl Zeiss* Lichtmikroskop vermessen. Es wurden immer 3–5 Mikrogelpartikel vermessen, um

die statistische Signifikanz zu erhöhen. Die Temperatur der Flüssigkeit innerhalb des Probenhalters wurde mittels Infrarotthermometer (*VWR*) bestätigt. Das thermoresponsive Verhalten wurde mit einem 4X Objektiv und angeschlossener Digitalkamera aufgenommen (*UK1155-M, ABS GmbH*) und die erhaltenen Daten wurden mittels der Software *Image J* ausgewertet. Die Temperatur wurde zwischen $T = 25\text{ °C}$ und 40 °C in Schritten von 4, 2, 1, 0.5, 0.4, 0.3 oder 0.2 °C variiert und pro Temperatur wurde für 10 Minuten äquilibriert. Nach jedem Entquellungszyklus wurde auch ein Quellungszyklus vermessen.

2.3.1.4 Protonen-Niederfeld-NMR-Spektroskopie

^1H -Niederfeld-NMR-Messungen wurden an einem *Bruker Minispec mq20* mit einer ^1H -Frequenz von 20 MHz bei einer Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt. Die Pulslängen betragen $2.9\text{ }\mu\text{s}$ für den Puls bei 90° und $5.6\text{ }\mu\text{s}$ für den Puls bei 180° . Aufbaukurven der longitudinalen Magnetisierung wurden in einem gesättigten Experiment gemessen. Diese Kurven haben eine bimodale Struktur, was typisch für Hydrogele ist.²⁸¹ Die Drehgitter-Relaxationszeiten (T_1) betragen ca. 50 ms für PNIPAAm und waren für die Wasserprotonen im Bereich von 1.3–6.3 s. Aus diesem Grund wurde eine „recycle“ Verzögerung von 300 ms ($>5T_1$ von PNIPAAm) für die Doppelquanten (DQ) NMR-Experimente verwendet.¹⁴⁸ Um diese Experimente auszuwerten, wurden zuerst normalisierte DQ-Aufbaukurven durch Quantifizierung und Subtraktion der nichtelastischen Netzwerkdefekte berechnet. Diese Kurven wurden anschließend mittels der Verteilung der restlichen dipolaren Kopplungskonstanten analysiert, was die Polymernetzwerk-Vernetzungsdichte und ihre inhomogene Verteilung widerspiegeln. Die Verteilungsanalyse wurde mittels Fitten an Modellfunktionen, in der Annahme einer spezifischen Verteilungsform und zusätzlich zur numerischen Inversion des Verteilungsintegrals, durchgeführt.³⁰² Es ist anzumerken, dass für kleine Mikrogelpartikel im Bereich von 100 nm und kleiner die Rotationsbewegung der Partikel mit der NMR-Messung interferieren kann, wenn die makromolekulare Rotation schneller oder gleich schnell ist wie der Aufbau der DQ. Durch eine Berechnung auf Basis der Stokes–Einstein-Beziehung (τ_{rot} abhängig von R_h^3) konnte allerdings gezeigt werden, dass die Rotations- und Diffusionskorrelationszeit der ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ großen Partikel ungefähr 10^6 s bei $T = 20\text{ °C}$ beträgt, also sehr weit oberhalb des Experimentbereiches liegt.

2.3.1.5 Gleichgewichtsquelleexperimente zur Bestimmung von N_{eff}

Eine Probe mit ca. 0.1 mL wurde von jedem Mikrogel entnommen und für einige Stunden in Wasser bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um das Quellungsgleichgewicht zu erreichen. Anschließend wurde die überstehende wässrige Lösung abpipettiert und die Masse der gequollenen Partikel bestimmt. Bei der restlichen Partikelsuspension wird angenommen, dass sie einen „willkürlich nah gepackten“ Volumenanteil von 64% besitzt. Die Partikel wurden anschließend im Ofen getrocknet und erneut die Masse bestimmt. Der Vergleich der nassen (w_{nass}) und der trockenen Masse (w_{trocken}) dieser Proben erlaubt es, das Massen-Quellverhältnis dieser Mikrogele bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels $q = 0.64 w_{\text{nass}}/w_{\text{trocken}}$ zu berechnen. Hieraus kann das Volumenquellverhältnis bei Kenntnis der Dichte von Wasser und NIPAAm ($\rho_{\text{NIPAAm}} = 1.116$) berechnet werden.¹⁷⁷

2.3.1.6 Reaktionsdurchführung bei der Mikrofluidik

Bei allen Mikrofluidikexperimenten wurden die Flüssigkeiten mittels 1–10 mL großen Einwegspritzen (*BD Plastipak, Becton Dickinson*) und Polyethylen Schläuchen (*Intramedic Clay Adams PE Tubing „PE 90“, Becton Dickinson*) eingeführt. Die Flussraten wurden mittels Spritzenpumpen (*Harvard Apparatus, PhD Ultra*) kontrolliert. Die Tröpfchen wurden durch ein optisches Mikroskop (*Zeiss PrimoVert*) mit einer angeschlossenen Digitalkamera (*UK1155-M, ABS GmbH*) beobachtet. Um anschließend die Tröpfchen in Wasser zu überführen, wurde die überstehende Flüssigkeit abpipettiert. Es folgten fünf Waschzyklen mit Isopropanol, gefolgt von fünf Waschzyklen mit 1,4-Dioxan. Während der Waschzyklen wurde erwartet, dass die Mikropartikel sedimentieren, was mehrere Stunden bei der Verwendung von 1,4-Dioxan dauerte. Abschließend wurden die Partikel fünfmal mit kaltem Wasser bzw. D_2O gewaschen. Dies musste vorsichtig gemacht werden, da zu schnelles hinzufügen des Wassers Luftbläschen kreiert, wodurch es zum Auftrieb von Partikeln kommen kann.

2.3.2 Synthese von DMMIAAm (4)

2.3.2.1 Synthese von *tert*-Butyl(2-aminoethyl)carbamate (1)

Ethylendiamin (61.57 mL, 0.92 mol) wird in 300 mL 1,4-Dioxan gelöst. Eine Lösung von 26.19 g (0.12 mol) Di-*tert*-Butyldicarbonat in 300 mL 1,4-Dioxan wird

tröpfchenweise durch einen Tropftrichter über einen Zeitraum von drei Stunden zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wird der klebrige Niederschlag abfiltriert und verworfen. Das Lösungsmittel und überschüssiges Ethylendiamin werden im Vakuum entfernt. Der Zusatz von 500 mL Wasser führt zu dem Niederschlag von Di-*tert*-Butylethan-1,2-diylidicarbamat, welches abfiltriert und verworfen wird. Die wässrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und fünfmal mit je 150 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es werden 16.26 g des Produktes als gelbes Öl erhalten. Nach anschließender Aufreinigung mittels Destillation bei $7 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Temperatur $T = 130$ °C erhält man 15.76 g (98.37 mmol, 82%) der titelgebenden Verbindung **1** als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 9 H, $3\text{CH}_3\text{Boc}$), 1.89 (s, 2 H, NH_2), 2.77 (t-artiges m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.15 (q-artiges m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 5.10 (s, 1 H, NH) ppm.

2.3.2.2 Synthese von *tert*-Butyl(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)carbamate (**2**)

Es werden 15.76 g (98.37 mmol) von **1** und 12.08 g (95.81 mmol) 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid in 300 mL Toluol gelöst und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während des Erhitzens nimmt zunächst die Trübung der Lösung zu, bis sie nach ca. 15 min verschwindet. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es werden 25.27 g (94.19 mmol, 98%) der titelgebenden Verbindung **2** als orangefarbiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{-O}$), 1.95 (s, 6 H, 2CH_3), 3.30 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.61 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.80 (s, 1 H, NH) ppm.

2.3.2.3 Synthese von 1-(2-Aminoethyl)-3,4-dimethyl-1*H*-pyrrol-2,5-dion-trifluoracetat (**3**)

Es werden 25.27 g (94.19 mmol) von **2** in 70 mL DCM gelöst, wodurch sich die Lösung orange färbt. Nach Zusatz von 100 mL (1.3 mol) Trifluoressigsäure wird eine Gasentstehung beobachtet. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es werden 47.18 g von dem Rohprodukt als rotbräunliches Öl erhalten. Es werden 250 mL Wasser zugegeben und der pH-Wert

mit Diethylamin auf pH = 8 eingestellt, um überschüssige Trifluoressigsäure zu neutralisieren. Die wässrige Phase wird viermal mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird intensiv mit DCM gewaschen, im Vakuum getrocknet und es werden 19.86 g (70.35 mmol, 75%) der titelgebenden Verbindung **3** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 1.88 (s, 6 H, 2CH₃), 2.96 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, CH₂-NH₃⁺), 3.62 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, CH₂-N), 7.92 (s, 3 H, NH₃⁺) ppm.

2.3.2.4 Synthese von *N*-(2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid (DMMIAAm) (**4**)

Es werden 16.74 g (59.30 mmol) von **3** und 18.86 g (0.18 mol) Natriumcarbonat in 150 mL frisch destilliertem DCM gelöst. Anschließend werden 5.90 g (65.23 mmol) Acryloylchlorid bei 0 °C innerhalb einer Stunde zugetropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Reaktion wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert, um überschüssiges Natriumcarbonat zu entfernen. Die Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Aufreinigung wird die Verbindung in einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (1:1) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 10.01 g (45.04 mmol, 76%) der titelgebenden Verbindung **4** als farbloser Feststoff erhalten. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.²⁶¹⁻²⁶²

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 1.96 (s, 6 H, 2CH₃), 3.51 (q-artiges m, 2 H, CH₂-NH) 3.70 (t-artiges m, 2 H, CH₂-N), 5.62 (dd, *J* = 10.3, 1.2 Hz, 1 H, =CH₂), 6.06 (dd, *J* = 17.0, 10.3 Hz, 1 H, =CH), 6.22 (dd, *J* = 17.0, 1.2 Hz, 1 H, =CH₂), 6.25 (s, 1 H, NH) ppm.

ESI-TOF-MS (+, 150 V): [C₁₁H₁₄N₂O₃ + Na]⁺ = 245.0904 (gef.); 245.0902 (ber.) *m/z*.

2.3.3 Synthese von PNIPAAm-co-DMMIAAm

Es werden die in **Tabelle 2.1** angegebenen Mengen NIPAAm und DMMIAAm in 500 mL Wasser zu einer Gesamtkonzentration von *c* = 0.25 mol·L⁻¹ gelöst. Durch die Lösung wird bei Raumtemperatur für 15 Minuten Argon geleitet. Zum Initiieren der Reaktion werden 1.5 mmol·L⁻¹ APS und 3.75 mmol·L⁻¹ TEMED (0.6 Mol% relativ zu der Monomerkonzentration) zugefügt. Um eine bessere Kontrolle über das Molekulargewicht zu erhalten, wird Natriumformiat als Kettenübertragungsmittel verwendet. Alle genauen Mengenangaben sind in **Tabelle 2.1** zu sehen. Die

Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur und unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Alle 30 Minuten wird eine Probe entnommen, um zu untersuchen, ob beim Quenchen mit dem gleichen Volumen an Methanol ein Niederschlag entsteht. Nach 210 Minuten ist ein Niederschlag erkennbar und das gesamte Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Volumen Methanol gequencht. Der Niederschlag wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, erneut in Wasser gelöst und anschließend eine Woche gegen Wasser dialysiert. Nach abschließender Gefriertrocknung werden 2.97 g mit dem gewünschten DMMI-Anteil von 1.5 Mol%, 2.13 g mit 3.0 Mol% und 1.63 g mit 4.5 Mol% jeweils als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 100 °C, DMSO- D_6): δ = 0.90–2.15 (br, Grundgerüst und Me-Protonen), 3.10–3.30 (br, x H, CONH- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH $_2$ -DMMI), 3.40–3.55 (br, x H, CONH-CH $_2$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -DMMI), 3.70–3.90 (br, 1 H, $\underline{\text{CH}}$ -(CH $_3$) $_2$), 6.40–6.80 (br, (1+ x /2) H, $\underline{\text{NH}}$) ppm.

2.3.4 Synthese der μ -Gele 5–8 aus PNIPAAm-co-DMMIAAm

Es werden vier verschiedenen Mikrogele (5–8) mit Hilfe eines Glaskapillar-Mikrofluidikgerätes, welches in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben wird, hergestellt. Drei der vier Mikrogele bestehen aus jeweils einem PNIPAAm-co-DMMIAAm Polymer und das vierte Mikrogel besteht aus einer 1:1 Mischung der PNIPAAm-co-DMMIAAm Polymere mit 1.5 Mol% DMMI-Anteil und 4.5 Mol% DMMI-Anteil.

Es werden 5 mL des PNIPAAm-co-DMMIAAm Polymers als wässrige Lösung hergestellt. Es werden 700 mg des PNIPAAm-co-DMMIAAm Polymers ($c = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) in 5 mL Wasser gelöst. Zudem werden $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ des Fotosensibilisators NaTXS in dem Wasser gelöst. Das gelöste Polymer wird in eine *LuerLock*-Spritze gefüllt und an das Mikrofluidikgerät angeschlossen, es bildet die wässrige Phase. Als Emulsionspartner wird hochviskoses Paraffinöl mit 2 Gew.-% des Emulgators ABIL EM 90 (*Evonik*) verwendet. Die Flussraten der wässrigen und der öligen Phase werden so angepasst, dass die Partikel bei der Herstellung einen Durchmesser von ca. 200 μm haben (**Tabelle 2.6**). Die Mikropartikel werden durch einen aufgewickelten dünnen Polyethylenschlauch geführt und für mindestens 20 Minuten mit einer starken UV-Lampe bestrahlt. Damit die Partikel nicht auf eine Temperatur oberhalb ihres kritischen Punktes (LCST) erwärmt werden, wird die warme Luft der Lampe mit einem Ventilator verwirbelt und der Schlauch gekühlt. Die Reaktionstemperatur liegt demnach nahe der Umgebungstemperatur von $T = 6 \text{ }^\circ\text{C}$. Das überstehende Paraffinöl

wird abpipettiert und nach abgeschlossener Gelierung werden die erhaltenen Mikrogele fünfmal mit Isopropanol, fünfmal mit 1,4-Dioxan und zuletzt fünfmal mit $T = 4\text{ °C}$ kaltem D_2O gewaschen.

Tabelle 2.6 Flussraten während der Herstellung der μ -Gele 5–8.

Mikrogel	DMMI-Anteil im Polymer (Mol%)	Flussrate der Polymerlösung ($\mu\text{L}\cdot\text{Std.}^{-1}$)	Flussrate des Paraffinöls ($\mu\text{L}\cdot\text{Std.}^{-1}$)
5	1.5	55	105
6	3.0	35	85
7	4.5	75	150
8	3.0 (1.5 + 4.5)	60	135

2.3.5 Synthese der μ -Gele 9–14 aus NIPAAm und BIS

Es werden fünf verschiedene Mikrogele (**9–14**) mit Hilfe eines Glaskapillar-Mikrofluidikgerätes, welches in Kapitel **2.3.1.1** beschrieben wird, hergestellt. Alle Gele haben die gleiche NIPAAm ($140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) und APS ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) Konzentration, lediglich die Konzentration des Vernetzers BIS wird variiert. Vier Gele (**11–14**) haben eine Vernetzerkonzentration von $c_{\text{BIS}} = 3.45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und ihre Herstellung unterscheidet sich lediglich in der Gelierungstemperatur T . Gel **9** hat eine Vernetzerkonzentration von $c_{\text{BIS}} = 2.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und Gel **10** hat eine Vernetzerkonzentration von $c_{\text{BIS}} = 5.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, beide werden bei $T = 20\text{ °C}$ geliert. Alle Proben werden über Nacht zum Geliere weiter temperiert.

Es werden 5 mL einer wässrigen Lösung, bestehend aus $140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ umkristallisiertem NIPAAm, $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ APS und $x\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ BIS hergestellt, wobei $x = 2.00; 3.45; 5.00$ ist. Als ölige Phase wird Kerosin mit entweder 4 oder 10 Gew.-% des Emulgators PGPR90 (*Danisco*) verwendet. Die ölige Phase enthält außerdem noch 1 Vol.-% TEMED als Gelierungskatalysator. Die wässrige und die ölige Phase werden anschließend an das Mikrofluidikgerät angeschlossen und die Flussraten (**Tabelle 2.7**) werden so eingestellt, dass die entstehenden Mikropartikel einen Durchmesser von ungefähr $200\text{ }\mu\text{m}$ haben. Die Mikropartikel werden in ein temperiertes Gefäß, gefüllt mit Paraffinöl, überführt und nach ca. drei Stunden bilden sich Mikrogele aus den Partikeln. Das überstehende Paraffinöl und Kerosin wird abpipettiert und die erhaltenen Mikrogele werden fünfmal mit Isopropanol, viermal mit 1,4-Dioxan und zuletzt viermal mit $T = 4\text{ °C}$ kaltem D_2O gewaschen. Alle relevanten Reaktionsbedingungen sind in **Tabelle 2.7** aufgeführt.

Tabelle 2.7 Reaktionsbedingungen bei der Synthese der μ -Gele **9-14**.

μ -Gel	c_{BIS} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	PGPR 90 Anteil im Kerosin (Gew.-%)	Flussrate der Monomerlösung ($\mu\text{L}\cdot\text{Std.}^{-1}$)	Flussrate des Kerosins ($\mu\text{L}\cdot\text{Std.}^{-1}$)
9	2.00	20	4	1450	5500
10	5.00	20	10	800	3000
11	3.45	20	4	1300	4500
12	3.45	10	4	1450	5500
13	3.45	15	4	1450	5500
14	3.45	28	4	1300	5000

Kapitel III

3 Kritische Fluktuationen und statische Inhomogenitäten in Polymer-Gel-VPTs

Teile dieses Kapitels wurden im *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*
im Jahr 2015 publiziert.²⁹⁴

3.1 Einleitung

Empfindliche Polymergele bestehen aus solvatisierten und vernetzten Polymernetzwerken, die auf Veränderung in ihrer Umgebung durch Quellung oder Entquellung reagieren.²²⁵⁻²²⁷ Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, hat ein Polymernetzwerk bestehend aus PNIPAAm in wässrigen Medien einen VPT bei $T \approx 33.6$ °C.^{40,177,239-240} Dieser Phasenübergang wird begleitet von divergierenden dynamischen Konzentrationsfluktuationen, welche bereits in einigen Studien *via* Lichtstreuung^{123,303} und Neutronenstreuung¹⁷⁷ untersucht wurden. Eine große Herausforderung hierbei ist, die verschiedenen Arten an Konzentrations- und Dichtefluktuationen in den gemessenen Streudaten voneinander zu trennen. Es gibt zum einen die statische Verteilung der Polymernetzwerk-Maschengröße auf Längenskalen von $\xi_{\text{stat}} \sim 1-10$ nm, welche während des Gelierungsprozesses permanent in die Gelstruktur eingebaut werden. Zudem gibt es zusätzliche statische Polymernetzwerk-Heterogenitäten auf Längenskalen von $\Xi_{\text{stat}} \sim 10-1000$ nm, welche aufgrund der häufig unkontrollierten Netzwerkbildung entstehen.^{137,168} Ebenfalls sind dynamische Dichtefluktuationen auf Längenskalen von $\xi_{\text{dyn}} \sim 1-10$ nm und $\Xi_{\text{dyn}} \sim 10-1000$ nm vorhanden.^{123,170,277,303}

Wie in Kapitel 2 erwähnt, haben bereits einige Forschungsgruppen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs von empfindlichen Polymergele untersucht. In einer der ersten Arbeiten aus dem Jahr 1992 haben Shibayama, Tanaka und Han makroskopische PNIPAAm-Hydrogele mittels SANS untersucht und zum Fitten der Daten eine Kombination aus Gauß- und Lorentzfunktionen verwendet. Damit konnten sie festkörperartige Gel-Inhomogenitäten auf der Längenskala Ξ und flüssigartige, durch Wärme hervorgerufene Konzentrationsfluktuationen, auf der Längenskala ξ beschreiben.¹⁷⁷ Es wurde gezeigt, dass ξ bei Annäherung an den VPT nach einem Potenzgesetz mit dem Exponenten $\nu \approx 0.6$ divergiert. Sie schlagen dabei vor, dass dies ein kritisches Phänomen, beschreibbar mit dem dreidimensionalen Ising-Modell, ist.²⁴⁰ Weitere Forschungsgruppen um Fernandez-Barbero,¹⁴⁶ Hellweg³⁰⁴ und Suzuki³⁰⁵ haben später ebenfalls ähnliche Auswertungsmethoden bei SANS- und SAXS-Messungen an kolloidgroßen PNIPAAm-Mikrogelen angewendet und erhalten teilweise sehr ähnliche Exponenten.^{146,304} Einige Jahre nach den ersten Arbeiten von Shibayama, Tanaka und Han haben Panyukov und Rabin Replika

Feldtheoriemethoden verwendet, um potentiell inhomogene Polymernetzwerkstrukturen zu modellieren. Dies führt zu einer Dichtekorrelationsfunktion und zu dem Strukturfaktor von Polymergelen $S(q)$ (siehe **1.3**). Analytische Studien zu der Dichtekorrelationsfunktion und zu dem Strukturfaktor wurden bereits unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel durch die Variation der Lösungsmittel oder die Verwendung von Gelen mit unterschiedlichen Quellgraden, durchgeführt.^{180-181,306-307} Einen anderen Ansatz zum Auswerten der Daten haben Paradossi und Mitarbeiter verfolgt. Sie haben ihre SANS-Daten an kolloidgroßen PNIPAAm-Mikrogelen mit einer Summe aus zwei Ornstein-Zernike-Funktionen gefittet, um die statische Polymernetzwerk-Korrelationslänge ξ und die statische Mikrogel-Heterogenität Ξ zu erhalten.¹⁷⁵ Wenn das Polymernetzwerk kollabiert, nimmt ξ ab, was auch in einer älteren Studie von Saunders so beschrieben wurde.³⁰⁸ Ξ nimmt hingegen während des VPTs zu.

Diese vorherigen Studien an Polymergelen und in Bezug auf den VPT haben gezeigt, dass nanostrukturelle Inhomogenitäten in Polymergelen während der Auswertung der dynamischen Konzentrationsfluktuationen von Bedeutung sind. Um Gele ohne solch Heterogenitäten herzustellen, haben Chung, Sakai und Shibayama Gele mit modellartigen Polymernetzwerken eingeführt (Tetra-PEG-Gele).^{24,309} Diese Gele wurden mittels SANS³¹⁰⁻³¹¹ und NMR-Spektroskopie²⁸¹ charakterisiert und zeigen eine nahezu perfekte Topologie des Polymernetzwerkes mit nur wenigen Vernetzungsdefekten. Solche PEG-Hydrogele wurden jedoch nicht häufig in Bezug auf thermische oder umgebungsabhängige Phasenübergänge untersucht. Aus diesem Grund wurde, wie in Kapitel **2** beschrieben, ein PNIPAAm-Mikrogel mit der Größe zwischen kolloidalgroßen Mikrogelen und Makrogelen entwickelt.

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von nanometergroßen Polymernetzwerk-Inhomogenitäten auf den Verlauf und die Detektierbarkeit von dynamischen, nanometergroßen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs von PNIPAAm-Hydrogelen mittels SANS untersucht. Es werden die gleichen Mikrogele **5–13** wie in Kapitel **2** verwendet (**Abb. 2.1**). Die Herstellung wird im Kapitel **2.2.3** und **2.2.4** angegeben. Es werden verschiedene Mikrogele *via* SANS gemessen, um die dynamischen Konzentrationsfluktuation während des VPTs zu untersuchen. Dazu werden unterschiedliche Auswertemethoden angewendet, um sicherzustellen, dass

die dynamischen Konzentrationsfluktuation während des VPTs korrekt bestimmt werden.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 2 wurde bereits auf die komplette Herstellung der Mikrogele, die Motivation sowie auf die Ergebnisse aus MQ-NMR-Spektroskopie-Experimenten und Quellversuchen eingegangen. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen als Grundlage für dieses Kapitel. In diesem Kapitel werden nun erneut die zwei verschiedenen Arten von Mikrogele miteinander verglichen. Erneut werden die frei radikalisch copolymerisierten PNIPAAm-co-BIS-Mikrogele **11**, **12** und **14** mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $T_{\text{prep}} = 10, 20$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Mikrogele quellen bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in D_2O zu $220\text{--}250 \text{ }\mu\text{m}$ großen Partikeln. Als zweite Mikrogeleart wird ein bereits polymerisiertes Polymer *via* Photogelierung mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von $3.0 \text{ Mol}\%$ bei $T_{\text{prep}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ zu Mikrogele **6** umgesetzt. Alle Mikrogele (**6**, **11**, **12**, **14**) bilden demnach ein Netzwerk mit einer theoretischen Vernetzungsdichte von $1.5 \text{ Mol}\%$, wobei das bei Mikrogele **6** gebildete Netzwerk eine bessere Homogenität aufweist als bei allen anderen Mikrogele.^{36,147}

Mit diesen vier Mikrogele, welche eine systematische Variation der statischen Polymernetzwerk-Heterogenität und ihrer Quelleigenschaften aufweisen, wurde nun das Quellverhalten während des VPTs von einer nanoskopischen Sichtweise betrachtet. Jede der vier Proben wird bei Temperaturen ober- und unterhalb des VPTs untersucht, wobei die VPT-Temperatur der frei radikalisch gelierten Mikrogele **11**, **12** und **14** bei $T_{\text{VPT}}(\text{D}_2\text{O}) = 34.9 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt und die VPT-Temperatur des photogelierten Mikrogele **6** bei $T_{\text{VPT}}(\text{D}_2\text{O}) = 34.2 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Unterschied der VPT-Temperatur kommt durch die unterschiedliche molare Masse und die unterschiedliche Zusammensetzung der Gele zustande. Die SANS-Daten der vier Proben zeigen bei niedrigen und hohen Werten des Streuvektor q unterschiedliche Abhängigkeiten des Streuquerschnitts $I(q)$ (**Abb. 3.1**). Bei sehr niedrigen Werten des Streuvektors $q = 0.002\text{--}0.005 \text{ \AA}^{-1}$ kann ein Porod-artiges Potenzgesetz, also $I(q) \sim q^{-4}$, zum Fitten der Daten verwendet werden.^{175, 308} Bei hohen q -Werten, $q = 0.006\text{--}0.02 \text{ \AA}^{-1}$, kann wiederum eine Ornstein-Zernike-Funktion, also mit $I(q) \sim q^{-2}$, sehr gut verwendet werden. Eine Ausnahme stellt jedoch das Mikrogele **14** dar, welches bei $T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ geliert wurde. Die Streukurve hat über den gesamten

q -Bereich eine steilere $I(q) \sim q^{-x}$ Abhängigkeit. Bei höherer Gel-Heterogenität werden im niedrigen q -Bereich größere Werte für $I(q)$ erhalten. Das Mikrogel **14** zeigt bei niedrigem q -Wert eine starke Streuung, das photogelierte Mikrogel **6** hingegen eine sehr viel geringere Streuung. Die Streuung der beiden Mikrogele **11** und **12** liegt dazwischen, wobei das Mikrogel **12**, welches bei $T_{\text{prep}} = 10$ °C geliert wurde, eine leicht stärkere Streuung als das Mikrogel **11**, was bei $T_{\text{prep}} = 20$ °C geliert wurde, aufweist. Diese Reihenfolge ist in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel **2** gewonnenen Erkenntnissen *via* NMR-Messungen. Beim Vergleichen der Werte von w_{Γ} in **Tabelle 3.1**, was ein Maß der Polymergel-Heterogenität ist, ist eine ähnliche Tendenz zu erkennen. Es ist anzumerken, dass das Mikrogel **14**, was bei $T_{\text{prep}} = 28$ °C geliert wurde, eine 10-mal so starke Streuung im niedrigen q -Bereich aufweist und eine der Proben war, die in Kapitel **2** in **Abb. 2.4** nicht durch die Masterkurve beschrieben werden konnte.

Tabelle 3.1 Polymernetzwerk-Strukturparameter und Neutronenstreuparameter der Mikrogele **6**, **11**, **12** und **14**. Die Polymerkonzentration beträgt bei allen vier Mikrogele $c_{\text{prep}} = 140$ g·L⁻¹.

a) Mikrogele aus freier radikalischer Vernetzungspolymerisation von NIPAAm und BIS.

c_{prep} (BIS)	T_{prep} (°C)	v_{eff} (mol·L ⁻¹)	$D_{\text{res}}/2\pi$ (Hz)	w_{Γ}	q_{cross} (Å ⁻¹)	$v_{\text{eq-1}}$	ξ_{Masch} (nm)	Mikrogel
3.45 g·L ⁻¹	20	0.1349	266	0.57	0.0046	0.48	23.1	11
3.45 g·L ⁻¹	10	0.3812	394	0.68	0.0058	0.59	16.3	12
3.45 g·L ⁻¹	28	0.0457	394	1.09	>0.01	-	33.1	14

b) Mikrogele aus der Photogelierung von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

DMMI-Anteil	T_{prep} (°C)	v_{eff} (mol·L ⁻¹)	$D_{\text{res}}/2\pi$ (Hz)	w_{Γ}	q_{cross} (Å ⁻¹)	$v_{\text{eq-1}}$	ξ_{Masch} (nm)	Mikrogel
3.0 Mol%	6	0.6005	494	0.57	0.0036	0.64	14.0	6

v_{eff} : Durchschnittliche effektive Polymernetzwerkungsdichte, bestimmt mittels Quellexperimenten und Fitten an eine Flory–Rehner-Gleichung (siehe Kapitel **2**); D_{res} : RDC gemessen durch MQ-NMR-Spektroskopie (mikroskopisches Maß der Vernetzungsdichte); w_{Γ} : relative Verteilungsbreite von D_{res} , Maß der Polymernetzwerk-Heterogenität; q_{cross} : Streuvektor, an dem sich die Ornstein–Zernike- und Porod-Anteile des Kurvenfits in **Abb. 3.1** schneiden; $v_{\text{eq-1}}$: beste Fitwerte des skalierenden Exponenten v bei der Kurvenanpassung der Daten in **Abb. 3.2** mit Gleichungen (37) und (38); ξ_{Masch} : berechnete Maschengröße nach Gleichung (41).

In einem ersten Versuch die Streudaten zu interpretieren, wurde die Ornstein–Zernike-artige Streuung im hohen q -Bereich Konzentrationsfluktuationen im Größenbereich von 1–10 nm zugeschrieben. Dabei werden sowohl die statische Polymernetzwerkmaschengröße ξ_{stat} als auch die dynamischen Konzentrationsfluktuationen ξ_{dyn} abgedeckt. Ebenfalls lässt sich zusätzliche Streuung im niedrigen q -Bereich detektieren. Diese Streuung wird großen Clustern und Inhomogenitäten im Gel zugeordnet. Diese Streuung wird vor allem bei den

heterogeneren Gelen beobachtet (**Abb. 3.1B**). Bei den Mikrogelen **11** und **12** ist dies weniger stark ausgeprägt (**Abb. 3.1B**) und fast gar nicht vorhanden bei dem photogelierten Mikrogel **6** (**Abb. 3.1A**). In einem perfekten Modellgel kann diese zusätzliche Streuung sogar vollständig verschwinden.³¹⁰⁻³¹¹

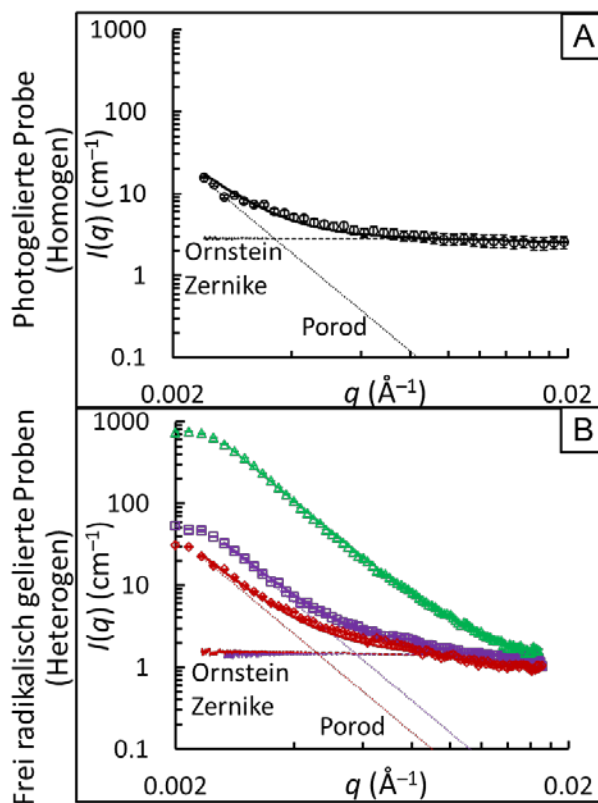


Abb. 3.1 SANS-Streukurven mit dem Streuquerschnitt als Funktion des Streuvektors der Mikrogele **6**, **11**, **12** und **14** mit unterschiedlicher Polymernetzwerk-Heterogenität in D_2O . A zeigt das homogene, photogelierte Mikrogel **6** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von 3 Mol%. Die Streudaten wurden bei der Proben temperatur $T_{\text{Probe}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ erstellt. B zeigt die heterogeneren Mikrogele **11**, **12** und **14**, welche mittels freier radikalischer Copolymerisation bei $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei den Temperaturen $T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ (grüne Dreiecke), $T_{\text{prep}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Diamanten) oder $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (lila Quadrate) hergestellt wurden. Die Streudaten wurden bei $T_{\text{Probe}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ erstellt. Durchgezogene Linien stellen den Kurvenfit nach Gleichungen (37) und (38) dar, wobei die gepunkteten und gestrichelten Linien die separierten Ornstein-Zernike- (hoher q -Bereich) und Porod-Anteile (niedriger q -Bereich) dieser kombinierten Funktion zeigen. In B liegt beim Experiment der Beamstop bei $0.0025 \text{ }^\circ\text{Å}^{-1}$, wodurch die drei ersten Datenpunkte im niedrigen q -Bereich bedeutungslos sind und nicht für die Auswertung und das Fitten berücksichtigt werden. Die Fehlerbalken werden durch den Fehler des Messinstruments nach Abzug der Hintergrundmessungen erhalten. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

Um die Streudaten zu analysieren, wurden verschiedene Ansätze gewählt, die zu den Fitergebnissen in **Tabelle 3.2** und **Tabelle 3.3** geführt haben.

Tabelle 3.2 Verwendete Fitparameter zur Kurvenanpassung mit Gleichungen (37) und (38).

 a) Mikrogele **11** und **12** aus freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS.

T_{prep} (°C)	T_{Probe} (°C)	I_0	T_{VPT} (K)	γ	T (K)	ξ_0	ν	g
20	31.0	1.34E-03	308.15	1.62668	304.15	5.31489	0.48328	6.57E-10
	33.5	3.97E-04	308.15	1.62668	306.65	5.31489	0.48328	7.02E-10
	34.0	2.39E-04	308.15	1.62668	307.15	5.31489	0.48328	7.30E-10
	34.4	1.36E-04	308.15	1.62668	307.55	5.31489	0.48328	7.20E-10
10	31.0	9.93E-04	308.15	1.67979	304.15	1.26851	0.59313	1.59E-09
	33.5	2.12E-04	308.15	1.67979	306.65	1.26851	0.59313	1.46E-09
	34.0	1.13E-04	308.15	1.67979	307.15	1.26851	0.59313	1.45E-09
	34.4	5.76E-04	308.15	1.67979	307.55	1.26851	0.59313	1.36E-09

 b) Mikrogel **6** aus der Photogelierung von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

T_{prep} (°C)	T_{Probe} (°C)	I_0	T_{VPT} (K)	γ	T (K)	ξ_0	ν	g
6	30.0	7.43E-04	307.39	1.92689	303.15	1.21491	0.63575	4.86E-10
	33.0	2.97E-04	307.39	1.92689	306.15	1.21491	0.63575	6.35E-10
	33.2	1.32E-04	307.39	1.92689	306.35	1.21491	0.63575	1.14E-09
	33.4	3.88E-05	307.39	1.92689	306.55	1.21491	0.63575	1.37E-09

Tabelle 3.3 Verwendete Fitparameter zur Kurvenanpassung mit Gleichung (39).

 a) Mikrogele **11**, **12** und **14** aus freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS.

T_{prep} (°C)	T_{Probe} (°C)	ξ (Å)	Ξ (Å)	$I_{oz}(0)$ (cm ⁻¹)	$I_{sl}(0)$ (cm ⁻¹)
28	31.0	109.35	20062.61	6.49	4.06E+09
	33.5	80.75	16433.25	5.10	3.40E+09
	34.0	64.88	18416.26	4.44	6.71E+09
	34.4	64.63	11641.34	4.94	1.24E+09
	34.8	53.46	1921.47	4.26	1.08E+06
	35.2	54.29	1439.68	5.18	3.71E+05
	35.6	15.94	721.40	3.10	2.85E+04
	37.0	11.02	684.27	0.92	1.32E+04
20	31.0	67.76	16655.18	2.03	5.05E+07
	33.5	65.91	3646.51	2.23	1.33E+05
	34.0	62.56	1655.92	2.17	6.40E+03
	34.4	55.00	1082.35	2.07	1.39E+03
	34.8	53.98	890.96	2.16	720.88
	35.2	34.05	658.30	1.77	325.95
	35.6	27.71	640.63	1.53	422.64
	37.0	24.62	444.29	0.43	211.20
10	31.0	33.60	1407.20	1.67	8.39E+04
	33.5	31.41	1524.61	1.66	8.43E+03
	34.0	29.66	1602.01	1.62	1.03E+04
	34.4	28.66	1818.24	1.65	1.67E+04
	34.8	26.49	3074.40	1.76	1.31E+05
	35.2	21.75	1039.67	1.73	3.19E+03
	35.6	18.21	405.69	0.93	192.13
37.0	16.47	399.53	0.38	239.73	

 b) Mikrogel **6** aus der Photogelierung von PNIPAAm-co-DMMIAAm.

T_{prep} (°C)	T_{Probe} (°C)	ξ (Å)	Ξ (Å)	$I_{oz}(0)$ (cm ⁻¹)	$I_{sl}(0)$ (cm ⁻¹)
6	30.0	16.13	411.68	2.73	37.44
	33.0	29.91	646.77	12.00	1.33E+12
	33.2	37.04	502.44	7.49	2.67E+11
	33.4	41.76	382.93	2.99	1.34E+10

In einem der ersten Auswertansätze wurden die Daten mit einer kombinierten analytischen Funktion, bestehend aus einer Porod-artigen q^{-4} -Funktion (für den niedrigen q -Bereich) und einer Ornstein–Zernike q^{-2} -Funktion (für den hohen q -Bereich) gefittet.¹⁴⁶ Dies ist in **Abb. 3.1** durch die vollen Linien dargestellt. Für den Ornstein–Zernike-artigen Term wird eine universelle Form der Funktion verwendet, welche zwei temperaturabhängige Faktoren mit zwei skalierenden Exponenten enthält³¹²

$$I(q) = I_0 \left(\frac{T_{\text{VPT}}}{T_{\text{VPT}} - T} \right)^{\nu} \cdot \frac{1}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{g}{q^4} \quad (37)$$

mit

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T_{\text{VPT}}}{T_{\text{VPT}} - T} \right)^{\nu} \quad (38)$$

In diesen Gleichungen ist ν der skalierende Exponent für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge ξ (vom Ornstein–Zernike-Anteil aus dem hohen q -Bereich). Diese Methode der Datenauswertung erlaubt es, die einzelnen Porod- und Ornstein–Zernike-Anteile separat, wie in **Abb. 3.1** durch die gestrichelten und gepunkteten Linien repräsentiert, darzustellen. Diese Darstellung zeigt, dass die Ornstein–Zernike-Anteile, aus denen die dynamischen Fluktuationen auf einer Längenskala von ξ_{dyn} erhalten werden, von den Porod-Anteilen, vor allem in den heterogenen frei radikalisch hergestellten Gelen, überlagert werden. Lediglich das homogen photogelierte Mikrogel **6** zeigt nicht eine solche ausgeprägte Überlagerung im gemessenen q -Bereich. Dadurch entstehen niedrigere Streuintensitäten im niedrigen q -Bereich. Aus diesem Grund wird der Streuvektor q_{cross} , bei dem sich die Porod- und Ornstein–Zernike-Anteile schneiden, betrachtet (**Abb. 3.1**). Bei $q < q_{\text{cross}}$ dominieren die Porod-Anteile und bei $q > q_{\text{cross}}$ dominieren die Ornstein–Zernike-Anteile. Demnach ist ein Gel umso homogener, je kleiner q_{cross} ist und umso heterogener, je größer q_{cross} ist. In Übereinstimmung mit dieser Aussage ist in **Tabelle 3.1** zu sehen, dass q_{cross} mit der *via* MQ-NMR-Spektroskopie erhaltenen relativen Verteilungsbreite der RDC (w_r) zunimmt.

Mit steigender Messtemperatur T_{Probe} während des SANS-Experiments nimmt die Streuintensität zu, jedoch ohne dabei am Anfang den Kurvenverlauf $I(q)$ der homogenen Gele **6** und **12**, wie in **Abb. 3.2A,B** gezeigt wird, zu verändern. Bei

Annäherung an die VPT-Temperatur T_{VPT} fällt der „tail“ im hohen q -Bereich mit steigender Temperatur ab. Das passiert solange, bis beide Anteile der $I(q)$ -Streckurve bei Temperaturen oberhalb der T_{VPT} ausschließlich mit $\sim q^{-4}$ skalieren. Dies liegt an den phasenseparierten und kollabierten Mikrogelclustern, die nun hauptsächlich an der Oberfläche streuen. Um diese, bei Annäherung der Messtemperatur an die VPT-Temperatur entstehende Divergenz der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge ξ zu beschreiben, werden die Daten in **Abb. 3.2** der Mikrogele **6** und **12** sowie die Daten für die Mikrogele **11** und **14** mit den Gleichungen (37) und (38) gefittet. Es werden als beste Fitergebnisse $\nu = 0.48$ für das bei $T_{prep} = 20$ °C frei radikalisch hergestellte Mikrogel **11**, $\nu = 0.59$ für das bei $T_{prep} = 10$ °C frei radikalisch hergestellte Mikrogel **12** sowie $\nu = 0.64$ für das *via* Photogelierung hergestellte Mikrogel **6** erhalten (ν_{eq-1} in **Tabelle 3.1**). Diese Werte nähern sich der theoretischen Vorhersage des dreidimensionalen Ising-Modells von $\nu = 0.63^{177,312-313}$ und vorherigen experimentell ermittelten Werten im Bereich von $\nu = 0.50-0.63^{146,304}$ mit steigender Gelhomogenität (ν_{eff} in **Tabelle 3.1**) an. Für das in dieser Studie heterogenste, bei $T_{prep} = 28$ °C frei radikalisch hergestellte, Mikrogel **14**, konnte keine vernünftige und verlässliche Kurvenanpassung durchgeführt werden. Dieses Gel ist bereits so heterogen, dass die Streuung fast durchgehend, also auch unterhalb von T_{VPT} , Porod-artig mit q^{-4} skaliert. Die Ergebnisse können also dementsprechend so interpretiert werden, dass in heterogenen Gelen statische Polymernetzwerk-Heterogenitäten und dynamische Konzentrationsfluktuationen bei dem VPT koexistieren, wobei beides in Streuexperimenten detektiert wird. Bei Annäherung an den VPT fallen die Werte von ξ_{stat} und E_{stat} beide zusammen mit dem kollabierenden Polymernetzwerk ab, während ξ_{dyn} divergiert.³⁰⁸ Dies bedeutet, dass die Divergenz von ξ_{dyn} mittels Streudaten beschrieben werden kann. Als Ergebnis der Messdaten ergibt sich, dass nur homogen vernetzte Gel-Polymernetzwerke die eindeutige Bestimmung von dynamischen Fluktuationen ermöglichen, unter der Voraussetzung, dass der skalierende Exponent ν mit steigender Gelhomogenität sich dem angenommenen Wert nach dem Ising-Modell nähert.

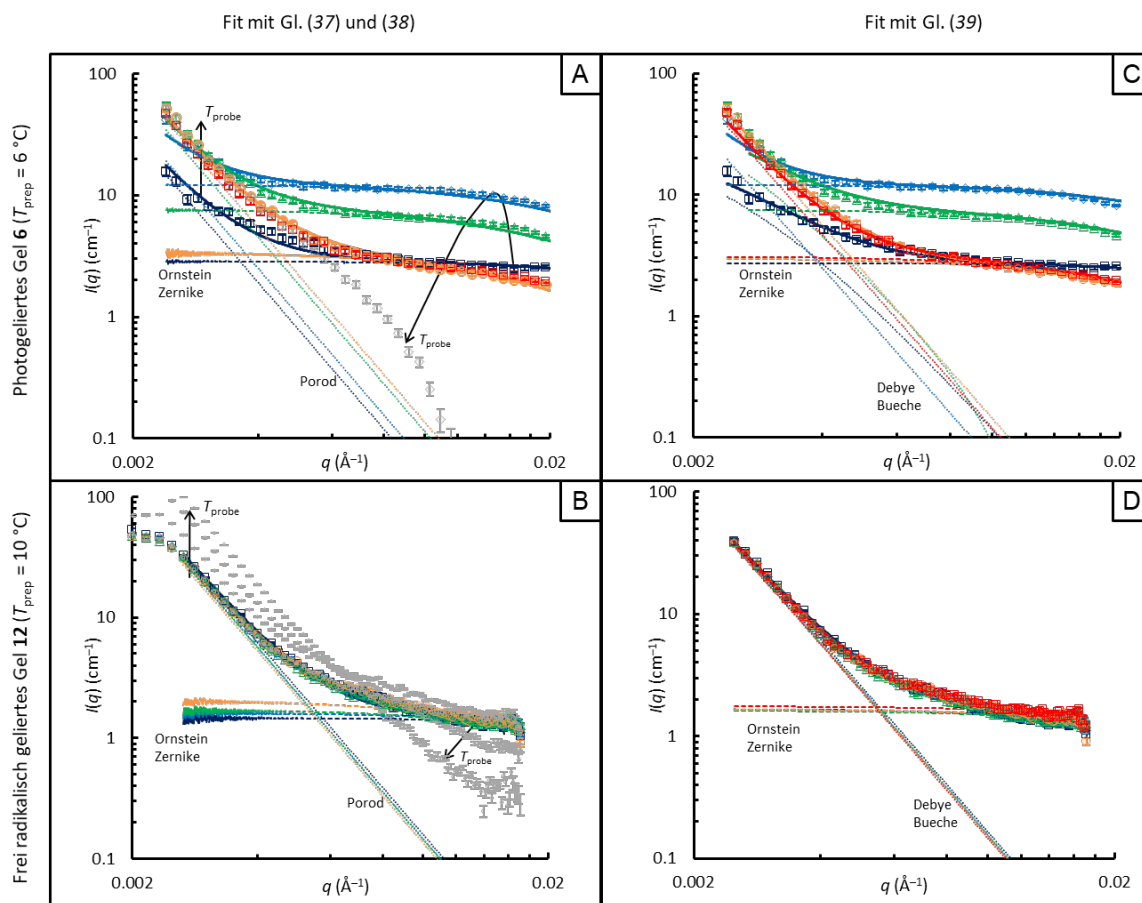


Abb. 3.2 SANS-Streukurven mit dem Streuquerschnitt I als Funktion des Streuvektors q der Mikrogele **6** und **12** mit unterschiedlicher Polymernetzwerk-Heterogenität, gemessen bei verschiedenen Temperaturen in D_2O . A und C zeigen das via Photogelierung homogen hergestellte Mikrogel **6** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von 3 Mol%. Das Gel wird gemessen bei: $T_{\text{Probe}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (dunkelblaue Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 33.0 \text{ }^\circ\text{C}$ (hellblaue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 33.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (grüne Dreiecke), $T_{\text{Probe}} = 33.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange Kreise), $T_{\text{Probe}} = 33.6 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Quadrate) und $T_{\text{Probe}} = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ (graue Diamanten). B und D zeigen das heterogenere Mikrogel **12**, welches via freier radikalischer Copolymerisation mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Das Gel wird gemessen bei $T_{\text{Probe}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ (dunkelblaue Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 33.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (hellblaue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 34.0 \text{ }^\circ\text{C}$ (grüne Dreiecke), $T_{\text{Probe}} = 34.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange Kreise), $T_{\text{Probe}} = 34.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (in B graue Quadrate und in D rote Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 35.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (nur in B graue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 35.6 \text{ }^\circ\text{C}$ (nur in B graue Dreiecke) und $T_{\text{Probe}} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ (nur in B graue Kreise). Gerade Linien zeigen den Fit in A und B nach Gleichung (37) und (38) oder in C und D nach Gleichung (39). Die gepunkteten und die gestrichelten Linien stellen in A und B die separierten Ornstein-Zernike- (hoher q -Bereich) und Porod- (niedriger q -Bereich) Anteile und in C und D die separierten Ornstein-Zernike- (hoher q -Bereich) und Debye-Bueche- (niedriger q -Bereich) Anteile dar. Grau markierte Datenreihen wurden direkt während oder nach dem Kollabieren der Mikrogele oberhalb der VPT-Temperatur ($T > T_{\text{VPT}}$) gemessen und können nicht mit den Gleichungen (37), (38) und (39) gefittet werden. In B liegt beim Experiment der Beamstop bei $0.0025 \text{ } \text{Å}^{-1}$, wodurch die drei ersten Datenpunkte im niedrigen q -Bereich bedeutungslos sind und nicht für die Auswertung und das Fitten berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden diese drei Datenpunkte in D nicht betrachtet. Die Pfeile deuten den Verlauf der Streukurven mit steigender Temperatur an. Die Fehlerbalken werden durch den Fehler des Messinstruments nach Abzug der Hintergrundmessungen erhalten. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

Diese Interpretationen liefern ein semiquantitatives, konzeptionell gleichbleibendes Bild, jedoch keins, was viele verschiedene Gele oder Zustände beschreiben kann. Um diesen Umstand zu ändern, wird ein alternativer Ansatz zur Datenauswertung auf

Basis der Panyukov–Rabin-Theorie verwendet.^{180-181,306-307} Die Streufunktion kann durch die Summe einer Ornstein–Zernike-artigen Lorentzfunktion und einer Debye–Bueche-artigen quadrierten Lorentzfunktion¹⁷¹ beschrieben werden, um ξ und Ξ zu erhalten.¹²⁹

$$I(q) = \frac{I_{OZ}(0)}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{I_{SL}(0)}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} \quad (39)$$

Zuerst wird ξ durch einen linearisierten Ornstein–Zernike-Plot, $I(q)^{-1}$ gegen q^2 , berechnet. Die Daten werden dabei mit folgender Funktion gefittet¹⁷⁵

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{I_{OZ}(0)} + \frac{1}{I_{OZ}(0)} \xi^2 q^2. \quad (40)$$

Anschließend werden die originalen, nicht linearisierten Daten mit Gleichung (39) gefittet, wobei die aus dem linearisierten Ornstein–Zernike-Plot erhaltenen Werte für ξ und $I_{OZ}(0)$ als feste Parameter verwendet werden und der Fit nur die Parameter Ξ und $I_{SL}(0)$ bestimmt. Die Fitkurven sind in **Abb. 3.2C**, dem homogen photogelierten Mikrogel **6** und in **Abb. 3.2D**, dem frei radikalisch gelierten Mikrogel **12**, abgebildet. Mit dieser Auswertungsroutine werden für ξ im gequollenen Zustand bei der Temperatur $T_{\text{Probe}} = 30 \text{ °C}$ bei allen frei radikalisch hergestellten Mikrogelen (**11**, **12** und **14**) Werte im Bereich von 3–10 nm erhalten, wobei gilt, je heterogener das Mikrogel, umso größer ξ . Während des Entquellens dieser Mikrogele kollabiert ξ auf 1–2 nm bei $T_{\text{Probe}} = 40 \text{ °C}$,^{175,308,314} wie in **Abb. 3.3A–C** durch die kleinen Kreise gezeigt wird. Diese Beobachtung kann erklärt werden, wenn ξ ein Maß für die Polymernetzwerk-Maschengröße ξ_{stat} ist. Diese nimmt gleichmäßig mit der Gelgeometrie, in diesem Fall dem Mikrogeldurchmesser d , während des Kollabierens des Mikrogels ab.³⁰⁸ Es ist anzumerken, dass die durch den linearisierten Ornstein–Zernike-Plot erhaltenen Werte von ξ eigentlich außerhalb des gemessenen q -Bereiches liegen. Dieser q -Bereich wird jedoch durch inkohärente Streuung dominiert und aus diesem Grund wird ein q -Bereich verwendet der leicht unterhalb davon liegt. Die Werte von ξ werden daher durch Extrapolation erhalten. Um diesen Ansatz und die Verlässlichkeit der ξ -Werte zu untermauern, werden diese mit berechneten ξ -Werten aus einer anderen Messmethode verglichen. Aus den Quellversuchen (Kapitel 2) an den gleichen Mikrogelen und deren Auswertung auf Basis der Flory–Rehner-Theorie, wurde die durchschnittliche Polymervernetzungs-

dichte, wie in **Tabelle 3.1** gezeigt, erhalten. Mit dieser Vernetzungsdichte kann der durchschnittliche Abstand der Vernetzungen im Gel ξ_{Masch} , einem Maß der durchschnittlichen Polymernetzwerkmaschengröße, wie folgt berechnet werden

$$\xi_{\text{Masch}} = (v_{\text{eff}} N_A)^{\frac{1}{3}}, \quad (41)$$

wobei N_A die Avogadrokonstante ist. Die auf diese Weise berechneten ξ -Werte (**Tabelle 3.1**) spiegeln sehr gut die *via* linearisiertem Ornstein-Zernike-Fit extrapolierten ξ -Werte wider. Zusätzlich ist die temperaturabhängige Abnahme der ξ -Werte mit dem Quellverlauf des Mikrogels vergleichbar. Im Gegensatz zu ξ weist Ξ ein etwas anderes Verhalten, wie in **Abb. 3.3A-C** durch die großen Kreise dargestellt, auf. In dem Mikrogel **12**, welches durch freie radikalische Gelierung bei $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, wird im Bereich von $T_{\text{Probe}} = 30\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ eine leichte Zunahme von Ξ beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb der VPT-Temperatur wird ein Kollabieren von Ξ bei steigender Temperatur, wie in **Abb. 3.3C** gezeigt, beobachtet. Bei den Mikrogelen **11** und **14**, die bei $T_{\text{prep}} = 20$ oder $28 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, kollabiert Ξ über den gesamten gemessenen Temperaturbereich ähnlich zu ξ (**Abb. 3.3A,B**). Diese Temperaturabhängigkeit von Ξ kann durch seine Zusammensetzung aus zwei Komponenten erklärt werden. Einerseits wird Ξ_{stat} als statische räumliche Polymernetzwerk-Heterogenität auf Längenskalen von 10–1000 nm angenommen, Ξ_{dyn} andererseits als dynamische, thermische Konzentrationsfluktuationen auf der gleichen Längenskala. Bei Erhöhung der Temperatur auf dem Weg zum und nach dem VPTs-Punkt nehmen thermische Konzentrationsfluktuationen zu, was zu einer Divergenz von Ξ_{dyn} führt. Wenn also Ξ_{dyn} einen großen Beitrag zu Ξ leistet, wird Divergenz von Ξ beobachtet. Dies kann man anhand des bei $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ frei radikalisch hergestellten Mikrogels **12**, welches bereits relativ homogen ist, in **Abb. 3.3C** sehen. Bei Annäherung an den VPTs-Punkt nimmt Ξ zu, bevor es oberhalb von T_{VPT} zusammen mit dem kollabierenden Mikrogel zusammenfällt. Wenn die Mikrogele heterogen sind, überlagert der Ξ_{stat} -Anteil den dynamischen Ξ_{dyn} -Anteil.¹²³ Während des Entquellens nähern sich die statischen, räumlichen Heterogenitäten aneinander an, demnach nimmt Ξ_{stat} während des VPTs ab und zwar gleichermaßen zu der kollabierenden Polymernetzwerkmaschengröße ξ und der gesamten Gelgröße d . Dies wurde auch so bei den heterogen gelierten Mikrogelen **11** und **14** ($T_{\text{prep}} = 20$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$) gefunden und ist in **Abb. 3.3A,B** abgebildet.

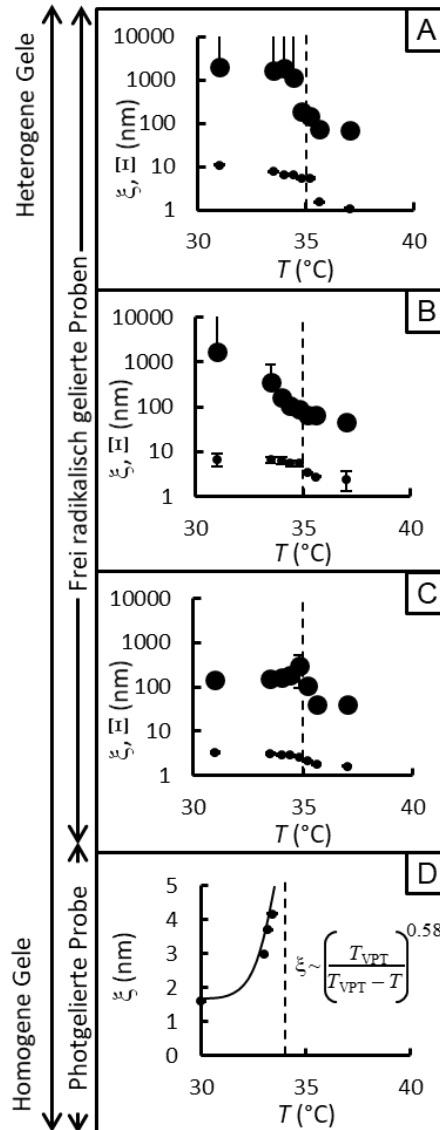


Abb. 3.3 Korrelationslängen ξ im Bereich von 1–10 nm und E im Bereich von 10–1000 nm während des VPTs von Mikrogelen mit unterschiedlicher Polymernetzwerk-Heterogenität, gemessen bei verschiedenen Temperaturen in D_2O . Die Werte werden aus den SANS-Kurvenfits mit Gleichung (39) erhalten. Die heterogenen Gele werden via freier radikalischer Copolymerisation mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei A mit $T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, bei B mit $T_{\text{prep}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei C mit $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. D zeigt das via Photogelierung homogen hergestellte Mikrogel **6** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von 3 Mol%. Die gepunkteten Linien zeigen die VPT-Temperatur T_{VPT} aus den Quellversuchen in Kapitel 2. Die Fehlerbalken von E in A–C zeigen die Ungenauigkeit aus dem Fitting nach Gleichung (39) unter der Verwendung eines Levenberg–Marquardt-Iterationsalgorithmus. Die Fehlerbalken von ξ zeigen die Ungenauigkeit aus dem Fitting nach Gleichung (40). Die großen Kreise geben E und die kleinen Kreise ξ . Verwendet mit Erlaubnis von Referenz²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

Alternativ kann E als Kombination zweier verschiedener Anteile beschrieben werden, einem Anteil mit permanenter Polymernetzwerk-Heterogenität E_{stat} und einem anderen Anteil mit wachsenden hydrophoben Clustern während des VPTs von PNIPAAm E_{Cluster} .¹⁷⁵ Ähnlich wie bei der vorherigen Interpretation, können, in Abhängigkeit des Grades an statischen Heterogenitäten E_{stat} , diese beiden Anteile

entweder zum Kollabieren von Ξ , zur Divergenz von Ξ oder zu einer Kombination von beidem führen.

Im Gegensatz zu diesen noch etwas heterogeneren Mikrogelen **11**, **12** und **14** zeigt das homogenste Mikrogel **6** eine Divergenz der Korrelationslänge ξ (**Abb. 3.3D**). ξ folgt hierbei einem Potenzgesetz wie dem in Gleichung (38) mit einem Exponenten von $\nu = 0.58$. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Resultat ($\nu = 0.64$) durch die andere Datenauswertung (Fitten mit den Gleichungen (37) und (38)). Da dies aber nur für das homogenste Gel **6** nachgewiesen werden konnte, wird geschlussfolgert, dass sich anscheinend nur sehr homogene Mikrogele zur Detektion von dynamischen Konzentrationsfluktuationen eignen. Diese Schlussfolgerung wird durch den Fakt, dass die Ergebnisse unabhängig von der Art der Datenanalyse erhalten wurden, untermauert. Dies ist anders bei den weniger homogenen Proben. Während das Fitten mit den Gleichungen (37) und (38) eine divergierende Ornstein-Zernike-artige Korrelationslänge ξ aus den gemessenen SANS-Daten ergibt, wird nach Fitten mit Gleichung (39) eine kollabierende statische Maschengröße ξ erhalten. Diese unterschiedlichen Ergebnisse belegen, dass statische Heterogenitäten zu einer Mehrdeutigkeit bzw. zu Ungenauigkeiten führen, wenn mittels Neutronenstreuung nanometergroße Phänomene bei Gel-VPT untersucht werden.

Alle Ergebnisse aus den Kapiteln **2** und **3** zeigen, dass nur homogene Gele verwendet werden können, um dynamische Fluktuationen gezielt zu untersuchen. Die Strategie, homogene Proben mittels Photogelierung in Kombination mit tröpfchenbasierter Mikrofluidik herzustellen, ist ein Fortschritt. Jedoch weisen auch die Mikrogele, die so hergestellt wurden, eine Restheterogenität auf. Zur weiteren Verbesserung sollten zukünftige Arbeiten nicht nur gezielt die Homogenität auf der Skala von 10–1000 nm optimieren, sondern ebenfalls auf der Skala von 1–10 nm. Dies könnte durch die Verwendung von modellartigen Netzwerkstrukturen, wie sie die Tetra-PEG-Gele von Sakai und Shibayama aufweisen, geschehen.^{24,281,309-311}

3.3 Zusammenfassung

Die Analyse *via* SANS von nanometergroßen dynamischen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs von thermoresponsiven Polymergele wird durch die Koexistenz von nanometergroßen statischen Polymernetzwerk-Heterogenitäten erschwert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche

Auswertemethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit solcher Fluktuationen führen. Um hierzu ein einheitliches Bild zu erschaffen, wurden Mikrogele mittels tröpfchenbasierter Mikrofluidik mit kontrollierter und minimierter statischer Polymernetzwerk-Heterogenität als Plattform für die systematische Untersuchung von nanometergroßen dynamischen Konzentrationsfluktuationen hergestellt. Besonders die Mikrogele, die durch die kontrollierte Photogelierung von bereits synthetisierten Polymeren hergestellt wurden, zeigen weniger Überlagerung solcher dynamischen Konzentrationsfluktuationen durch eingebaute statische Polymernetzwerk-Heterogenitäten. Wenn diese homogenen Mikrogele *via* SANS gemessen werden, können die während des VPTs auftretenden dynamischen Konzentrationsfluktuationen eindeutig aus den SANS-Daten bestimmt werden. Dabei spielt die Auswahl der Auswertemethode keine entscheidende Rolle. Im Gegensatz dazu ist die getrennte Auswertung von dynamischen Konzentrationsfluktuationen und statischen Polymernetzwerk-Heterogenitäten bei den *via* freier radikalischer Copolymerisation hergestellten heterogenen Gelen mit einer größeren eingebauten statischen Heterogenität nicht möglich. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel ergeben daher, dass es notwendig ist, die Homogenität in umgebungssensiblen Polymergelen weiter zu erhöhen. Dazu können zum Beispiel die von Shibayama und Sakai hergestellten, fast perfekt homogenen Gele durch die intermolekulare Vernetzung sternförmiger Polymerblöcke verwendet werden.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Allgemeine Angaben

Alle Angaben hierzu sind im Kapitel **2.3.1** angegeben.

3.4.2 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Neutronenstreuexperimente an den frei radikalisch hergestellten Mikrogelelen wurden am Messgerät *KWS3* des *Jülicher Zentrums für Forschung mit Neutronen* am Standort München-Garching an der *Heinz Maier-Leibniz Forschungs-Neutronenquelle (FRMII)* durchgeführt. Die verwendeten *Hellma-QX-404* Küvetten haben eine Schichtdicke von 1 mm. Es wurde ein kalter Neutronenfluss mit der Wellenlänge $\lambda = 12.8 \text{ \AA}$ und einem Probe-Detektor-Abstand von 1.2 m verwendet. Die Beam Size

ist hierbei 15×7 mm und die maximale Zählrate beträgt $68000 \text{ Neutronen} \cdot \text{s}^{-1}$. Der abgedeckte q -Bereich geht von $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ bis circa $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ und hat eine Wellenlängenverteilung von $\Delta\lambda/\lambda \approx 20\%$. Der Beamstop liegt bei 0.0025 \AA^{-1} , demnach sind die drei Streupunkte, die am weitesten innenliegen, ohne Signifikanz und werden bei der Auswertung nicht betrachtet. Die Rohdatenbereinigung enthält Korrekturen der Detektorsensibilität, den Abzug der Leerzellenstreuung, des Hintergrundrauschen, der Transmissionsmessung und der mit Hilfe des Volumenanteils gewichteten D_2O -Streuung. Die Streukurven wurden durch die Absolutintensitäten, ermittelt durch die Messung des Direktstrahls, kalibriert.^{176,315} Die Messung fand im Hochvakuum statt und die Probe wurde mittels eines *Julabo* Thermostats auf $\pm 0.1 \text{ K}$ temperiert. Pro Temperaturschritt wurde eine Stunde gewartet, damit die Gelpartikel äquilibrieren konnten.

Die Neutronenstreuexperimente an dem mittels Photogelierung hergestellten Mikrogel **6** (PNIPAAM-co-DMMIAAm mit 3.0 Mol% DMMI-Anteil) wurden am Messgerät *V16* des *Helmholtz-Zentrums Berlin* am Standort Berlin-Wannsee am *BER II* Forschungsreaktor durchgeführt. Die verwendeten *Hellma-QX 404*-Küvetten haben eine Schichtdicke von 1 mm. Es wurde ein kalter Neutronenfluss mit der Wellenlänge $\lambda = 7.6\text{--}12.8 \text{ \AA}$ und einem Probe-Detektor-Abstand von 11.23 m verwendet. Der abgedeckte q -Bereich geht von $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ bis circa $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ hat eine Wellenlängenverteilung von $\Delta\lambda/\lambda \approx 5\%$. Die Rohdatenbereinigung enthält Korrekturen der Detektorsensibilität, den Abzug der Leerzellenstreuung, des Hintergrundrauschen, der Transmissionsmessung und der mit Hilfe des Volumenanteils gewichteten D_2O -Streuung. Die Streukurven wurden über eine Referenzmessung einer 1 mm dicken Platte aus „glassy carbon“ (Probe M25, bereitgestellt von Jan Ilavsky, *Argonne National Laboratory*) kalibriert.³¹⁶ Die Probe wurde mittels eines Thermostaten auf $\pm 0.05 \text{ K}$ temperiert. Pro Temperaturschritt wurde eine Stunde gewartet, damit die Gelpartikel äquilibrieren konnten.

Das Fitten aller SANS-Daten wurde mit der Software *OriginPro* von *OriginLab* durchgeführt. Es wird ein Levenberg–Marquardt-Iterationsalgorithmus verwendet, der den besten Fit bei einer χ^2 -Toleranz von 10^{-9} angibt.

Alle weiteren experimentellen Details wurden in den Abschnitten **2.3.1–2.3.5** bereits angegeben.

Kapitel IV

4 Vernetzungsdefekte und Dynamik in Gelen mit supramolekularen Polymermodellnetzwerken

Teile dieses Kapitels wurden im *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* im Jahr 2017 publiziert.³¹⁷

4.1 Einleitung

Polymergele bestehen aus dreidimensionalen Netzwerken, welche durch ein Lösungsmittel gequollen werden. Eine besondere Art dieser Materialien sind die supramolekularen Polymergele.⁹⁰ Die Ketten sind hierbei durch transiente, supramolekulare Wechselwirkungen, welche meistens durch Wasserstoffbrückenbindungen,³¹⁸⁻³²¹ Metallkomplexierung^{96,112-113,115} oder einer Mischung aus beiden gebildet werden,³²²⁻³²³ verbunden. Da diese Zustände der Polymernetzung reversibel sind, bieten supramolekulare Polymergele die Möglichkeit, als adaptive³²⁴ oder selbstheilende³²⁵⁻³²⁹ Polymergerüste oder Oberflächen verwendet zu werden.

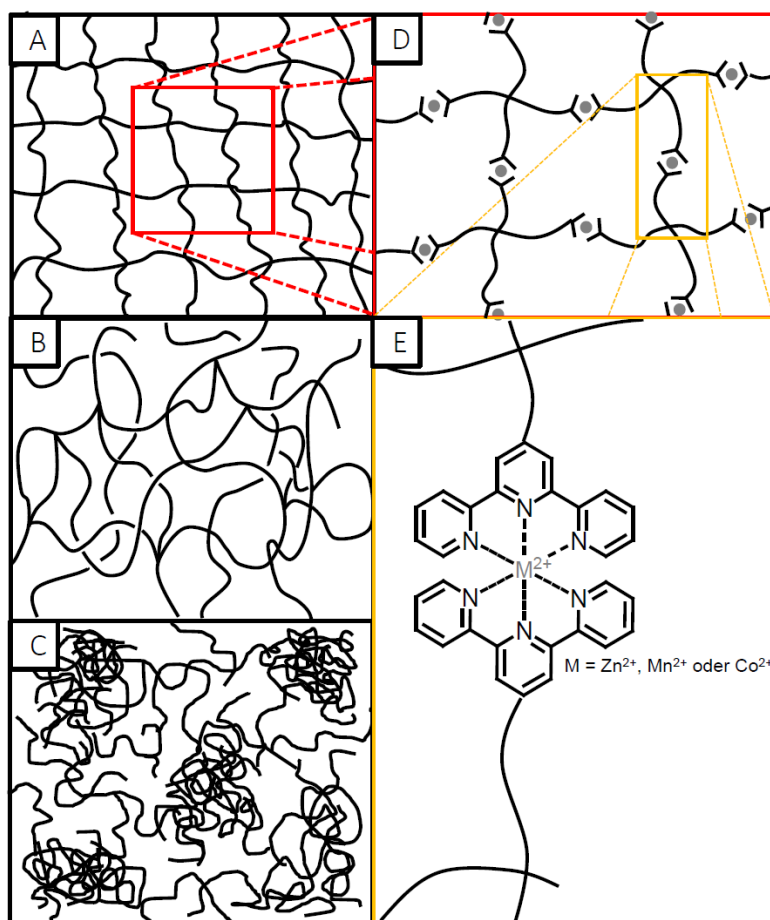


Abb. 4.1 Modulares System, um modellartige Polymernetzwerke mit kontrollierter, transientser Vernetzungsstärke und nanometergroße Polymernetzwerk-Architektur herzustellen. Es wird die Relaxation und die interne Dynamik der supramolekularen Polymergele untersucht. In A wird ein ideales, nahezu perfektes Modell eines homogenen Polymernetzwerkes mit monodisperser Maschengröße im Bereich von 1–10 nm dargestellt. In B wird ein wahrscheinlicheres Polymernetzwerk mit polydisperser Verteilung der Maschengröße im Bereich von 1–10 nm dargestellt. In C wird die Polymernetzwerk-Heterogenität, die aufgrund von Clusterbildung der Vernetzung vorkommt, auf größeren Längenskalen im Bereich von 10–100 nm dargestellt. In D wird der Ansatz, um supramolekulare Polymernetzwerke mit Strukturen wie in A skizziert herzustellen, illustriert. In E wird die Vernetzung der Terpyridineinheiten durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen abgebildet. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³³³. Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry.

Um diese Eigenschaften gezielt verwenden zu können, ist es notwendig die mikroskopischen Mechanismen der Kettenrelaxation und Dynamik in diesen Netzwerken zu verstehen, da dies die Basis der makroskopischen Verwendung und der Selbstheilung ist.³³⁰ Dies ist jedoch ein relativ schwieriges Unterfangen. Die Kettendynamik wird durch die transiente Bindung bzw. Nicht-Bindung und durch Ketten-Rouse oder Reptationsdynamiken bestimmt.³³¹⁻³³² Des Weiteren wird es komplexer, wenn irreguläre Netzwerkstrukturen zu einer lokalen Variation dieser beiden Faktoren führt. Typische Beispiele für irreguläre Netzwerkstrukturen sind dabei Netzwerkdefekte sowie nicht perfekte Kettenverbindungen. Abhängig vom Ausmaß dieser Defekte in einem supramolekularen Polymernetzwerk wird das Verhältnis von den supramolekular-chemischen und Polymer-physikalischen Anteilen an der Kettendynamik variiert. Dadurch können die Kettenrelaxation und die Kettendynamik sehr stark beeinflusst und verändert werden. Um jedoch gezielt Polymernetzwerkgele als funktionelle Materialien herzustellen, muss diese Komplexität berücksichtigt und bestimmt werden.

Einige Studien aus der Arbeitsgruppe um Seiffert haben sich mit dieser Problematik befasst. Sie haben gut definierte supramolekulare Polymernetzwerkgele mit modellartiger nanometergroßer Architektur hergestellt.³³³ Diese werden aus vierarmigen, sternförmigen PEG-Einheiten, welche an jedem Ende der vier Arme eine Tpy-Einheit enthalten, ab jetzt Sticker genannt, gebildet. Die Komplexierung dieser Tpy-Gruppen mit Metallionen führt zu einem supramolekularen Polymernetzwerk (**Abb. 4.1**). Falls jeder der vier Polymerarme mit einer Tpy-Endgruppe funktionalisiert ist und eine perfekte Stöchiometrie dieser Sticker zu den vernetzenden Metallionen vorliegt, bilden sich Netzwerke mit sehr geringer räumlicher Inhomogenität aus, die nahezu ideale elastisch effektive Vernetzung aufweisen.³³³ In einer weiteren Studie von Rossow, Seiffert und Habicht wurde die Dynamik des Modellnetzwerkes mittels der diffusiven Bewegung der Fluoreszenz markierten Tracer innerhalb des Modellnetzwerkes untersucht. Dazu wurden Tracer, bei denen drei Arme mit Terpyridin (Sticker) funktionalisiert sind und ein Arm mit einem Fluorophor markiert ist, verwendet. Dadurch entstehen Vernetzungsdefekte innerhalb des Netzwerkes direkt an dem Arm, der keinen Sticker enthält (**Abb. 4.2A**). Die durch die Defektfraktion entstehende Tracer-Bewegung innerhalb des

Netzwerkes wird mit einem „walking“-Mechanismus beschrieben.³³⁴ Ziel dieser Arbeit war es, diese Studie auszuweiten und dieses konzeptionelle Bild zu erweitern.

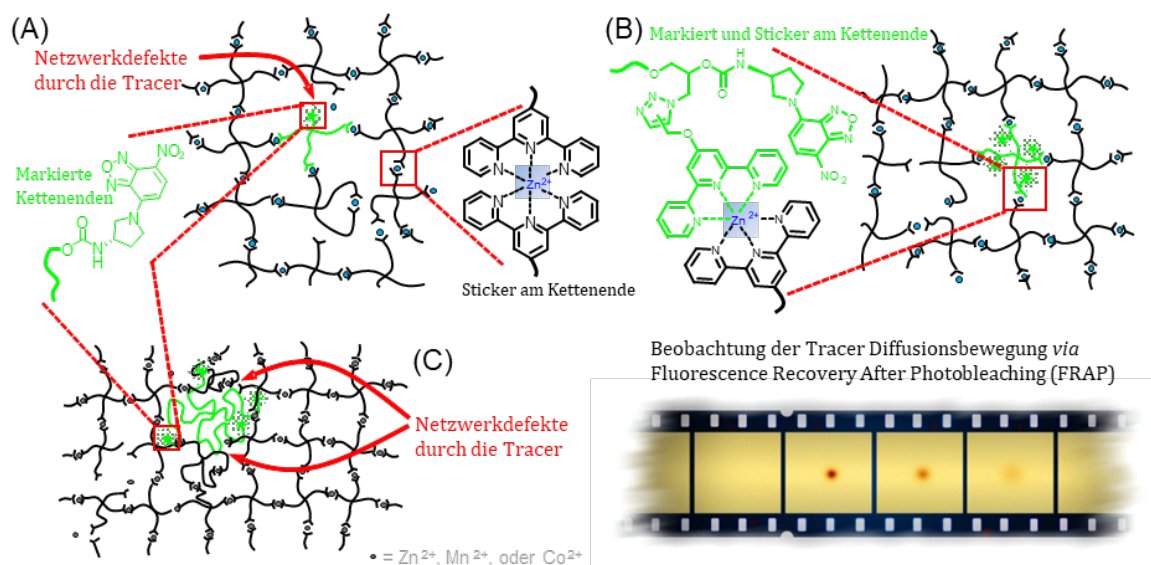


Abb. 4.2 Konzept der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeit. Supramolekulare Modellnetzwerk-Gele werden aus vierarmigen, sternförmigen PEG-Einheiten hergestellt. Diese sind transient vernetzt durch die Metallkomplexierung der kettenendmarkierten Sticker (Tpy-Gruppen) mit Übergangsmetallionen (Zn^{2+} , Mn^{2+} oder Co^{2+}). Innerhalb dieser Netzwerke werden 2% der Netzwerkanteile von drei verschiedenen, grün fluoreszierend markierten Tracer-Polymeren ersetzt. Diese Tracer werden verwendet, um die Diffusionsbewegung via FRAP zu untersuchen. A zeigt Tracer, bei denen drei Arme mit Terpyridin funktionalisiert sind und ein Arm mit einem Fluorophor markiert ist. Dadurch wird direkt an dem Arm, der keinen Sticker trägt, ein Vernetzungsdefekt kreiert. B zeigt Tracer, bei denen alle vier Arme mit Terpyridin funktionalisiert und zusätzlich alle vier Arme mit einem Fluorophor markiert sind. Es wird erwartet, dass diese sich perfekt in die Netzwerkstruktur einfügen, ohne Defekte zu kreieren. C zeigt Tracer, die keine Sticker enthalten aber größer als die ideale Netzwerk-Maschengröße sind. Sie beeinflussen die Vernetzung im Netzwerk um sich herum. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

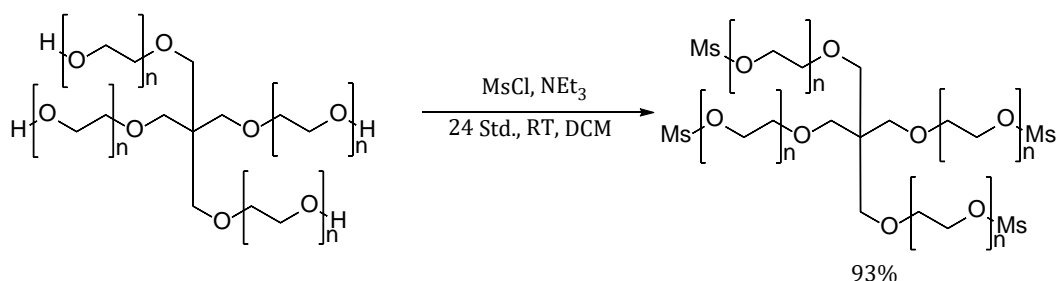
In dem vorliegenden Kapitel wird die Arbeit zur Bestimmung von der diffusen Bewegung innerhalb eines Modellnetzwerkgeles vorgestellt. Dazu wurden die diffusen Bewegungen von 2% fluoreszenzmarkierter Polymerfraktionen innerhalb eines Modellnetzwerkgeles, bestehend aus mit Tpy-funktionalisierten Tetra-Arm-PEG, untersucht. Ein Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Einfluss, den die Netzwerkdreiecke auf die Diffusion haben. Es wurden drei verschiedene Arten an markierten Tracerpolymeren miteinander verglichen. Hierfür wird zunächst die vorausgegangene Untersuchung zu den Tracern mit drei Tpy-funktionalisierten Armen und einem Fluorophor-markierten Arm betrachtet. Diese Tracer kreieren in ihrer unmittelbaren Umgebung inhärente Vernetzungsdefekte im Netzwerk (**Abb. 4.2A**). Für Vergleichszwecke werden auch Tracer, bei denen alle vier Arme mit Terpyridin funktionalisiert und zusätzlich mit einem Fluorophor markiert sind,

verwendet. Es wird erwartet, dass sich diese perfekt in die Netzwerkstruktur einfügen, ohne Defekte zu kreieren (**Abb. 4.2B**). Sie besitzen die gleiche Struktur wie das Matrix-Polymer und demnach kommt es lediglich zur Selbstdiffusion. Zu weiteren Vergleichszwecken wird als dritter Tracer ein Tracerpolymer ohne jegliche Typ-Einheit (Sticker) verwendet. Dieser Tracer ist jedoch größer als die Maschengröße der Polymermatrix, weswegen er aus sterischen Gründen Netzwerkdefekte in seiner unmittelbaren Umgebung kreieren wird, wie in **Abb. 4.2C** zu sehen.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

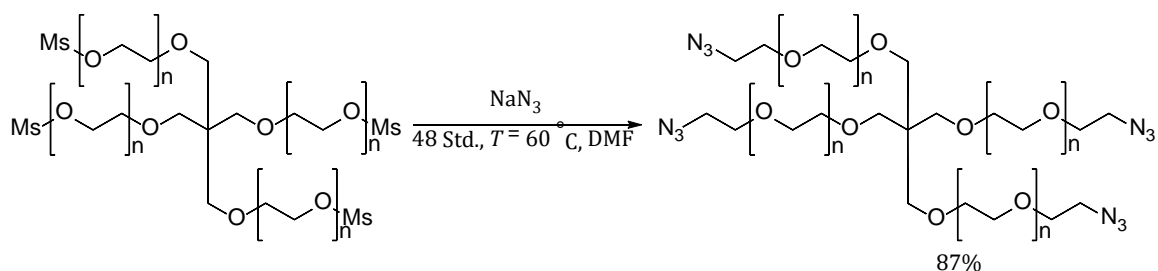
4.2.1 Herstellung von Tetra-Arm-PEG–Terpyridin (15)

Das mit Terpyridin funktionalisierte vierarmige, sternförmige Polyethylenglycol wurde nach einer Vorschrift von Rossow in einer dreistufigen Synthese hergestellt.³³³ Im ersten Schritt wurde Tetra-Arm-PEG–OH mit einer molaren Masse von $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 70 °C im Hochvakuum geschmolzen, um Wasserreste zu entfernen. Durch die Reaktion mit Triethylamin und Methansulfonylchlorid konnte Tetra-Arm-PEG–OH mesyliert werden und lieferte mit guter Ausbeute Tetra-Arm-PEG–OMs (**Schema 4.1**). Der quantitative Umsatz der Hydroxygruppen zu Mesylgruppen konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden.



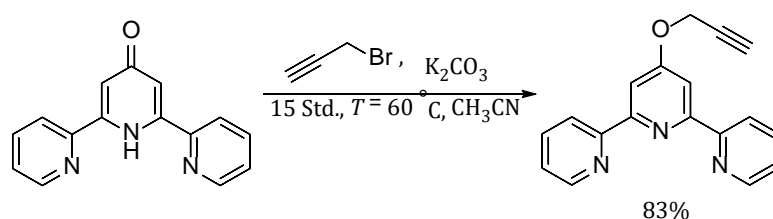
Schema 4.1 Synthese von Tetra-Arm-PEG–OMs.

Nach Mesylierung konnten die Azidgruppen eingeführt werden (**Schema 4.2**).

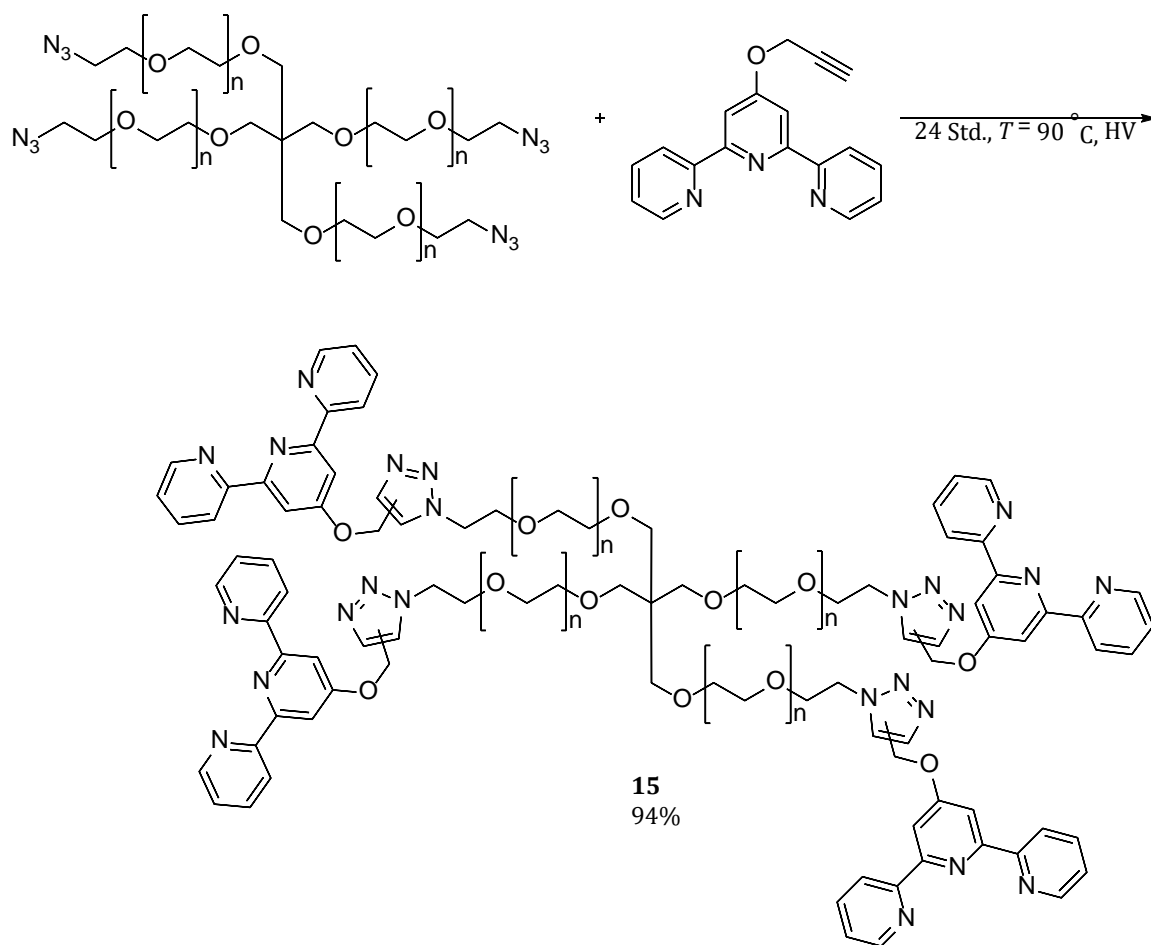


Schema 4.2 Synthese von Tetra-Arm-PEG-N₃.

Hierzu wurde das Polymer in DMF gelöst und für zwei Tage mit Natriumazid gerührt. Tetra-Arm-PEG-N₃ wurde dabei mit guten Ausbeuten erhalten. Der quantitative Umsatz der Mesitylgruppen konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Für die Umsetzung zum Tetra-Arm-PEG-Tpy musste zunächst ein Propargyl-terpyridin synthetisiert werden. Dazu wurde 4'-Hydroxy-2,2':6,6''-Terpyridin mit Kaliumcarbonat und Propargylbromid umgesetzt und das Propargyl-Terpyridin mit guter Ausbeute erhalten (**Schema 4.3**).



Schema 4.3 Synthese des Propargyl-Terpyridins.

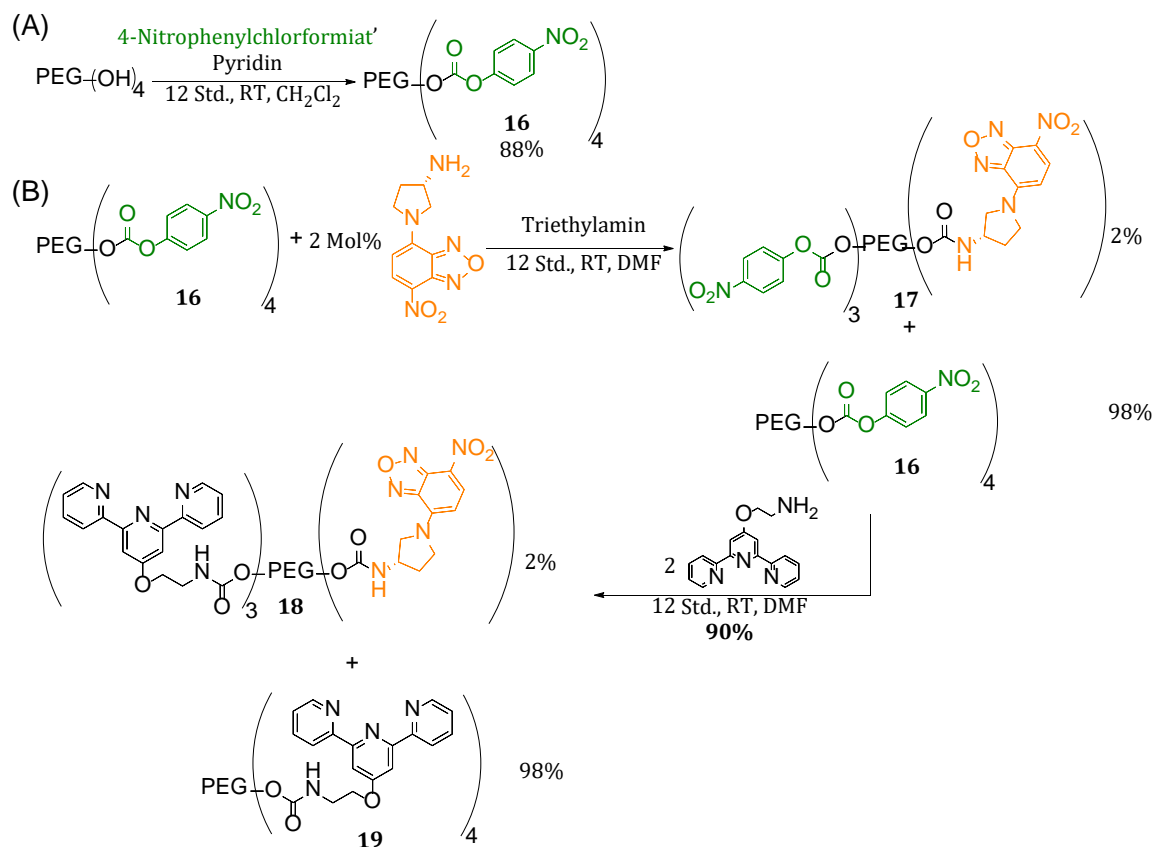


Schema 4.4 Synthese von **15**.

Im letzten Schritt wurde in einer Azid-Alkin-Huisgen-Cycloaddition das Tetra-Arm-PEG-Terpyridin quantitativ durch eine Klick-Reaktion von Propargyl-Terpyridin mit Tetra-Arm-PEG- N_3 synthetisiert (**Schema 4.4**). Das Endprodukt sowie die Zwischenprodukte wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert, um ihre Struktur und Reinheit zu bestätigen. Alle Spektren stimmten mit denen aus der Literatur überein.³³³ Der Umsatz der Azidgruppen mit Terpyridin wird durch UV-Spektroskopie bestimmt und ergibt 96%.

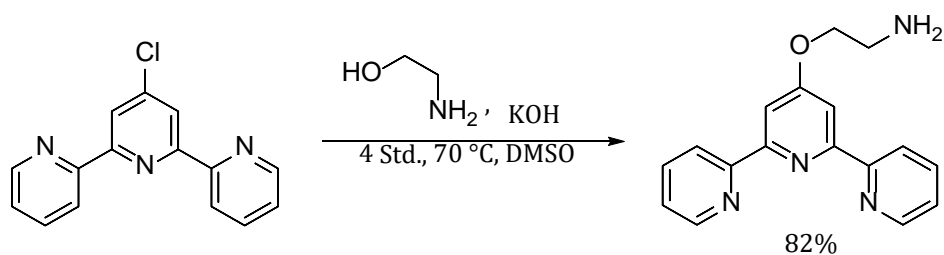
4.2.2 Darstellung des Tracers mit drei Stickern und einem fluoreszierenden Marker

Das mit Terpyridin funktionalisierte vierarmige, sternförmige Polyethylenglycol, wobei ca. 2% mit (*S*)-(+)-4-(3-aminopyrrolidino)-7-Nitrobenzofurazan markiert sind, wurde nach einer Vorschrift von Rossow in einer dreistufigen Synthese hergestellt (**Schema 4.5**).³³⁴



Schema 4.5 Synthese des Tracers mit drei Stickern und einem fluoreszierenden Marker (drei assoziierbare Arme). Grün stellt dabei die aktivierte Spezies dar und orange den fluoreszierenden Marker.

Zuerst wurde das Hydroxy-terminierte PEG mit einer molaren Masse von $10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Zugabe von 4-Nitrophenylchlorformiat in eine aktivierte Form gebracht (**Schema 4.5A**). 2% dieser aktivierten Form wurden anschließend mit NBD markiert (**Schema 4.5B**). Aufgrund von Poisson-Statistik führt der große Überschuss an PEG in diesem Reaktionsschritt nur zur NBD-Markierung eines einzelnen Armes pro Stern-PEG. Zuletzt wurden die restlichen aktivierten Gruppen in der Probe mit einem aminofunktionalisierten Terpyridin umgesetzt. Das aminofunktionalisierte Terpyridin wurde dabei Analog zu der Vorschrift von Rossow hergestellt.³³⁵ Dabei wurde 4'-Chloro-2,2':6',2''-Terpyridin mit 2-Aminoethanol umgesetzt wie in **Schema 4.6** gezeigt.

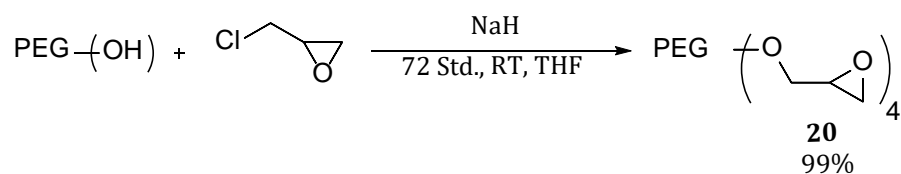


Schema 4.6 Synthese des aminofunktionalisierten Terpyridins.

Als Ergebnis der Umsetzung mit dem aminofunktionalisierten Terpyridin wird eine Polymermischung erhalten, die zu 98% aus Tetra-Arm-PEG-Terpyridin besteht. 2% bestehen aus Tetra-Arm-PEG bei dem drei Arme mit Terpyridin und der vierte Arm mit einem NBD Fluorophor funktionalisiert sind. Die jeweils quantitative Umsetzung der funktionellen Gruppen wurden *via* $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen und stimmen mit den Literaturwerten überein.³³⁴ Der Umsatz mit Terpyridin wird durch UV-Spektroskopie bestimmt und ergibt 97%. Der Umsatz mit NBD wird ebenfalls durch UV-Spektroskopie bestimmt und ergibt $\sim 1\%$.

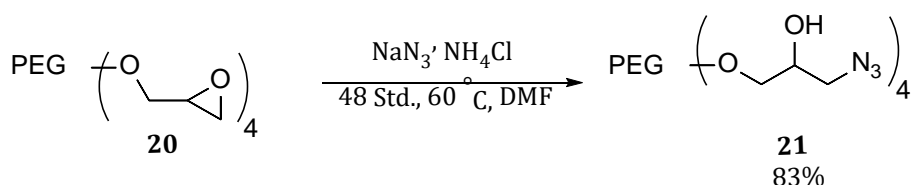
4.2.3 Darstellung des Tracers mit vier Stickern und vier fluoreszierenden Markern

Tetra-Arm-PEG, das sowohl eine Terpyridineinheit als auch einen fluoreszierenden Marker (NBD) an jedem der vier Arme enthält, wurde in einer fünfstufigen Synthese hergestellt. Dazu wurde im ersten Schritt das Hydroxy-terminierte PEG mit einer molaren Masse von $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit Epichlorhydrin zum Tetra-Arm-PEG-Epoxid **20** umgesetzt (**Schema 4.7**).



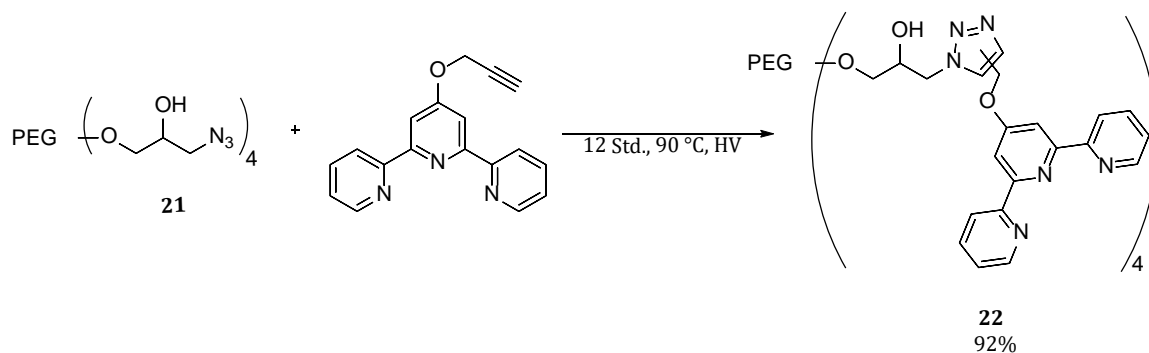
Schema 4.7 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Epoxid **20**.

Anschließend wurde das Tetra-Arm-PEG-Epoxid **20** mit Natriumazid zum Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Azid **21** umgesetzt (**Schema 4.8**).



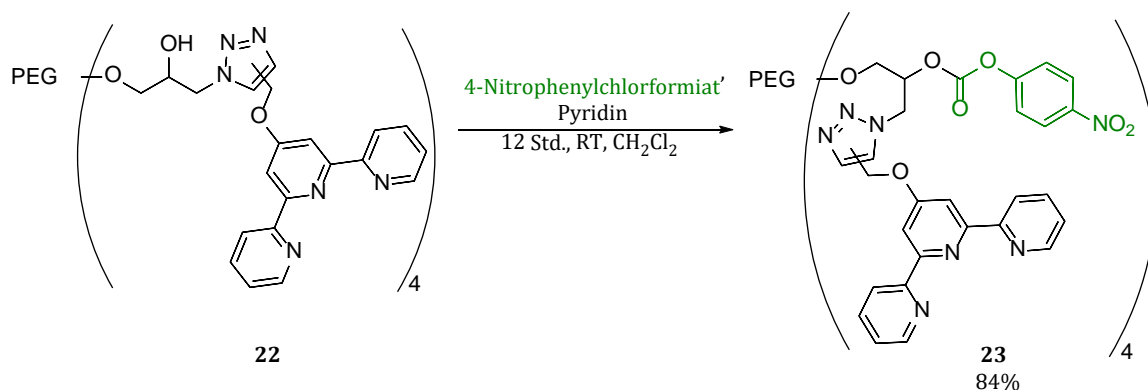
Schema 4.8 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Azid **21**.

Das Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Azid **21** wurde mit dem Propargyl-Terpyridin in einer Azid-Alkin-Huisgen-Cycloaddition zum Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Terpyridin **22** umgesetzt (**Schema 4.9**). Um sicherzustellen, dass das Azid vollständig umgesetzt wurde, wurde zusätzlich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein IR-Spektrum aufgenommen, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Azidbande bei Verbindung **22** vollständig verschwunden war.



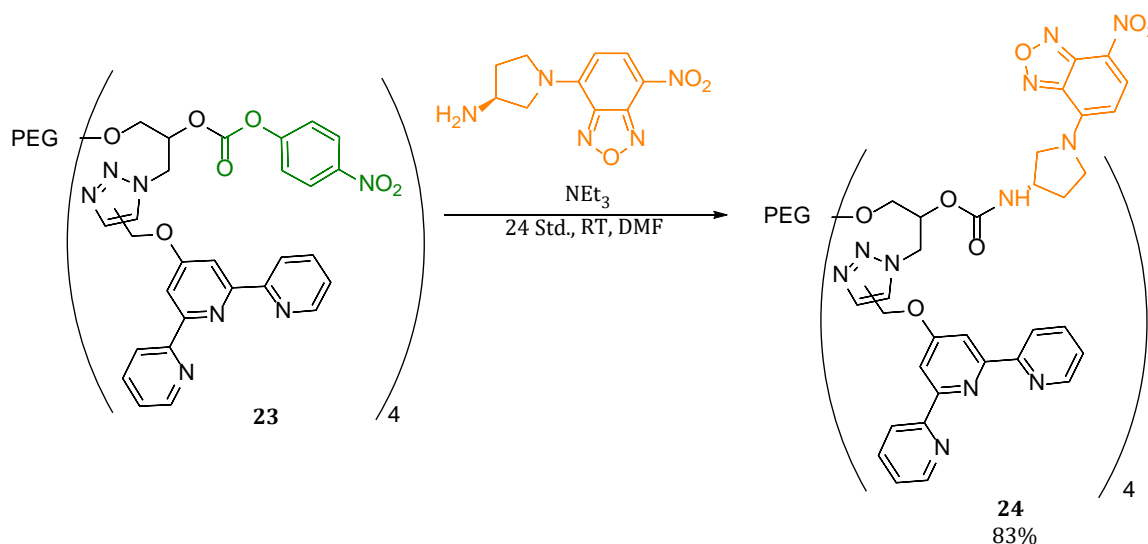
Schema 4.9 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Terpyridin **22**.

Das Tetra-Arm-PEG-Hydroxy-Terpyridin **22** wurde nun analog zu der Reaktion in **Schema 4.5A** durch die Zugabe von 4-Nitrophenylchlorformiat in eine aktivierte Form gebracht (**Schema 4.10**). Es wurde Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-Nitrochlorformiat **23** mit guter Ausbeute erhalten.



Schema 4.10 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-Nitrochlorformiat **23**. Grün stellt dabei die aktivierte Spezies dar.

Im letzten Schritt wurde das Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-Nitrochlorformiat **23** mit dem Farbstoff NBD umgesetzt, um das gewünschte Produkt Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-NBD **24** zu erhalten (**Schema 4.11**). Um die Umsetzung der Nitrochlorformiat-Gruppe zur NBD-Gruppe zu bestimmen, wurde ein UV-Spektrum aufgenommen. 97% der Arme sind laut UV-Messung mit NBD markiert und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten keine Banden des Nitrochlorformiat nachgewiesen werden.

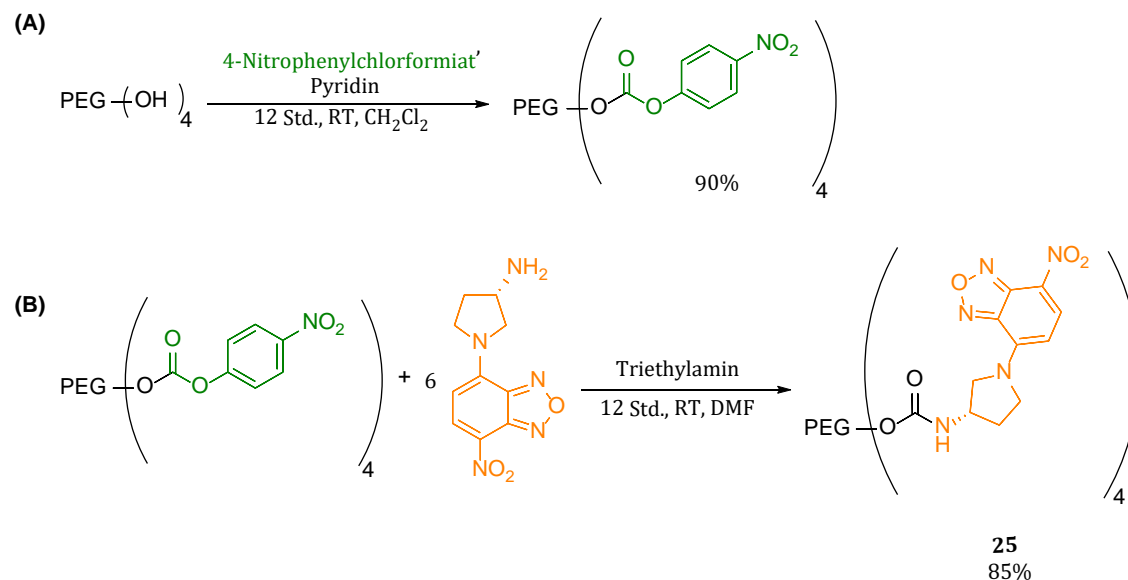


Schema 4.11 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridinyl-NBD **24**. Grün stellt dabei die aktivierte Spezies dar und orange den fluoreszierenden Marker.

4.2.4 Darstellung des großen Tracers ohne Sticker und vier fluoreszierenden Markern

Zur Herstellung des Tracers (mit NBD-Markern an jedem seiner vier Arme) der größer als die Maschengröße der Polymermatrix Tetra-Arm-PEG ist, wurde im ersten Schritt das Hydroxy-terminierte PEG mit einer molaren Masse von $21\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

durch die Zugabe von 4-Nitrophenylchlorformiat in eine aktivierte Form, wie in **Schema 4.12A** gezeigt, gebracht. Anschließend wurde die aktivierte Form mit NBD zum Tracer **25** umgesetzt (**Schema 4.12B**).



Schema 4.12 Synthese des großen Tracers Tetra-Arm-PEG-NBD **25**. Grün stellt dabei die aktivierte Spezies dar und orange den fluoreszierenden Marker.

Um die Umsetzung der Nitrochlorformiat-Gruppe zur NBD-Gruppe zu bestimmen, wurde ein UV-Spektrum aufgenommen. 92% der Arme sind laut UV-Messung mit NBD markiert und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten keine Banden des Nitrochlorformiates nachgewiesen werden.

4.2.5 Gelbeständigkeit in den FRAP-Experimenten

Während der FRAP-Experimente werden die Polymergele während des Photobleichens einer lokal hochenergetischen Bestrahlung ausgesetzt. Dennoch ist die Temperaturerhöhung durch den Bleichprozess vernachlässigbar, da die Temperatur dabei um weniger als 10 mK erhöht wird und demnach die Gelbeständigkeit nicht beeinflusst wird. Die lokale Temperaturerhöhung während des Bleichexperiments kann wie folgt berechnet werden³³⁶

$$\Delta T(0, t) = \frac{\sigma_L I_L \omega c \chi (1 - QE)}{ka\sqrt{8\pi}} \left[\left(1 + \frac{4\alpha t}{\sigma_L^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (42)$$

mit der Temperatur T , der Bleichzeit t , der Laserstrahl-Halbwertsbreite σ_L , der Laserstrahlintensität I_L , der molaren Absorption ω , der Fluorophor-Konzentration c ,

der Kanalbreite a , der thermischen Diffusivität von Wasser α , der thermischen Leitfähigkeit von Wasser k und der Flächenfraktion des Lasers auf der Gelprobe χ . Folgende Werte werden dabei verwendet: $\sigma_L = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\omega = 7.7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{m}^{-1}$, $QE = 0$, $\chi = 2.8 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 1.45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $k = 0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $a = 4.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $I_L = 0.05 \text{ W}$, $t = 3 \text{ s}$, $c = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. QE wird als 0 gewählt und demnach wird angenommen, dass die komplette absorbierte Energie der Fluorophore in thermische Energie transformiert wird. Mit diesen Werten ergibt sich als maximale Temperaturerhöhung aufgrund des Photobleichens 9.6 mK.

4.2.6 Ergebnisse Diskussion

Der hier verwendete Ansatz, um metallkomplexierte supramolekulare Polymernetzwerk-Gele herzustellen, basiert auf der Verwendung von vierarmige, sternförmige PEGs, welche mit Terpyridin Endgruppen-funktionalisiert sind.³³⁷⁻³³⁹ Die hergestellten PEG-Tpy-Polymere dienen hierbei als „Werkzeugkasten“, da sie es erlauben, die Stärke der Verbindung alleine durch unterschiedliche Übergangsmetalle zu variieren, ohne dabei die Netzwerkstruktur zu verändern.³³³ In dieser Arbeit werden hauptsächlich Zn^{2+} -Ionen als Übergangsmetallionen verwendet, um transiente Netzwerkgele herzustellen. Ein Ausdruck, der die supramolekulare Bindungsaffinität eines Metallions zu Terpyridin beschreibt, ist die Gleichgewichtsassoziationskonstante K . Sie verbindet die Gleichgewichtskonzentration von assoziierten Komplexen zu der Gleichgewichtskonzentration von nichtgebundenen Bindungsmotiven. Terpyridin komplexiert mit Metall(II)-Ionen im Verhältnis 2:1 ($\text{M} + 2 \text{ L} \rightarrow \text{ML}_2$) was zu $K = [\text{ML}_2]/([\text{M}][\text{L}]^2)$ führt. In vorherigen Arbeiten anderer Doktoranden wurde dies für Zn^{2+} -Terpyridin-Komplexe in DMF und in einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (1:1) mittels ITC bestimmt ($K_{\text{DMF}} = 1.2 \cdot 10^9 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ und $K_{\text{CHCl}_3\text{-MeOH}} = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$).³³³ Diese Werten zeigen, dass Tpy-Komplexe in Chloroform-Methanol stabiler als in DMF sind, was mit der Literatur übereinstimmt.³⁴⁰ Eine weitere Möglichkeit, die Stärke der Zn^{2+} -Terpyridin Komplexierung zu erfassen, ist die Bestimmung der kinetischen Dissoziationskomplexierungskonstante k_{diss} . Es sind nur Literaturwerte für wässrige Medien vorhanden, wobei für die Zn^{2+} -Terpyridin-Komplexierung $k_{\text{diss}} = 1.2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ist.³⁴¹

Mit den Verbindungen **15**, **18**, **24** und **25** werden supramolekulare Polymernetzwerke in DMF und Chloroform/Methanol hergestellt. Der Hildebrand-Löslichkeitsparameter von DMF beträgt $\delta_{\text{DMF}} = 12.1 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ und der des Chloroform/Methanol-Gemisches, der aus dem arithmetischen Mittel der beiden Lösungsmittel berechnet wird, $\delta_{\text{CHCl}_3/\text{MeOH}} = 11.9 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 9.3 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$; $\delta_{\text{MeOH}} = 14.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$).³⁴² Die Hildebrand-Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel sind sehr ähnlich zu dem von PEG, $\delta_{\text{PEG}} = 9.9 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$,³⁴³ demnach sind beide Lösungsmittel gute Lösungsmittel für PEG. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis, wird der hydrodynamische Radius von Tetra-Arm-PEG in beiden Lösungsmitteln *via* DLS bestimmt und ergibt jeweils $r_{\text{H}} = 2.2 \text{ nm}$ (**Abb. 4.3**).

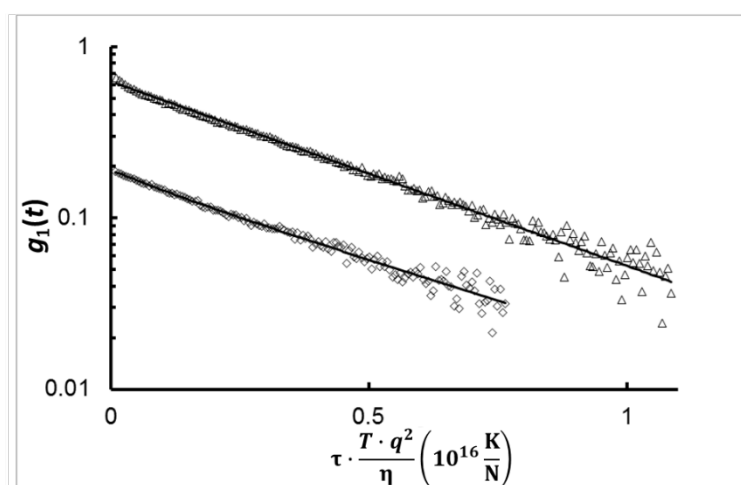


Abb. 4.3 Vergleich der Autokorrelationsfunktionen (DLS) von Tetra-Arm-PEG mit $M_w = 10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ in i) einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (1:1) markiert durch schwarze Dreiecke und in ii) DMF, markiert durch schwarze Diamanten. Beide Funktionen wurden halblogarithmisch mit einheitlicher Skalierung aufgetragen. Der anfängliche schnelle Abfall in i) wird ignoriert (Konzentrationsfluktuationen des Lösungsmittelgemisches) und der verbleibende lineare Abfall wird mit einer zweielementigen Exponentialfunktion gefittet, um den Anteil an Polydispersität zu berücksichtigen. Das Gleiche wurde für ii) gemacht. Durch die gleiche Steigung der beiden Geraden wird dieselbe Größe r_{H} für beide Lösungsmittel erhalten. Streuwinkel 20° , $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $T = 293.15 \text{ K}$. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Aus diesen Radien kann die Polymer-Überlappungskonzentration c^* mit Gleichung (33) berechnet werden,³⁰⁰ mit der Avogadro-Konstanten N_A , dem Gewichtsmittel der Polymermolmasse $\overline{M_w}$ und dem Gyrationradius R_g . R_g wird aus dem hydrodynamischen Radius mit $R_g \approx 1.58 r_{\text{H}}$ für sternförmige Makromoleküle mit einheitlicher Armlänge in einem guten Lösungsmittel (DMF oder Chloroform/Methanol) erhalten.³⁴⁴ Hierdurch ergibt sich für $c^* = 94 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in DMF und $c^* = 89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Chloroform/Methanol. Aus diesem Grund wird bei Polymerkonzentrationen zwischen 50 und $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen, wodurch der Bereich unter- und oberhalb von c^* abgedeckt wird.

Um die makroskopische Mechanik und Relaxation der supramolekularen Modellnetzwerke zu berücksichtigen, wurden die Daten der frequenzabhängigen elastischen und viskosen Schermodule G' und G'' verwendet (**Abb. 4.4**).³³³⁻³³⁴

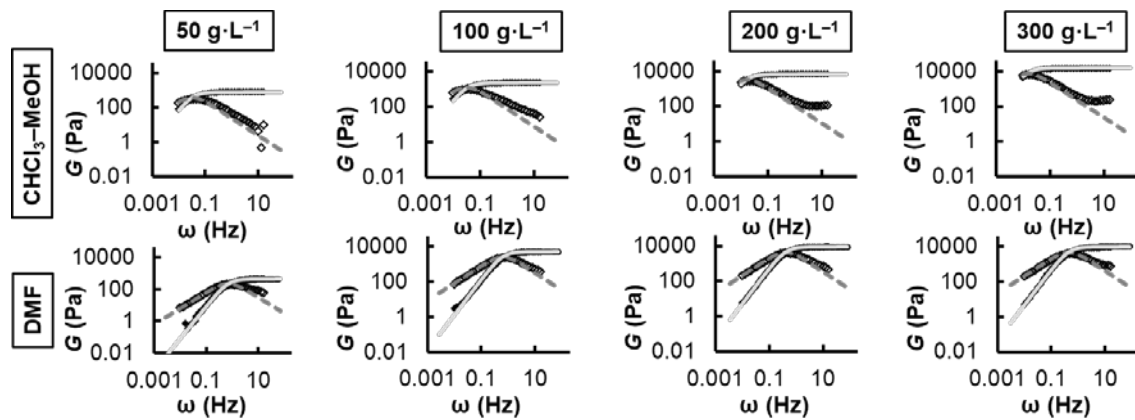


Abb. 4.4 Rheologiedaten der supramolekularen Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Gele, vernetzt durch Komplexierung mit Zn^{2+} -Ionen in DMF oder Chloroform/Methanol (1:1). Die Graphen zeigen den elastischen (gefüllte Symbole, G') und den viskosen (nicht gefüllte Symbole, G'') Anteil des Schermoduls G , als Funktion der Frequenz ω , bei den Polymerkonzentrationen 50, 100, 200 und 300 $g \cdot L^{-1}$. Alle Daten wurden bei $T = 25^\circ C$ aufgenommen. Die grauen Linien stellen die mit Hilfe des Maxwellmodells berechneten Kurven dar; die durchgehenden Linien korrespondieren zu $G'(\omega) = G_p \frac{(\omega^2 \tau^2)}{(1 + \omega^2 \tau^2)}$ und die gestrichelten Linien korrespondieren zu $G''(\omega) = G_p \frac{(\omega \tau)}{(1 + \omega^2 \tau^2)}$. Das Plateau-Modul G_p und die Relaxationszeit τ korrespondieren zu der inversen Frequenz am Schnittpunkt von G' und G'' . Verwendet mit Erlaubnis von der Royal Society of Chemistry,³³³ Copyright 2014 und der American Chemical Society,³³⁴ Copyright 2014.

Diese Abbildungen zeigen das elastische Plateau von G' auf Zeitskalen, die kleiner als die charakteristische Relaxationszeit τ sind. Ebenfalls sind monoexponentielle Maxwell-Relaxationen auf Zeitskalen dargestellt, die größer als die charakteristische Relaxationszeit τ sind. Die Relaxationszeit τ hängt somit von der Vernetzungsstärke ab. In DMF ist τ im Bereich von 1,5–2,5 s, was fast dem Inversen des k_{diss} -Wertes in Wasser entspricht ($k_{diss} = 1,2 \text{ s}^{-1}$).³⁴¹ Das ist in Übereinstimmung mit den generell ähnlichen rheologischen Eigenschaften von Tetra-Arm-PEG-Gelen in Wasser und DMF.³³³⁻³³⁴ In Chloroform/Methanol ist τ sehr viel länger, im Bereich von 31–68 s. In beiden Lösungsmitteln wird eine Konzentrationsabhängigkeit von $\tau \sim c^{0,4}$ beobachtet (**Abb. 4.5**). Dies ist in relativ guter Übereinstimmung mit der Vorhersage durch das „sticky“-Rouse-Modell, wonach $\tau \sim c^{0,2}$ beträgt.³³² Der Unterschied von τ von den Proben in DMF und Chloroform/Methanol spiegelt die stärkere Komplexierung von Zn^{2+} in Chloroform/Methanol wider. Der monoexponentielle Maxwell-artige Abfall von G' und G'' auf Zeitskalen, die größer als τ sind, deutet darauf hin, dass es lediglich Relaxation von Objekten mit geringer Polydispersität gibt. Diese werden dem

sternförmigen Tetra-Arm-PEG zugeordnet, da diese eine geringe Polydispersität der molaren Masse aufweisen ($M_w/M_n = 1.03$). Innerhalb des Netzwerkes löst sich manchmal die Vernetzung einzelner Arme des Polymers. Diese können entweder wieder mit der gleichen Vernetzung wie davor eine Verbindung eingehen³³¹ oder aber an ein anderes freies Terpyridin binden. Dieser Prozess führt zu einer Verschiebung des Massenzentrums des Stern-Polymers, was damit zu einer makroskopischen Verschiebung und zu einer Relaxation auf langen Zeitskalen führt. Da die molare Masse aller Polymereinheiten nahezu monodispers ist, findet diese Relaxation mit einer einfach exponentiellen Kinetik statt.

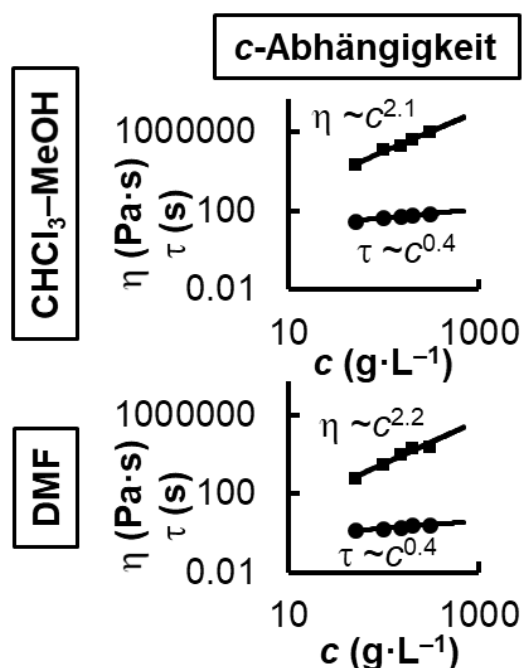


Abb. 4.5 Konzentrationsabhängige dynamische Viskositäten η (Quadrate) und Relaxationszeiten τ (Kreise) von den supramolekularen Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Gelen, komplexiert mit Zn^{2+} -Ionen, entweder in DMF oder in Chloroform/Methanol (1:1). η und τ werden beide durch frequenzabhängige Scherrheologie bestimmt. Die Relaxationszeit korrespondiert zu der inversen Frequenz am Schnittpunkt von G' und G'' und die Viskosität wird mit $\eta = G''(\omega)/\omega$ mit $\omega^{-1} > \tau$ berechnet. Verwendet mit Erlaubnis der American Chemical Society,³³⁴ Copyright 2014

Auf Zeitskalen die kürzer als die Relaxationszeit τ sind, werden bei jeder Probe elastische Plateaus beobachtet. Das deutet auf energiespeichernde, nicht relaxierende Gelstrukturen hin. Dieses elastische Plateau ist auch bei der Probe mit der Polymerkonzentration $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, also ungefähr der Hälfte der Konzentration c^* vorhanden. Daraus wird geschlossen, dass sogar in diesem verdünnten System transient vernetzte Gelcluster vorhanden sind. Diese können nicht auf kurzen Zeitskalen relaxieren und speichern demnach Deformationsenergie. Diese

Energiespeicherung ist jedoch geringer als bei vollständig perkolierten Netzwerken, wie in **Abb. 4.4** anhand des geringeren Plateaumoduls zu sehen.

Um die Relaxationsmechanismen dieser Systeme auf Zeitskalen, die größer als τ sind, besser verstehen zu können, werden mikroskopische Dynamiken durch die Verwendung von drei unterschiedlichen Tracer Polymeren untersucht (**Abb. 4.2**). Der Tracer mit drei assoziierbaren Armen (**18**) kreierte im Netzwerk einen Vernetzungsdefekt in seiner direkten Umgebung, wie in **Abb. 4.2A** gezeigt. Der Tracer mit vier assoziierbaren Armen (**24**) kreierte keine Vernetzungsdefekte, da jeder Arm an der Netzwerkbildung teilnimmt, wie in **Abb. 4.2B** gezeigt wird. Der dritte Tracer hat keine assoziierbaren Arme. Er ist zudem größer ($M_w = 21 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die Netzwerkmaschengröße der Polymermatrix (**15**), wodurch er die Vernetzung, wie in **Abb. 4.2C** gezeigt, stört.

In FRAP-Experimenten dieser markierten Proben wird ein μm -großer Bereich durch einen drei Sekunden langen energiereichen Laserimpuls bestrahlt. Dadurch werden die Fluorophore gebleicht und es entsteht ein dunkler Fleck. Die Wahrscheinlichkeit des Bleichens ist proportional zu der Intensität des Lichtes und da der Laser ein Gauß'sches, radiales Intensitätsprofil besitzt, hat der gebleichte Punkt ebenfalls ein Gauß'sches Intensitätsprofil. Wie in Abschnitt **4.4.1.3** beschrieben, verläuft das Gauß'sche Bleichmuster mit der Zeit und es wird ein Zeit- und Ort-aufgelöstes Fluoreszenz-Intensitätsprofil $I(r,t)$ erhalten. Dies wird durch eine Ansammlung von translationalen Diffusionskoeffizienten D_i mit Mengenanteilen M_i für jede diffusive Spezies i beschrieben. Die Analyse dieser Datensets ergibt eine Verteilung an Diffusionskoeffizienten.²¹⁷ Für den Hauptteil der Proben, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurde keine breite Verteilung an Diffusionskoeffizienten erhalten, sondern meistens ein einzelner, gut definierter Diffusionskoeffizient.

Bei schwacher Komplexierung in DMF werden monodisperse Diffusionskoeffizienten erhalten. Bei dem Tracer mit drei assoziierbaren Armen werden Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10\text{--}100 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ erhalten (**Abb. 4.6A** Δ). Bei dem Tracer mit vier assoziierbaren Armen werden hingegen Diffusionskoeffizienten im Bereich von $0.1\text{--}1 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ erhalten (**Abb. 4.6A** \blacktriangle). Beide Tracer weisen eine Konzentrationsabhängigkeit von ungefähr $D \sim c^{-1}$ auf. Aufgrund der durch die Rheologie erhaltenen Schlussfolgerungen wird angenommen, dass die Tracer bei einer Konzentration von $c < c^*$ in einer Suspension aus schwach assoziierenden

transienten Gelclustern diffundieren. Bei einer Konzentration von $c > c^*$ diffundieren die Tracer in einem perkolierten, schwach assoziierenden transienten Netzwerk. Die Bewegung wird gestört durch die transiente Bindung an die Matrix. Diese ist stärker bei dem Tracer **24** mit vier assoziierbaren Armen als bei dem Tracer **18** mit drei assoziierbaren Armen, da mehr Arme eine Bindung eingehen können.

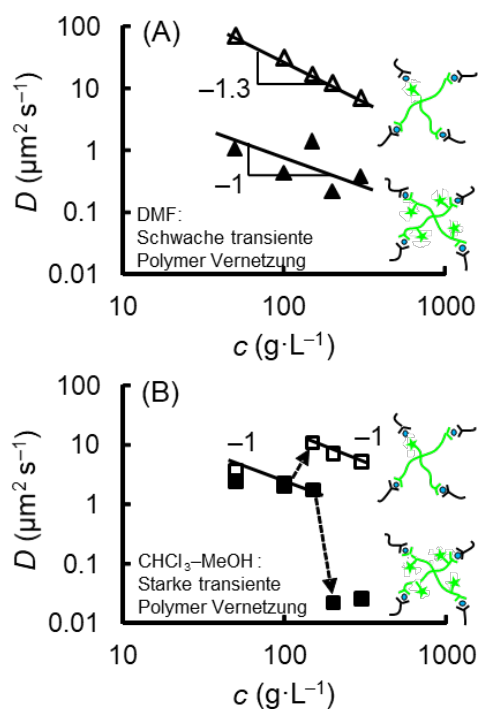


Abb. 4.6 Konzentrationsabhängige, translationale Diffusionskoeffizienten der 2% Fraktion der markierten Tracer. Gefüllte Symbole stehen für die Tracer mit vier assoziierbaren Armen **24** und nicht gefüllte Symbole für die Tracer mit drei assoziierbaren Armen **18**. (A) zeigt die Diffusionskoeffizienten der Gele in DMF (gutes Lösungsmittel, schwache Assoziation) bei den Polymer-Konzentrationen 50, 100, 200 und 300 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. (B) zeigt die Diffusionskoeffizienten der Gele in Chloroform/Methanol (gutes Lösungsmittel, starke Assoziation) bei den gleichen Polymer-Konzentrationen. Die durchgezogenen Trendlinien stellen die Skalierung von D als Funktion von c (Potenzabhängigkeit) dar. Die gestrichelten Pfeile markieren abrupte Änderung von D im Bereich von c^* der stark assoziierenden Proben in Chloroform/Methanol. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Bei der Konzentration $c > c^*$ erlaubt die sequenzielle Loslösung der Terpyridineinheiten des Tracers die Bewegung bzw. Diffusion innerhalb des Netzwerkes. Bei der Konzentration $c < c^*$ findet neben dieser Diffusion innerhalb der Gelcluster auch freie Diffusion außerhalb der Gelcluster statt, wenn alle Terpyridineinheiten des Tracers sich von den Gelclustern loslösen können. Auf den Zeit- und Ortskalen, die *via* FRAP untersucht werden, werden diese gehinderten Diffusionsprozesse bei allen Proben in DMF jeweils als ein einzelner, monodisperser Diffusionskoeffizient erhalten.

Im Gegensatz dazu werden bei starker Komplexierung im Lösungsmittel Chloroform/Methanol keine einzelnen, monodispersen Diffusionskoeffizienten erhalten. Bei dem Tracer **24** mit vier assoziierbaren Armen wird bei einer Konzentration unterhalb von c^* zu 50% eine mobile Fraktion mit Diffusionskoeffizienten von ca. $2 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (**Abb. 4.6B**) und zu 50% eine nicht mobile Fraktion erhalten. Bei dem Tracer **18** mit drei assoziierbaren Armen wird dagegen nur mobile Diffusion mit Diffusionskoeffizienten von ca. $2 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (**Abb. 4.6B**) erhalten. Bei einer Konzentration oberhalb von c^* können zwei interessante Veränderungen beobachtet werden: Bei dem Tracer **24** mit vier assoziierbaren Armen verschwindet die schnelle, mobile Fraktion und nur die formal nicht mobile Fraktion, welche nun mobil ist, verbleibt mit sehr langsamen Diffusionskoeffizienten von ca. $0.02 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (**Abb. 4.6B**). Bei dem Tracer **18** mit drei assoziierbaren Armen hingegen wird nach anfänglicher Abnahme von D in Abhängigkeit von c unterhalb von c^* bei Konzentrationen oberhalb von c^* ein Sprung zu merklich schnelleren Diffusionskoeffizienten beobachtet, welche dann mit steigender Konzentration aber wieder abnehmen (**Abb. 4.6B**).

Um diese Ergebnisse zu erklären, wird erneut das mittels Rheologie erhaltene konzeptionelle Bild verwendet. Dies deutet darauf hin, dass es bei Konzentrationen unterhalb von c^* nicht relaxierende transiente Gelcluster gibt. Beide verwendeten Arten von Tracern (**18** und **24**) können in diese Gelcluster eingebaut und sogar gefangen werden, sodass sie über makroskopische Entfernungen nur diffundieren können, wenn Teile wieder befreit werden. Diese Befreiung kann entweder konstant oder temporär stattfinden als Teil eines Freiheit–Gefängnis-Gleichgewichts. Anhand der FRAP-Ergebnisse wird geschlossen, dass diese befreite Fraktion als die mobile Fraktion mit Diffusionskoeffizienten von ca. $2 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei Tracer **24** detektiert wird, während die innerhalb der Gelcluster gefangene Fraktion als die nicht mobile Fraktion bei Tracer **24** detektiert wird. Diese Beobachtung von zwei Fraktionen, die unabhängig voneinander sind, deutet darauf hin, dass diese beiden Fraktionen kein dynamisches Austauschgleichgewicht miteinander auf Zeitskalen des FRAP-Experiments eingehen. Dies macht Sinn unter Berücksichtigung der Cluster-gebundenen Tracer, welche in ein effizient vernetztes Modellnetzwerk eingebaut sind. Diese Netzwerke immobilisieren die Tracer wiederum vollständig. Die Befreiung bzw. Bewegung aus solchen Gelclustern heraus wird dabei stark unterdrückt, da sich

hierfür alle vier Arme mit Terpyridin (Sticker) vom Netzwerk gleichzeitig loslösen müssen. Im Fall des Tracers **18** mit drei assoziierbaren Armen scheint ein dynamisches Austauschgleichgewicht zwischen Cluster-gebundenen und frei beweglichen Tracern zu existieren. Dies wird bestätigt durch das Erhalten eines einzelnen Diffusionskoeffizienten für jede Konzentration. Es liegt also an diesem Gleichgewicht, dass bei Tracer **18** keine immobilisierten Fraktionen vorliegen und der Tracer über makroskopische Entfernungen diffundieren kann. Die Befreiung aus solchen Gelclustern heraus wird bei Tracer **18** zwar auch erschwert, da sich hierfür alle drei Arme mit Terpyridin (Sticker) vom Netzwerk gleichzeitig loslösen müssen, jedoch ist es denkbar.

Bei Konzentrationen oberhalb von c^* verändert sich die Situation bei beiden Tracern. Im Fall des Tracers **24** mit vier assoziierbaren Armen verschwindet die immobilisierte Fraktion und die Diffusionskoeffizienten der mobilen Fraktion werden sehr viel langsamer (**Abb. 4.6**). Das liegt daran, dass Bewegung über größere Distanzen, wie sie mittels FRAP untersucht wird, nun durch ein vollständig perkoliertes Netzwerk stattfindet. Dafür müssen sich die Arme sequenziell nacheinander vom Netzwerk loslösen, was zwar möglich aber im Fall des Tracers **24** sehr langsam abläuft. Dadurch wird nur eine einzelne mobile Fraktion erhalten, die jedoch sehr langsam durch das Netzwerk diffundiert. Im Fall des Tracers **18** mit nur drei assoziierbaren Armen wird diese Bewegung durch die Tracerzusammensetzung unterstützt. Der Tracer kreierte dadurch, dass er nur drei assoziierbare Arme besitzt, einen Vernetzungsdefekt in seiner unmittelbaren Umgebung (**Abb. 4.2A**). Demnach findet ein Arm, der sich vom Netzwerk löst, direkt eine freie Stelle, mit der er eine Vernetzung eingehen kann und das direkt in seiner nahen Umgebung. Im Gegenzug hinterlässt der Arm eine neue freie Stelle, wodurch die schnelle Bewegung durch das Netzwerk ermöglicht wird. Derselbe Fortbewegungsmechanismus findet auch bei den Gelclustern bei Konzentrationen unterhalb von c^* statt. Dies erlaubt also die schnelle Fortbewegung dieser Tracer innerhalb der Cluster. Um sich jedoch über makroskopische Distanzen zu bewegen, müssen alle drei assoziierbaren Arme ihre Bindung gleichzeitig loslösen, um temporär ein Teil der mobilen Fraktion zwischen den Clustern zu werden. Oberhalb von c^* ist dies nicht notwendig. In dem vollständig perkolierten Netzwerk reichen die Netzwerkdefekte aus, um diesen Bewegungs-

mechanismus zu verwenden. Demnach diffundieren die Tracer **18** oberhalb von c^* schneller als leicht unterhalb von c^* .

Um die Untersuchung des Einflusses von Netzwerkdefekten auf Tracer-Diffusionsdynamiken zu erweitern, wird ein dritter Tracer **25** verwendet. Dieser Tracer enthält keine Terpyridineinheiten, also demnach keine assoziierbaren Arme. Er ist jedoch ungefähr 1.5-mal größer als die Netzwerkmaschengröße der Polymermatrix **15**. Seine molare Masse beträgt $M_n = 21 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und sein hydrodynamischer Radius in DMF ist $r_H = 3.2 \text{ nm}$ (bestimmt durch DLS am Zetasizer). Aufgrund seiner Größe beeinflusst der Tracer **25** die Netzwerkvernetzung in seiner Umgebung aus sterischen Gründen. Dieser Einfluss wird durch den Vergleich von unterschiedlicher Terpyridin–Metall-Komplexierung untersucht. Dazu werden als Übergangsmetallionen Zn^{2+} -, Mn^{2+} - und Co^{2+} -Ionen verwendet. Diese drei Metallionen haben eine unterschiedliche Komplexierungs–Loslösungskinetik, was bereits an Modellkomplexen mit niedriger molarer Masse in Wasser untersucht wurde.³⁴¹ In der vorliegenden Arbeit wird jedoch DMF anstatt von Wasser verwendet, aufgrund der guten Löslichkeit des Polymers in DMF und da Wasser eher ein Theta-Lösungsmittel darstellt.³³³⁻³³⁴ Wie bereits erwähnt, ist das rheologische Verhalten dieser supramolekularen Modellnetzwerke in DMF und Wasser sehr ähnlich:³³³⁻³³⁴ Mn^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen führen zu kurzen Relaxationszeiten in der Rheologie und Co^{2+} -Ionen führen zu sehr viel längeren Relaxationszeiten. All diese Relaxationszeiten sind jedoch nah dem inversen Wert von k_{diss} in Wasser. Es werden ähnliche Unterschiede bei der Tracerbewegung je nach verwendetem Metallion erwartet. Entgegen den Erwartungen zeigen die großen nicht assoziierenden Tracer ähnliche Diffusion bei jedem verwendeten Metallion (**Abb. 4.7**). Bei niedriger Konzentration ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) ist die Diffusion mit vorhandenen Metallionen langsamer als in einem Referenznetzwerk ohne Metallion (nicht gefüllte Kreise in **Abb. 4.7**), bei hohen Konzentrationen ist jedoch fast kein Unterschied der Diffusionskoeffizienten zwischen metallkomplexierten Netzwerken und dem Referenznetzwerk zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Tracer-Diffusion hauptsächlich durch Reibung sowie topologische Effekte und nicht wie angenommen durch die Netzwerkvernetzung *via* Metallkomplexierung beeinflusst wird. Der Einfluss der Vernetzung durch Komplexierung zeigt bei hohen Konzentrationen ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) sogar gar keinen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten. Das liegt daran, dass der Tracer größer als die

Netzwerkmaschengröße ist. Dadurch kreierte der Tracer Vernetzungsfehler in seiner Umgebung, wahrscheinlich sogar nicht nur bei den Terpyridineinheiten in seiner direkten Nachbarschaft.

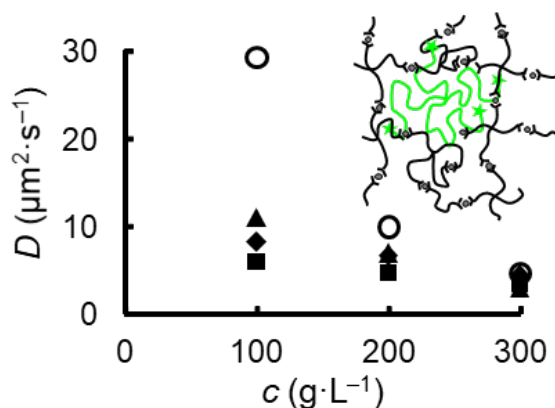


Abb. 4.7 Konzentrationsabhängige, translationale Diffusionskoeffizienten der 2% Fraktion des markierten Tracers **25**. Der Tracer ist 1.5-mal so groß wie die Maschengröße der Polymermatrix. Unterschiedliche Symbole stehen für unterschiedliche Metallionen, jeweils gemessen in DMF: nicht gefüllte Kreise wurden ohne Metallion, gefüllte Quadrate mit Zn²⁺-Ionen, gefüllte Dreiecke mit Co²⁺-Ionen gemessen. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Demnach wird die Vernetzung nicht nur direkt am Tracer gestört, sondern es werden zudem weiter wegliegende Maschen beeinflusst. Diese Vernetzungsdefekte erlauben dem Tracer in metallkomplexierten Netzwerken beinahe genauso ungehindert zu diffundieren, wie in dem Referenznetzwerk ohne zusätzliche Metallkomplexierung. Wenn die Konzentration des Tracers proportional zu der Konzentration der Polymermatrix erhöht wird, nähern sich diese entstehenden Vernetzungsdefekte aneinander an, wodurch deren Einfluss zunimmt. Deswegen ist die Tracer-Diffusion von dem nicht-metallkomplexierten Referenznetzwerk und den metallkomplexierten Netzwerken umso ähnlicher, je höher die Konzentration ist (**Abb. 4.7**).

4.3 Zusammenfassung

Der Vergleich der Diffusionsvorgänge von verschiedenen zusammengesetzten Tracern innerhalb eines supramolekularen Polymermodellnetzwerks zeigt einen starken Einfluss von Netzwerkdefekten auf die mikroskopischen Dynamiken. Tracer mit drei von vier assoziierbaren Armen (Tracer **18**) kreieren einen Netzwerkdefekt in ihrer direkten Umgebung. Sie können sich bei einer Konzentration oberhalb von c^* durch sequenzielle Loslösung eines Armes schnell fortbewegen bzw. diffundieren und unterhalb von c^* unterliegen sie einem dynamischen Freiheit-Gefängnis-

Gleichgewicht in den Gelclustern. Im Gegensatz dazu werden Tracer mit vier assoziierbaren Armen (Tracer **24**) perfekt in die Netzwerkstruktur integriert. Dadurch wird ihre Diffusion oberhalb von c^* stark gehindert, da sich alle Arme gleichzeitig loslösen müssen. Unterhalb von c^* verhindert die starke Netzwerkeinbindung das Verlassen von Gelclustern, in denen sie gefangen sind. Die Tracer, die größer als die Netzwerkmaschen der Polymermatrix sind (Tracer **25**), können in einem metallkomplexierten Polymernetzwerk nahezu genauso ungehindert diffundieren, wie in einer nicht vernetzten Polymermatrix. All diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Netzwerkdefekte einen großen Einfluss auf die dynamischen Prozesse in supramolekularen Polymergelen ausüben. Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls die Möglichkeit, die Relaxation und Dynamik von Polymernetzwerken gezielt durch die Kontrolle der Netzwerkdefekte einzustellen.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 Allgemeine Angaben

Alle oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe von Schlenktechniken in einem Ölpumpenvakuum bis zu $p = 10^{-3}$ mbar unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Silikonölheizbäder. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem elektrischen Magnetrührer gerührt. Alle Reagenzien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von der Firma *Sigma Aldrich* gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Tetra-Arm-PEG-OH wurde bei *Creative PEGWorks* gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma *Deutero* käuflich erworben. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem 700 MHz *Bruker Avance 700* Spektrometer von der Firma *Bruker*, auf einem 500 MHz *Bruker Avance 500* Spektrometer von der Firma *Bruker* oder auf einem 400 MHz *Bruker Avance 400* Spektrometer von der Firma *Bruker* aufgenommen. Als interner Standard dienten bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel.³⁰¹ Um das Molekulargewicht zu bestimmen, wurde GPC mit einer *Thermo Separation ProdUCST pump P-100* der Firma *Thermo Scientific*, ausgestattet mit dem Brechungsindexdetektor *Shodex RI-71* und einem UV-Detektor *UV-1000*, gemessen. Als Säulen wurden *PSS GRAM-1000/100-7 μ* von der Firma *PSS* verwendet

und als Standard, um das Molekulargewicht und die Größenverteilung zu bestimmen, diente lineares PEG von der Firma *PSS*. Als Eluent wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon mit $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lithiumbromid und Benzoessäuremethylester als interner Standard verwendet. Die Messungen wurden bei $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. ESI-Massenspektrometrie wurde mit einem *Ionspec QFT-7* von der Firma *Varian Inc.* gemessen. Der hydrodynamische Radius bzw. Durchmesser wurde mittels DLS an einem Zetasizer von der Firma *Malvern* gemessen. IR-Spektren wurden am *FTIR-ATR Nicolet iS10* Spektrometer von der Firma *Thermo Scientific* gemessen.

4.4.1.1 Rheologie

Rheologische Messungen wurden entweder an einem spannungskontrollierten *Anton Paar Physica MCR 301* Rheometer mit einer parallelen Platte-Platte-Geometrie (Abstand 1mm, Plattendurchmesser 25 mm), oder einer Kegel-Platte-Geometrie (Kegelwinkel 1° , Kegeldurchmesser 50 mm) oder an einem dehnungskontrollierten *Rheometrics Fluid Spectrometer II* mit einer parallelen Platte-Platte-Geometrie (Abstand 1mm, Plattendurchmesser 25 mm) durchgeführt. Zur Probenherstellung wurde eine Lösung des Tetra-Arm-PEG-Terpyridins **15** in DMF oder in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol gleichmäßig auf der unteren Messplatte bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Die obere Geometrie wurde auf die untere herabgesenkt, um die Polymerlösung auch gleichmäßig auf der oberen Geometrie zu verteilen. Anschließend wurde die vernetzende Metalllösung, ebenfalls in DMF oder in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol, ebenso aufgetragen. Es wurde bei Polymerkonzentrationen von 50, 100, 200 und $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ mit stöchiometrischer Menge der Metallionen im Verhältnis zu den Terpyridingruppen im Polymer gemessen. Alle Proben wurden bei einer konstanten Scheramplitude und Scherfrequenz ($\gamma = 0.01$; $\omega = 0.01 \text{ Hz}$) für 30 Minuten beobachtet, um eine Equilibrierung sicherzustellen. Anschließend wurde ein Frequenz-Sweep mit konstanter Dehnungsamplitude ($\gamma = 0.01$; $\omega = 0.01\text{--}16 \text{ Hz}$) bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

4.4.1.2 Probenvorbereitung für die FRAP-Experimente

Proben, die Tracer enthalten (*Abb. 4.2A-C*), wurden durch das Mischen einer Polymer- und einer Metalllösung im Verhältnis 1:1, jeweils gelöst in DMF oder in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol, hergestellt. Die

Polymerlösung besteht dabei zu 98% aus Tetra-Arm-PEG-Terpyridin als Matrixpolymer und zu 2% aus dem mit NBD-markierten Tracer-Polymer (**18**, **24**, **25**). Nach dem Mischen der Polymerlösung und der Metalllösung ergeben sich supramolekulare Gele mit Konzentrationen zwischen 50 und 300 g·L⁻¹. Im Fall von Tracer **18** (drei assoziierbare Arme) wird die Polymermischung direkt aus der Synthese des Tracers erhalten (**Schema 4.5**) und wird direkt im gewünschten Lösungsmittel für jede Konzentration gelöst. Bei den beiden anderen Tracern (**24** und **25**) werden die Tracer separat vom Matrixpolymer erhalten. Demnach wurden 2 Gew.-% des Tracers mit 98 Gew.-% Matrixpolymer gemischt und gelöst und nach Zugabe der Metalllösung wurden supramolekulare Gele mit Konzentrationen zwischen 50 und 300 g·L⁻¹ erhalten. Die Konzentration der Metalllösungen wurde so gewählt, dass jeweils zwei Terpyridineinheiten an ein Metallion komplexieren. Die Proben wurden in kleinen Probengläschen mit einem Vortexmischer für 5 Sekunden direkt nach Zugabe der Lösungen vermischt.

4.4.1.3 FRAP

Um die diffusiven Bewegungen der verschiedenen NBD-markierten Tracer innerhalb des transienten Modellnetzwerkgeles zu bestimmen, wurden zeit- und orts aufgelöste „Fluorescence Recovery After Photobleaching“-Profile bei $T = 25$ °C aufgenommen. Experimente mit Tracer **18** wurden auf einem *Leica TCS SP2* Konfokalmikroskop mit einem 10 X DRY Objektiv mit $NA = 0.3$ durchgeführt. Der niedrige NA garantiert, dass das Bleichen mit starker Laserleistung keinen feststellbaren Gradienten in z -Richtung kreiert. Der gebleichte Ort ist ein Punkt in der konfokalen Ebene, der jedoch auch in allen anderen Ebenen darunter und darüber existiert. Demnach ist er eine Linie in drei Dimensionen, der in seine Umgebung mit einem radialen Gaußprofil verblasst. Dieses Profil verbreitet sich und verläuft temporär aufgrund von diffusiver Vermischung der gebleichten und nicht gebleichten Fluorophore in der gebleichten Region und seiner Umgebung. Die Diffusion in der Probe ist isotrop und dreidimensional, jedoch ist die temporäre Veränderung der Verteilung der gebleichten und ungebleichten Fluorophore nur in der x - und y -Richtung, welche normal zur gebleichten Linie sind, erkennbar. Demnach muss nur zweidimensionale, laterale Diffusion berücksichtigt werden.

Die Fluorophore werden mit der 488 nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers bei 20% seiner maximalen Energie angeregt. Vollständige Anregung mit 6.2 mW wurde zum Bleichen der Fluorophore verwendet. Vor dem Bleichen werden zehn Bilder aufgenommen, um den Zustand festzuhalten. Anschließend wurde ein Punkt der Probe für drei Sekunden mit der genannten Lasereinstellung gebleicht. Es wurde demnach an diesem Punkt ein gaußförmiger Abfall der Fluoreszenzintensität kreiert, mit einer Bleichtiefe von ungefähr 50% der originalen Fluoreszenzintensität und einem $e^{-1/2}$ -Radius von ungefähr 4–5 μm bei jeder Probe. Nach dem Bleichen werden drei Serien mit jeweils 10–20 Bildern aufgenommen, um die fortlaufende Fluoreszenzintensität zu analysieren. Der Abstand zwischen den einzelnen Bildern der ersten Bildserie lag bei ca. 0.2 Sekunden, bei der zweiten Serie bei einer Sekunde und bei der dritten Serie bei fünf Sekunden. Demnach ist das Verhältnis der Bleichdauer zu der Beobachtungsdauer größer als 30.

Die FRAP-Daten wurden mit einem multikomponenten Diffusionsmodell analysiert.²¹⁷ Das FRAP-Experiment liefert örtlich- (r) und zeitlich- (t) aufgelöste Fluoreszenzintensitätsprofile $I(r,t)$ mit einem Gaußabfall in der gebleichten Region um $r = 0$. Falls die fluoreszenzmarkierten Polymere mobil sind, verläuft das Gauß'sche Bleichmuster mit der Zeit, aufgrund des diffusiven Austausches von gebleichten und ungebleichten Fluorophoren. Das wird durch eine Ansammlung von translationalen Diffusionskoeffizienten D_i mit Mengenanteilen M_i für jede diffusive Spezies i beschrieben. Die Analyse dieser Datensets ergibt eine Verteilung an Diffusionskoeffizienten.²¹⁷

Experimente mit Tracer **24** und **25** wurden auf einem *Leica TCS SP8* Konfokalmikroskop mit einem 5 X DRY Objektiv mit $NA = 0.15$ durchgeführt. Die Fluorophore werden ebenfalls mit der 488 nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers bei 20% seiner maximalen Energie angeregt. Vollständige Anregung mit 14 mW wurde zum Bleichen der Fluorophoren verwendet. Vor dem Bleichen werden sechs Bilder aufgenommen, um den Zustand festzuhalten. Anschließend wurde ein Punkt der Probe für drei Sekunden mit der genannten Lasereinstellung gebleicht. Nach dem Bleichen werden drei Serien mit jeweils 10–20 Bildern aufgenommen, um die fortlaufende Fluoreszenzintensität zu analysieren. Der Abstand zwischen den einzelnen Bildern der ersten Bildserie lag bei 0.29 Sekunden, bei der zweiten Serie bei

einer Sekunde und bei der dritten Serie bei fünf Sekunden. Die Daten wurden genauso analysiert wie zuvor beschrieben.

4.4.1.4 UV-Spektroskopie

UV-Spektren wurden an einem *Jasco V-650* UV-VIS Spektrophotometer aufgenommen. Zur Bestimmung des Umsatzes von Azid-Terpyridin **15** wurden zuerst Kalibrierungsmessungen von Propargyl-Terpyridin bei Konzentrationen zwischen 0.017–0.104 mmol·L⁻¹ in Chloroform durchgeführt, um den molaren Extinktionskoeffizienten der Terpyridineinheiten ϵ zu bestimmen [$\epsilon(\lambda = 279 \text{ nm}) = 22\,327 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Dann wurde die Absorbanz bei 279 nm einer Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Lösung in Chloroform bei der Konzentration 0.009 mmol·L⁻¹ gemessen. Aus dieser Messung wurde der Grad an Terpyridinfunktionalisierung bestimmt. Gleiches gilt für die Bestimmung der NBD-Funktionalisierung. Dazu wurden zuerst Kalibrierungsmessungen von NBD bei Konzentrationen zwischen 0.0027–0.0223 mmol·L⁻¹ in DMF durchgeführt, um den molaren Extinktionskoeffizienten der NBD-Einheiten ϵ zu bestimmen [$\epsilon(\lambda = 488 \text{ nm}) = 165812 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Zuletzt wurde die Absorbanz bei 488 nm der Tracer-Lösungen in DMF bei Konzentrationen zwischen 0.00055–0.001 mmol·L⁻¹ gemessen. Aus diesen Messungen wurde der Grad an NBD-Funktionalisierung bestimmt.

4.4.2 Synthese von Tetra-Arm-PEG-Terpyridin **15**

4.4.2.1 Synthese von Tetra-Arm-PEG-OMs

Es werden 10.0 g (1.0 mmol; 4.0 mmol in Bezug auf –OH Gruppen) Tetra-Arm-PEG-OH mit einer molaren Masse von 10 000 g·mol⁻¹ bei $T = 70 \text{ °C}$ im Hochvakuum geschmolzen und zwei Stunden getrocknet. Danach wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in 125 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend werden 2.5 mL (18.0 mmol, 4 Äq.) trockenes Triethylamin sowie 1.24 mL (16.0 mmol, 4 Äq.) Methansulfonylchlorid zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet. Hierfür wird die Reaktionslösung in einen Schütteltrichter mit 400 mL DCM überführt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt.

Anschließend wird der Rückstand in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 9.34 g (0.93 mmol, 93%) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.18 (s, 12 H, (CH₃SO₂)₄), 3.42–3.64 (m, 902 H, PEG-Polymergerüst), 4.28–4.33 (m, 8mH, (SO₂OCH₂)₄) ppm.

4.4.2.2 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Azid

Es werden 9.34 g (0.934 mmol; 3.736 mmol in Bezug auf –OMs Gruppen) Tetra-Arm-PEG–OMs in 50 mL DMF gelöst. Anschließend werden 1.46 g (22.4 mmol, 6 Äq.) Natriumazid hinzugegeben. Die Reaktion wird über zwei Tage bei *T* = 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in einen Schütteltrichter mit 400 mL DCM überführt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Zuletzt wird der Rückstand in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether erneut gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 8.11 g (0.81 mmol, 87%) der Verbindung als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.42–3.64 (m, 902 H, PEG–Polymergerüst) ppm.

4.4.2.3 Synthese von Propargyl-Terpyridin

Es werden 3.56 g (14.3 mmol) 4'-Hydroxy-2,2':6',6''-Terpyridin in 180 mL trockenem Acetonitril gelöst. Anschließend werden 11.9 g (85.6 mmol, 6 Äq.) Kaliumcarbonat und 1.88 g (15.7 mmol, 1.1 Äq.) Propargylbromid zugegeben. Die Reaktion wird über 15 Stunden bei *T* = 60 °C gerührt und danach aufgearbeitet. Die abgekühlte Reaktionslösung wird in 1500 mL destilliertes Wasser gegeben. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus einem Hexan-Ethylacetat-Gemisch im Verhältnis 1:4 werden 3.53 g (12.3 mmol, 86%) Propargyl-Terpyridin als feine, farblose Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 2.58 (t, J = 2.4 Hz, 1 H, Methin- CH), 4.97 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, CH_2O), 7.37 (t, J = 5.2 Hz, 2 H), 7.89 (t, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.14 (s, 2 H), 8.65 (t, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.72 (t, J = 5.2 Hz, 2 H) ppm.

4.4.2.4 Klickreaktion zum Tetra-Arm-PEG-Tpy (15)

Es werden 1.63 g (5.70 mmol, 1.5 Äq. in Bezug zu den Azidgruppen) Propargyl-Terpyridin und 9.42 g (3.77 mmol in Bezug zu $-\text{N}_3$ Gruppen) Tetra-Arm-PEG- N_3 bei $T = 90$ °C im Hochvakuum geschmolzen. Die Reaktion wird über 24 Stunden bei $T = 90$ °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der abgekühlte Feststoff in 100 mL DCM gelöst und anschließend in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 9.92 g (0.89 mmol, 94%) der Verbindung **15** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 3.36–3.60 (m, 902 H, PEG-Polymergerüst), 3.80–3.86 (m, 8 H), 4.54–4.58 (t, J = 5.0 Hz, 6 H), 4.67 (t, J = 5.0 Hz, 2 H), 5.45 (s, 2 H), 5.64 (s, 2 H), 7.48–7.54 (m, 8 H), 7.87 (s, 1 H), 7.98–8.04 (m, 8 H), 8.08–8.11 (m, 8 H), 8.25 (s, 3 H), 8.60–8.65 (m, 8 H), 8.70–8.74 (m, 8 H) ppm.

4.4.3 Synthese des Tracers mit drei Stickern und einem fluoreszierenden Marker 18

4.4.3.1 Aktivierung zum Tetra-Arm-PEG-Nitrophenylchlorformiat 16

Es werden 5.00 g (1.00 mmol; 2.00 mmol in Bezug auf $-\text{OH}$ Gruppen) Tetra-Arm-PEG-OH mit einer molaren Masse von $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $T = 70$ °C im Hochvakuum geschmolzen und zwei Stunden getrocknet. Danach wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in 75 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend werden 0.65 mL (8.00 mmol, 4 Äq.) trockenes Pyridin sowie 0.81 g (4.00 mmol, 2 Äq.) 4-Nitrophenylchlorformiat zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet. Dazu wird die Reaktionslösung mit 400 mL DCM in einen Schütteltrichter überführt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird der Rückstand in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig

Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 4.93 g (0.44 mmol, 88%) der Verbindung **16** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): δ = 3.46–3.54 (m, 878 H, PEG-Polymergerüst), 3.67–3.72 (m, 16 H), 4.36 (m, 8 H, CH_2O), 7.57 (m, 8 H, CHCO), 8.32 (m, 8 H, CHCNO_2) ppm.

4.4.3.2 Synthese zum Polymergemisch mit 2% NBD-markiertem Tracer **18** und 98% Polymer **19**

Es werden 3.30 g (1.24 mmol der aktivierten Spezies –OH) Tetra-Arm-PEG-Nitrophenylchlorformiat **16** in 25 mL DMF gelöst und 0.51 mL (3.70 mmol, 3 Äq.) Triethylamin sowie 1.54 mg (6.20 μmol , 0.02 Äq.) NBD zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag werden 723 mg des Terpyridin-1-ethanamins (2.50 mmol, 2 Äq.) (**Schema 4.6**) zugefügt. Nach erneutem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Reaktionslösung aufgearbeitet. Dazu wird die Reaktionslösung mit 400 mL DCM in einen Schütteltrichter überführt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Zuletzt wird der Rückstand in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 3.17 g (0.28 mmol, 90%) des Polymergemisches aus Tracer **18** und Polymer **19** als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): δ = 3.46–3.54 (m, 894 H, PEG-Polymergerüst), 3.68 (t, J = 4.6 Hz, 8 H), 4.07 (t, J = 4.6 Hz, 8 H), 4.27 (t, J = 5.6 Hz, 8 H), 7.49–7.53 (m, 12 H), 7.97–8.03 (m, 16 H), 8.61–8.63 (m, 8 H), 8.71–8.72 (m, 8 H) ppm.

4.4.3.3 Synthese von Terpyridin-1-ethanamin

Es wird 1.00 g (17.8 mmol, 4.8 Äq.) KOH in 75 mL trockenem DMSO gelöst. Anschließend werden 0.23 g (3.71 mmol, 1 Äq.) Ethanolamin zugegeben und 30 Minuten bei $T = 80$ °C gerührt. Nun werden 0.99 g (3.71 mmol, 1 Äq.) 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin zugefügt und die Reaktionslösung für vier Stunden bei $T = 70$ °C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung in 1 L destilliertes Wasser gegeben und die wässrige Phase dreimal mit 200 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen

Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Hochvakuum eingengt. Das Rohprodukt wird zweimal aus Ethylacetat umkristallisiert und liefert 0.89 g (3.04 mmol, 82%) des gewünschten Terpyridin-1-Ethanamins.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): δ = 2.3 (s, 2 H, NH_2), 3.1 (m, 2 H), 4.3 (m, 2 H), 7.26–7.30 (m, 2 H), 7.97–8.03 (m, 4 H), 8.61–8.63 (m, 4 H) ppm.

4.4.4 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Terpyridinyl-NBD 24

4.4.4.1 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Epoxid 20

Es werden 2.00 g (0.20 mmol; 0.80 mmol in Bezug auf –OH Gruppen) Tetra-Arm-PEG–OH mit einer molaren Masse von 10 000 g·mol $^{-1}$ bei $T = 70$ °C im Hochvakuum geschmolzen und zwei Stunden getrocknet. Danach wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in 50 mL trockenem THF gelöst. Anschließend werden 0.26 g (6.40 mmol, 8 Äq., 60% in Mineralöl) Natriumhydrid zu der gelblichen Lösung zugegeben. Die Reaktion wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden 1.25 mL (16.0 mmol, 20 Äq.) Epichlorhydrin zugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dann auf $T = 0$ °C gekühlt und mit 2 mL Wasser gequencht. Es werden 100 mL Brine-Lösung zugegeben und anschließend zweimal mit jeweils 500 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird das Rohprodukt in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1.99 g (0.20 mmol, 99%) des gewünschten Produktes **20** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): δ = 2.71 (m, 4 H), 3.09 (m, 4 H), 3.25 (dd, $J = 11.5, 6.5$ Hz, 4 H), 3.38–3.61 (m, 902 H, Polymergerüst), 3.70 (dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, 4 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): δ = 70.2 (s) ppm; **IR** (ATR, cm $^{-1}$): ν = 2881 (s), 2741 (w), 2696 (w), 1969 (w), 1654 (w), 1466 (m), 1406 (w), 1359 (m), 1342 (m), 1279 (m), 1240 (m), 1175 (m), 1143 (m), 1094 (s), 1060 (s), 961 (s), 842 (s), 665 (m), 623 (m); **GPC** (H_2O): $M_n = 9.33$ kg·mol $^{-1}$, $M_w = 10.23$ kg·mol $^{-1}$, $M_w/M_n = 1.09$.

4.4.4.2 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Hydroxy-Azid **21**

Es werden 1.99 g (0.20 mmol) Tetra-Arm-PEG–Epoxid **20** in 20 mL trockenem DMF gelöst. Anschließend werden 0.52 g (7.98 mmol, 40 Äq.) Natriumazid sowie 0.85 g (15.95 mmol, 80 Äq.) Ammoniumchlorid zu der Lösung zugegeben. Die Reaktionssuspension wird 48 Stunden bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Anschließend wird die Suspension abfiltriert, um die ungelösten Anteile an Natriumazid sowie Ammoniumchlorid zu entfernen. Nun wird die Lösung im Vakuum eingedunstet, und mit 100 mL DCM in einen Schütteltrichter überführt. Nun werden 50 mL Brine-Lösung zugegeben und zweimal mit jeweils 200 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Anschließend wird das Rohprodukt in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1.66 g (0.17 mmol, 83%) der Verbindung **21** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): $\delta = 3.19$ (dd, $J = 12.6, 6.3$ Hz, 4 H), 3.27 (dd, $J = 12.6, 3.5$ Hz, 4 H), 3.32–3.35 (m, 4 H), 3.37–3.41 (m, 12 H), 3.47–3.55 (m, 902 H, PEG–Gerüst), 3.61 (t, $J = 4.9$ Hz, 6 H), 3.77 (m, 4 H), 5.24 (d, $J = 5.6$ Hz, 4 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, DMSO- D_6): $\delta = 70.2$ (s) ppm; **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu = 2881$ (s), 2740 (w), 2695 (w), 1646 (w), 1466 (m), 1412 (w), 1359 (m), 1342 (m), 1279 (m), 1241 (m), 1144 (m), 1099 (s), 1060 (s), 961 (s), 841 (s), 663 (m), 622 (m); **GPC** (H_2O): $M_n = 9.43\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 11.95\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.27$.

4.4.4.3 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Hydroxy-Terpyridin **22**

Es werden 0.28 g (0.96 mmol, 1.5 Äq. in Bezug zu den Azidgruppen) Propargyl-Terpyridin und 1.61 g (0.16 mmol) **21** bei $T = 90\text{ °C}$ im Hochvakuum geschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird über 24 Stunden bei $T = 90\text{ °C}$ gerührt, wobei es sich braun verfärbt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 20 mL DCM gelöst und anschließend in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1.66 g (0.15 mmol, 92%) von Verbindung **22** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.42–3.57 (m, 902 H, PEG-Gerüst), 3.97–4.01 (m, 4 H), 4.03–4.07 (m, 3 H), 4.32 (dd, J = 10.0, 5.5 Hz, 4 H), 4.40 (dd, J = 11.0, 6.0 Hz, 3 H), 4.49 (dd, J = 9.5, 2.5 Hz, 3 H), 4.59 (dd, J = 10.5, 3.5 Hz, 3 H), 5.31 (d, J = 3.5 Hz, 3 H), 5.36 (d, J = 4.5 Hz, 2 H), 5.45 (s, 5 H), 5.61 (s, 3 H), 7.49–7.55 (m, 8 H), 7.88 (s, 1 H), 7.99–8.04 (m, 8 H), 8.09 (s, 8 H), 8.21 (s, 3 H), 8.61–8.64 (m, 8 H), 8.71–8.74 (m, 8 H) ppm; **IR** (ATR, cm⁻¹): ν = 3501 (w), 2881 (m), 2741 (w), 2696 (w), 2360 (w), 2341 (w), 1977 (w), 1645 (w), 1600 (w), 1581 (w), 1563 (w), 1466 (m), 1406 (w), 1359 (m), 1342 (m), 1279 (m), 1240 (m), 1198 (w), 1145 (m), 1099 (s), 1059 (s), 961 (s), 841 (s), 797 (m), 747 (m), 738 (m), 693 (m), 658 (m).

4.4.4.4 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Terpyridinyl-Nitrochlorformiat **23**

Es werden 1.61 g (0.14 mmol) **22** in 50 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend werden 0.19 mL (2.30 mmol, 4 Äq.) trockenes Pyridin sowie 0.23 g (1.20 mmol, 2 Äq.) 4-Nitrophenylchlorformiat zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionslösung wird über 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung filtriert, mit 250 mL Brine-Lösung in einen Schütteltrichter überführt und zweimal mit 300 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1.66 g (0.15 mmol, 92%) der Verbindung **23** als leicht violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (700 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.38–3.41 (m, 6 H), 3.44 (s, 8 H), 3.48–3.53 (m, 902 H, PEG-Gerüst), 3.59–3.62 (m, 8 H), 3.65–3.67 (dd, J = 10.5, 6.3 Hz, 3 H), 3.72–3.77 (m, 5 H), 3.81 (dd, J = 11.2, 4.2 Hz, 1 H), 4.78 (dd, J = 14.7, 7.7 Hz, 2 H), 4.83–4.88 (m, 4 H), 4.92 (dd, J = 15.4, 3.5 Hz, 1 H), 5.28–5.31 (m, 2 H), 5.37–5.40 (m, 1 H), 5.49 (s, 5 H), 5.62–5.67 (m, 2 H), 7.38–7.40 (m, 3 H), 7.41–7.44 (m, 5 H), 7.48–7.52 (m, 8 H), 7.96 (s, 1 H), 8.00 (td, J = 9.1, 2.1 Hz, 8 H), 8.08 (s, 5 H), 8.10 (s, 3 H), 8.20–8.22 (m, 3 H), 8.27–8.29 (m, 5 H), 8.35 (s, 2 H), 8.60–8.62 (m, 8 H), 8.69–8.72 (m, 8 H) ppm.

4.4.4.5 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Terpyridinyl-NBD **24**

Es werden 0.50 g (0.04 mmol) Tetra-Arm-PEG–Terpyridinyl-Nitrochlorformiat **23** in 5 mL DMF gelöst. Anschließend werden 47 μ L (0.34 mmol, 2 Äq.) Triethylamin sowie 0.05 g (0.20 mmol, 1.2 Äq.) NBD zu der Lösung gegeben. Die orange Lösung wird für

24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach aufgearbeitet. Dazu wird die Reaktionslösung in einen Dialyseschlauch (cut-off: 1000 g·mol⁻¹) überführt und für eine Woche gegen Wasser dialysiert. Das Dialysewasser wird dabei alle 12 Stunden gewechselt. Anschließend wird die wässrige Lösung gefriergetrocknet und es werden 0.41 g (0.04 mmol, 83%) des gewünschten Tracers **24** als oranger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (700 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.47–3.54 (m, 902 H, PEG-Gerüst), 5.44–5.48 (m, 3 H), 5.59–5.66 (m, 1 H), 7.44–7.55 (m, 8 H), 7.94–8.06 (m, 10 H), 8.1 (d, *J* = 13.4 Hz, 6 H), 8.15–8.25 (m, 2 H), 8.29–8.57 (m, 2 H), 8.58–8.64 (m, 6 H), 8.65–8.74 (m, 8 H) ppm.

4.4.5 Synthese des großen Tracers Tetra-Arm-PEG–NBD **25**

4.4.5.1 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Nitrophenylchlorformiat

Es werden 4.57 g (0.23 mmol; 0.92 mmol in Bezug auf –OH Gruppen, *M*_w/*M*_n = 1.05) Tetra-Arm-PEG–OH mit einer molaren Masse von 21 000 g·mol⁻¹ bei *T* = 70 °C im Hochvakuum geschmolzen und zwei Stunden getrocknet. Danach wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in 75 mL trockenem DCM gelöst. Zur Polymerlösung werden 0.24 mL (2.70 mmol, 3 Äq.) trockenes Pyridin sowie 0.29 g (1.4 mmol, 1.5 Äq.) 4-Nitrophenylchlorformiat zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet. Hierzu wird die Reaktionslösung mit 400 mL DCM in einen Schütteltrichter überführt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 4.14 g (0.207 mmol, 90%) des gewünschten Produktes als leicht violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (700 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.21–3.65 (m, 1804 H, PEG-Polymergerüst), 3.67–3.75 (m, 16 H), 4.29–4.44 (m, 8 H, *CH*₂O), 7.57 (d, *J* = 9.1 Hz, 8 H, *CH*CO), 8.32 (d, *J* = 9.1 Hz, 8 H, *CH*CNO₂) ppm; IR (ATR, cm⁻¹): ν = 2880 (m), 2360 (w), 2342 (w), 1965 (w), 1769 (w), 1524 (w), 1466 (m), 1359 (w), 1342 (m), 1279 (m), 1240 (w), 1216 (w), 1146 (m), 1101 (s), 1059 (s), 961 (s), 841 (s), 668 (w), 658 (w).

4.4.5.2 Darstellung des großen Tracers Tetra-Arm-PEG–NBD **25**

Es werden 0.50 g (0.03 mmol) Tetra-Arm-PEG–Nitrophenylchlorformiat in 5 mL DMF gelöst und 42 μL (0.30 mmol, 12 Äq.) Triethylamin sowie 37.0 mg (0.15 mmol, 6 Äq.) NBD zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet. Dazu wird die Reaktionslösung in einen Dialyseschlauch (cut-off: 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) überführt und für eine Woche gegen Wasser dialysiert. Das Dialysewasser wird dabei alle 12 Stunden gewechselt. Anschließend wird die wässrige Lösung gefriergetrocknet und es werden 0.45 g (0.28 mmol, 85%) des großen Tracers **25** als oranger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, $\text{DMSO-}D_6$): δ = 3.47–3.53 (m, 1804 H, PEG Polymergerüst), 4.55 (s, 16 H), 5.75 (d, J = 10.4 Hz, 4 H), 8.24 (d, J = 10.4 Hz, 4 H) ppm; **IR** (ATR, cm^{-1}): ν = 2881 (s), 2741 (w), 2695 (w), 1960 (w), 1716 (w), 1613 (w), 1466 (m), 1412 (w), 1359 (m), 1341 (m), 1279 (m), 1240 (m), 1144 (m), 1096 (s), 1060 (s), 961 (s), 841 (s); **GPC** (H_2O): M_n = 17 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_w = 22 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_w/M_n = 1.29.

Kapitel V

5 Selbstdiffusion von assoziierenden, sternförmigen PEG-Polymeren

Teile dieses Kapitels wurden in *Macromolecules* im Jahr 2016 publiziert.³⁴⁵

5.1 Einleitung

Assoziierende Polymere vertreten eine Gruppe der Makromoleküle, die dynamische Bindungen enthält. Diese Bindungen werden hauptsächlich durch physikalische Wechselwirkungen wie Metall-Liganden-Koordination,^{333,346-348} Wasserstoffbrückenbindungen^{325,348-349} oder Gast-Wirt-Wechselwirkungen^{348,350-351} gebildet. Sie werden aber auch durch reversible chemische Reaktion wie Umesterung,³⁵²⁻³⁵³ Oxim-,³⁵⁴ Hydrazon-³⁵⁵ und Disulfidbildung³⁵⁶ gebildet. Oberhalb der Perkolationsgrenze bilden assoziierende Polymere dreidimensional vernetzte Polymernetzwerke, die durch Wechselwirkungen dynamische Bindungen ausbilden. Aufgrund der dynamischen Eigenschaften dieser Bindungen, werden solche Netzwerke häufig als transiente Netzwerke bezeichnet, um sie von permanenten Netzwerken, die durch irreversible chemische Vernetzung gebildet werden, zu unterscheiden.^{331-332,357-363} Die Bedeutung der Bindungschemie wurde bereits seit einiger Zeit erkannt. Dabei wurde ein Fokus auf die Kontrolle der dynamischen Eigenschaften von assoziierenden Polymeren gelegt. Darunter fällt deren Eigenschaft der Selbstheilung^{325,347,352,364-365} und die Reaktion auf verschiedene Umgebungseinflüsse wie Licht,³⁴⁶ pH-Wert,^{347,354-355} magnetische Felder,³⁶⁵ Temperatur³⁴⁹ und Redoxbeschleuniger.^{356,366} Das bessere Verständnis des Einflusses der Struktur auf die Eigenschaften sowie die bessere Kontrolle der Struktur von assoziierenden Netzwerken⁹¹ hat die Anwendung solcher Polymere auf weitere Bereiche wie Katalyse³⁶⁷ und Biomaterialien³⁶⁸⁻³⁶⁹ ausgeweitet. In vielen Anwendungsbereichen kann die Selbstdiffusion von assoziierenden Polymeren sehr wichtig sein. Sie beeinflusst die Strukturstabilität des Netzwerkes,³⁷⁰⁻³⁷¹ deren makroskopische mechanische Reaktion^{366,372} und die Kinetik der eigenständigen Selbstheilung.^{330,364} Die Selbstdiffusion von assoziierenden Polymeren unterscheidet sich von der Diffusion von nicht assoziierenden Polymeren, wie bereits in Kapitel 4 beschrieben. Die Art und die Position der assoziierenden Motive (Sticker) im Polymer sowie die Polymerarchitektur haben einen Einfluss auf die Diffusion der Polymerketten. Werden einzelne Segmente betrachtet, kann sich die Rouse-Relaxation von Kettensegmenten mit zwei oder mehr assoziierenden Motiven verzögern. Das passiert, wenn die Lebenszeit der Sticker länger als die Rousezeit von Kettensegmenten ohne Sticker ist.³⁷³ Werden wiederum die supramolekularen

Skalen betrachtet, dann können dynamische Bindungen die Molekülgröße durch „supramolekulare Polymerisation“ vergrößern.⁸⁵ Dieser Prozess ist ähnlich zu der klassischen Kettenwachstumspolymerisation. Wenn also die Größe der originalen Moleküle oder der gebildeten supramolekularen Moleküle oberhalb der Verschlaufungsgrenze liegt, müssen zusätzliche Relaxationsmechanismen berücksichtigt werden wie beispielsweise die Reptation, die „Zwangsfreigabe“ oder die Loslösung der Polymerarme.^{366,372,374}

Es werden hauptsächlich zwei verschiedenen Theorien verwendet, um dynamische Prozesse von assoziierenden Polymeren zu verstehen bzw. zu interpretieren. In der einen Theorie haben Leibler, Rubinstein, Semenov und Colby Skalierungsargumente entwickelt und das Rouse- und Reptationsmodell, durch die Berücksichtigung des Einflusses der Stickerbindung auf die Kettenbewegung, modifiziert.^{331-332,359,375-376} Die „sticky“-Rouse-Theorie und die Reptationstheorie erhalten eine starke Konzentrationsabhängigkeit vieler dynamischer Netzwerkeigenschaften. Darunter fallen auch die Relaxationszeit und die Viskosität der Null-Scherrate. Desweiteren schlagen diese Theorien eine Renormalisierung der Sticker-Lebenszeit vor, durch Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Bindungen mehrfach loslösen und erneut bilden, bevor sich ein Einfluss auf die Netzwerktopologie durch den Bindungspartnerwechsel feststellen lässt. In einer zweiten Theorie, aufgestellt von Cates und Candau,^{358,377} wird der Fokus auf Systeme, deren durchschnittliche Größe oberhalb der Verschlaufungsgrenze liegt, gelegt. Wenn die Bindungslebenszeit dabei kleiner als die Reptationszeit der lebenden Polymere ist, dann entsteht ein neuer Relaxationsmechanismus.

Im Vergleich zu den großen Bemühungen diese Theorien zu entwickeln und zu modifizieren, gibt es relativ wenige Studien, die sich mit der Diffusion von assoziierenden Polymeren beschäftigen. Das gilt speziell für konzentrierte Lösungen und Gele.³⁷⁸⁻³⁸¹ Des Weiteren gibt es noch keine Vergleiche experimenteller Daten unter Verwendung beider Theorien. Um ein besseres Verständnis der Selbstdiffusion zu liefern, wurden die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse in Kooperation mit der Gruppe um Olsen am Massachusetts Institute of Technology erhalten. Olsen und Mitarbeiter haben die Diffusion von unterschiedlich assoziierenden Netzwerken *via* FRS untersucht,³⁸² während die Gruppe um Seiffert die Diffusion von assoziierenden Polymergelen *via* FRAP^{334,383} untersucht hat (Kapitel 4). Beide Gruppen verwenden

fluoreszenzmarkierte Makromoleküle und messen die Relaxationszeit dieser Fluorophore, um Diffusionskoeffizienten der assoziierenden Polymere zu erhalten. Tang und Mitarbeiter haben dabei Proteingele und Seiffert und Mitarbeiter Tetra-Arm-PEG-Gele als Makromoleküle verwendet. Alle Experimente zeigen Fick'sche Diffusion auf Längenskalen, die größer als der Gyrationradius des Polymers sind (100–1000 mal größer). Die Experimente zeigen, dass die Dissoziations-Reassoziations-Kinetik die Polymerbewegung in diesem Größenbereich verlangsamt. Bei der Verwendung von FRS, um die Selbstdiffusion von assoziierenden, verwickelten Spulproteinen auf Längenskalen nah dem Streulimit zu untersuchen, wurde phänomenologische, apparent auftretende Superdiffusion beobachtet.³⁸² Dies wird durch eine Potenzgesetzskalierung der quadrierten Längenskala gegen die Zeit charakterisiert, wobei der Exponent größer als eins ist. Jedoch ist anzumerken, dass dies nicht physikalisch bewiesen wird und nur aufgrund der mit dem Zwei-Zustands-Modell numerisch berechneten gleichen Skalierung wie bei realer Superdiffusion angenommen wird. Eine für Superdiffusion vorkommende ballistische Bewegung wird jedoch nicht beobachtet und auch nicht erwartet. Die physische Herkunft des apparent superdiffusen Bereiches wird durch ein phänomenologisches Zwei-Zustands-Modell erklärt. Dies berücksichtigt die Interkonversion der Dynamik von Molekülen, die sich auf zwei Zuständen mit unterschiedlicher Diffusion befinden. Da das Modell jedoch keine Details zu der Assoziation oder der Polymerarchitektur beinhaltet, wird angenommen, dass dieses Modell für assoziierende Polymernetzwerke angewendet werden kann. Dies funktioniert allerdings nur unter der Voraussetzung, dass molekulare Diffusion durch die Dissoziationsrate der Makromoleküle aus dem umliegenden Netzwerk unterdrückt wird und dass die molekulare Dissoziationsrate experimentell bestimmt werden kann. Das Modell konnte bisher jedoch nur an den verwickelten Proteingelen getestet werden. Um das Modell an anderen Polymergelen zu testen, wird die Dynamik der Selbstdiffusion der in Kapitel 4 vorgestellten assoziierenden Polymere, bestehend aus der Polymermatrix und dem Tracer **24** (**Abb. 5.1A**), via FRS bei variierenden Gitterabständen im Bereich von 0.5–50 μm gemessen. Das Netzwerk wird dabei durch Zn^{2+} -Ionen in DMF gebildet. Dieses Modellsystem wird aufgrund seiner eng verteilten molaren Masse, der gut bekannten Terpyridin-Sticker-Chemie^{98,384} und der Variationsmöglichkeit der Metallkomplexierungsstärke³³³ verwendet.

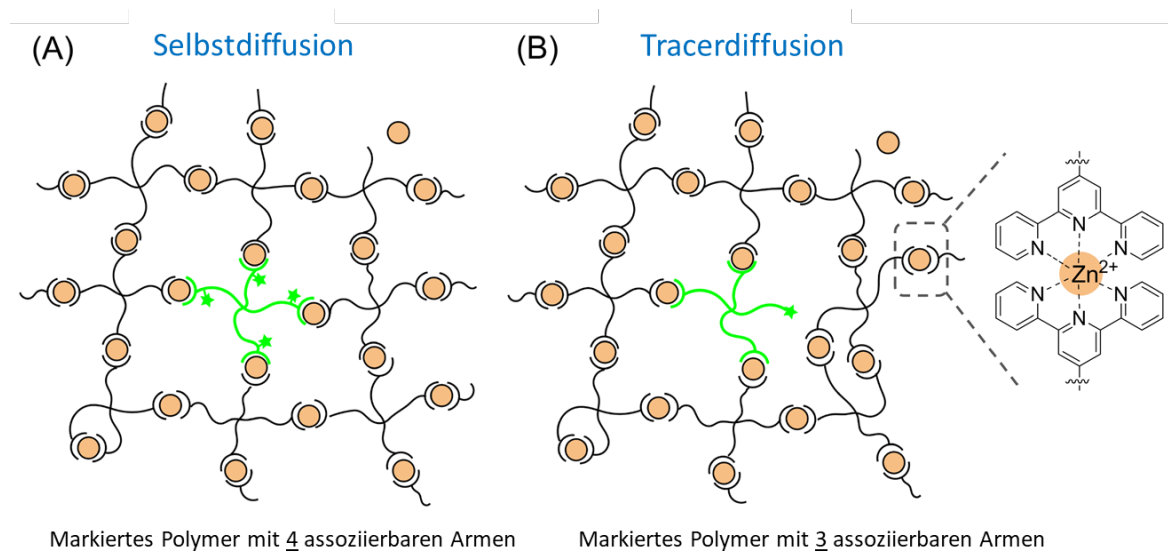


Abb. 5.1 Diffusion der fluoreszenzmarkierten Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Tracer mit in (A) vier assoziierbaren Armen (**24**) und in (B) mit drei assoziierbaren Armen (**18**). Das Netzwerk (Polymermatrix) wird durch die Metallkomplexierung von Tetra-Arm-PEG-Terpyridin (**15**) mit Zn^{2+} -Ionen gebildet. In (A) gibt es nur Selbstdiffusion durch den festen Einbau des Tracers in das Polymernetzwerk und in (B) gibt es nur Tracerdiffusion durch entstehende Vernetzungsdefekte im Polymernetzwerk. Intramolekulare Schleifen und lose Ketten sind als mögliche Netzwerkdefekte ebenfalls abgebildet. Grüne Sterne zeigen die Position der NBD-Einheit auf den fluoreszenzmarkierten Tracern. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Das Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-System hat als weiteren Vorteil den einfachen Zugang zu verschiedenen Zeitskalen der Relaxationszeit der supramolekularen Netzwerke (Dissoziation und Kettendiffusion) durch einfache Rheologie- oder FRS-Experimente bei einer einzelnen Temperatur. Die experimentellen Ergebnisse der Diffusionsdynamik werden mit dem Zwei-Zustands-Modell analysiert und zeigen das gleiche phänomenologische Verhalten wie die Proteine zuvor. Zusätzlich wird die Tracerdiffusion von dem Tetra-Arm-PEG-Tpy-System mit dem Tracer, der nur drei assoziierbare Arme enthält (**18**), untersucht (**Abb. 5.1B**). Durch den Vergleich der Selbstdiffusion und der Tracerdiffusion werden weitere Kenntnisse des Diffusionsmechanismus erhalten.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

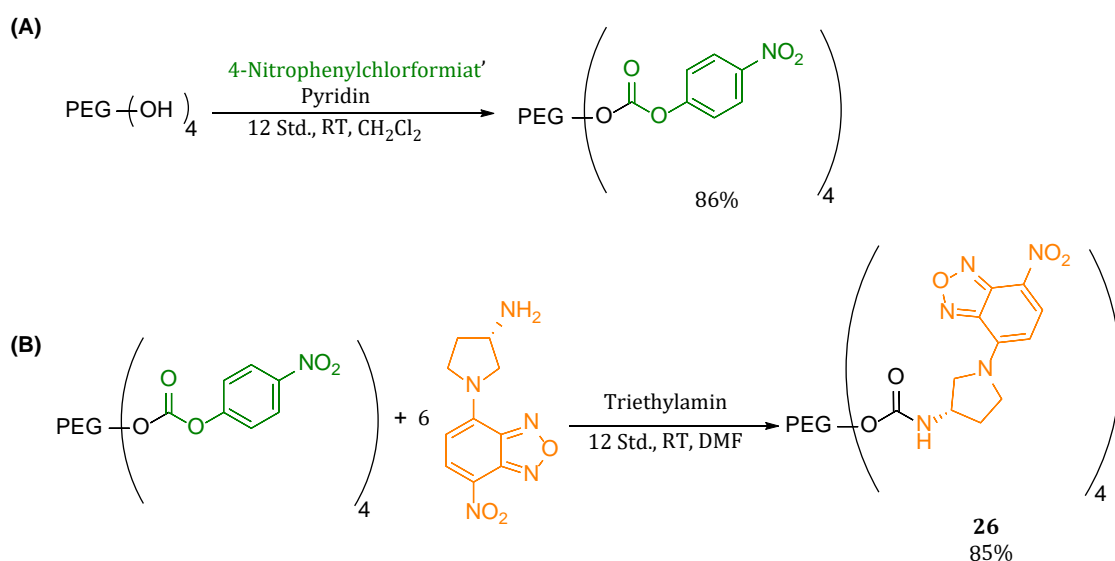
5.2.1 Herstellung der Polymermatrix **15** und der Tracer mit drei (**18**) und vier (**24**) assoziierbaren Armen

Das mit Terpyridin funktionalisierte vierarmige, sternförmige Polyethylenglycol **15** wurde, wie in Kapitel **4.2.1** beschrieben, hergestellt. Der Tracer mit drei assoziierbaren Armen (**18**) wurde, wie in Kapitel **4.2.2** beschrieben, hergestellt. Der

Tracer mit vier assoziierbaren Armen (**24**) wurde, wie in Kapitel **4.2.3** beschrieben, hergestellt.

5.2.2 Herstellung von Tetra-Arm-PEG–NBD (**26**)

Zur Herstellung des Tracers **26** mit NBD-Markern an jedem seiner vier Arme wurde im ersten Schritt das Hydroxy-terminierte PEG mit einer molaren Masse von $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Zugabe von 4-Nitrophenylchlorformiat in eine aktivierte Form, wie in **Schema 5.1A** gezeigt, gebracht. Anschließend wurde die aktivierte Form mit NBD zum Tracer **26** umgesetzt (**Schema 5.1B**).



Schema 5.1 Synthese des großen Tracers Tetra-Arm-PEG–NBD **26**. Grün stellt dabei die aktivierte Spezies dar und orange den fluoreszierenden Marker.

Um den Grad der Umsetzung der Nitrochlorformiat-Gruppe zur NBD-Gruppe zu bestimmen, wurde ein UV-Spektrum aufgenommen. 92% der Arme sind laut UV-Messung mit NBD markiert und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten keine Banden des Nitrochlorformiat nachgewiesen werden.

5.2.3 Beobachtung von apparent anomaler Diffusion der Tracer mit drei (**18**) und mit vier (**24**) assoziierbaren Armen

In dieser Arbeit wird forcierte Rayleigh–Streuung verwendet, um Diffusionsbewegungen in transient gebildeten Polymermodellnetzwerken, bestehend aus Tetra-Arm-PEG–Tpy komplexiert mit Zn^{2+} -Ionen, in DMF zu messen. Innerhalb dieser Netzwerke ist ein kleiner Teil der Polymere mit dem Farbstoff NBD-markiert (**Abb. 5.1**). Bei Verwendung von dem Tracer **24** mit vier assoziierbaren

Armen wird von hier an der Begriff Selbstdiffusion verwendet, wie in **Abb. 5.1A** dargestellt. In FRS wird die Gelprobe zwei kohärenten Laserstrahlen bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ ausgesetzt. Diese beiden Laserstrahlen kreuzen sich bei dem Winkel θ und kreieren ein eindimensionales, holographisches Amplitudengitter der NBD-markierten Polymere. Der charakteristische Gitterabstand d wird bestimmt durch

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (43)$$

Der Kreuzungswinkel θ wird so verändert, dass er Gitterabstände im Bereich von $0.5\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$ generiert. Dadurch können Diffusionsmessungen bei unterschiedlichen Längenskalen über zwei Zehnerpotenzen hinweg durchgeführt werden. Die anfänglichen Konzentrationsprofile verändern sich mit der Zeit aufgrund von Diffusion. Der Gitterabfall kann durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden (**Abb. 5.2**).

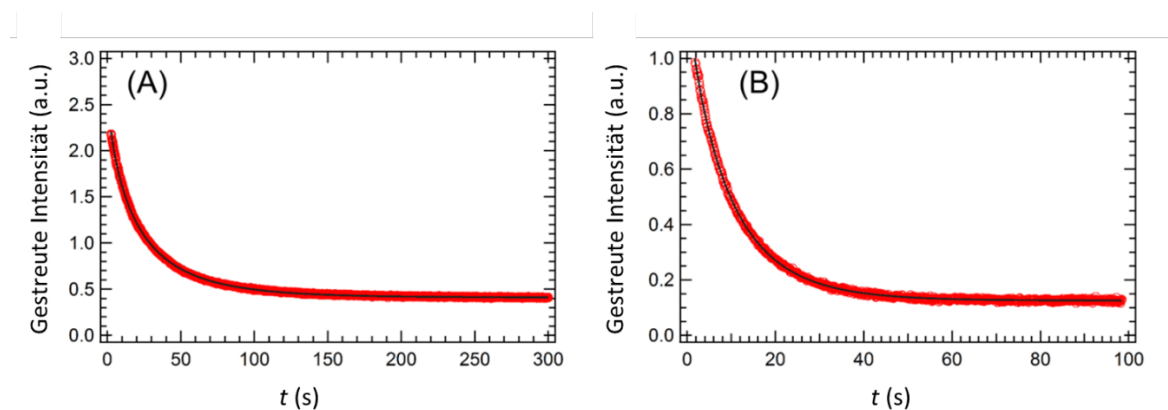


Abb. 5.2 Repräsentativer Abfall der Streuintensität gegen die Zeit t , gemessen durch FRS für die Diffusion von assoziierenden Tetra-Arm-PEG-Polymeren in transienten Modellnetzwerken. Die nicht gefüllten roten Kreise stellen die experimentellen Daten dar und die durchgezogenen schwarzen Linien stellen den Fit an eine gestreckte Exponentialfunktion dar. (A) Selbstdiffusion, Gelkonzentration = 15% (w/v), gemessen bei einem Winkel von 6.88° . (B) Tracerdiffusion, Gelkonzentration = 20% (w/v), gemessen bei einem Winkel von 6.88° . Beide Messungen wurden bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Intensität wird dabei durch folgende Gleichung beschrieben.

$$I = \left[A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \right]^2 + B \quad (44)$$

mit der Gitteramplitude A , dem inkohärenten Hintergrund B , der Zerfallszeit τ und dem gestreckten Exponenten β , der die enge Verteilung des Relaxationsspektrums

aufgrund von Polydispersität beschreibt. Die mittlere Zerfallsrelaxationszeit wird berechnet durch

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right). \quad (45)$$

Die experimentellen Ergebnisse der mittleren Gitterrelaxationszeit $\langle \tau \rangle$ weisen eine Abhängigkeit der quadrierten Gitterabstände d^2 auf und werden durch $\langle \tau \rangle \sim d^{2\mu}$ beschrieben. Der Exponent μ verändert sich mit d^2 , wie in **Abb. 5.3** gezeigt. Gele bei einer Konzentration von 10% (w/v) zeigen einen Exponenten von $\mu \approx 1$ bei Werten von d^2 oberhalb von ca. $400 \mu\text{m}^2$. Wird dies nun mit dem Exponenten α aus dem Zusammenhang der mittleren quadratischen Verschiebung gegen die Zeit, $\langle X^2 \rangle \sim t^\alpha$, verglichen, wird deutlich, dass μ das Inverse von α ist. Demnach ist eine Skalierung von $\langle \tau \rangle \sim d^2$ ein Beleg für Fick'sche Diffusion ($\alpha = 1$) auf diesen großen Längenskalen. Im Bereich von $d^2 = 2\text{--}100 \mu\text{m}^2$ ist der Exponent $\mu < 1$ bzw. $\alpha > 1$. Diese Beobachtung kann als apparent anomale Diffusion bzw. als apparente Superdiffusion, wie bereits zuvor erklärt, bezeichnet werden. Im d^2 -Bereich unterhalb von $0.5 \mu\text{m}^2$ nimmt μ mit abnehmendem d^2 zu. Das deutet darauf hin, dass sich auf dieser kleinen Längenskala die Diffusion wieder an die Fick'sche Skalierung annähert. Ähnliche Trends werden bei allen weiteren Gelen mit einer Konzentration $\leq 30\%$ (w/v) beobachtet, wie in **Abb. 5.3A** gezeigt. Mit zunehmender Polymerkonzentration nimmt $\langle \tau \rangle$ zu, der Bereich der Fick'schen Diffusion fängt bei kleineren d^2 -Werten an und der Bereich, der apparenten Superdiffusion, wird kleiner. Das von Tang, Wang und Olsen vorgeschlagene Zwei-Zustands-Modell³⁸² fittet die Daten der Selbstdiffusion über den gesamten d^2 -Bereich, wie in **Abb. 5.3A** gezeigt. Dies deutet darauf hin, dass dieses Zwei-Zustands-Modell allgemein bei assoziierenden Polymeren verwendet werden kann. Das Zwei-Zustands-Modell stellt die Hypothese auf, dass assoziierende Polymere in zwei unterschiedlichen Zuständen in Netzwerken vorliegen. In einem Zustand gibt es relativ schnelle Diffusion und er wird als der molekulare Zustand beschrieben, wobei der genaue Assoziationszustand der Moleküle nicht durch das Modell beschrieben wird. Der andere Zustand zeigt langsamere Diffusion und wird als der Assoziationszustand beschrieben. Die Spezies wechseln dabei zwischen den beiden Zuständen mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung.

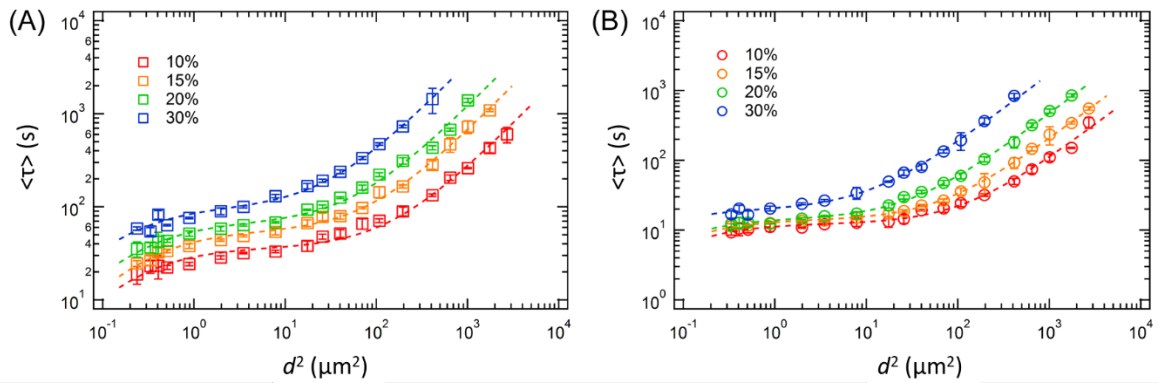


Abb. 5.3 Darstellung der Zerfallsrelaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ gegen die quadrierten Gitterabstände d^2 für (A) Selbstdiffusion (Tracer **24**) und (B) Tracerdiffusion (Tracer **18**) von assoziierenden Tetra-Arm-PEG-Tpy-Polymeren, komplexiert mit Zn^{2+} -Ionen im Verhältnis 2:1 in DMF. Dabei wurden folgende Gesamtpolymerkonzentration verwendet: 10 Gew.-% (rot), 15 Gew.-% (orange), 20 Gew.-% (grün) und 30 Gew.-% (blau). Alle Messungen wurden bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar, basierend auf dreifachen Messungen. Die gestrichelten Linien präsentieren Fits mit dem Zwei-Zustands-Modell. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Somit setzt sich der Diffusionsprozess aus zwei Reaktions-Diffusions-Gleichungen zusammen

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} - k_{\text{on}} C_M + k_{\text{off}} C_A \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + k_{\text{on}} C_M - k_{\text{off}} C_A \quad (47)$$

mit den molekularen und assoziierenden Spezies C_M und C_A (in M), den Diffusionen der molekularen und assoziierenden Spezies D_M und D_A (in $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), den Wechselraten zwischen den Zuständen k_{on} und k_{off} , die somit die Konvertierungsdynamik (in s^{-1}) charakterisieren. Da die physikalischen Details der beiden Diffusionszustände nicht in dem Modell enthalten sind, können die beiden Wechselraten k_{on} und k_{off} nicht als physikalische Konstanten, die nur von der Temperatur abhängen, angenommen werden. Beide können ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit vorweisen.³⁸² Zusätzlich wird eine Gleichgewichtskonstante als $K = k_{\text{on}}/k_{\text{off}}$ und das Verhältnis der zwei Diffusionen als $\gamma = D_A/D_M$ definiert. Das Verhältnis $\langle \tau \rangle$ gegen d^2 wird durch das analytische Lösen der Gleichungen (46) und (47) im Fourierraum erhalten.³⁸²

Die anomale Selbstdiffusion des Tracers **24** in diesen transienten Modellnetzwerken ähnelt den Ergebnissen von Tang's linearen Proteinen mit assoziierenden Domänen.³⁸² Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten supramolekularen, metallkomplexierten Gele haben allerdings eine deutlich andere molekulare Struktur

(sternförmig anstatt linear), eine andere Stickerchemie (Metall–Liganden-Komplexierung anstatt assoziierende Proteindomänen) und ein anderes Lösungsmittel (DMF anstatt Wasser) im Vergleich zu den von Tang verwendeten Proteingelen. Diese Unterschiede weisen darauf hin, dass die anomale Diffusion nicht von exakten chemischen und strukturellen Details der assoziierenden Polymere im Netzwerk abhängt.

Zusätzlich zu der Selbstdiffusion wurde die Tracerdiffusion, mit dem Tracer **18**, der drei assoziierende Arme enthält, untersucht. Das wurde in der gleichen Polymermatrix gemacht wie für die Selbstdiffusion zuvor (**Abb. 5.1B**). Demnach sind bei diesem Tracer nur drei der vier Arme mit der Polymermatrix verbunden. Die Konzentration der Tracer in dem Polymer beträgt 2 Mol% und ist somit zwei Zehnerpotenzen unterhalb der Überlappungskonzentration c^* .^{334,349} Demnach müssen die Wechselwirkungen zwischen Tracern nicht berücksichtigt werden.

Analog zu den Beobachtungen bei der Selbstdiffusion setzt sich $\langle \tau \rangle$ gegen d^2 bei den Messungen der Tracerdiffusion zusammen. Bei großen Längenskalen liegt ein Bereich mit Fick'scher Diffusion vor und im mittleren d^2 -Bereich liegt apparente anomale Diffusion (Superdiffusion) vor, wie in **Abb. 5.3B** gezeigt. Beim Vergleich von $\langle \tau \rangle$ mit den Selbstdiffusionsmessungen wird deutlich, dass bei gleicher Polymerkonzentration $\langle \tau \rangle$ für die Tracerdiffusion kleiner ist. Das liegt daran, dass es weniger assoziierende Wechselwirkungen mit dem Polymernetzwerk gibt. Bei den Messungen der Tracerdiffusion kann das Zwei-Zustands-Modell ebenfalls hervorragend verwendet werden. Es werden sehr gute Fits bei allen gemessenen Daten erhalten. Der Bereich der anomalen Diffusion wird jedoch nur erhalten, wenn die Zeit- und Längenskalen durch das Experiment zugänglich sind. Bei den Messungen der Tracerdiffusion *via* FRAP (Bleichprofil: Radius $e^{-1/2}$ mit ca. 5 μm) wird lediglich Fick'sche Diffusion beobachtet.^{317,334} Bei den Messungen der Selbstdiffusion als auch der Tracerdiffusion werden drei abgeleitete Modellparameter durch nichtlineares Fitten der Daten mit dem Zwei-Zustands-Modell erhalten. Zum einen die molekulare Dissoziationskonstante k_{off} und der Anomalieindex γK_{eq} (äquivalent zu $D_A/D_M \cdot k_{\text{on}}/k_{\text{off}}$) und zum anderen die effektive Diffusion im Fick'schen Bereich bei großer Länge d^2 , $D_{\text{M,eff}}$ (äquivalent zu $D_M/(1 + K_{\text{eq}})$). Die effektive Diffusion wird nur unter der Bedingung, dass bei apparent anomaler Diffusion $\gamma K_{\text{eq}} \ll 1$ ist, erhalten. Die aus dem Fit erhaltenen Parameter werden in **Abb. 5.4** dargestellt.

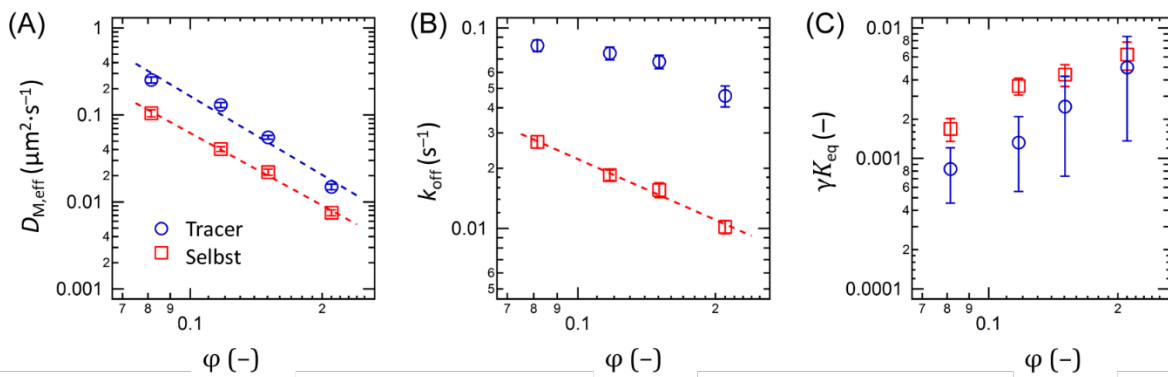


Abb. 5.4 Konzentrationsabhängigkeiten von (A) der effektiven Diffusion im Fick'schen Bereich bei großer Länge d^2 , $D_{M,eff}$; (B) der molekularen Dissoziationsrate k_{off} und (C) γK_{eq} . Rote Quadrate stehen für die Selbstdiffusion (Tracer **24**) und blaue Kreise für die Tracerdiffusion (Tracer **18**). Alle Parameter wurden durch Fitten der experimentell ermittelten Daten von $\langle \tau \rangle$ gegen d^2 mit dem Zwei-Zustands-Modell erhalten. Die gestrichelten Linien stellen Potenzskalierungen dar, auf die im Text eingegangen wird. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

5.2.4 Interpretation der Parameter basierend auf dem Zwei-Zustands-Modell

Auf großer Längenskala $D_{M,eff}$ hängen die Diffusionskoeffizienten von der Polymerkonzentration ab. Diese Skalierung mit der Konzentration stimmt mit Vorhersagen durch die „sticky“-Rouse-Theorie überein. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{M,eff}$ kann auch durch lineare Regression der Daten aus dem Fick'schen Bereich erhalten werden

$$D_{M,eff} = \frac{d^2}{4\pi^2 \langle \tau \rangle}. \quad (48)$$

Bei der Selbstdiffusion bewegt sich $D_{M,eff}$ im Bereich von $1.05 \cdot 10^{-1} - 7.52 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, wie in **Abb. 5.4A** gezeigt. Die Konzentrationsabhängigkeit von $D_{M,eff}$ kann mit einer Potenzskalierung von $D_{M,eff,self} \sim \varphi^{-2.8 \pm 0.5}$ beschrieben werden, wobei φ der Volumenanteil der Polymere im Gel ist und die Fehlerbalken einen Bereich markieren der zu 95%iger Wahrscheinlichkeit abgedeckt wird (**Abb. 5.4A**). Der Volumenanteil φ wird dabei wie folgt berechnet

$$\varphi = \frac{\frac{m_P}{\rho_P}}{\frac{m_P}{\rho_P} + V_S}. \quad (49)$$

mit den Indices P für Polymer und S für Lösungsmittel, der Masse m , der Dichte ρ und dem Volumen V . Die Dichte von Tetra-Arm-PEG beträgt $1.128 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Somit werden folgende Werte für den Volumenbruch in Abhängigkeit von der

Konzentration erhalten: 0.081 für 10% (w/v); 0.117 für 15% (w/v); 0.151 für 20% (w/v); 0.210 für 30% (w/v).

Diese Skalierung ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Rouse-Modell,^{331-332,359} für $D \sim \varphi^{-3}$ im Konzentrationsbereich $\varphi_s < \varphi < \varphi_e$. Die Konzentrationen des transienten Modellnetzwerkes ($\varphi = 0.081 - 0.210$) sind bei fast allen Proben oberhalb der Überlappungskonzentration der Segmente zwischen zwei Stickern ($\varphi_s \approx 0.089$), aber unterhalb der Verschlaufungskonzentration ($\varphi_e \approx 0.44$). Demnach sind theoretische Ansätze für den Bereich von Verschlaufungen nicht anwendbar.³⁵⁸ Die beiden Konzentrationen φ_s und φ_e werden dabei wie folgt berechnet: Die Überlappungskonzentration c^* des Tetra-Arm-PEG-Polymers ist $94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, wie zuvor berechnet.³³⁴ Da die Sticker (Tpy-Einheiten) sich am Ende jedes Arms in den sternförmigen Polymeren befinden, wird die Überlappungskonzentration der Segmente zwischen zwei Stickern φ_s , durch den Überlappungsvolumenanteil der Polymere bestimmt

$$\varphi_s = \frac{c^*}{\rho} = \frac{1.7 \cdot 94 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{1.06 \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 0.089. \quad (50)$$

Nach der klassischen Reptationstheorie³³² kann die Verschlaufungskonzentration φ_e wie folgt berechnet werden

$$\varphi_e = \left(\frac{N_{e,0}}{N} \right)^{3\nu-1} \quad (51)$$

mit der Anzahl an Monomereinheiten zwischen Verschlaufungen $N_{e,0}$, dem Polymerisationsgrad des Polymers N und dem Flory-Exponenten ν . Die molare Masse von Verschlaufungen³⁸⁵ beträgt für PEG $1730 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die molare Masse des Segments zwischen zwei Stickern beträgt $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Demnach ist

$$\varphi_e = \left(\frac{N_{e,0}}{N} \right)^{3\nu-1} = \left(\frac{M_{e,0}}{M} \right)^{3\nu-1} = \left(\frac{1730}{5000} \right)^{3 \cdot 0.588-1} = 0.44. \quad (52)$$

Alle untersuchten Gele liegen demnach unterhalb von φ_e . Das ist auch in Übereinstimmung mit dem Fakt, dass kein Verschlaufungsplateau experimentell durch z.B. Frequenz-Sweeps ermittelt wurde.

Die „sticky“-Rouse-Theorie wurde zwar hauptsächlich verwendet, um lineare Polymere mit assoziierenden Seitengruppen zu beschreiben,^{373,386-387} kann aber, wie durch diese Arbeit gezeigt, assoziierende Polymere mit anderer Polymerarchitektur

beschreiben. Ähnlich wie bei linearen Ketten werden bei den Tetra-Arm-PEG-Polymeren die schnelleren dynamischen Zustände durch die Anwesenheit von assoziierenden Gruppen beeinflusst. Dennoch ist der durch die in dieser Arbeit vorgestellten Polymere abgedeckte Konzentrationsbereich kleiner als eine Zehnerpotenz, wie in den meisten anderen Gelstudien,^{332,334,366,382} und könnte demnach zu klein sein, um die korrekte Skalierung zu erhalten. Aus diesem Grund gibt es Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Skalierungspotenzen. Es ist dennoch sinnvoll die Skalierungspotenzen zu berechnen, um experimentelle Daten mit theoretischen Modellen vergleichen zu können.

Im Vergleich mit den, von Tang hergestellten, verwickelten Proteinen, die ein Verhalten von $D_{M,eff,self} \sim \varphi^{-6\pm 1}$ zeigen,³⁸² ist der Konzentrationseinfluss bei den metallkomplexierten supramolekularen Gelen weniger stark ausgeprägt. Dies hat zwei Gründe: Zum einen haben die Terpyridin-Zn²⁺-Komplexe im Vergleich mit den Proteinen eine kleinere Koordinationszahl (2 anstatt 5) und zum anderen sagt die „sticky“-Rouse-Theorie vorher, dass die Polymerdiffusion in transienten Gelen im Konzentrationsbereich $\varphi_s < \varphi < \varphi_e$ eine geringere Konzentrationsabhängigkeit aufweist als in Gelen im Konzentrationsbereich $\varphi_{ren} < \varphi < \varphi_s$. φ_{ren} ist die Konzentration, bei der sich die Stickerassoziation von intramolekularer zu intermolekularer Assoziation ändert. φ_s ist nach wie vor die Überlappungskonzentration der Segmente zwischen zwei Stickern. Der skalierende Exponent von $D_{M,eff,self}$ gegen φ in diesen beiden Konzentrationsbereichen ist hierbei -3 und -5.19 .^{331-332,383} Aus diesem Grund wird die Diffusion bei den metallkomplexierten Gelen, welche im Konzentrationsbereich $\varphi_s < \varphi < \varphi_e$ liegen, weniger stark durch die Konzentration beeinflusst als die Diffusion der Proteingele, die im Konzentrationsbereich $\varphi_{ren} < \varphi < \varphi_s$ liegen.

Die effektiven Tracerdiffusionen ($D_{M,eff,tracer}$) sind im Fick'schen Bereich (bei großen Werten von d^2) bei gleicher Matrixkonzentration größer als die effektiven Selbstdiffusionen ($D_{M,eff,self}$), wie in **Abb. 5.4A** gezeigt. Das liegt an der geringeren Anzahl an assoziativen Wechselwirkungen des Tracers **18** mit drei assoziierenden Armen und der Polymermatrix. Die Konzentrationsabhängigkeit der Tracerdiffusionen kann durch $D_{M,eff,tracer} \sim \varphi^{-3\pm 2}$ beschrieben werden. Der Exponent von φ ist mit -3 sehr ähnlich zu dem Exponenten aus der Selbstdiffusion (-2.8) und in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage nach dem „sticky“-Rouse-Modell.

Dennoch bedeutet diese gute Übereinstimmung nicht zwangsläufig, dass das „sticky“-Rouse-Modell alle dynamischen Eigenschaften des Tetra-Arm-PEG-Polymers beschreiben kann. Das Modell sagt voraus, dass die Skala der Kettendiffusion invers proportional zu der quadrierten Anzahl an Stickern ist.³³² Das würde dazu führen, dass das Diffusionsverhältnis der Tracer- und der Selbstdiffusion $D_{M,eff,tracer}/D_{M,eff,self} = (4/3)^2 \approx 1.8$ beträgt. Jedoch ist der vorhergesagte Wert kleiner als die experimentell ermittelten Werte, die im Bereich von 2.0–3.2 liegen, wie aus den Daten in **Abb. 5.4A** berechnet. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, dass die „sticky“-Rouse-Theorie eigentlich für lineare Ketten mit einer großen Anzahl an Stickern gilt, die durch Segmente mit einem hohen Polymerisationsgrad getrennt werden. Die Tetra-Arm-PEG-Polymere besitzen diese Eigenschaft jedoch nicht.

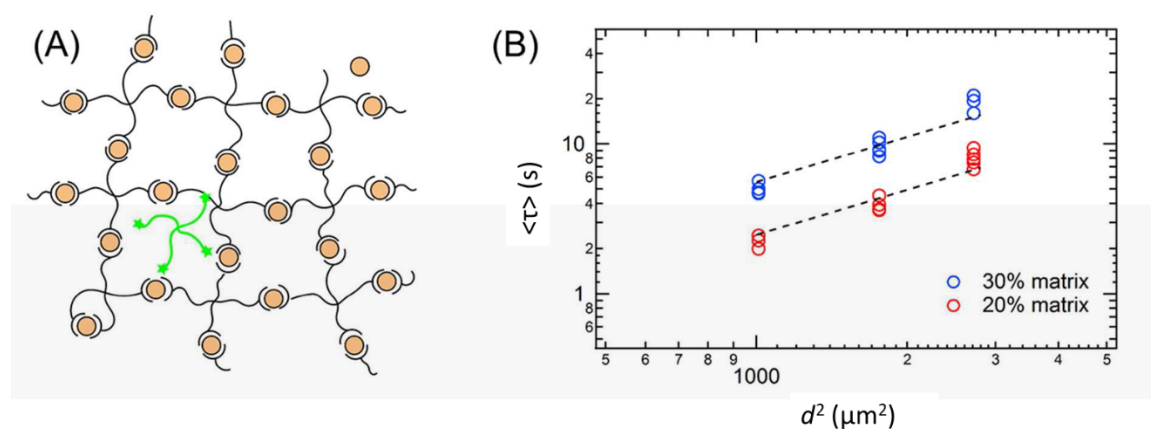


Abb. 5.5 (A) Diffusion des fluoreszenzmarkierten Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Tracers mit keinen assoziierbaren Armen (**26**). Das Netzwerk (Polymermatrix) wird durch die Metallkomplexierung von Tetra-Arm-PEG-Terpyridin (**15**) mit Zn²⁺-Ionen in DMF gebildet. Grüne Sterne zeigen die Position der NBD-Einheit auf dem fluoreszenzmarkierten Tracer. (B) zeigt die Zerfallsrelaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ gegen die quadrierten Gitterabstände d^2 von Tracer **26** bei den folgenden Gesamtpolymerkonzentrationen: 20 Gew.-% (rote Kreise) und 30 Gew.-% (blaue Kreise). Alle Messungen wurden bei $T = 25$ °C durchgeführt. Die gestrichelten Linien wurden durch lineare Regression mit der Steigung 1 erhalten. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Tracer- und die Selbstdiffusion sind jedoch beide sehr viel langsamer als die Diffusion eines nicht assoziierenden Tracers (**26**) durch die assoziierende Polymermatrix (**Abb. 5.5B**). Bei dem nicht assoziierenden Tracer wird nur Fick'sche Diffusion in dem kleinen Zeitrahmen der FRS-Experimente beobachtet. Anomale Diffusion wird aufgrund der fehlenden assoziierenden Gruppen nicht beobachtet und bei kleinen Konzentrationen im Bereich von 10% (w/v) bis 15% (w/v) konnte die Diffusion nicht genau bestimmt werden, da sie bereits zu schnell war. Die durch lineare Regression ($\log \langle \tau \rangle \sim \log d^2$) erhaltenen Werte von D_M betragen 10.2 ± 0.2 und $4.55 \pm 0.09 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20% und 30% (w/v). Die so erhaltenen Werte D_M sind

mehr als zwei Dekaden größer als die effektiven Diffusionskoeffizienten der Selbst- und Tracerdiffusion. Das lässt sich gut mit dem Einfluss der assoziierenden Gruppen erklären, da sie die Beweglichkeit der Polymere stark einschränken.

FRAP und FRS erhalten auf großen Längenskalen einen Bereich mit Fick'scher Diffusion, jedoch sind die erhaltenen Diffusionskoeffizienten bei den FRAP-Messungen größer und zeigen eine geringere Konzentrationsabhängigkeit ($D_{M,eff,tracer} \sim c^{-1}$) als die Diffusionskoeffizienten aus FRS-Messungen, wie bereits im Kapitel 4 ausführlich analysiert.^{317,334} Dieser Unterschied kann auf die unterschiedlich untersuchten Längen- und Zeitskalen in FRAP und FRS zurückgeführt werden. In FRAP-Experimenten ist die Anfangsgröße nah am Fick'schen Bereich (**Abb. 5.3B**). Daher sind die *via* FRAP gemessenen Diffusionen größer als *via* FRS und haben eine geringere Konzentrationsabhängigkeit. Dem Zwei-Zustands-Modell zufolge folgt die Relaxation durch den Konzentrationsgradienten zwei Zerfallsprozessen. Deren charakteristische Zeitkonstanten unterscheiden sich voneinander.³⁸² In FRS werden hauptsächlich große Zeitkonstanten detektiert. In FRAP-Messungen sind die Aufnahmezeiten relativ kurz und liefern demnach bessere Ergebnisse bei schnellen Zerfallsprozessen.

Die molekulare Dissoziationsrate k_{off} wird durch die Wertigkeit der Sticker und deren Dichte im assoziierenden Polymer beeinflusst, wie in **Abb. 5.1** als Tracer- und Selbstdiffusion dargestellt. Die molekulare Dissoziationsrate k_{off} ist von großer Bedeutung, da sie angibt, mit welcher dynamischen Rate sich die Moleküle vom assoziierenden zum molekularen Zustand ändern. Da im Zwei-Zustands-Modell der assoziierende und der molekulare Zustand jedoch nicht detailliert definiert sind, ist k_{off} weder eine molekulare Dissoziationsrate noch eine Assoziations-Dissoziationsrate. Es ist viel eher die phänomenologische Konvertierungsrate zwischen zwei vom Modell postulierten, diffundierenden Spezies. Der inverse Wert von k_{off} oder der Dissoziationszeit τ_d markiert das Zentrum des Bereiches mit apparenter Superdiffusion. Bei den Messungen der Selbstdiffusion werden hierbei Werte für $k_{off,self}$ im Bereich von $2.71 \cdot 10^{-2} - 1.02 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Diese nehmen mit steigender Polymerkonzentration ab, wie in **Abb. 5.4B** gezeigt. Bei den Proteingelen wurde ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit von $k_{off,self}$ beobachtet.³⁸² Der skalierende Exponent für die Konzentrationsabhängigkeit $k_{off,self} \sim \varphi^{-1.0 \pm 0.3}$ ist bei den supramolekularen Polymergelen kleiner als bei den von Tang beobachteten

Proteingelen (-1.57).³⁸² Dies zeigt, dass $k_{\text{off,self}}$ bei den supramolekularen Polymergelen weniger durch die Polymerkonzentration beeinflusst wird. Das liegt wahrscheinlich an der geringeren Wertigkeit der assoziierenden Terpyridineinheiten (2) im Vergleich zu der Wertigkeit der assoziierenden Gruppen im Proteingel (5). Die Werte von $k_{\text{off,tracer}}$ sind bei allen Konzentrationen größer als die $k_{\text{off,self}}$ -Werte, wie in **Abb. 5.4B** gezeigt. Dies deutet darauf hin, dass die Konvertierungsrate vom assoziierenden zum molekularen Zustand für den Tracer **18** mit drei assoziierenden Armen größer ist als für den Tracer **24** mit vier assoziierenden Armen. Aufgrund der bei der Tracerdiffusion vorliegenden geringeren Stickerdichte pro Polymerkette sollte $k_{\text{off,tracer}}$ weniger konzentrationsabhängig als $k_{\text{off,self}}$ sein. Wie in **Abb. 5.4B** zu sehen, folgt $k_{\text{off,tracer}}$ einem empirischen Skalierungsexponenten. Durch das Fitten von $k_{\text{off,tracer}}$ gegen ϕ mit einer Potenzfunktion wird eine große Ungenauigkeit mit dem Wert -0.6 ± 0.7 erhalten. Der Grund hiervon ist noch nicht eindeutig verstanden und es kann sein, dass es nicht möglich ist, korrekte Werte für $k_{\text{off,tracer}}$ zu erhalten. Dies könnte daran liegen, dass bei der Tracerdiffusion der Fick'sche Bereich bei kleinen Längenskalen von d^2 experimentell nicht erhalten werden kann.

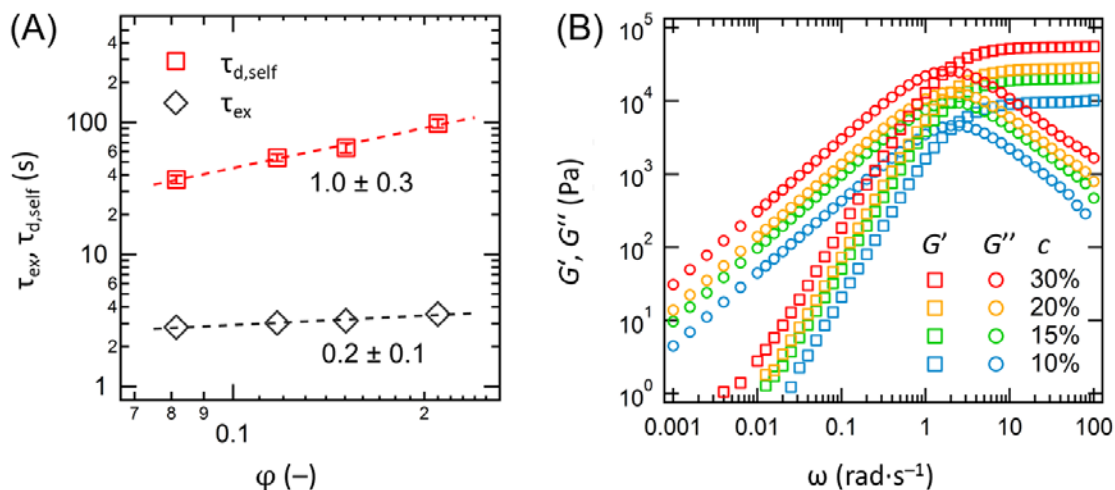


Abb. 5.6 (A) Vergleich der Zeitkonstanten zum Austausch des Vernetzungspunktes τ_{ex} (schwarze Diamanten) und der molekularen Dissoziationszeit $\tau_{\text{d,self}}$ (rote Quadrate) bei verschiedenen Konzentrationen des Gels. Der Skalierungsexponent wird mit 95%iger Wahrscheinlichkeit angegeben. (B) Rheologiedaten der Frequenz-Sweeps der Tetra-Arm-PEG Modellmatrix, gemessen bei verschiedenen Konzentrationen, jeweils bei $T = 25$ °C. Blaue Quadrate/Kreise wurden bei 10% (w/v), grüne Quadrate/Kreise bei 15% (w/v), orange Quadrate/Kreise bei 20% (w/v) und rote Quadrate/Kreise bei 30% (w/v) gemessen. Quadrate stehen jeweils für G' (Speichermodul) und Kreise für G'' (Verlustmodul). Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die inversen Werte von $k_{\text{off,self}}$ und von $\tau_{\text{d,self}}$, der molekularen Dissoziationszeit, sind mindestens eine Dekade größer als τ_{ex} , der Zeitkonstanten zum Austausch des

Stickers am Vernetzungspunkt (**Abb. 5.6A**). τ_{ex} wird als $2\pi/\omega_{\text{cross}}$ definiert, wobei ω_{cross} die Frequenz ist, bei der sich G' und G'' schneiden (**Abb. 5.6B**). Die Veränderung der Moleküle vom assoziierenden zum molekularen Zustand erfordert mehr Sticker pro Polymerkette als der Sticker-Austausch an Vernetzungspunkten benötigt. Die Lebensdauer von τ_{ex} skaliert mit der Konzentration $\tau_{\text{ex}} \sim \varphi^{0.2 \pm 0.1}$. Dieser Skalierungsexponent ähnelt dem durch die „sticky“-Rouse-Theorie vorhergesagten Wert von 0.17.³³¹ Der Unterschied von $\tau_{\text{d,self}}$ und τ_{ex} nimmt mit steigender Konzentration zu. Bei Gelen mit einer Konzentration von 30% (w/v) ist der Unterschied zwischen $\tau_{\text{d,self}}$ und τ_{ex} größer als eine Größenordnung. Eine Auftrennung der beiden Zeitskalen erfordert mehr als eine Maxwellfunktion, um die Rheologiedaten über den gesamten Frequenzbereich zu fitten (**Abb. 5.7**).

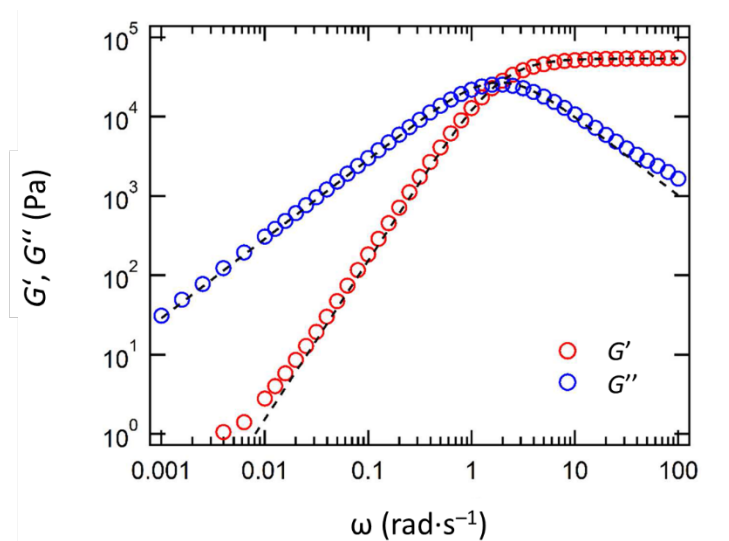


Abb. 5.7 Fit der Rheologiedaten gemessen bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Konzentration von 30% (w/v). Rote Kreise stehen für G' (Speichermodul) und blaue Kreise für G'' (Verlustmodul). Die gestrichelten Linien stellen den Fit mit dem Maxwell-Modell dar. Der Fit beschreibt die experimentellen Daten nicht vollständig. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Bei dem „sticky“-Rouse-Modell führt die Anwesenheit von Stickern zu einer Verzögerung der Rouse- und der endständigen Relaxation. Dadurch werden neue Relaxationsmodi einführt.³⁷³

Da die Konzentrationsabhängigkeit von $\tau_{\text{d,self}}$ und τ_{ex} jeweils einem anderen Skalierungsexponenten folgen, könnte es sein, dass $\tau_{\text{d,self}}$ sich nicht dazu eignet, die rheologischen Daten der supramolekularen Polymernetzwerke im gemessenen Konzentrationsbereich $\varphi_s < \varphi < \varphi_e$ zu beschreiben. Bei hohen Frequenzen werden die Netzwerkrelaxationen durch die Sticker-Austauschrate an Vernetzungspunkten, also

der Dissoziation der Sticker, bestimmt.^{112,382,387-388} Bei den Proteingelen von Tang hatten $\tau_{d,self}$ und τ_{ex} im Konzentrationsbereich $\varphi_{ren} < \varphi < \varphi_s$ die gleiche Konzentrationsabhängigkeit. Dadurch konnten die rheologischen Daten mittels $\tau_{d,self}$ oder $k_{off,self}$ zu Masterkurven zusammengefügt werden, der sogenannten Zeit-Konzentration-Superposition.³⁸² Es kann sein, dass dies nur im Konzentrationsbereich $\varphi_{ren} < \varphi < \varphi_s$ möglich ist. Der Skalierungsexponent von τ_d mit φ ist häufig größer als der Skalierungsexponent von τ_{ex} mit φ . Das liegt an der unterschiedlichen Anzahl an Stickern, die bei den beiden Vorgängen teilnehmen. Es kann aber auch an kooperativen Effekten zwischen den Stickern liegen. Der größtmögliche Skalierungsexponent für τ_{ex} mit φ wird erhalten, wenn die Vernetzungslebenszeit hauptsächlich von der Konzentration abhängt. Dies wird im Konzentrationsbereich $\varphi_{ren} < \varphi < \varphi_s$ beobachtet, da dort die Vernetzung von intra- zu intermolekularer Assoziation übergeht.³³¹

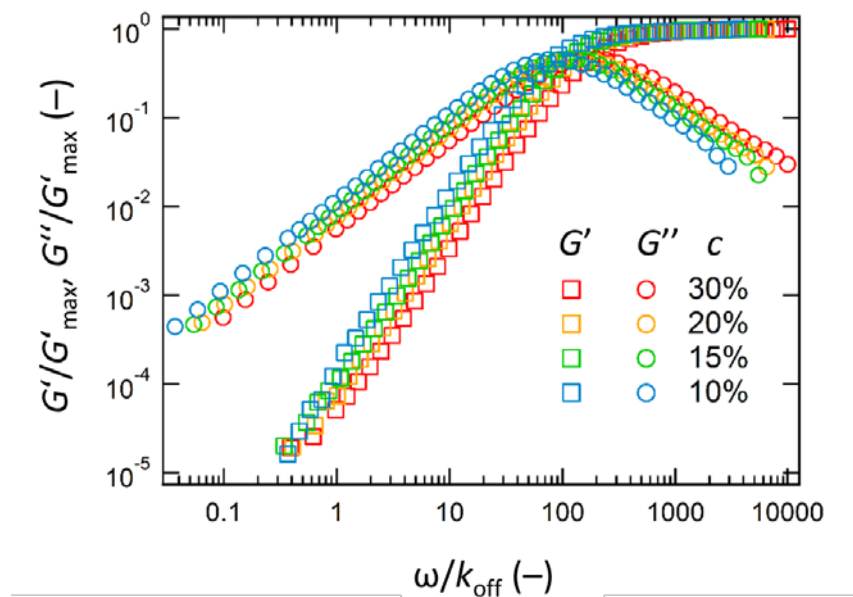


Abb. 5.8 Rheologiedaten, dargestellt in einer normalisierten Form. Gemessen bei verschiedenen Konzentrationen des Gels, jeweils bei $T = 25$ °C. Blaue Quadrate/Kreise wurden bei 10% (w/v), grüne Quadrate/Kreise bei 15% (w/v), orange Quadrate/Kreise bei 20% (w/v) und rote Quadrate/Kreise bei 30% (w/v) gemessen. Quadrate stehen jeweils für G' (Speichermodul) und Kreise für G'' (Verlustmodul). Die Normalisierung mit der molekularen Dissoziationskonstante k_{off} führt nicht zu einer perfekten Masterkurve der Daten. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Bei den supramolekularen Polymernetzwerken liegt die Konzentration hauptsächlich oberhalb von φ_s und die Vernetzungslebenszeit hat eine geringere Konzentrationsabhängigkeit als τ_d . Aus diesem Grund wird der Konzentrationseinfluss von τ_d auf τ_{ex} überschätzt. Daher wird bei der Normalisierung

der rheologischen Daten (**Abb. 5.6B**) unter der Verwendung von k_{off} oder τ_d keine perfekte Masterkurve erhalten, wie in **Abb. 5.8** zu sehen. Das Produkt von γK_{eq} hängt ebenfalls von der Konzentration der Polymermatrix und der Anzahl der Sticker im Polymer ab, wie in **Abb. 5.4C** gezeigt. Tang konnte zeigen, dass γK_{eq} das Ausmaß der apparenten anomalen Diffusion beschreibt, da es den Abstand zwischen den beiden Fick'schen Bereichen bestimmt.³⁸² Ein größerer γK_{eq} -Wert führt zu einem kleineren Bereich der apparenten Superdiffusion. Ebenfalls führt er zu einer größeren Steigung im apparenten Superdiffusionsbereich, was beides bei den Tetra-Arm-PEG-Polymeren beobachtet werden kann (**Abb. 5.3A,B**). γK_{eq} nimmt mit steigender Konzentration zu, was ebenfalls mit den Beobachtungen von Tang an Proteingelen übereinstimmt. Da γK_{eq} zu $D_A/D_{M,\text{eff}}$ umgeformt werden kann, nimmt der Unterschied der Molekülmobilität zwischen dem assoziativen und molekularen Zustand mit zunehmender Konzentration ab. Die erhaltenen Werte von γK_{eq} sind bei den Messungen der Selbstdiffusion größer als bei denen der Tracerdiffusion. Dies deutet darauf hin, dass Veränderungen der Molekülbeweglichkeit durch Assoziation weniger stark bei der Tracerdiffusion ausgeprägt sind. Die Fehler von γK_{eq} sind bei der Tracerdiffusion sehr viel größer (**Abb. 5.4C**), vor allem wegen des fast nicht detektierbaren Fick'schen Bereiches bei kleinen Werten von d^2 .

5.3 Zusammenfassung

Die Selbstdiffusion von sternförmigen Tetra-Arm-PEG-Polymeren in transienten Modellnetzwerken wurde *via* FRS über einen breiten Bereich von d^2 bestimmt. Die Modellnetzwerke wurden durch Metallkomplexierung von den Endfunktionalitäten (Tpy) mit Zn^{2+} -Ionen in DMF gebildet. Die erhaltenen Gitter Relaxationszeiten als Funktion der quadrierten Gitterabstände d^2 zeigen einen Bereich mit Fick'scher Diffusion bei großen Längenskalen d^2 . Bei kleinen Längenskalen wird ebenfalls ein Bereich mit Fick'scher Diffusion erhalten. Diese Längenskalen sind jedoch größer als der Gyrationradius des assoziierenden Polymers. Zwischen diesen beiden Fick'schen Bereichen wird ein Bereich mit apparenter Superdiffusion beobachtet. Das gleiche Verhalten zeigt die Tracerdiffusion von sternförmigen Tetra-Arm-PEG Polymeren mit nur drei assoziierenden Armen in transienten Modellnetzwerken. Die experimentellen Ergebnisse der Selbstdiffusion und der Tracerdiffusion werden durch das von Tang, Wang und Olsen aufgestellte Zwei-Zustands-Modell beschrieben.

Das Modell sagt voraus, dass sich die Moleküle des Gels entweder in einem sehr beweglichen Zustand oder einem kaum beweglichen Zustand befinden und zwischen diesen beiden Zuständen dynamisch hin und her wechseln. Auf großen Längenskalen wird die Kettendiffusion durch die Assoziation–Dissoziation zwischen den Makromolekülen und seiner Umgebung (das assoziierende Netzwerk) verlangsamt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion folgt bei der Tracer- und Selbstdiffusion den Voraussagen der „sticky“-Rouse–Theorie. Die Beobachtungen der apparenten anomalen Diffusion (Superdiffusion) ergänzen vorherige Arbeiten von Tang und weisen darauf hin, dass anomale Diffusion ein häufig vorkommendes Phänomen bei assoziierenden Polymernetzwerken ist, unabhängig von der Polymerarchitektur oder der chemischen Zusammensetzung der assoziierenden Bindung. Es ist anzunehmen, dass das Tetra-Arm-PEG als Modells substanz für weitergehende Untersuchungen der zwei Beweglichkeitszustände in Polymernetzwerken von Gelen verwendet werden kann.

5.4 Experimenteller Teil

5.4.1 Allgemeine Angaben

Alle oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe von Schlenktechniken in einem Ölpumpenvakuum bis zu $p = 10^{-3}$ mbar unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Temperaturen der Silikonölheizbäder. Alle Reaktionen wurden mit einem elektrischen Magnetruhrer gerührt. Alle Reagenzien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von der Firma *Sigma Aldrich* gekauft und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Tetra-Arm-PEG–OH wurde bei *Creative PEGWorks* gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma *Deutero* käuflich erworben. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem 700 MHz *Bruker Avance 700* Spektrometer, auf einem 500 MHz *Bruker Avance 500* Spektrometer oder auf einem 400 MHz *Bruker Avance 400* Spektrometer von der Firma *Bruker* aufgenommen. Als interner Standard dienten bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel.³⁰¹ Um das Molekulargewicht zu bestimmen, wurde GPC mit einer *Thermo Separation ProdUCST pump P-100* der Firma *Thermo Scientific*, ausgestattet mit dem Brechungsindexdetektor *Shodex RI-71* und

einem UV-Detektor *UV-1000*, gemessen. Als Säulen wurden *PSS GRAM-1000/100-7 μ* von der Firma *PSS* verwendet und als Standard, um das Molekulargewicht und die Größenverteilung zu bestimmen, diente lineares PEG von der Firma *PSS*. Als Eluent wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon mit $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lithiumbromid und Benzoessäuremethylester als interner Standard verwendet. Die Messungen wurden bei $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. ESI-Massenspektrometrie wurde mit einem *Ionspec QFT-7* von der Firma *Varian Inc.* gemessen. Der hydrodynamische Radius bzw. Durchmesser wurde mittels DLS an einem Zetasizer von der Firma *Malvern* gemessen. IR-Spektren wurden am *FTIR-ATR Nicolet iS10* Spektrometer von der Firma *Thermo Scientific* gemessen.

5.4.1.1 Probenvorbereitung für FRS Messungen

Die Probenvorbereitung für die Diffusionsmessungen folgte einer leicht modifizierten publizierten Vorschrift.³³³ Zuerst werden die gewünschten Mengen Tetra-Arm-PEG-Tpy (**15**) in $500 \text{ }\mu\text{L}$ DMF gelöst. Separat wird $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einer 2:1 stöchiometrischen Konzentration zu dem PEG-Polymer in $500 \text{ }\mu\text{L}$ DMF unter Vortexen gelöst. Gleiche Volumenanteile beider Lösungen werden in ein Eppendorf-Probengefäß gegeben und mit einem Spatel gemischt, um eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Anschließend werden die Proben bei $21\,000 \text{ rpm}$ für zehn Minuten zentrifugiert, um mögliche Luftblasen zu entfernen. Um Proben für die Selbstdiffusionsmessungen herzustellen, werden 2 Mol% des Tracers **24** mit vier assoziierbaren Armen zugegeben und zusammen mit 98 Mol% Tetra-Arm-PEG-Tpy (**15**) in $500 \text{ }\mu\text{L}$ DMF gelöst. Bei den Proben für die Tracerdiffusionsmessungen mit dem Tracer **18**, der drei assoziierbare Arme enthält, entsteht bei der Synthese direkt eine Mischung die zu 2 Mol% aus dem Tracer **18** und zu 98 Mol% aus der Polymermatrix **15** besteht. Aus diesem Grund ist die Konzentration der farbstoffmarkierten Polymere fast zwei Zehnerpotenzen niedriger als die Überlappungskonzentration der Polymermatrix in DMF ($c^* \approx 94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).³³⁴ Dieser Umstand garantiert, dass Wechselwirkungen zwischen Tracern nicht berücksichtigt werden müssen. Der Tracer **26** ohne assoziierende Arme wird analog präpariert, jedoch wird nur 1 Mol% des Tracers mit 99 Mol% der Polymermatrix verwendet. Die Gele werden zwischen zwei Glasträger aus Quarzglas (17 mm Durchmesser) platziert und durch einen Platzhalter aus Teflon (0.5 mm dick) separiert. Die Proben werden

für 30 Minuten bei $T = 25\text{ °C}$ in einem Wasserbad temperiert, bevor die Messungen durchgeführt werden.

5.4.1.2 Forcierte Rayleigh–Streuung

Die Diffusion der Tracerpolymere **18**, **24** und **26** durch die Polymermatrix wurde *via* forcierter Rayleigh–Streuung gemessen. Es wurde ein *Spectra-Physics Cyan 100 mW* Laser in einem einfachen Längsmodus bei $\lambda = 488\text{ nm}$ verwendet. Dieser Laserstrahl wurde in zwei Strahlen aufgetrennt, die dann individuell neu fokussiert wurden und die Probe bei dem Winkel θ gekreuzt haben. Dies hat ein holographisches Gitter mit dem Gitterabstand d kreiert (Gleichung (43)). Die Dauer zum Erstellen dieses Gitters lag im Bereich von 500–1000 ms und ist somit mindestens eine Zehnerpotenz kleiner als die Zeitskala auf der sich die Diffusion (mindestens 10 s) befindet. Dadurch kann die Diffusion während der Gittererstellung vernachlässigt werden. Die zeitabhängige Intensität des gestreuten Laserstrahls wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion gefittet. Die durchschnittliche Zerfallszeitkonstante $\langle\tau\rangle$ wird als das erste Moment der gestreckten Exponentialfunktion berechnet.

5.4.1.3 Rheologie

Rheologische Messungen wurden entweder an einem spannungskontrollierten *Anton Paar Physica MCR 301* Rheometer oder an einem *Anton Paar Physica MCR 702* Rheometer mit einer Kegel–Platte-Geometrie mit einem Kegelwinkel von 1° und einem Kegeldurchmesser von 25 mm oder einer Kegel–Platte-Geometrie mit einem Kegelwinkel von 0.5° und einem Kegeldurchmesser von 50 mm durchgeführt. Zur Probenherstellung wurde eine Lösung des Tetra-Arm-PEG–Terpyridins **15** in DMF gleichmäßig auf der unteren Messplatte bei $T = 25\text{ °C}$ aufgetragen. Die obere Geometrie wurde auf die untere herabgesenkt, um die Polymerlösung auch gleichmäßig auf der oberen Geometrie zu verteilen. Es wurde bei Polymerkonzentrationen von 100, 150, 200 und $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ gemessen. Alle Proben wurden bei einer konstanten Scheramplitude und Scherfrequenz ($\gamma = 0.01$; $\omega = 0.01\text{ Hz}$) für 30 Minuten beobachtet, um eine Equilibrierung sicherzustellen. Anschließend wurde ein Frequenz-Sweep mit konstanter Dehnungsamplitude ($\gamma = 0.01$; $\omega = 0.0001\text{–}16\text{ Hz}$ ($0.001\text{–}100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$)) bei $T = 25\text{ °C}$ gemessen.

5.4.2 Synthese der Polymermatrix 15 und der Tracer 18 mit drei und 24 mit vier assoziierbaren Armen

Die Polymermatrix 15 und die beiden Tracer 18 und 24 werden, wie in den Kapiteln 4.4.2, 4.4.3 und 4.4.4 beschrieben, hergestellt.

5.4.3 Synthese des Tracers 26 mit keinen assoziierbaren Armen

5.4.3.1 Synthese von Tetra-Arm-PEG–Nitrophenylchlorformiat

Es werden 4.57 g (0.46 mmol; 1.84 mmol in Bezug auf –OH Gruppen, $M_w/M_n = 1.03$) Tetra-Arm-PEG–OH mit einer molaren Masse von 10 000 g·mol⁻¹ bei $T = 70$ °C im Hochvakuum geschmolzen und zwei Stunden getrocknet. Danach wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt und in 80 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend werden 0.48 mL (5.40 mmol, 3 Äq.) trockenes Pyridin sowie 0.58 g (2.80 mmol, 1.5 Äq.) 4-Nitrophenylchlorformiat zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag wird die Reaktionslösung in einen Schütteltrichter mit 250 mL Brine-Lösung überführt. Es wird dreimal mit 250 mL Brine-Lösung gewaschen, anschließend werden die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Zuletzt wird der Rückstand in 1000 mL eiskalten Diethylether gegeben und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 4.14 g (0.40 mmol, 86%) des gewünschten Produktes als leicht violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (700 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): $\delta = 3.31$ (m, 902 H, PEG–Polymergerüst), 7.57 (d, $J = 9.1$ Hz, 8 H, *CHCO*), 8.32 (d, $J = 9.1$ Hz, 8 H, *CHCNO*₂) ppm; IR (ATR, cm⁻¹): $\nu = 2880$ (m), 2360 (w), 2342 (w), 1965 (w), 1769 (w), 1524 (w), 1466 (m), 1359 (w), 1342 (m), 1279 (m), 1240 (w), 1216 (w), 1146 (m), 1101 (s), 1059 (s), 961 (s), 841 (s), 668 (w), 658 (w).

5.4.3.2 Darstellung des Tracers Tetra-Arm-PEG–NBD 26

Es werden 0.50 g (0.05 mmol) Tetra-Arm-PEG–Nitrophenylchlorformiat in 5 mL DMF gelöst und 42 μ L (0.30 mmol, 6 Äq.) Triethylamin sowie 74.0 mg (0.30 mmol, 6 Äq.) NBD zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag wird die Reaktionslösung aufgearbeitet. Dazu wird die Reaktionslösung in einen Dialyseschlauch (cut-off: 5000 g·mol⁻¹) überführt und für eine Woche gegen

Wasser dialysiert. Das Dialysewasser wird dabei alle 12 Stunden gewechselt. Anschließend wird die wässrige Lösung gefriergetrocknet und es werden 0.45 g (0.04 mmol, 85%) des Tracers **26** als oranger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-*D*₆): δ = 3.23–3.49 (m, 902 H, PEG-Polymergerüst), 4.55 (s, 16 H), 5.74 (d, *J* = 10.0 Hz, 4 H), 8.22 (d, *J* = 10.0 Hz, 4 H) ppm.

Kapitel VI

6 Zusammenfassung aller Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Polymersystemen gearbeitet. Das eine Polymersystem war PNIPAAm. Es wurde der Einfluss von Heterogenitäten in den entstehenden Polymernetzwerkgele auf den Verlauf des VPTs sowie der Einfluss der Heterogenitäten auf dynamische Fluktuationen innerhalb des Polymernetzwerkes untersucht. Dabei wurden die Polymergele mittels Mikrofluidik hergestellt, da diese Partikel klein genug sind, um schnell auf äußere Einflüsse zu reagieren, aber auch kontrolliert geliert werden können, wodurch eine minimale Heterogenität erhalten wird (**Abb. 6.1**).

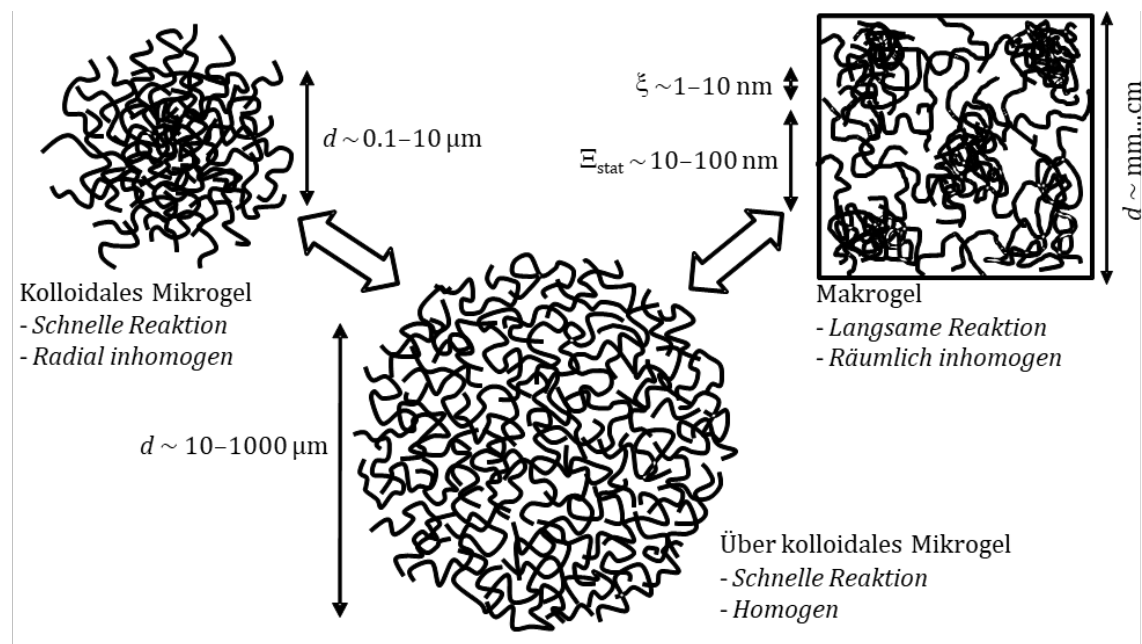


Abb. 6.1 10–1000 μm große Mikrogele bieten ein perfektes Modellsystem, um den VPT in Gelen zu untersuchen. Sie zeigen eine schnelle Reaktion auf äußere Einflüsse (wie Temperaturveränderung) und können mit einer sehr homogenen Polymernetzwerkstruktur hergestellt werden. Kleinere kolloidale Mikrogele sind radial inhomogen,²⁷⁰⁻²⁷¹ und größere Makrogele zeigen räumlich Inhomogenitäten im Gel.^{137,161,170,249-252,277} In dieser Abbildung werden für den VPT wichtige Längenskalen gezeigt, wie d , ξ und E . d ist die Gesamtgröße des Gels, ξ ist die Polymernetzwerk-Maschengröße und E ist die räumliche Variation der Polymer Segment- und Vernetzungsdichte auf Längenskalen größer als ξ . Sie entsteht durch die unkontrollierte Polymernetzwerkbildung in nicht kontrollierten Kettenwachstums-Gelierungen. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Die Idee war es, Emulsionstropfen zur Mikrogeleherstellung zu verwenden. Diese Tropfen sind wiederum jeweils kleine nanolitergroße Reaktionsgefäße. Wird dabei die Gelierung nicht durch unkontrollierte, freie radikalische Kettenpolymerisation, sondern durch die kontrollierte Vernetzung von Polymeren durchgeführt, werden Mikrogele mit einer homogenen Polymernetzwerkstruktur erhalten. Sogar die frei radikalisch hergestellten Mikrogele sind homogener als ihre vergleichbaren Makrogele-Analoga, was an der besseren Wärmeableitung liegt, welche während der

Polymerisation entsteht. Dadurch wird die durch lokale Erwärmung entstehende Polymergel-Heterogenität minimiert. Es wurden zwei Arten von Partikeln hergestellt, wobei die ersten dabei aus Mikrogelen bestehen, die mittels freier radikalischer Vernetzungscopolymerisation von NIPAAm und BIS hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der Mikrogele wurde um die kritische Zusammensetzung am Punkt zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher VPTs variiert. Dazu wurden die Konzentrationen $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ mit $c_{\text{BIS}} = 2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (diskontinuierlicher VPT), $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (kritische Zusammensetzung)²⁴⁰ und $c_{\text{BIS}} = 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (kontinuierlicher VPT) verwendet. Des Weiteren wurden für jede BIS-Konzentration Mikrogele bei verschiedenen Temperaturen T_{prep} hergestellt ($T_{\text{prep}} = 10, 15, 20$ und $28 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Mikrogele wurden zu einer Hälfte in H_2O und zur anderen Hälfte in D_2O gequollen. Die zweite Art von Mikrogelen wurde durch Photogelierung von bereits hergestellten Polymerketten bei der Konzentration $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ gebildet. Dazu wurde PNIPAAm-co-DMMIAAm verwendet, welches durch lichtinduzierte Dimerisierung vernetzt wurde.²⁶²⁻²⁶³ Es wurden drei verschiedene PNIPAAm-co-DMMIAAm-Polymere mit unterschiedlichen DMMI-Anteilen (1.5, 3.0 oder 4.5 Mol%) verwendet.

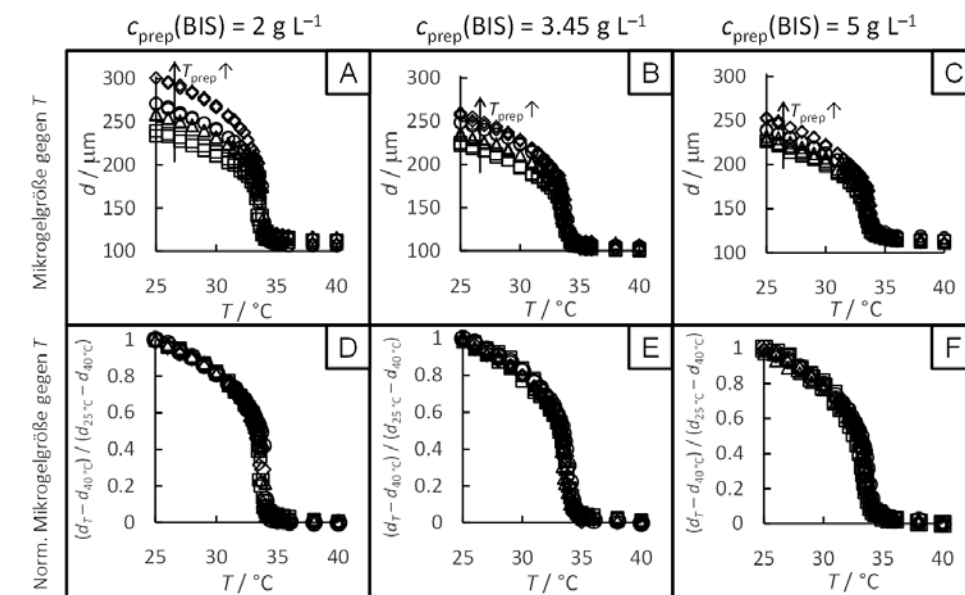


Abb. 6.2 Temperaturabhängige Quellung/Entquellung von PNIPAAm-co-BIS-Mikrogelen in H_2O . In A–C wird die Mikrogelegröße als Funktion der Temperatur dargestellt, in D–F werden die gleichen Daten in normierter Form gegen die Temperatur dargestellt. Alle Mikrogele wurden aus ca. $200 \mu\text{m}$ großen Tropfen hergestellt mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und in A,D mit $c_{\text{BIS}} = 2.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, in B,E mit $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und in C,F mit $c_{\text{BIS}} = 5.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die verschiedenen Symbole stehen für die unterschiedlichen Herstellungstemperaturen. Für Quadrate: $T_{\text{prep}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; für Dreiecke: $T_{\text{prep}} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$; für Kreise: $T_{\text{prep}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; für Diamanten: $T_{\text{prep}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$. Alle Datenensembles zeigen eine VPT-Temperatur von $T_{\text{VPT}} = 33.6 \text{ }^\circ\text{C}$, unabhängig von der Herstellungstemperatur²⁷⁵ oder der Konzentration von BIS.^{253,275,295-296} Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Die Gelierung des mit 3 Mol% DMMI-funktionalisierten PNIPAAm-co-DMMIAAm-Polymers lieferte ein Netzwerk mit einer theoretischen Vernetzungsdichte von 1.5 Mol%, was der theoretischen Vernetzungsdichte des frei radikalisch gelierten Polymernetzwerkes bei $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht. Beim Betrachten der Proben auf einer millimetergroßen Skala wurde festgestellt, dass das Gleichgewichtsquellverhalten von thermoresponsiven Hydrogelen nicht durch ihre mikro- oder nanometergroßen Homogenitäten beeinflusst wird. Gele, die durch die Variation der Herstellungstemperatur mit unterschiedlicher räumlicher Heterogenität hergestellt wurden, weisen eine unterschiedlich starke Quellung, abhängig von ihrem effektiven elastischen Modul, auf. Sie weisen jedoch keinen Unterschied in Hinsicht auf den Verlauf des VPTs auf (**Abb. 6.2**).

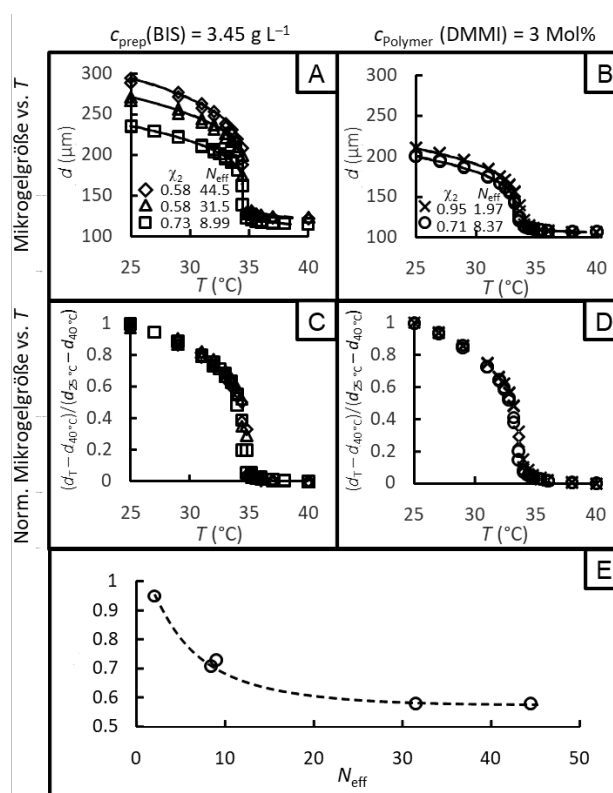


Abb. 6.3 Quellkurven von PNIPAAm-co-BIS- und PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogelen in D₂O. A zeigt die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-BIS-Mikrogele **11**, **12** und **14**, mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: Quadrate bei $T_{\text{prep}} = 10^\circ\text{C}$ hergestellt; Dreiecke bei $T_{\text{prep}} = 20^\circ\text{C}$ hergestellt; Diamanten bei $T_{\text{prep}} = 28^\circ\text{C}$ hergestellt. Die vollen Linien repräsentieren den Fit nach der Flory-Rehner-Gleichung (34) bzw. (36). Die besten Fitwerte für χ_2 und N_{eff} sind ebenfalls abgebildet. B zeigt die temperaturabhängige Mikrogelgröße der PNIPAAm-co-DMMIAAm-Mikrogele **6** und **8** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{DMMI}} = 3.0 \text{ Mol}\%$ bei $T_{\text{prep}} = 6^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Kreuze stehen für das aus einem Polymer (3 Mol% DMMI) hergestellte Mikrogel **6** und die Kreise stehen für das aus einer Polymermischung (1:1 mit 1.5 Mol% und 4.5 Mol%) hergestellte Mikrogel **8**. Die vollen Linien repräsentieren den Fit nach der Flory-Rehner-Gleichung (34) bzw. (36). Die besten Fitwerte für χ_2 und N_{eff} sind ebenfalls abgebildet. In C,D sind die Daten aus A,B jeweils in normierter Form dargestellt. In E wird die gegenseitige Abhängigkeit der Flory-Rehner-Fitparameter χ_2 und N_{eff} abgebildet. Alle Mikrogele wurden aus ca. 200 μm großen Tropfen hergestellt. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz¹⁴⁷. Copyright 2014 Wiley-VCH.

Einfaches Modellieren und Datenfitting sind mit Hilfe der Flory–Rehner-Molekularfeldtheorie möglich (**Abb. 6.3**). Das deutet darauf hin, dass in den meisten praktischen Anwendungen eine Kontrolle des VPTs von Gelen nicht notwendig ist. Es müssen also nicht teure und aufwändige Polymergelierungsprozesse, wie zum Beispiel Mikrofluidik, verwendet werden. Die nanometergroße Heterogenität von Gelen muss nicht kontrolliert werden. Es ist ausreichend, einfache und bekannte freie radikalische Gelierungsprozesse zu verwenden, um responsive Gele herzustellen. Zusätzlich liefern die Ergebnisse einen Beitrag zu der fundamentalen Debatte über die Anwendbarkeit einfacher Molekularfeldtheorien zur Beschreibung des VPTs bei Polymergelen. Da die Topologie auf der nano- und mikrometergroßen Skala keinen Einfluss auf das Gleichgewichtsquellverhalten thermoresponsiver Hydrogele hat, wurden vorherige Behauptungen über die Anwendbarkeit solcher einfacher Molekularfeldtheorien belegt.^{146,257}

Die Analyse von nanometergroßen dynamischen Konzentrationsfluktuationen während des VPTs von thermoresponsiven Polymergelen *via* SANS wird durch die Koexistenz von nanometergroßen statischen Polymernetzwerk-Heterogenitäten erschwert. Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Auswertemethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit solcher Fluktuationen führen, wie in **Abb. 6.4** anhand der Fitkurven illustriert ist. Durch die Verwendung der Mikrogele, die mittels tröpfchenbasierter Mikrofluidik mit kontrollierter und minimierter statischer Polymernetzwerk-Heterogenität hergestellt wurden, wurde eine Plattform für die systematische Untersuchung von nanometergroßen dynamischen Konzentrationsfluktuationen kreiert. Besonders die Mikrogele, die durch die kontrollierte Photogelierung von bereits synthetisierten Polymeren hergestellt wurden, zeigen weniger Überlagerung solcher dynamischer Konzentrationsfluktuationen durch eingebaute statische Polymernetzwerk-Heterogenitäten. Werden diese homogenen Mikrogele *via* SANS gemessen, können die während des VPTs auftretenden dynamischen Konzentrationsfluktuationen eindeutig aus den SANS-Daten bestimmt werden. Dabei spielt die Auswahl der Auswertemethode keine entscheidende Rolle. Wird eine Kombination aus einer Ornstein–Zernike- und einer Porodfunktion verwendet, wird für die Abhängigkeit der Korrelationslänge ξ ein Exponent von $\nu = 0.64$ erhalten. Wird hingegen eine Kombination aus einer Ornstein–Zernike- und einer Debye–Buechefunktion

verwendet, wird für die Abhängigkeit der Korrelationslänge ξ ein Exponent von $\nu = 0.58$ erhalten. Diese Ergebnisse sind zwar in guter Übereinstimmung miteinander, da dies aber nur für das homogenste Gel **6** nachgewiesen werden konnte, wurde geschlussfolgert, dass sich nur sehr homogene Mikrogele zur Detektion von dynamischen Konzentrationsfluktuationen eignen.

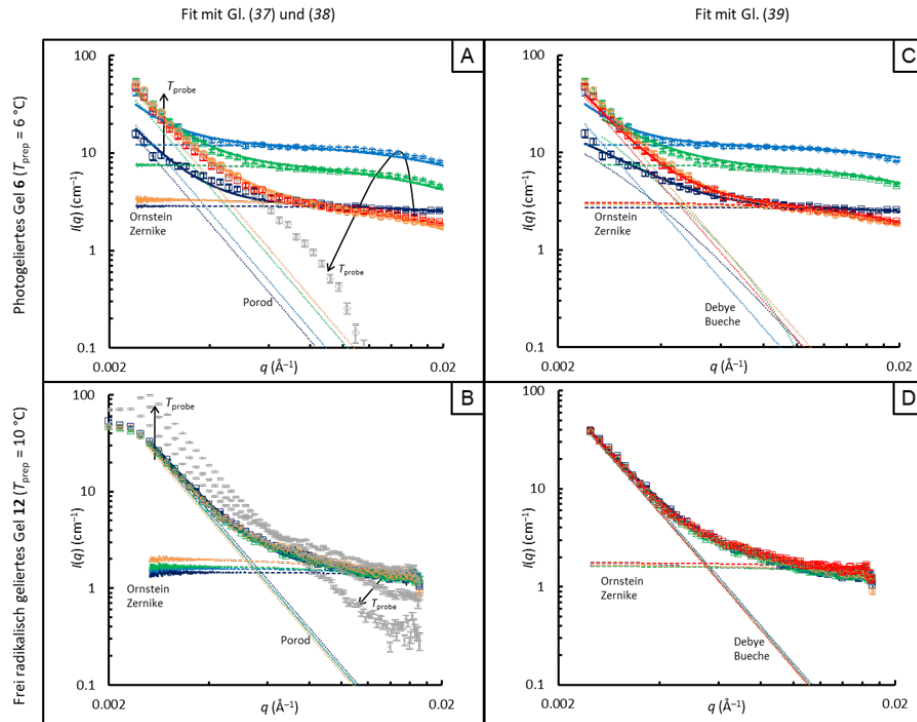


Abb. 6.4 SANS-Streukurven mit dem Streuquerschnitt I als Funktion des Streuvektors q der Mikrogele **6** und **12** mit unterschiedlicher Polymernetzwerk-Heterogenität gemessen bei verschiedenen Temperaturen in D_2O . A und C zeigen das via Photogelierung homogen hergestellte Mikrogel **6** mit $c_{\text{Polymer}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von 3 Mol%. Das Gel wird gemessen bei: $T_{\text{Probe}} = 30 \text{ °C}$ (dunkelblaue Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 33.0 \text{ °C}$ (hellblaue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 33.2 \text{ °C}$ (grüne Dreiecke), $T_{\text{Probe}} = 33.4 \text{ °C}$ (orange Kreise), $T_{\text{Probe}} = 33.6 \text{ °C}$ (rote Quadrate) und $T_{\text{Probe}} = 38 \text{ °C}$ (graue Diamanten). B und D zeigen das heterogenere Mikrogel **12**, welches via freier radikalischer Copolymerisation mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei $T_{\text{prep}} = 10 \text{ °C}$ hergestellt wurde. Das Gel wird gemessen bei $T_{\text{Probe}} = 31 \text{ °C}$ (dunkelblaue Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 33.5 \text{ °C}$ (hellblaue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 34.0 \text{ °C}$ (grüne Dreiecke), $T_{\text{Probe}} = 34.4 \text{ °C}$ (orange Kreise), $T_{\text{Probe}} = 34.8 \text{ °C}$ (in B graue Quadrate und in D rote Quadrate), $T_{\text{Probe}} = 35.2 \text{ °C}$ (nur in B graue Diamanten), $T_{\text{Probe}} = 35.6 \text{ °C}$ (nur in B graue Dreiecke) und $T_{\text{Probe}} = 37 \text{ °C}$ (nur in B graue Kreise). Gerade Linien zeigen den Fit in A und B nach Gleichung (37) und (38) oder in C und D nach Gleichung (39). Die gepunkteten und die gestrichelten Linien stellen in A und B die separierten Ornstein-Zernike- (hoher q -Bereich) und Porod- (niedriger q -Bereich) Anteile und in C und D die separierten Ornstein-Zernike- (hoher q -Bereich) und Debye-Bueche- (niedriger q -Bereich) Anteile dar. Grau markierte Datenreihen wurden direkt während oder nach dem Kollabieren der Mikrogele oberhalb der VPT-Temperatur ($T > T_{\text{VPT}}$) gemessen und können nicht mit den Gleichungen (37), (38) und (39) gefittet werden. In B liegt beim Experiment der Beamstop bei 0.0025 Å^{-1} , wodurch die drei ersten Datenpunkte im niedrigen q -Bereich bedeutungslos sind und nicht für die Auswertung und das Fitten berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden diese drei Datenpunkte in D nicht betrachtet. Die Pfeile deuten den Verlauf der Streukurven mit steigender Temperatur an. Die Fehlerbalken werden durch das Messinstrument nach Abzug der Hintergrundmessungen erhalten. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

Im Gegensatz dazu ist die getrennte Auswertung von dynamischen Konzentrationsfluktuationen und statischen Polymernetzwerk-Heterogenitäten bei den *via* freier radikalischer Copolymerisation hergestellten heterogenen Gelen mit einer größeren eingebauten statischen Heterogenität nicht möglich, in **Abb. 6.5** anhand der divergierenden Korrelationslängen gezeigt. Während des Entquellens dieser Mikrogele kollabiert ξ auf 1–2 nm bei $T_{\text{Probe}} = 40\text{ °C}$,^{175,308,314} in **Abb. 6.5A–C** durch die kleinen Kreise dargestellt. Diese Beobachtung kann erklärt werden, wenn ξ ein Maß für die Polymernetzwerk-Maschengröße ξ_{stat} ist. Diese nimmt gleichmäßig mit der Gelgeometrie, in diesem Fall dem Mikrogeldurchmesser d , während des Kollabierens des Mikrogels ab.³⁰⁸

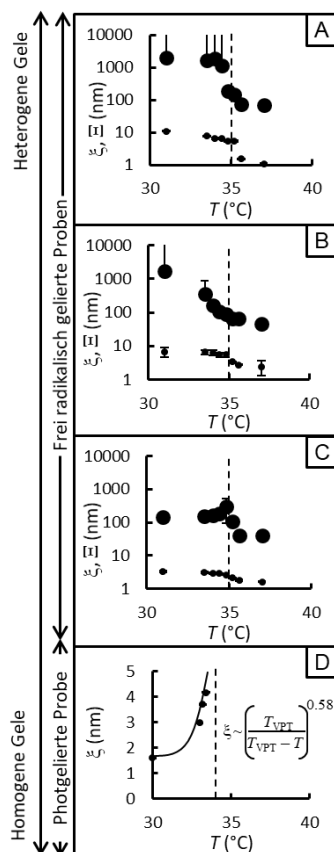


Abb. 6.5 Korrelationslängen ξ im Bereich von 1–10 nm und ξ' im Bereich von 10–1000 nm während des VPTs von Mikrogele mit unterschiedlicher Polymernetzwerk-Heterogenität gemessen bei verschiedenen Temperaturen in D_2O . Die Werte werden aus den SANS-Kurvenfits mit Gleichung (39) erhalten. Die heterogenen Gele werden *via* freier radikalischer Copolymerisation mit $c_{\text{NIPAAm}} = 140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c_{\text{BIS}} = 3.45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei A mit $T_{\text{prep}} = 28\text{ °C}$, bei B mit $T_{\text{prep}} = 20\text{ °C}$ und bei C mit $T_{\text{prep}} = 10\text{ °C}$ hergestellt. D zeigt das *via* Photogelierung homogen hergestellte Mikrogel **6** mit $c_{\text{Polymer}} = 140\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem DMMI-Anteil von 3 Mol%. Die gepunkteten Linien zeigen die VPT-Temperatur T_{VPT} aus den Quellversuchen in Kapitel 2. Die Fehlerbalken von ξ' in A–C zeigen die Ungenauigkeit aus dem Fitting nach Gleichung (39) unter der Verwendung eines Levenberg–Marquardt-Iterationsalgorithmus. Die Fehlerbalken von ξ zeigen die Ungenauigkeit aus dem Fitting nach Gleichung (40). Die großen Kreise geben ξ' und die kleinen Kreise ξ . Verwendet mit Erlaubnis von Referenz²⁹⁴. Copyright 2015 Wiley-VCH.

Das Fitten mit den Gleichungen (37) und (38) ergibt aus den gemessenen SANS-Daten eine divergierende, Ornstein–Zernike-artige Korrelationslänge ξ , während das Fitten mit der Gleichung (39) eine kollabierende statische Maschengröße ξ ergibt. Diese unterschiedlichen Ergebnisse belegen, dass statische Heterogenitäten zu einer Mehrdeutigkeit bzw. zu Ungenauigkeiten führen, falls mittels Neutronenstreuung nanometergroße Phänomene bei Gel-VPT untersucht werden. Daher ist es notwendig, die Homogenität in umgebungssensiblen Polymergele weiter zu erhöhen. Dazu könnten zum Beispiel die von Shibayama und Sakai hergestellten, fast perfekt homogenen Gele durch die intermolekulare Vernetzung sternförmiger Polymerblöcke verwendet werden.

Um direkt hieran anzuknüpfen, wurde im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit mit einem nahezu perfekt homogenen, supramolekularen Polymermodellnetzwerk gearbeitet (**Abb. 6.6**).

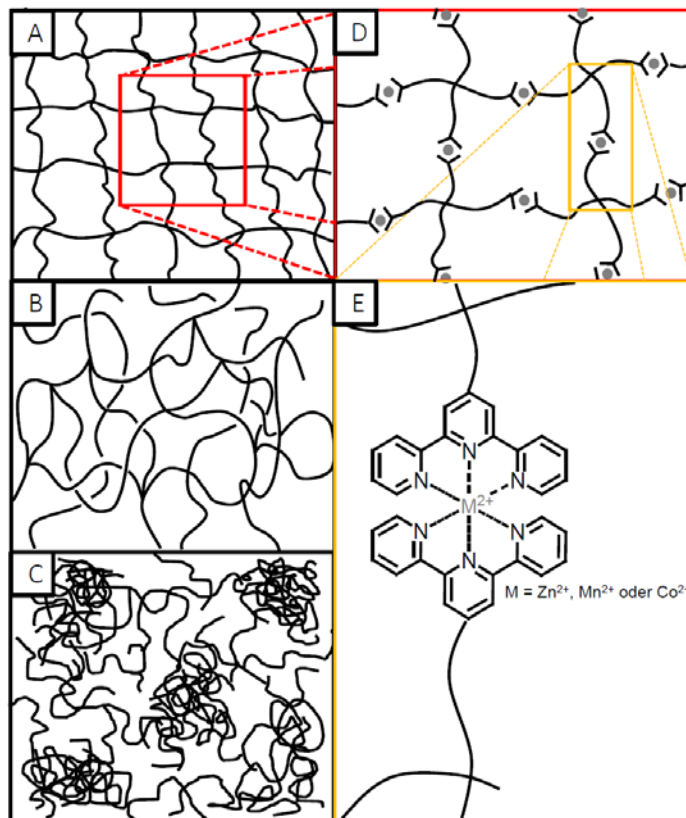


Abb. 6.6 Modulares System, um modellartige Polymernetzwerke mit kontrollierter, transientser Vernetzungsstärke und nanometergroßer Polymernetzwerk-Architektur herzustellen. Es wird die Relaxation und die interne Dynamik der supramolekularen Polymergele untersucht. In A wird ein ideales, nahezu perfektes Modell eines homogenen Polymernetzwerkes mit monodisperser Maschengröße im Bereich von 1–10 nm dargestellt. In B wird ein wahrscheinlicheres Polymernetzwerk mit polydisperser Verteilung der Maschengröße im Bereich von 1–10 nm illustriert. In C wird die Polymernetzwerk-Heterogenität, die aufgrund von Clusterbildung der Vernetzung vorkommt, auf größeren Längenskalen im Bereich von 10–100 nm dargestellt. In D wird der Ansatz, um supramolekulare Polymernetzwerke, mit

Strukturen wie in A skizziert, herzustellen, abgebildet. In E wird die Vernetzung der Terpyridineinheiten durch Komplexierung an Übergangsmetalle dargestellt. Verwendet mit Erlaubnis von The Royal Society of Chemistry,³³³ Copyright 2014 und der American Chemical Society,³³⁴ Copyright 2014

Dieses wurde aus vierarmigen, sternförmigen PEG-Einheiten, welche an jedem Ende der vier Arme eine Tpy-Einheit enthalten, auch „Sticker“ genannt, gebildet. Die Komplexierung dieser Tpy-Gruppen an Metallionen führt zu einem supramolekularen Polymernetzwerk (**Abb. 6.6A,D,E**). Durch die Funktionalisierung von jedem der vier Polymerarme mit einer Tpy-Endgruppe und bei einer perfekten Stöchiometrie dieser Sticker zu den vernetzenden Metallionen bilden sich Netzwerke mit sehr geringer räumlicher Inhomogenität aus. Diese weisen nahezu ideale elastisch effektive Vernetzung auf.³³³

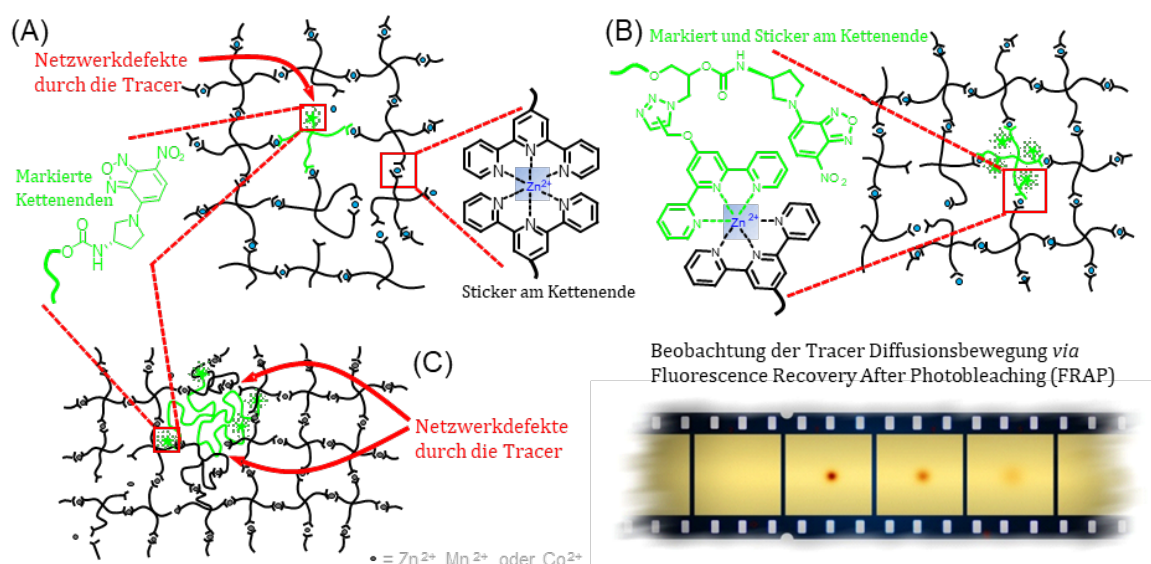


Abb. 6.7 Supramolekulare Modellnetzwerk-Gele werden aus vierarmigen, sternförmigen PEG-Einheiten hergestellt. Diese sind transient vernetzt durch die Metallkomplexierung der kettenendmarkierten Sticker (Tpy-Gruppen) mit Übergangsmetallionen (Zn^{2+} , Mn^{2+} oder Co^{2+}). Innerhalb dieser Netzwerke werden 2% der Netzwerkanteile von drei verschiedenen, grün fluoreszierend markierten Tracer-Polymeren ersetzt. Diese Tracer werden verwendet, um die Diffusionsbewegung via FRAP zu untersuchen. A zeigt Tracer, bei denen drei Arme mit Terpyridin funktionalisiert sind und ein Arm mit einem Fluorophor markiert ist. Dadurch wird direkt an dem Arm, der keinen Sticker trägt, ein Vernetzungsdefekt kreiert. B zeigt Tracer, bei denen alle vier Arme mit Terpyridin funktionalisiert und zusätzlich alle vier Arme mit einem Fluorophor markiert sind. Es wird erwartet, dass diese sich perfekt in die Netzwerkstruktur einfügen, ohne Defekte zu kreieren. C zeigt Tracer, die keine Sticker enthalten aber größer als die ideale Netzwerk-Maschengröße sind. Sie beeinflussen die Vernetzung im Netzwerk um sich herum. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die diffusiven Bewegungen innerhalb dieses supramolekularen Modellnetzwerkgeles untersucht. Dazu wurden die diffusiven Bewegungen von 2% fluoreszenzmarkierter Polymerfraktionen innerhalb eines Modellnetzwerkgeles, bestehend aus mit Tpy-funktionalisiertem

Tetra-Arm-PEG, untersucht. Ein Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Einfluss der Netzwerkdefekte auf die Diffusion. Dazu wurden drei verschiedene Arten an markierten Tracerpolymeren *via* FRAP und FRS miteinander verglichen. Bei dem ersten Tracer **18** wurden drei der vier Arme mit Terpyridin (Sticker) funktionalisiert und ein Arm mit einem Fluorophor markiert. Diese Tracer kreieren in ihrer unmittelbaren Umgebung inhärente Vernetzungsdefekte im Netzwerk (**Abb. 6.7A**). Für Vergleichszwecke wurde zudem der Tracer **24**, bei dem alle vier Arme mit Terpyridin funktionalisiert und zusätzlich mit einem Fluorophor markiert sind, hergestellt. Diese Tracer fügen sich perfekt in die Netzwerkstruktur ein, ohne Defekte zu kreieren (**Abb. 6.7B**). Sie besitzen die gleiche Struktur wie das Matrix-Polymer, demnach kommt es nur zur Selbstdiffusion. Zu weiteren Vergleichszwecken wurde als dritter Tracer das Tracerpolymer **25** ohne jegliche Tpy-Einheit (Sticker) verwendet. Dieser Tracer ist jedoch bei den FRAP-Messungen größer als die Maschengröße der Polymermatrix, weswegen er aus sterischen Gründen Netzwerkdefekte in seiner unmittelbaren Umgebung kreieren wird (**Abb. 6.7C**). Bei den FRS-Messungen wurde als Tracer ohne jegliche Tpy-Einheit das Tracerpolymer **26** verwendet. Dieser Tracer ist genauso groß wie die Polymermatrix. Der Vergleich der Diffusionsvorgänge von verschiedenen zusammengesetzten Tracern innerhalb eines supramolekularen Polymermodellnetzwerk gels zeigt einen starken Einfluss von Netzwerkdefekten auf die mikroskopischen Dynamiken. Tracer mit drei von vier assoziierbaren Armen (**18**) kreieren einen Netzwerkdefekt in ihrer direkten Umgebung. Sie können sich bei einer Konzentration oberhalb von c^* durch sequenzielle Loslösung eines Armes schnell fortbewegen bzw. diffundieren und bei einer Konzentration unterhalb von c^* unterliegen sie einem dynamischen Freiheit-Gefängnis-Gleichgewicht mit den Gelclustern (**Abb. 6.8B**). Im Gegensatz dazu wurden Tracer mit vier assoziierbaren Armen (**24**) perfekt in die Netzwerkstruktur integriert. Dadurch wird ihre Diffusion oberhalb von c^* stark gehindert, da sich alle Arme gleichzeitig loslösen müssen. Unterhalb von c^* verhindert die starke Netzwerkeinbindung das Verlassen der Gelcluster, in denen sie gefangen sind (**Abb. 6.8B**).

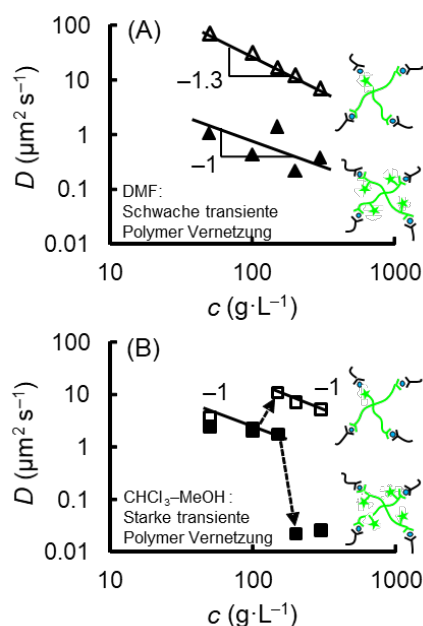


Abb. 6.8 Konzentrationsabhängige, translationale Diffusionskoeffizienten der 2% Fraktion der markierten Tracer. Gefüllte Symbole stehen für die Tracer mit vier assoziierbaren Armen **24** und nicht gefüllte Symbole für die Tracer mit drei assoziierbaren Armen **18**. (A) zeigt die Diffusionskoeffizienten der Gele in DMF (gutes Lösungsmittel, schwache Assoziation) bei den Polymer-Konzentrationen 50, 100, 200 und 300 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. (B) zeigt die Diffusionskoeffizienten der Gele in Chloroform/Methanol (gutes Lösungsmittel, starke Assoziation) bei den gleichen Polymer-Konzentrationen. Die durchgezogenen Trendlinien stellen die Skalierung von D als Funktion von c (Potenzabhängigkeit) dar. Die gestrichelten Pfeile markieren abrupte Änderung von D im Bereich von c^* der stark assoziierenden Proben in Chloroform/Methanol. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Die Tracer (**25**) die größer als die Netzwerkmaschen der Polymermatrix sind, also sterische Netzwerkdefekte um sich selbst herum kreieren, können in einem metallkomplexierten Polymernetzwerk bei Konzentrationen oberhalb von c^* nahezu genauso ungehindert diffundieren wie in einer nicht vernetzten Polymermatrix, wie in **Abb. 6.9** gezeigt.

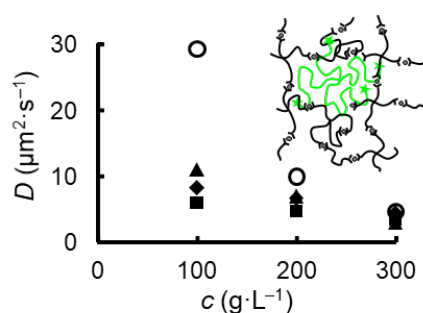


Abb. 6.9 Konzentrationsabhängige, translationale Diffusionskoeffizienten der 2% Fraktion des markierten Tracers **25**. Der Tracer ist 1.5-mal so groß wie die Maschengröße der Polymermatrix. Unterschiedliche Symbole stehen für unterschiedliche Metallionen, jeweils gemessen in DMF: nicht gefüllte Kreise wurden ohne Metallion, gefüllte Quadrate mit Zn^{2+} -Ionen, gefüllte Diamanten mit Mn^{2+} -Ionen und gefüllte Dreiecke mit Co^{2+} -Ionen gemessen. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³¹⁷. Copyright 2016 Wiley-VCH.

Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass Netzwerkdefekte einen großen Einfluss auf die dynamischen Prozesse in supramolekularen Polymergelen ausüben. Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls die Möglichkeit, die Relaxation und Dynamik von Polymernetzwerken gezielt durch die Kontrolle der Netzwerkdefekte einzustellen. Zusätzlich zu den FRAP-Experimenten wurden die Diffusionsvorgänge der gleichen Tracer **18** und **24** in den Matrix-Modellnetzwerken *via* FRS untersucht. Die Tracerdiffusion bzw. Selbstdiffusion der Tracer **18** und **24**, also mit drei oder mit vier assoziierenden Armen (**Abb. 6.10**), in transienten Modellnetzwerken wurde *via* FRS über einen breiten Bereich von d^2 bestimmt.

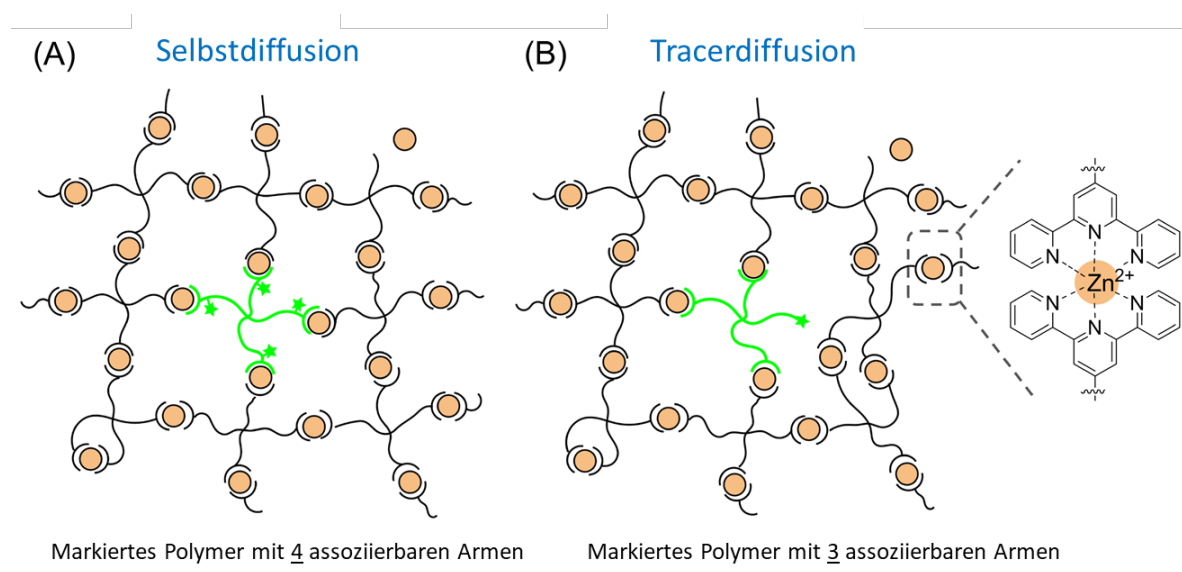


Abb. 6.10 Diffusion der fluoreszenzmarkierten Tetra-Arm-PEG-Terpyridin-Tracer mit (A) vier assoziierbaren Armen (**24**) und (B) mit drei assoziierbaren Armen (**18**). Das Netzwerk (Polymermatrix) wird durch die Metallkomplexierung von Tetra-Arm-PEG-Terpyridin (**15**) mit Zn^{2+} -Ionen gebildet, für (A) mit Selbstdiffusion durch den festen Einbau des Tracers in das Polymernetzwerk und für (B) Tracerdiffusion durch Vernetzungsdefekte. Intramolekulare Schleifen und lose Ketten sind als mögliche Netzwerkdefekte ebenfalls abgebildet. Grüne Sterne zeigen die Position der NBD-Einheit auf den fluoreszenzmarkierten Tracern. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Modellnetzwerke wurden durch Metallkomplexierung von den Endfunktionalitäten (Tpy) mit Zn^{2+} -Ionen in DMF gebildet. Die erhaltenen Gitter-Relaxationszeiten als Funktion der quadrierten Gitterabstände d^2 zeigen einen Bereich mit Fick'scher Diffusion bei großen Längenskalen d^2 (**Abb. 6.11**). Ebenfalls bei kleinen Längenskalen, die jedoch noch größer als der Gyrationradius des assoziierenden Polymers sind, wird ein Bereich mit Fick'scher Diffusion beobachtet (**Abb. 6.11**). Zwischen diesen beiden Fick'schen Bereichen wird ein Bereich mit apparenter Superdiffusion erhalten. Die experimentellen Ergebnisse der Selbst- und

der Tracerdiffusion konnten durch das von Tang, Wang und Olsen aufgestellte Zwei-Zustands-Modell beschrieben werden, was anhand der guten Fitkurven in **Abb. 6.11** zu erkennen ist.

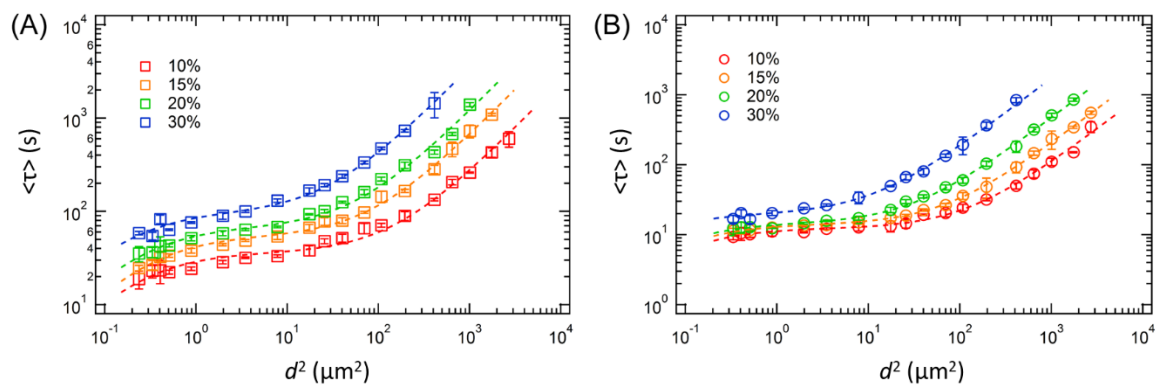


Abb. 6.11 Darstellung der Zerfallsrelaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ gegen die quadrierten Gitterabstände d^2 für (A) Selbstdiffusion (Tracer **24**) und (B) Tracerdiffusion (Tracer **18**) von assoziierenden Tetra-Arm-PEG-Typ-Polymeren, komplexiert mit Zn^{2+} -Ionen im Verhältnis 2:1 in DMF. Dabei wurden folgende Gesamtpolymerkonzentration verwendet: 10 Gew.-% (rot), 15 Gew.-% (orange), 20 Gew.-% (grün) und 30 Gew.-% (blau). Alle Messungen wurden bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar, basierend auf dreifachen Messungen. Die gestrichelten Linien präsentieren Fits mit dem Zwei-Zustands-Modell. Verwendet mit Erlaubnis von Referenz ³⁴⁵. Copyright 2016 American Chemical Society.

Das Modell sagt voraus, dass sich die Moleküle des Gels entweder in einem sehr beweglichen Zustand oder einem kaum beweglichen Zustand befinden und zwischen diesen beiden dynamisch hin und her wechseln. Auf großen Längenskalen wird die Kettendiffusion durch die Assoziation–Dissoziation zwischen den Makromolekülen und seiner Umgebung (das assoziierende Netzwerk) verlangsamt. Auf großer Längenskala $D_{\text{M,eff}}$ hängen die Diffusionskoeffizienten von der Polymerkonzentration ab. Die Konzentrationsabhängigkeit der Tracerdiffusionen kann einigermaßen durch $D_{\text{M,eff,tracer}} \sim \varphi^{-3 \pm 2}$ beschrieben werden. Der Exponent von φ ist mit -3 sehr ähnlich zu dem Exponenten aus der Selbstdiffusion $D_{\text{M,eff,self}} \sim \varphi^{-2.8 \pm 0.5}$ (-2.8) und in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage nach dem „sticky“-Rouse-Modell. Die Beobachtungen der apparenten anomalen Diffusion (Superdiffusion) ergänzen vorherige Arbeiten von Tang und weisen darauf hin, dass anomale Diffusion ein häufig vorkommendes Phänomen bei assoziierenden Polymernetzwerken ist, unabhängig von der Polymerarchitektur oder der chemischen Zusammensetzung der assoziierenden Bindung. Es ist anzunehmen, dass das Tetra-Arm-PEG als Modellsubstanz für weitergehende Untersuchungen der zwei Beweglichkeitszustände in Polymernetzwerken von Gelen verwendet werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse der PNIPAAm-Mikrogele wird deutlich, dass es notwendig ist, sehr homogene Polymergele herzustellen, um dynamische Fluktuationen gezielt zu untersuchen. Eine Möglichkeit, um homogenere Polymergele mit PNIPAAm herzustellen, ist die Verwendung von einem Tetra-Arm-PNIPAAm, mit analoger Netzwerkstruktur zu den Tetra-Arm-PEGs.²⁴ Dies könnte *via* radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) gelingen, indem ein vierarmiger Kern, funktionalisiert mit Ethingruppen in einer Klickreaktion mit DMMIAAm-PNIPAAm-N₃ umgesetzt wird.³⁸⁹⁻³⁹⁰ Zudem könnte die Diffusion, analog zu den Ergebnissen an Tetra-Arm-PEG-Netzwerken in Kapitel **4** und **5**, an diesen homogenen Tetra-Arm-PNIPAAm-Netzwerken untersucht werden.

Die Studie zu der Selbstdiffusion und der Tracerdiffusion an den Tetra-Arm-PEG-Netzwerken ist bislang nur mit einem Metallion und in einem Lösungsmittel durchgeführt worden. Es wäre interessant, diese Studie in FRS auszuweiten, um zu überprüfen, ob bei anderen Bedingungen ebenfalls ein apparent superdiffusiver Bereich auftritt. Ebenfalls sollte geklärt werden, ob es sich um Superdiffusion handelt oder Diffusionsvorgänge stattfinden.

Kapitel VII

7 Literaturverzeichnis

1. Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *50* (1), 27–46.
2. Hoare, T. R., Kohane, D. S., *Polymer* **2008**, *49* (8), 1993–2007.
3. Mather, B. D., Viswanathan, K., Miller, K. M., Long, T. E., *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (5), 487–531.
4. Nandivada, H., Jiang, X., Lahann, J., *Adv. Mater.* **2007**, *19* (17), 2197–2208.
5. Langer, R. S., Peppas, N. A., *Biomaterials* **1981**, *2* (4), 201–214.
6. Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., Langer, R., *Adv. Mater.* **2006**, *18* (11), 1345–1360.
7. Wichterle, O., Lím, D., *Nature* **1960**, *185*, 117–118.
8. Kopeček, J., *Biomaterials* **2007**, *28* (34), 5185–5192.
9. Kopeček, J., Yang, J., *Polym. Int.* **2007**, *56* (9), 1078–1098.
10. Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Doroudiani, S., *Polym. Compos.* **2011**, *32* (2), 277–289.
11. Drury, J. L., Mooney, D. J., *Biomaterials* **2003**, *24* (24), 4337–4351.
12. Langer, R., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (2), 94–101.
13. Lee, K. Y., Mooney, D. J., *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1869–1880.
14. Nicodemus, G. D., Bryant, S. J., *Tissue Eng. Part B Rev.* **2008**, *14* (2), 149–165.
15. Thiele, J., Ma, Y., Bruekers, S. M. C., Ma, S., Huck, W. T. S., *Adv. Mater.* **2014**, *26* (1), 125–148.
16. Li, J. K., Wang, N., Wu, X. S., *J. Controlled Release* **1998**, *56* (1), 117–126.
17. Soppimath, K. S., Aminabhavi, T. M., Kulkarni, A. R., Rudzinski, W. E., *J. Controlled Release* **2001**, *70* (1), 1–20.
18. Vashist, A., Vashist, A., Gupta, Y. K., Ahmad, S., *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2* (2), 147–166.
19. Kabanov, A. V., Vinogradov, S. V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (30), 5418–5429.
20. White, M. L., *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (10), 1563–1565.
21. Funke, W., Okay, O., Joos-Müller, B., Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure. In *Microencapsulation Microgels Inferters*, DiMari, S.; Funke, W.; Haralson, M. A.; Hunkeler, D.; Joos-Müller, B.; Matsumoto, A.; Okay, O.; Otsu, T.; Powers, A. C.; Prokop, A.; Wang, T. G.; Whitesell, R. R., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998; pp 139–234.
22. Braun, D., *Int. J. Polym. Sci.* **2009**, *2009*.
23. Akiba, M., Hashim, A. S., *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22* (3), 475–521.
24. Sakai, T., Matsunaga, T., Yamamoto, Y., Ito, C., Yoshida, R., Suzuki, S., Sasaki, N., Shibayama, M., Chung, U.-i., *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5379–5384.
25. Pich, A., Richtering, W., Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization. In *Chemical Design of Responsive Microgels*, Pich, A.; Richtering, W., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 1–37.
26. Seiffert, S., *ChemPhysChem* **2013**, *14* (2), 295–304.
27. Shah, R. K., Kim, J.-W., Agresti, J. J., Weitz, D. A., Chu, L.-Y., *Soft Matter* **2008**, *4* (12), 2303–2309.
28. Shah, R. K., Shum, H. C., Rowat, A. C., Lee, D., Agresti, J. J., Utada, A. S., Chu, L.-Y., Kim, J.-W., Fernandez-Nieves, A., Martinez, C. J., Weitz, D. A., *Mater. Today* **2008**, *11* (4), 18–27.

29. Theberge, A. B., Courtois, F., Schaerli, Y., Fischlechner, M., Abell, C., Hollfelder, F., Huck, W. T. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (34), 5846–5868.
30. Tumarkin, E., Kumacheva, E., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (8), 2161–2168.
31. Whitesides, G. M., *Nature* **2006**, *442*, 368–373.
32. Chu, L.-Y., Utada, A. S., Shah, R. K., Kim, J.-W., Weitz, D. A., *Angew. Chem.* **2007**, *119* (47), 9128–9132.
33. Xia, Y., Whitesides, G. M., *Angew. Chem.* **1998**, *110* (5), 568–594.
34. Olanrewaju, A., Beaugrand, M., Yafia, M., Juncker, D., *Lab Chip* **2018**, *18* (16), 2323–2347.
35. Kim, J.-W., Utada, A. S., Fernández-Nieves, A., Hu, Z., Weitz, D. A., *Angew. Chem.* **2007**, *119* (11), 1851–1854.
36. Seiffert, S., Weitz, D. A., *Soft Matter* **2010**, *6* (14), 3184–3190.
37. Seiffert, S., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (20), 1600–1609.
38. Walther, A., Müller, A. H. E., *Soft Matter* **2008**, *4* (4), 663–668.
39. Sprech, E. H. N., A.; Neher 1956.
40. Schild, H. G., *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17* (2), 163–249.
41. Heskins, M., Guillet, J. E., *J. Macromol. Sci. A. Chem.* **1968**, *2* (8), 1441–1455.
42. Hirotsu, S., Onuki, A., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, *58* (5), 1508–1511.
43. Li, Y., Tanaka, T., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, *22* (1), 243–277.
44. Shibayama, M., Tanaka, T., Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. In *Responsive Gels: Volume Transitions I*, Dušek, K., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1993; pp 1–62.
45. Otake, K., Inomata, H., Konno, M., Saito, S., *Macromolecules* **1990**, *23* (1), 283–289.
46. Nagaoka, N., Safrani, A., Yoshida, M., Omichi, H., Kubota, H., Katakai, R., *Macromolecules* **1993**, *26* (26), 7386–7388.
47. Seiffert, S., Thiele, J., Abate, A. R., Weitz, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (18), 6606–6609.
48. Johnson, J. A., Lewis, D. R., Díaz, D. D., Finn, M. G., Koberstein, J. T., Turro, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (20), 6564–6565.
49. Willcock, H., O'Reilly, R. K., *Polym. Chem.* **2010**, *1* (2), 149–157.
50. Knop, K., Hoogenboom, R., Fischer, D., Schubert, U. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (36), 6288–6308.
51. Adzima, B. J., Tao, Y., Kloxin, C. J., DeForest, C. A., Anseth, K. S., Bowman, C. N., *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 256–259.
52. Zustiak, S. P., Leach, J. B., *Biomacromolecules* **2010**, *11* (5), 1348–1357.
53. Metters, A., Hubbell, J., *Biomacromolecules* **2005**, *6* (1), 290–301.
54. DiRamio, J. A., Kisaalita, W. S., Majetich, G. F., Shimkus, J. M., *Biotechnol. Progr.* **2005**, *21* (4), 1281–1288.
55. Elbert, D. L., Hubbell, J. A., *Biomacromolecules* **2001**, *2* (2), 430–441.
56. Lei, J., Mayer, C., Freger, V., Ulbricht, M., *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298* (9), 967–980.
57. Roberts, J. J., Bryant, S. J., *Biomaterials* **2013**, *34* (38), 9969–9979.
58. Falender, J. R., Yeh, G. S. Y., Mark, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (24), 7353–7356.
59. Falender, J. R., Yeh, G. S. Y., Mark, J. E., *Macromolecules* **1979**, *12* (6), 1207–1209.
60. Mark, J. E., Tang, M.-Y., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22* (11), 1849–1855.
61. Tang, M. Y., Mark, J. E., *Macromolecules* **1984**, *17* (12), 2616–2619.

62. Beinert, G., Belkebir-Mrani, A., Herz, J., Hild, G., Rempp, P., *Faraday Discuss.* **1974**, 57 (0), 27–34.
63. Akagi, Y., Matsunaga, T., Shibayama, M., Chung, U.-i., Sakai, T., *Macromolecules* **2010**, 43 (1), 488–493.
64. Sakai, T., *React. Funct. Polym.* **2013**, 73 (7), 898–903.
65. Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (11), 2004–2021.
66. Huisgen, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2 (10), 565–598.
67. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (14), 2596–2599.
68. Tornøe, C. W., Christensen, C., Meldal, M., *J. Org. Chem.* **2002**, 67 (9), 3057–3064.
69. Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (1), 210–216.
70. Rodionov, V. O., Fokin, V. V., Finn, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (15), 2210–2215.
71. Rodionov, V. O., Presolski, S. I., Díaz Díaz, D., Fokin, V. V., Finn, M. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (42), 12705–12712.
72. Worrell, B. T., Malik, J. A., Fokin, V. V., *Science* **2013**, 340 (6131), 457–460.
73. Bock, V. D., Hiemstra, H., van Maarseveen, J. H., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006 (1), 51–68.
74. Fournier, D., Hoogenboom, R., Schubert, U. S., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (8), 1369–1380.
75. Lutz, J.-F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (7), 1018–1025.
76. Hein, C. D., Liu, X.-M., Wang, D., *Pharm. Res.* **2008**, 25 (10), 2216–2230.
77. Tron, G. C., Pirali, T., Billington, R. A., Canonico, P. L., Sorba, G., Genazzani, A. A., *Med. Res. Rev.* **2008**, 28 (2), 278–308.
78. Malkoch, M., Vestberg, R., Gupta, N., Mespouille, L., Dubois, P., Mason, A. F., Hedrick, J. L., Liao, Q., Frank, C. W., Kingsbury, K., Hawker, C. J., *Chem. Commun.* **2006**, (26), 2774–2776.
79. Hu Frisk, J. M., Kjellén, L., Kaler, S. G., Pejler, G., Öhrvik, H., *J. Immunol.* **2017**, 199 (12), 4132–4141.
80. Lehn, J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (1), 89–112.
81. Lehn, J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29 (11), 1304–1319.
82. Lehn, J.-M., *Polym. Int.* **2002**, 51 (10), 825–839.
83. Wojtecki, R. J., Meador, M. A., Rowan, S. J., *Nat. Mater.* **2010**, 10, 14–27.
84. Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W., Sijbesma, R. P., *Chem. Rev.* **2001**, 101 (12), 4071–4098.
85. De Greef, T. F. A., Smulders, M. M. J., Wolffs, M., Schenning, A. P. H. J., Sijbesma, R. P., Meijer, E. W., *Chem. Rev.* **2009**, 109 (11), 5687–5754.
86. Fox, J. D., Rowan, S. J., *Macromolecules* **2009**, 42 (18), 6823–6835.
87. Aida, T., Meijer, E. W., Stupp, S. I., *Science* **2012**, 335 (6070), 813–817.
88. Zeng, F., Zimmerman, S. C., *Chem. Rev.* **1997**, 97 (5), 1681–1712.
89. Moore, J. S., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, 4 (2), 108–116.
90. Noro, A., Hayashi, M., Matsushita, Y., *Soft Matter* **2012**, 8 (24), 6416–6429.
91. Seiffert, S., Sprakel, J., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (2), 909–930.
92. Rossow, T., Seiffert, S., Supramolecular Polymer Networks: Preparation, Properties, and Potential. In *Supramolecular Polymer Networks and Gels*, Seiffert, S., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 1–46.

93. Rossow, T. Functional Polymer Gels by Click- and Supramolecular Chemistry. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2014.
94. Whittell, G. R., Hager, M. D., Schubert, U. S., Manners, I., *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188.
95. Fages, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (11), 1680–1682.
96. Brassinne, J., Fustin, C.-A., Gohy, J.-F., *JIOPM* **2013**, *23* (1), 24–40.
97. Steed, J. W., Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*. Wiley: 2009.
98. Schubert, U. S., Eschbaumer, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (16), 2892–2926.
99. van Geel, R., Pruijn, G. J. M., van Delft, F. L., Boelens, W. C., *Bioconjugate Chem.* **2012**, *23* (3), 392–398.
100. Hofmeier, H., Schubert, U. S., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (11), 1391–1397.
101. Meier, M. A. R., Schubert, U. S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41* (19), 2964–2973.
102. Ott, C., Ulbricht, C., Hoogenboom, R., Schubert, U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (6-7), 556–561.
103. Zhang, X., Pint, C. L., Lee, M. H., Schubert, B. E., Jamshidi, A., Takei, K., Ko, H., Gillies, A., Bardhan, R., Urban, J. J., Wu, M., Fearing, R., Javey, A., *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3239–3244.
104. Guillet, P., Mugemana, C., Stadler, F. J., Schubert, U. S., Fustin, C.-A., Bailly, C., Gohy, J.-F., *Soft Matter* **2009**, *5* (18), 3409–3411.
105. Furue, M., Sumi, K., Nozakura, S.-i., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, *20* (6), 291–295.
106. Sumi, K., Furue, M., Nozakura, S.-i., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22* (12), 3779–3788.
107. Han, F. S., Higuchi, M., Kurth, D. G., *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 3928–3931.
108. Boonthekul, T., Kong, H.-J., Mooney, D. J., *Biomaterials* **2005**, *26* (15), 2455–2465.
109. Rossow, T., Bayer, S., Albrecht, R., Tzschucke, C. C., Seiffert, S., *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (17), 1401–1407.
110. Wang, R., Both, S. K., Geven, M., Calucci, L., Forte, C., Dijkstra, P. J., Karperien, M., *Acta Biomater.* **2015**, *26*, 136–144.
111. Serpe, M. J., Craig, S. L., *Langmuir* **2007**, *23* (4), 1626–1634.
112. Yount, W. C., Loveless, D. M., Craig, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (41), 14488–14496.
113. Yount, W. C., Loveless, D. M., Craig, S. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (18), 2746–2748.
114. Yount, W. C., Juwarker, H., Craig, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15302–15303.
115. Loveless, D. M., Jeon, S. L., Craig, S. L., *Macromolecules* **2005**, *38* (24), 10171–10177.
116. Spruijt, E., Sprakel, J., Lemmers, M., Stuart, M. A. C., van der Gucht, J., *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (20), 208301.
117. Hofmeier, H., Hoogenboom, R., Wouters, M. E. L., Schubert, U. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (9), 2913–2921.
118. Sijbesma, R. P., Beijer, F. H., Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Hirschberg, J. H. K. K., Lange, R. F. M., Lowe, J. K. L., Meijer, E. W., *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604.

119. Appel, E. A., Biedermann, F., Rauwald, U., Jones, S. T., Zayed, J. M., Scherman, O. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14251–14260.
120. Dušek, K., Prins, W. In *Structure and elasticity of non-crystalline polymer networks*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1969; pp 1–102.
121. Weiss, N., Van Vliet, T., Silberberg, A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17* (12), 2229–2240.
122. Weiss, N., van Vliet, T., Silberberg, A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19* (10), 1505–1512.
123. Shibayama, M., *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (1), 1–30.
124. Di Lorenzo, F., Seiffert, S., *Polym. Chem.* **2015**, *6* (31), 5515–5528.
125. Bastide, J., Leibler, L., *Macromolecules* **1988**, *21* (8), 2647–2649.
126. Mendes, E., Lindner, P., Buzier, M., Boué, F., Bastide, J., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (12), 1595–1598.
127. Chassé, W., Schlögl, S., Riess, G., Saalwächter, K., *Soft Matter* **2013**, *9* (29), 6943–6954.
128. Chassé, W., Schlögl, S., Riess, G., Saalwächter, K., *Soft Matter* **2015**, *11* (21), 4337–4338.
129. Shibayama, M., *Polym. J.* **2010**, *43*, 18–34.
130. Nishi, K., Asai, H., Fujii, K., Han, Y.-S., Kim, T.-H., Sakai, T., Shibayama, M., *Macromolecules* **2014**, *47* (5), 1801–1809.
131. Tobita, H., Hamielec, A. E., *Polymer* **1990**, *31* (8), 1546–1552.
132. Tobita, H., Hamielec, A. E., *Polymer* **1992**, *33* (17), 3647–3657.
133. Okay, O., Naghash, H. J., Capek, I., *Polymer* **1995**, *36* (12), 2413–2419.
134. Kizilay, M. Y., Okay, O., *Polymer* **2003**, *44* (18), 5239–5250.
135. Lindemann, B., Schröder, U. P., Oppermann, W., *Macromolecules* **1997**, *30* (14), 4073–4077.
136. Patras, G., Qiao, G. G., Solomon, D. H., *Macromolecules* **2001**, *34* (18), 6396–6401.
137. Nie, J., Du, B., Oppermann, W., *Macromolecules* **2004**, *37* (17), 6558–6564.
138. Orakdogan, N., Okay, O., *Polym. Bull.* **2006**, *57* (5), 631–641.
139. Schulz, G. V., *Angew. Chem.* **1952**, *64* (19–20), 553–559.
140. Hirokawa, Y., Jinnai, H., Nishikawa, Y., Okamoto, T., Hashimoto, T., *Macromolecules* **1999**, *32* (21), 7093–7099.
141. Takata, S.-i., Norisuye, T., Shibayama, M., *Macromolecules* **1999**, *32* (12), 3989–3993.
142. Seiffert, S., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (13), 1135–1142.
143. Nie, J., Du, B., Oppermann, W., *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5729–5736.
144. Neuburger, N. A., Eichinger, B. E., *Macromolecules* **1988**, *21* (10), 3060–3070.
145. Erman, B., Flory, P. J., *Macromolecules* **1986**, *19* (9), 2342–2353.
146. Fernández-Barbero, A., Fernández-Nieves, A., Grillo, I., López-Cabarcos, E., *Phys. Rev. E* **2002**, *66* (5), 051803.
147. Habicht, A., Schmolke, W., Lange, F., Saalwächter, K., Seiffert, S., *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (11), 1116–1133.
148. Saalwächter, K., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *51* (1), 1–35.
149. Saalwächter, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (48), 14684–14685.
150. Valentín, J. L., Posadas, P., Fernández-Torres, A., Malmierca, M. A., González, L., Chassé, W., Saalwächter, K., *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 4210–4222.

151. Chassé, W., Lang, M., Sommer, J.-U., Saalwächter, K., *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 899–912.
152. Höpfner, J., Guthausen, G., Saalwächter, K., Wilhelm, M., *Macromolecules* **2014**, *47* (13), 4251–4265.
153. Suzuki, A., Yamazaki, M., Kobiki, Y., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (4), 1751–1757.
154. Kioussis, D. R., Kofinas, P., *Polymer* **2005**, *46* (23), 10167–10172.
155. Barszczewska-Rybarek, I. M., Krasowska, M., *Dent. Mater.* **2012**, *28* (6), 695–702.
156. Aoki, H., Tanaka, S., Ito, S., Yamamoto, M., *Macromolecules* **2000**, *33* (26), 9650–9656.
157. Mitchell, G. E., Wilson, L. R., Dineen, M. T., Urquhart, S. G., Hayes, F., Rightor, E. G., Hitchcock, A. P., Ade, H., *Macromolecules* **2002**, *35* (4), 1336–1341.
158. Kizilay, M. Y., Okay, O., *Polymer* **2004**, *45* (8), 2567–2576.
159. Kizilay, M. Y., Okay, O., *Macromolecules* **2003**, *36* (18), 6856–6862.
160. Shibayama, M., Ikkai, F., Shiwa, Y., Rabin, Y., *J. Chem. Phys.* **1997**, *107* (13), 5227–5235.
161. Liu, R., Oppermann, W., *Macromolecules* **2006**, *39* (12), 4159–4167.
162. Gundogan, N., Okay, O., Oppermann, W., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205* (6), 814–823.
163. Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A. M., Geissler, E., *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3356–3361.
164. Deen, G. R., Alsted, T., Richtering, W., Pedersen, J. S., *PCCP* **2011**, *13* (8), 3108–3114.
165. Shibayama, M., Kawakubo, K., Ikkai, F., Imai, M., *Macromolecules* **1998**, *31* (8), 2586–2592.
166. Norisuye, T., Masui, N., Kida, Y., Ikuta, D., Kokufuta, E., Ito, S., Panyukov, S., Shibayama, M., *Polymer* **2002**, *43* (19), 5289–5297.
167. Takata, S.-i., Norisuye, T., Shibayama, M., *Macromolecules* **2002**, *35* (12), 4779–4784.
168. Norisuye, T., Kida, Y., Masui, N., Tran-Cong-Miyata, Q., Maekawa, Y., Yoshida, M., Shibayama, M., *Macromolecules* **2003**, *36* (16), 6202–6212.
169. Koizumi, S., Monkenbusch, M., Richter, D., Schwahn, D., Farago, B., *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (24), 12721–12731.
170. Shibayama, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79* (12), 1799–1819.
171. Debye, P., Bueche, A. M., *J. Appl. Phys.* **1949**, *20* (6), 518–525.
172. Debye, P., Jr., H. R. A., Brumberger, H., *J. Appl. Phys.* **1957**, *28* (6), 679–683.
173. Bueche, F., *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33* (1), 61–66.
174. Soni, V. K., Stein, R. S., *Macromolecules* **1990**, *23* (25), 5257–5265.
175. Ghugare, S. V., Chiessi, E., Fink, R., Gerelli, Y., Scotti, A., Deriu, A., Carrot, G., Paradossi, G., *Macromolecules* **2011**, *44* (11), 4470–4478.
176. Goerigk, G., Varga, Z., *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (2), 337–342.
177. Shibayama, M., Tanaka, T., Han, C. C., *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (9), 6829–6841.
178. Horkay, F., Hecht, A. M., Mallam, S., Geissler, E., Rennie, A. R., *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2896–2902.
179. Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A. M., Rennie, A. R., Geissler, E., *Macromolecules* **1991**, *24* (2), 543–548.
180. Panyukov, S., Rabin, Y., *Phys. Rep.* **1996**, *269* (1), 1–131.
181. Panyukov, S., Rabin, Y., *Macromolecules* **1996**, *29* (24), 7960–7975.
182. Marklein, R. A., Burdick, J. A., *Soft Matter* **2010**, *6* (1), 136–143.

183. Flores-Merino, M. V., Chirasatitsin, S., LoPresti, C., Reilly, G. C., Battaglia, G., Engler, A. J., *Soft Matter* **2010**, *6* (18), 4466–4470.
184. Drira, Z., Yadavalli, V. K., *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2013**, *18*, 20–28.
185. Seiffert, S., Oppermann, W., Saalwächter, K., *Polymer* **2007**, *48* (19), 5599–5611.
186. Kronfeld, K.-P., Timpe, H.-J., *Journal für Praktische Chemie* **1988**, *330* (4), 571–584.
187. Allonas, X., Ley, C., Bibaut, C., Jacques, P., Fouassier, J. P., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322* (6), 483–490.
188. Krystkowiak, E., Maciejewski, A., Kubicki, J., *ChemPhysChem* **2006**, *7* (3), 597–606.
189. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. Second Edition ed.; Clarendon Press: Oxford, 1975.
190. Masaro, L., Zhu, X. X., *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24* (5), 731–775.
191. Fick, A., *Ann. Phys.* **1855**, *170* (1), 59–86.
192. Grinsted, R. A., Clark, L., Koenig, J. L., *Macromolecules* **1992**, *25* (4), 1235–1241.
193. Ercken, M., Adriaensens, P., Reggers, G., Carleer, R., Vanderzande, D., Gelan, J., *Macromolecules* **1996**, *29* (17), 5671–5677.
194. Alfrey, T., Gurnee, F., Lloyd, W. G., *J Macromol Sci Polym Rev* **1966**, *1*, 249–327.
195. Crank, J. P., G. S., *Diffusion in Polymers*. Academic Press: New York, 1968; p 452.
196. Einstein, A., *Ann. Phys.* **1905**, *14* (S1), 182–193.
197. Einstein, A., *Ann. Phys.* **1906**, *14* (S1), 248–258.
198. Rouse, P. E. J., *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (7), 1272–1280.
199. Gennes, P. G. d., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (2), 572–579.
200. De Gennes, P. G., *Macromolecules* **1976**, *9* (4), 587–593.
201. De Gennes, P. G., *Macromolecules* **1976**, *9* (4), 594–598.
202. Klein, J., *Nature* **1978**, *271* (5641), 143–145.
203. Gennes, P. G. d., *Scaling concepts in polymer physics / Pierre-Gilles de Gennes*. Cornell University Press: Ithaca, N.Y, 1979.
204. P G de Gennes, a., Leger, L., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33* (1), 49–61.
205. McLeish, T., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 933–935.
206. Strobl, G., Microscopic Dynamics. In *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 313–356.
207. Arvanitidou, E., Hoagland, D., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67* (11), 1464–1466.
208. Calladine, C. R., Collis, C. M., Drew, H. R., Mott, M. R., *J. Mol. Biol.* **1991**, *221* (3), 981–1005.
209. Muthukumar, M., Baumgaertner, A., *Macromolecules* **1989**, *22* (4), 1937–1941.
210. Muthukumar, M., Baumgaertner, A., *Macromolecules* **1989**, *22* (4), 1941–1946.
211. Hoagland, D. A., Muthukumar, M., *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6696–6698.
212. Zimm, B. H., Lumpkin, O., *Macromolecules* **1993**, *26* (1), 226–234.
213. Cule, D., Hwa, T., *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (14), 3145–3148.
214. Pajevic, S., Bansil, R., Konak, C., *Macromolecules* **1993**, *26* (2), 305–312.
215. Susoff, M., Oppermann, W., *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 9100–9107.
216. Seiffert, S., Oppermann, W., *Polymer* **2008**, *49* (19), 4115–4126.
217. Hauser, G. I., Seiffert, S., Oppermann, W., *J. Microsc.* **2008**, *230* (3), 353–362.
218. Seiffert, S., Oppermann, W., *J. Microsc.* **2005**, *220* (1), 20–30.
219. Seiffert, S., *G.I.T., Imaging & Microscopy* **2007**, (4), 48–50.

220. Eichler, H., Enterlein, G., Glozbach, P., Munschau, J., Stahl, H., *Appl. Opt.* **1972**, *11* (2), 372–375.
221. Eichler, H., Salje, G., Stahl, H., *J. Appl. Phys.* **1973**, *44* (12), 5383–5388.
222. Ehlich, D., Sillescu, H., *Macromolecules* **1990**, *23* (6), 1600–1610.
223. Veniaminov, A. V., Sillescu, H., *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 1828–1837.
224. Schärfl, W., Forced Rayleigh Scattering – Principles and Application (Self Diffusion of Spherical Nanoparticles and Copolymer Micelles). In *Soft Matter Characterization*, Borsali, R.; Pecora, R., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2008; pp 677–703.
225. Nayak, S., Lyon, L. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (47), 7686–7708.
226. Das, M., Zhang, H., Kumacheva, E., *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36* (1), 117–142.
227. Karg, M., Hellweg, T., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (46), 8714–8727.
228. Vinogradov, S. V., Bronich, T. K., Kabanov, A. V., *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54* (1), 135–147.
229. Lopez, V. C., Hadgraft, J., Snowden, M. J., *Int. J. Pharm.* **2005**, *292* (1), 137–147.
230. Pich, A., Hain, J., Lu, Y., Boyko, V., Prots, Y., Adler, H.-J., *Macromolecules* **2005**, *38* (15), 6610–6619.
231. Lu, Y., Mei, Y., Ballauff, M., Drechsler, M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (9), 3930–3937.
232. Lu, Y., Wittemann, A., Ballauff, M., *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (9-10), 806–815.
233. Iwai, K., Matsumura, Y., Uchiyama, S., de Silva, A. P., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (27-28), 2796–2800.
234. Lapeyre, V., Gosse, I., Chevreux, S., Ravaine, V., *Biomacromolecules* **2006**, *7* (12), 3356–3363.
235. Hoare, T., Pelton, R., *Macromolecules* **2007**, *40* (3), 670–678.
236. Zenkl, G., Mayr, T., Klimant, I., *Macromol Biosci.* **2008**, *8* (2), 146–152.
237. Hu, Z., Lu, X., Gao, J., *Adv. Mater.* **2001**, *13* (22), 1708–1712.
238. Kanai, T., Lee, D., Shum, H. C., Weitz, D. A., *Small* **2010**, *6* (7), 807–810.
239. Matsuo, E. S., Tanaka, T., *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (3), 1695–1703.
240. Li, Y., Tanaka, T., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (9), 5161–5166.
241. Quesada-Pérez, M., Maroto-Centeno, J. A., Forcada, J., Hidalgo-Alvarez, R., *Soft Matter* **2011**, *7* (22), 10536–10547.
242. Y Li, a., Tanaka, T., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, *22* (1), 243–277.
243. Hirotsu, S., *Phase Transitions* **1994**, *47* (3-4), 183–240.
244. Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T., *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (2), 1392–1395.
245. Senff, H., Richtering, W., *Colloid. Polym. Sci.* **2000**, *278* (9), 830–840.
246. Kratz, K., Hellweg, T., Eimer, W., *Polymer* **2001**, *42* (15), 6631–6639.
247. Takata, S.-i., Suzuki, K., Norisuye, T., Shibayama, M., *Polymer* **2002**, *43* (10), 3101–3107.
248. Kojima, H., Tanaka, F., *Macromolecules* **2010**, *43* (11), 5103–5113.
249. Ikkai, F., Shibayama, M., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43* (6), 617–628.
250. Gehrke, S. H., Palasis, M., Akhtar, M. K., *Polym. Int.* **1992**, *29* (1), 29–36.
251. Erbil, C., Yıldız, Y., Uyanık, N., *Polym. Int.* **2000**, *49* (7), 795–800.
252. Sayil, C., Okay, O., *Polymer* **2001**, *42* (18), 7639–7652.
253. Hoare, T., Pelton, R., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (41), 11895–11906.
254. Flory, P. J., Jr., J. R., *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (11), 512–520.
255. Flory, P. J., Jr., J. R., *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (11), 521–526.

256. Shibayama, M., Shirotani, Y., Hirose, H., Nomura, S., *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7307–7312.
257. Sierra-Martin, B., Lietor-Santos, J. J., Fernandez-Barbero, A., Nguyen, T. T., Fernandez-Nieves, A., Swelling Thermodynamics of Microgel Particles. In *Microgel Suspensions*, Fernandez-Nieves, A.; Wyss, H.; Mattsson, J.; Weitz, D. A., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
258. Wu, C., Zhou, S., *Macromolecules* **1997**, *30* (3), 574–576.
259. Schild, H. G., Tirrell, D. A., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (10), 4352–4356.
260. Hirotsu, S., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (1), 427–431.
261. Vo, C. D., Kuckling, D., Adler, H.-J. P., Schönhoff, M., *Colloid. Polym. Sci.* **2002**, *280* (5), 400–409.
262. Habicher, W. D., Kuckling, D., Adler, H. J., *Des. Monomer. Polym.* **1999**, *2* (4), 351–358.
263. Kuckling, D., Adler, H.-J. P., Ling, L., Habicher, W. D., Arndt, K.-F., *Polym. Bull.* **2000**, *44* (3), 269–276.
264. Fevola, M. J., Hester, R. D., McCormick, C. L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41* (4), 560–568.
265. Kuckling, D., Vo, C. D., Wohlrab, S. E., *Langmuir* **2002**, *18* (11), 4263–4269.
266. Kuckling, D., Vo, C. D., Adler, H. J. P., Völkel, A., Cölfen, H., *Macromolecules* **2006**, *39* (4), 1585–1591.
267. Cao, Z., Du, B., Chen, T., Nie, J., Xu, J., Fan, Z., *Langmuir* **2008**, *24* (22), 12771–12778.
268. Thorne, J. B., Vine, G. J., Snowden, M. J., *Colloid. Polym. Sci.* **2011**, *289* (5), 625.
269. Shah, R. K., Kim, J.-W., Weitz, D. A., *Langmuir* **2010**, *26* (3), 1561–1565.
270. Varga, I., Gilányi, T., Mészáros, R., Filipcsei, G., Zrínyi, M., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (38), 9071–9076.
271. Stieger, M., Richtering, W., Pedersen, J. S., Lindner, P., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (13), 6197–6206.
272. Hoare, T., Pelton, R., *Macromolecules* **2004**, *37* (7), 2544–2550.
273. Hoare, T., Pelton, R., *Langmuir* **2006**, *22* (17), 7342–7350.
274. Fernandes, P. A. L., Schmidt, S., Zeiser, M., Fery, A., Hellweg, T., *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3455–3458.
275. Acciaro, R., Gilányi, T., Varga, I., *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7917–7925.
276. Gernandt, J., Frenning, G., Richtering, W., Hansson, P., *Soft Matter* **2011**, *7* (21), 10327–10338.
277. Matsuo, E. S., Orkisz, M., Sun, S.-T., Li, Y., Tanaka, T., *Macromolecules* **1994**, *27* (23), 6791–6796.
278. Teh, S.-Y., Lin, R., Hung, L.-H., Lee, A. P., *Lab Chip* **2008**, *8* (2), 198–220.
279. Dendukuri, D., Doyle, P. S., *Adv. Mater.* **2009**, *21* (41), 4071–4086.
280. Wang, J.-T., Wang, J., Han, J.-J., *Small* **2011**, *7* (13), 1728–1754.
281. Lange, F., Schwenke, K., Kurakazu, M., Akagi, Y., Chung, U.-i., Lang, M., Sommer, J.-U., Sakai, T., Saalwächter, K., *Macromolecules* **2011**, *44* (24), 9666–9674.
282. Saalwächter, K., *Rubber Chem. Technol.* **2012**, *85* (3), 350–386.
283. Sommer, J.-U., Chassé, W., Valentín, J. L., Saalwächter, K., *Phys. Rev. E* **2008**, *78* (5), 051803.
284. Hirotsu, S., Coexistence of phases and the nature of first-order phase transition in poly-N-isopropylacrylamide gels. In *Responsive Gels: Volume Transitions II*, Dušek, K., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1993; pp 1–26.
285. Ferry, J. D., *Polymer* **1979**, *20* (11), 1343–1348.

286. Gottlieb, M., Macosko, C. W., Benjamin, G. S., Meyers, K. O., Merrill, E. W., *Macromolecules* **1981**, *14* (4), 1039–1046.
287. Urayama, K., Kawamura, T., Kohjiya, S., *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (11), 4833–4840.
288. Lang, M., Kreitmeier, S., Göritz, D., *Rubber Chem. Technol.* **2007**, *80* (5), 873–894.
289. Fry, C. G., Lind, A. C., *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1292–1297.
290. Cohen Addad, J. P., Thanh, B. P., Montes, H., *Macromolecules* **1997**, *30* (15), 4374–4380.
291. Valentín, J. L., Carretero-González, J., Mora-Barrantes, I., Chassé, W., Saalwächter, K., *Macromolecules* **2008**, *41* (13), 4717–4729.
292. Schlögl, S., Trutschel, M.-L., Chassé, W., Riess, G., Saalwächter, K., *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2759–2773.
293. Saalwächter, K., Chassé, W., Sommer, J.-U., *Soft Matter* **2013**, *9* (29), 6587–6593.
294. Habicht, A., Schmolke, W., Goerigk, G., Lange, F., Saalwächter, K., Ballauff, M., Seiffert, S., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53* (16), 1112–1122.
295. Inomata, H., Wada, N., Yagi, Y., Goto, S., Saito, S., *Polymer* **1995**, *36* (4), 875–877.
296. Hoare, T., McLean, D., *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15* (8), 619–632.
297. Shirota, H., Endo, N., Horie, K., *Chem. Phys.* **1998**, *238* (3), 487–494.
298. Shirota, H., Kuwabara, N., Ohkawa, K., Horie, K., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (47), 10400–10408.
299. Daoud, M., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, H., Duplessix, C., Picot, C., de Gennes, P. G., *Macromolecules* **1975**, *8* (6), 804–818.
300. Ying, Q., Chu, B., *Macromolecules* **1987**, *20* (2), 362–366.
301. Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., Nudelman, A., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515.
302. Chassé, W., Valentín, J. L., Genesky, G. D., Cohen, C., Saalwächter, K., *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (4), 044907.
303. Shibayama, M., Takata, S.-i., Norisuye, T., *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1998**, *249* (1), 245–252.
304. Karg, M., Prévost, S., Brandt, A., Wallacher, D., von Klitzing, R., Hellweg, T. In *Poly-NIPAM Microgels with Different Cross-Linker Densities*, Cham, Springer International Publishing: Cham, 2013; pp 63–76.
305. Kureha, T., Sato, T., Suzuki, D., *Langmuir* **2014**, *30* (29), 8717–8725.
306. Panyukov, S., Rabin, Y., *Macromolecules* **1996**, *29* (26), 8530–8537.
307. Rabin, Y., Panyukov, S., *Macromolecules* **1997**, *30* (2), 301–312.
308. Saunders, B. R., *Langmuir* **2004**, *20* (10), 3925–3932.
309. Sakai, T., *Polym. J.* **2014**, *46*, 517–523.
310. Matsunaga, T., Asai, H., Akagi, Y., Sakai, T., Chung, U.-i., Shibayama, M., *Macromolecules* **2011**, *44* (5), 1203–1210.
311. Matsunaga, T., Sakai, T., Akagi, Y., Chung, U.-i., Shibayama, M., *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1344–1351.
312. Pathria, R. K., Beale, P. D., *Statistical mechanics*. Elsevier: Oxford, 2011.
313. Bagnuls, C., Bervillier, C., *Phys. Rev. B* **1985**, *32* (11), 7209–7231.
314. Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Norhausen, C., Dingenouts, N., Ballauff, M., Narayanan, T., Lindner, P., *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (23), 10471–10478.
315. Wignall, G. D., Bates, F. S., *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20* (1), 28–40.

316. Vogtt, K., Siebenbürger, M., Clemens, D., Rabe, C., Lindner, P., Russina, M., Fromme, M., Mezei, F., Ballauff, M., *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47* (1), 237–244.
317. Habicht, A., Czarnecki, S., Rossow, T., Seiffert, S., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2017**, *55* (1), 19–29.
318. Lange, R. F. M., Van Gurp, M., Meijer, E. W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37* (19), 3657–3670.
319. Nair, K. P., Breedveld, V., Weck, M., *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3429–3438.
320. Woodward, P. J., Hermida Merino, D., Greenland, B. W., Hamley, I. W., Light, Z., Slark, A. T., Hayes, W., *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2512–2517.
321. Nair, K. P., Breedveld, V., Weck, M., *Soft Matter* **2011**, *7* (2), 553–559.
322. Nair, K. P., Breedveld, V., Weck, M., *Macromolecules* **2011**, *44* (9), 3346–3357.
323. Hackelbusch, S., Rossow, T., Becker, H., Seiffert, S., *Macromolecules* **2014**, *47* (12), 4028–4036.
324. Li, J., Viveros, J. A., Wrue, M. H., Anthamatten, M., *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 2851–2855.
325. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C., Leibler, L., *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
326. Murphy, E. B., Wudl, F., *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (1), 223–251.
327. Bode, S., Bose, R. K., Matthes, S., Ehrhardt, M., Seifert, A., Schacher, F. H., Paulus, R. M., Stumpf, S., Sandmann, B., Vitz, J., Winter, A., Hoepfener, S., Garcia, S. J., Spange, S., van der Zwaag, S., Hager, M. D., Schubert, U. S., *Polym. Chem.* **2013**, *4* (18), 4966–4973.
328. Bode, S., Zedler, L., Schacher, F. H., Dietzek, B., Schmitt, M., Popp, J., Hager, M. D., Schubert, U. S., *Adv. Mater.* **2013**, *25* (11), 1634–1638.
329. Sandmann, B., Bode, S., Hager, M. D., Schubert, U. S., Metallopolymers as an Emerging Class of Self-Healing Materials. In *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II*, Percec, V., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2013; pp 239–257.
330. Stukalin, E. B., Cai, L.-H., Kumar, N. A., Leibler, L., Rubinstein, M., *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7525–7541.
331. Rubinstein, M., Semenov, A. N., *Macromolecules* **1998**, *31* (4), 1386–1397.
332. Rubinstein, M., Semenov, A. N., *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 1058–1068.
333. Rossow, T., Seiffert, S., *Polym. Chem.* **2014**, *5* (8), 3018–3029.
334. Rossow, T., Habicht, A., Seiffert, S., *Macromolecules* **2014**, *47* (18), 6473–6482.
335. Rossow, T., Hackelbusch, S., van Assenbergh, P., Seiffert, S., *Polym. Chem.* **2013**, *4* (8), 2515–2527.
336. Mosier, B. P. M., J. J.; Santiago, J. G., *Exp. Fluids* **2002**, *33* (4), 545–554.
337. Hofmeier, H., Schmatloch, S., Wouters, D., Schubert, U. S., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (18), 2197–2203.
338. Lohmeijer, B. G. G., Schubert, U. S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41* (10), 1413–1427.
339. Winter, A., Wild, A., Hoogenboom, R., Fijten, M. W. M., Hager, M. D., Fallahpour, R.-A., Schubert, U. S., *Synthesis* **2009**, *2009* (09), 1506–1512.
340. Pearson, R. G., Gray, H. B., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (4), 787–792.
341. Holyer, R. H., Hubbard, C. D., Kettle, S. F. A., Wilkins, R. G., *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (4), 622–625.
342. Barton, A. F. M., *Chem. Rev.* **1975**, *75* (6), 731–753.
343. Fernández-Berridi, M. J., Otero, T. F., Guzmán, G. M., Elorza, J. M., *Polymer* **1982**, *23* (9), 1361–1366.

344. Burchard, W., Solution Properties of Branched Macromolecules. In *Branched Polymers II*, Roovers, J., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; pp 113–194.
345. Tang, S., Habicht, A., Li, S., Seiffert, S., Olsen, B. D., *Macromolecules* **2016**, *49* (15), 5599–5608.
346. Burnworth, M., Tang, L., Kumpfer, J. R., Duncan, A. J., Beyer, F. L., Fiore, G. L., Rowan, S. J., Weder, C., *Nature* **2011**, *472*, 334–337.
347. Holten-Andersen, N., Harrington, M. J., Birkedal, H., Lee, B. P., Messersmith, P. B., Lee, K. Y. C., Waite, J. H., *PNAS* **2011**, *108* (7), 2651.
348. Zhou, Z., Yan, X., Cook, T. R., Saha, M. L., Stang, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3), 806–809.
349. Guo, M., Pitet, L. M., Wyss, H. M., Vos, M., Dankers, P. Y. W., Meijer, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6969–6977.
350. Harada, A., Kobayashi, R., Takashima, Y., Hashidzume, A., Yamaguchi, H., *Nat. Chem.* **2010**, *3*, 34–37.
351. Appel, E. A., Forster, R. A., Koutsioubas, A., Toprakcioglu, C., Scherman, O. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (38), 10038–10043.
352. Cromwell, O. R., Chung, J., Guan, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6492–6495.
353. Brooks, W. L. A., Sumerlin, B. S., *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 1375–1397.
354. Lin, F., Yu, J., Tang, W., Zheng, J., Defante, A., Guo, K., Wesdemiotis, C., Becker, M. L., *Biomacromolecules* **2013**, *14* (10), 3749–3758.
355. McKinnon, D. D., Domaille, D. W., Cha, J. N., Anseth, K. S., *Chem. Mater.* **2014**, *26* (7), 2382–2387.
356. Barcan, G. A., Zhang, X., Waymouth, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (17), 5650–5653.
357. Green, M. S., Tobolsky, A. V., *J. Chem. Phys.* **1946**, *14* (2), 80–92.
358. Cates, M. E., *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2289–2296.
359. Leibler, L., Rubinstein, M., Colby, R. H., *Macromolecules* **1991**, *24* (16), 4701–4707.
360. Tanaka, F., Edwards, S. F., *Macromolecules* **1992**, *25* (5), 1516–1523.
361. Tripathi, A., Tam, K. C., McKinley, G. H., *Macromolecules* **2006**, *39* (5), 1981–1999.
362. Suzuki, S., Uneyama, T., Watanabe, H., *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3497–3504.
363. Sing, M. K., Wang, Z.-G., McKinley, G. H., Olsen, B. D., *Soft Matter* **2015**, *11* (11), 2085–2096.
364. Blaiszik, B. J., Kramer, S. L. B., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R., *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40* (1), 179–211.
365. Zhang, Y., Yang, B., Zhang, X., Xu, L., Tao, L., Li, S., Wei, Y., *Chem. Commun.* **2012**, *48* (74), 9305–9307.
366. Tang, S., Glassman, M. J., Li, S., Socrate, S., Olsen, B. D., *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 791–799.
367. Weingarten, A. S., Kazantsev, R. V., Palmer, L. C., Fairfield, D. J., Koltonow, A. R., Stupp, S. I., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15241–15246.
368. Webber, M. J., Appel, E. A., Meijer, E. W., Langer, R., *Nat. Mater.* **2015**, *15*, 13–26.
369. Rosales, A. M., Anseth, K. S., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15012.
370. Weinbreck, F., Rollema, H. S., Tromp, R. H., de Kruif, C. G., *Langmuir* **2004**, *20* (15), 6389–6395.
371. Gilbert, J. B., Rubner, M. F., Cohen, R. E., *PNAS* **2013**, *110* (17), 6651.

372. Tang, S., Olsen, B. D., *Front. Chem.* **2014**, *2* (23).
373. Chen, Q., Tudryn, G. J., Colby, R. H., *J. Rheol.* **2013**, *57* (5), 1441–1462.
374. McLeish, T. C. B., *Adv. Phys.* **2002**, *51* (6), 1379–1527.
375. Semenov, A. N., Rubinstein, M., *Macromolecules* **1998**, *31* (4), 1373–1385.
376. Semenov, A. N., Rubinstein, M., *Macromolecules* **2002**, *35* (12), 4821–4837.
377. Cates, M. E., Candau, S. J., *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2* (33), 6869–6892.
378. Walderhaug, H., Hansen, F. K., Abrahmsen, S., Persson, K., Stilbs, P., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (31), 8336–8342.
379. Rao, B., Uemura, Y., Dyke, L., Macdonald, P. M., *Macromolecules* **1995**, *28* (2), 531–538.
380. Joabsson, F., Nydén, M., Thuresson, K., *Macromolecules* **2000**, *33* (18), 6772–6779.
381. Haino, T., Watanabe, A., Hirao, T., Ikeda, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (6), 1473–1476.
382. Tang, S., Wang, M., Olsen, B. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3946–3957.
383. Hackelbusch, S., Rossow, T., van Assenbergh, P., Seiffert, S., *Macromolecules* **2013**, *46* (15), 6273–6286.
384. Constable, E. C., The Coordination Chemistry of 2,2':6',2''-Terpyridine and Higher Oligopyridines. In *Adv. Inorg. Chem.*, Emeléus, H. J., Ed. Academic Press: 1986; Vol. 30, pp 69–121.
385. Fetters, L. J. L., D. J.; Colby, R. H., Chain Dimensions and Entanglement Spacings. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, Mark, J. E., Ed. Springer: New York, 2007; pp 447–454.
386. Spruijt, E., Cohen Stuart, M. A., van der Gucht, J., *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1633–1641.
387. Lewis, C. L., Stewart, K., Anthamatten, M., *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 729–740.
388. Fullenkamp, D. E., He, L., Barrett, D. G., Burghardt, W. R., Messersmith, P. B., *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 1167–1174.
389. Satoh, T., Ihara, R., Kawato, D., Nishikawa, N., Suemasa, D., Kondo, Y., Fuchise, K., Sakai, R., Kakuchi, T., *Macromolecules* **2012**, *45* (9), 3677–3686.
390. Natarajan, A., Du, W., Xiong, C.-Y., DeNardo, G. L., DeNardo, S. J., Gervay-Hague, J., *Chem. Commun.* **2007**, (7), 695–697.