



**Festkörper-NMR an
polymeren Kompositmaterialien:
Dynamische, kinetische und
strukturelle Aspekte**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

vorgelegt von

Cornelius Dominik Friedrichs

geboren in Frankfurt am Main

Mainz, Juni 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Juni 2012 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 2012

*„Für den gläubigen Menschen
steht Gott am Anfang,
für den Wissenschaftler
am Ende aller Überlegungen“*

MAX PLANCK, NOBELPREIS 1918

INHALTSVERZEICHNIS

Glossar	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Beschreibung von polymeren Systemen	5
2.1 Basiskonzepte der Polymerwissenschaft	7
2.1.1 Konformationsstatistik	7
2.1.2 Polymerschmelzen	12
2.2 Der Glasübergang	16
2.3 Relaxation in Polymerschmelzen	20
2.3.1 Relaxationszeitenverteilung	20
2.3.2 Temperaturabhängigkeit	21
2.3.3 Sekundärrelaxationen	25
3 Festkörper-NMR-Techniken	29
3.1 Das klassische Vektormodell	31
3.2 Festkörpertechniken	34
3.2.1 Spektrale Auflösung I: Rotation am Magischen Winkel	34
3.2.2 Totzeit-Problem: Spin-Echo-Experimente	37
3.2.3 Signalintensität: Kreuzpolarisation	39
3.2.4 Spektrale Auflösung II: Dipolare Entkopplung	42
3.2.5 Strukturaufklärung: 2D-Korrelationsspektroskopie	43

4	Molekulardynamik von PEMA an PSSQ-Nanopartikeln	49
4.1	Poly(<i>n</i> -alkylmethacrylate)	51
4.1.1	Chemische Eigenschaften	51
4.1.2	Physikalische Eigenschaften	53
4.1.3	Synthese von ¹³ C-Poly(ethylmethacrylat)	57
4.2	PSSQ-graft-PEMA-Nanopartikel	65
4.2.1	Eigenschaften	65
4.2.2	Synthese funktionalisierter PSSQ-Nanopartikel	66
4.2.3	<i>Grafting-from</i> -ATRP von Ethylmethacrylat	67
4.3	Molekulardynamik von PEMA	71
4.3.1	Geometrie der Carboxyldynamik	72
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Sprungraten	77
4.3.3	Hintergründe der Isotropisierungsdynamik	80
4.4	Molekulardynamik der PEMA-Bürsten	84
4.4.1	Vergleich der Bürstensysteme	84
4.4.2	Temperaturabhängigkeit der Sprungraten	86
4.4.3	Interpretation der abweichenden Dynamik	90
4.5	Molekulardynamik der PEMA-Mischung	94
4.5.1	Zusammensetzung	94
4.5.2	Temperaturabhängigkeit der Sprungraten	95
4.5.3	Interpretation der abweichenden Dynamik	97
4.6	Zusammenfassung	98
5	Struktur und Kinetik von in-situ Silikapartikeln in NR	103
5.1	Verbundstoffe mit Silikapartikeln	105
5.2	Kinetik der Sol-Gel-Reaktion	108
5.2.1	Ablauf der Synthese	108
5.2.2	¹ H-HR-MAS-NMR zur Reaktionsverfolgung	111
5.2.3	Analyse der Kinetik	114
5.3	Struktur der Silikapartikel	118
5.3.1	Vergleich der Silika kSilika und iSilika	119

5.3.2	Vergleich der Verbundstoffe kNR15 und iNR15	126
5.4	Zusammenfassung	128
6	Zusammenfassung	131
A	Experimentelle Methoden	133
A.1	Simulation molekularer Dynamik	135
A.1.1	Simulieren mit <code>express</code>	135
A.2	Synthesen	146
A.2.1	^{13}C -Acetoncyanhydrin	146
A.2.2	^{13}C -Methacrylsäure	147
A.2.3	^{13}C -Ethylmethacrylat	148
A.2.4	^{13}C -Poly(ethylmethacrylat)	149
A.3	Messmethoden und -verfahren	150
A.3.1	NMR-Spektroskopie	150
A.3.2	Gel-Permeations-Chromatographie	155
A.3.3	Dynamische Lichtstreuung	155
A.4	NMR-Spektren	155
B	Quantenmechanische Grundlagen der NMR-Spektroskopie	159
B.1	Spinsysteme	161
B.2	Wechselwirkungen in der NMR	163
B.2.1	Darstellung durch kartesische Tensoren	163
B.2.2	Zeeman-Effekt	165
B.2.3	Radiofrequenzpulse	166
B.2.4	Chemische Verschiebung	167
B.2.5	Dipolare Wechselwirkung	169
B.2.6	Quadrupolare Wechselwirkung	170
B.2.7	Darstellung durch sphärische Tensoren	172
B.3	Säkularnäherung	172
B.3.1	Anwendung der Säkularnäherung	173
B.4	Gemittelte Hamilton-Operatoren	176

Abbildungsverzeichnis	179
Tabellenverzeichnis	183
Literaturverzeichnis	185

GLOSSAR

ACH	Acetoncyanohydrin
ATRP	engl. <i>atom transfer radical polymerization</i>
BaBa	engl. <i>back-to-back</i>
CODEX	engl.
CP	engl. <i>cross polarization</i>
CRR	engl. <i>cooperatively rearranging regions</i>
CSA	engl. <i>chemical shift anisotropy</i>
CW	engl. <i>continous wave</i>
DFT	engl. <i>density functional theory</i>
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DPI	Dutch Polymer Institute
DQ	engl. <i>double quantum</i>
DSC	engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
EiBBr	Ethyl-2-bromoisobutyrat
EMA	Ethylmethacrylat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
express	engl. <i>exchange program for relaxing spin systems</i>
FID	engl. <i>free induction decay</i>
FJC	engl. <i>freely jointed chain</i>
FRC	engl. <i>freely rotating chain</i>
FT	Fourier-Transformation
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GUI	engl. <i>graphical user interface</i>
HETCOR	engl. <i>heteronuclear correlation</i>
HN	Havriliak-Negami

HR-MAS	engl. <i>high-resolution magic angle spinning</i>
INEPT	engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarization transfer</i>
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
LAB	engl. <i>laboratory fixed system</i>
MA	Methacrylsäure
MAS	engl. <i>magic angle spinning</i>
MQ	engl. <i>multiple quantum</i>
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NMRP	engl. <i>nitroxide mediated radical polymerization</i>
NOE	engl. <i>nuclear overhauser effect</i>
NR	engl. <i>natural rubber</i>
PAS	engl. <i>principal axis system</i>
PB	Poly(butadien)
PEMA	Poly(ethylmethacrylat)
PMDETA	Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PnAMA	Poly(n-alkylmethacrylat)
PSSQ	Poly(silsesquioxan)
RAFT	engl. <i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
rf	engl. <i>radio frequency</i>
RIS	engl. <i>rotating isomeric state</i>
ROT	engl. <i>rotor fixed system</i>
SPINAL	engl. <i>small phase incremental alternation</i>
SQ	engl. <i>single quantum</i>
TEM	engl. <i>transmission elektron microscopy</i>
TEOS	Tetraethoxysilan
TIRM	engl. <i>total internal reflection microscopy</i>
TPPM	engl. <i>two pulse phase-modulation</i>
TWSS	engl. <i>that's what she said</i>
WALTZ	engl. <i>wideband, alternating-phase, low-power technique for zero-residual-splitting</i>
WAXS	engl. <i>wide-angle x-ray scattering</i>
WISE	engl. <i>wideline separation</i>
WLF	Williams-Landel-Ferry

EINLEITUNG

Die vorliegende Dissertationsschrift beschäftigt sich mit der molekularen Beschaffenheit von polymeren Kompositmaterialien. Solche Verbundstoffe sind industriell von großer Bedeutung, da Eigenschaften von Polymeren wie Zugfestigkeit, Alterungsbeständigkeit, thermische Stabilität uvm. durch Einführung von Füllmaterialien gesteuert, verbessert und erweitert werden können. Die Grundlagen solcher makroskopischen Eigenschaften sollten letztlich auf molekulare Phänomene zurückgeführt werden können. Ziel dieser Arbeit ist es, solche Verknüpfungen der makroskopischen und molekularen Ebene zu untersuchen. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten der Betrachtung: Die Untersuchung aus der Sicht der Polymermatrix oder aus Sicht der Partikel. Beide Sichtweisen werden in dieser Arbeit verfolgt. Dabei werden z. B. die Molekulardynamik der Polymerketten oder die Struktur von Nanopartikeln betrachtet.

In dieser Arbeit wird besonders auf Techniken der Festkörper-NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) zugegriffen, die eine Fülle von Informationen liefern kann. Es handelt sich dabei um eine analytische Methode, die im Gegensatz zur Lösungs-NMR besonders von anisotropen Eigenschaften eines Festkörpers geprägt ist und davon sogar profitiert. Des Weiteren sind die Informationen aus NMR-Daten molekularer Natur und spiegeln lokale Phänomene wider. So kann beispielsweise die Anordnung von Ketten oder die Bewegung von einzelnen Molekülgruppen studiert werden. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie stellt somit ein sehr nützliches Werkzeug für die molekulare Untersuchung von unterschiedlichsten Materialien dar.

Der Inhalt ist in fünf Kapitel und zwei Anhänge gegliedert. Kapitel 2 und 3 befassen

sich zunächst mit grundlegenden Konzepten der theoretischen Beschreibung von Polymeren sowie der Vorstellung der verwendeten Festkörper-NMR-Techniken. Dabei wird versucht, die theoretischen Aspekte so einfach wie möglich darzustellen, damit auch Leser, die nicht auf Polymerwissenschaften bzw. NMR-Spektroskopie spezialisiert sind, die Aussagen dieser Arbeit verstehen und nachzuvollziehen können. In Anhang A sind die methodischen Vorgehensweisen und durchgeführten Experimente detailliert beschrieben, und Anhang B fasst quantenmechanische Konzepte der Festkörper-NMR-Spektroskopie zusammen.

Kapitel 4 befasst sich mit der Molekulardynamik der Polymermatrix. Untersucht werden dabei Bürstensysteme, in denen Poly(ethylmethacrylat)-Ketten (PEMA) auf Poly(silsesquioxan)-Nanopartikel (PSSQ) verpfropft wurden und somit sphärische Bürsten bilden. Sie dienen dabei als dynamische Modelle für die Beschreibung von Einflüssen der Partikeloberflächen auf die Polymermatrix. Im Besonderen wird dabei die Carboxylgruppe des PEMA als molekularer Sensor für die Dynamik von Kettensegmenten verwendet und mit Hilfe von statischen ^{13}C -NMR-Experimenten in Kombination mit Computersimulationen untersucht. Der Vergleich der verpfropften PEMA-Bürsten mit freiem PEMA als Referenzsystem liefert Informationen über die Auswirkungen einer Anbindung des Polymers an die PSSQ-Nanopartikel, während ein gemischtes System die Untersuchung der Dynamik von freien PEMA-Ketten in den Bürstenpartikeln ermöglicht. In der Studie wird der Vorteil genutzt, dass ^{13}C -Kerne nur eine geringe natürliche Häufigkeit von 1,1 % besitzen und somit sehr selektiv angereichert werden können. Über ATRP (engl. *atom transfer radical polymerization*) wird es ermöglicht, bestimmte Kettensegmente mit ^{13}C -markierten Carboxylgruppen auszustatten, um so unterschiedliche Bereiche der PEMA-Ketten für die NMR-Untersuchung hervorzuheben.

In Kapitel 5 werden NMR-Ergebnisse zusammengefasst, die in einer Kooperation mit der Universität Eindhoven gesammelt wurden^a. Die Untersuchung beschäftigt sich mit Kompositmaterialien, bestehend aus Naturkautschuk und Silikananopartikeln, wobei der Fokus auf die Partikelstruktur und die Kinetik der Partikelsynthese ge-

^aAn dieser Stelle sei auf die Dissertationsschrift von E. M. hingewiesen, die im Herbst 2012 an der Universität Eindhoven veröffentlicht werden wird.

richtet ist. Die Partikel werden auf zwei unterschiedliche Arten in die Polymermatrix eingeführt. Die konventionelle Methode ist das mechanische Mischen beider Komponenten, während die in-situ Methode die Silikapartikel durch eine Sol-Gel-Reaktion in der Matrix wachsen lässt. Mit Hilfe von speziellen Festkörper-NMR-Techniken wie Korrelationspektroskopie wird zum einen die Struktur der Silikapartikel untersucht. Zum anderen wird durch hochauflösende NMR-Messungen die Kinetik der Sol-Gel-Reaktion in vitro verfolgt.

THEORETISCHE BESCHREIBUNG VON POLYMEREN SYSTEMEN

Beim Versuch, die moderne Polymerwissenschaft in die zwei Bereiche Polymerchemie und Polymerphysik zu unterteilen, wird dem Leser schnell bewusst, dass die Grenzen zwischen beiden Disziplinen fließend sind und die eine der anderen bedarf. Zwar beschäftigt sich die Polymerchemie eher mit dem Aufbau von Polymeren und die Polymerphysik mit deren Eigenschaften, jedoch wird bei der Herstellung von Kunststoffen oft versucht, schon während der eigentlichen Synthese Eigenschaften zu definieren und zu kontrollieren. Umgekehrt ist es die Aufgabe der Physik, Modelle zur Beschreibung molekularer Prozesse zu finden, die helfen, die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften besser zu verstehen. Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Beschreibung von Polymeren und Makromolekülen geben und dabei grundlegende Modelle der Polymerphysik aufzeigen.

2.1 Basiskonzepte der Polymerwissenschaft

Polymere sind große Moleküle und bestehen aus sehr vielen Atomen, welche durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Dabei sind die Atome nicht beliebig miteinander verbunden, sondern bilden vielmehr sich wiederholende Einheiten, die als Wiederholeinheiten bezeichnet werden und die verschiedenste chemische Zusammensetzungen haben können. Je nach Art der Herstellung oder Verarbeitung zeigen Polymere unterschiedliche Formen und können z. B. lineare Ketten, Ringe, Käämme oder Netzwerke bilden. Diese chemischen und physikalischen Variationsmöglichkeiten führen zu einer geradezu unerschöpflichen Anzahl von Kunststoffmaterialien.

2.1.1 Konformationsstatistik

Um einzelne Kettenmoleküle oder Ensembles zu charakterisieren, wird mit statistischen Größen gearbeitet. Dabei wird entweder über viele Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt gemittelt oder über ein Molekül zu vielen Zeitpunkten. Eine Polymerkette wird dabei durch einige grundlegende Größen definiert wie z. B. den Kettenendenabstand h , den Trägheitsradius R_g oder den hydrodynamischen Radius R_h . Der Kettenendenabstand ist eine schwer messbare Größe, Trägheitsradius und hydrodynamischer Radius sind jedoch gut über statische bzw. dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Viskositätsmessungen zugänglich.

Eine Kette wird über ein Vektormodell beschrieben, das aus $N + 1$ Wiederholeinheiten M besteht, welche über N Bindungsvektoren \underline{b}_i der Länge b_i miteinander verknüpft sind ($i = 1, 2, \dots, N - 1, N$). Die Vektoren \underline{b}_i und \underline{b}_j schließen zusammen den Bindungswinkel $180^\circ - \theta_{ij}$ ein. Der Torsionswinkel ϕ_i ist definiert als der Winkel zwischen den zwei Normalvektoren der Flächen, die durch die Kreuzprodukte $\underline{b}_i \times \underline{b}_{i+1}$ und $\underline{b}_j \times \underline{b}_{j+1}$ aufgespannt werden (siehe Abb. 2.1).

Der bereits erwähnte Kettenendenabstand ist über

$$\underline{h} = \sum_{i=1}^N \underline{b}_i \tag{2.1}$$

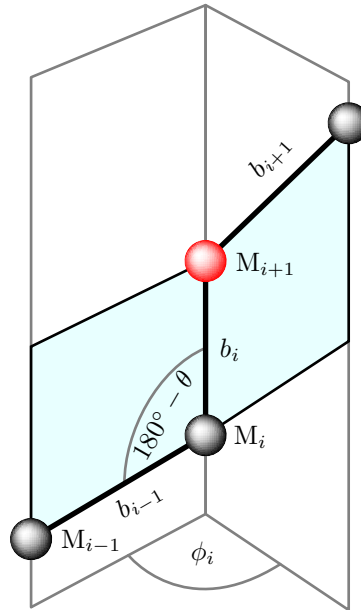


Abb. 2.1: Vektormodell einer Monomereinheit: Die Position der Monomereinheit M_{i+1} kann in einem Vektormodell durch die Größen b_i , θ_i und ϕ_i der vorherigen Monomereinheit M_i vollständig beschrieben werden.

definiert. Der Mittelwert über die Skalarprodukte aller Bindungsvektoren ergibt den quadratischen mittleren Kettenendenabstand:

$$\langle h \rangle^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \underline{b}_i \underline{b}_j \rangle \quad (2.2a)$$

$$\langle h \rangle^2 = b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos(\theta_{ij}) \rangle \quad (2.2b)$$

$$\langle h \rangle = b \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos(\theta_{ij}) \rangle} \quad (2.2c)$$

Zufallsketten

Das Zufallsketten-Modell oder FJC-Modell (engl. *freely jointed chain*) entspricht dem von Pearson eingeführten *random-walk* [Pearson 05] und folgt demnach einer Gaußstatistik. Die chemischen Details der Monomereinheiten werden für diese einfache Betrachtung vernachlässigt. Für die drei eingeführten Größen gilt:

- Bindungslänge: $b = \text{const}$

- Bindungswinkel: $-180^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit
- Torsionswinkel: $-180^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit

Der mittlere Kettenendenabstand vereinfacht sich dadurch auf das sog. \sqrt{N} -Gesetz:

$$\langle h \rangle_{\text{FJC}} = b\sqrt{N} \quad (2.3)$$

Dabei ist die Überlegung, dass zu jedem Winkel θ ein Winkel $-\theta$ existiert und somit die Summe ihrer Cosinusfunktionen auf Null reduziert wird. Dies gilt jedoch nicht für $\theta = 0$. Daher ergibt die Summe unter der Wurzel insgesamt N .

Valenzwinkelketten mit freier Drehbarkeit

Das FJC-Modell ist unrealistisch, da in einem Knäuel Wechselwirkungen existieren, die die Bindungswinkel beeinflussen. Diese Wechselwirkungen werden in das FRC-Modell (engl. *freely rotating chain*) miteinbezogen. Zusätzlich zu den Vorgaben des FJC-Modells gilt also:

- Bindungslänge: $b = \text{const}$
- Bindungswinkel: $\theta = \text{const}$
- Torsionswinkel: $-180^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit

Für den mittleren Kettenendenabstand gilt somit

$$\langle h \rangle_{\text{FRC}}^2 = \underbrace{\frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)}}_{k^2} \cdot \underbrace{b^2 N}_{\langle h \rangle_{\text{FJC}}^2} \quad (2.4a)$$

$$\langle h \rangle_{\text{FRC}} = k \cdot \langle h \rangle_{\text{FJC}} \quad (2.4b)$$

Für den Fall einer rechtwinkligen Kette mit $\theta = 90^\circ$ ist $k^2 = 1$, und für eine vollkommen gestreckte Kette mit $\theta = 0^\circ$ gilt $k^2 \rightarrow \infty$. Beide Beispiele sind unrealistisch, da die meist sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einer Polymerkette Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ bilden. Für den Realfall gilt mit $\theta = 70,5^\circ$ also $k^2 = 2$:

$$\langle h \rangle_{\text{FRC}} = \sqrt{2} \langle h \rangle_{\text{FJC}} \quad (2.5)$$

Die Annahme von festen Bindungswinkeln führt also zu einer Aufweitung der Kette um den Faktor $\sqrt{2}$.

Valenzwinkelketten mit eingeschränkter Drehbarkeit

Das von Flory eingeführte RIS-Modell [Flory 74] (engl. *rotational isomeric state*) nimmt an, dass die kurzreichweitigen Wechselwirkungen auch auf die Torsionswinkel Einfluss ausüben. So sind prinzipiell alle Winkel möglich, aber es werden einige Konformationen bevorzugt, da sie lokale oder globale Minima im Potential darstellen. Daher sind neben den Bindungswinkeln auch die Torsionswinkel eingeschränkt. Bei Polymeren, in denen die Monomereinheiten über sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome verknüpft sind, gibt es drei bevorzugte Winkel: $\phi = 60^\circ$ (g^+ : gauche⁺), $\phi = 180^\circ$ (t: trans) und $\phi = 300^\circ$ (g^- : gauche⁻). Durch thermische Energie $k_B T$ können die Potentialbarrieren überwunden werden. Die drei Konformationen werden dabei nach den Wahrscheinlichkeiten von ca. 0,2 (g^+ und g^-) und 0,6 (t) eingenommen.

Der mittlere Kettenendenabstand berechnet sich nun zu

$$\langle h \rangle_{\text{RIS}}^2 = \underbrace{\frac{1 - \langle \cos(\phi) \rangle}{1 + \langle \cos(\phi) \rangle}}_{\sigma^2} \cdot \underbrace{\frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)}}_{k^2} \cdot \underbrace{b^2 N}_{\langle h \rangle_{\text{FJC}}^2} \quad (2.6a)$$

$$\langle h \rangle_{\text{RIS}} = \sigma \cdot k \cdot \langle h \rangle_{\text{FJC}} . \quad (2.6b)$$

Durch den Faktor $\sigma > 1$ kommt es also zu einer noch stärkeren Aufweitung der Kette. Wenn z. B. die oben angenommenen Wahrscheinlichkeiten eingesetzt werden, ergibt sich $\sigma = \sqrt{2,33}$.

Flory hat zur Quantifizierung der Kettenaufweitung das charakteristische Verhältnis eingeführt. Es ist definiert als

$$C_N = \frac{\langle h \rangle^2}{\langle h \rangle_{\text{FJC}}^2} = \sigma^2 k^2 \quad (2.7a)$$

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2 k^2 . \quad (2.7b)$$

In den besprochenen Modellen gilt für das charakteristische Verhältnis:

- FJC: $C_\infty^{\text{FJC}} = 1$

- FRC: $C_{\infty}^{\text{FRC}} = k^2 = 2$
- RIS: $C_{\infty}^{\text{RIS}} = \sigma^2 k^2 \approx 5-10$ (oder auch höher)

Mit den berechneten Werten für k und σ ergibt das charakteristische Verhältnis für das RIS-Modell demnach $C_{\infty}^{\text{RIS}} = 4,7$.

Der mittlere Kettenendenabstand lässt sich ganz allgemein durch Kombination von Gl. 2.3 mit Gl. 2.7b über C_{∞} ausdrücken:

$$\langle h \rangle = b\sqrt{C_{\infty}N} \quad (2.8)$$

2.1.1.1 Kuhnlänge und Persistenzlänge

Eine wichtige Größe in der statistischen Beschreibung von Polymerketten stellt die Kuhnlänge l_k dar. Wird eine Polymerkette als Molekül bestehend aus Segmenten der Länge l_k angenommen, so verhält sie sich wie eine Zufallskette. Damit gilt für den mittleren Kettenendenabstand:

$$\langle h \rangle = N_k \cdot l_k^2 = \langle h \rangle_{\text{FJC}} \cdot C_{\infty} = N \cdot b \cdot C_{\infty} \quad (2.9)$$

Die Kuhnlänge ist dann definiert als

$$l_k = C_{\infty} \cdot b = \sigma^2 k^2 b \quad (2.10)$$

und stellt ein Maß für die Steifigkeit der Polymerkette dar. Im RIS-Modell ergibt sich also ein Wert für $l_k \approx (5-10)b$, was einer Länge von $5-25 \text{ \AA}$ (bei $2,5 \text{ \AA}$ pro Monomereinheit) entspricht. Verglichen damit können zylindrische Bürsten Kuhnängen von über 500 \AA erreichen. Im Grenzfall, dass die Kette in einer all-trans-Konformation vorliegt, entspricht die Kuhnlänge der Konturlänge der Kette, also der maximalen Länge.

Eine alternative Größe zur Kuhnlänge ist die Persistenzlänge l_p . Sie ist direkt mit der Kuhnlänge verknüpft und gibt die Länge an, bei der die ursprüngliche Richtung

eines Segments um $\alpha = \arccos(e^{-1}) = 68,4^\circ$ verändert wurde:

$$l_p = \frac{l_k}{2} \quad (2.11)$$

2.1.1.2 Trägheitsradius

Für jede Kette kann ein Masseschwerpunkt gefunden werden. Die Vektoren von diesem Schwerpunkt zu den $N + 1$ Monomereinheiten sind über r_i festgelegt. Der Trägheitsradius für die Polymerkette ist dann über die kinetische Energie der Rotation zugänglich. Dabei wird zunächst das Trägheitsmoment

$$J = \int r^2 dm = \sum_{i=1}^{N+1} r_i^2 m_i = m \sum_{i=1}^{N+1} r_i^2 \quad (2.12)$$

definiert, wobei $m_i = m$ die Masse einer Monomereinheit ist. Der quadratische Trägheitsradius kann durch J ausgedrückt werden:

$$R_g^2 = \frac{J}{m_{\text{Kette}}} = \frac{J}{m(N+1)} = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} r_i^2 \quad (2.13)$$

Mit der Mittelung über viele Moleküle ergibt sich der mittlere Trägheitsradius zu

$$\langle R_g \rangle = \sqrt{\frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \langle r_i^2 \rangle}. \quad (2.14)$$

Für die Beziehung zwischen Trägheitsradius und Kettenendenabstand gilt schließlich ein einfacher Zusammenhang:

$$\langle R_g \rangle = \sqrt{\frac{1}{6} \langle h \rangle} = l_k \sqrt{\frac{N_k}{6}} = b \sqrt{\frac{C_\infty N}{6}} \quad (2.15)$$

2.1.2 Polymerschmelzen

Die Bewegung einer einzelnen Kette ist schon für sich genommen ein komplexes Phänomen. Die Dynamik eines Monomers wird beispielsweise von der chemischen Beschaffenheit, der Konnektivität und den Wechselwirkungen mit anderen Mono-

mereinheiten beeinflusst. Die Kettendynamik in Schmelzen, Gläsern oder Netzwerken ist wesentlich komplizierter als für eine einzelne Kette, da die Ketten untereinander wechselwirken. Ein wichtiger Faktor bei der Betrachtung von Diffusion einer Polymerkette in einem Medium, unabhängig ob in Lösung, in Schmelze oder in einer Matrix, ist die Reibung. Für sie wird die Reibungskraft

$$F_{\xi} = \xi \cdot v \quad (2.16)$$

definiert, mit dem molekularen Reibungskoeffizienten ξ und der Diffusionsgeschwindigkeit v .

Der Reibungskoeffizient ist über die Einstein-Sutherland-Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten D verknüpft:

$$\xi = \frac{k_{\text{B}}T}{D} \quad (2.17)$$

Das Beispiel einer Kugel mit einem hydrodynamischen Radius R_{h} in einem Medium der Viskosität η ergibt

$$\xi = 6\pi\eta R_{\text{h}} . \quad (2.18)$$

Was für harte Kugeln über die Stokes-Gleichung recht einfach berechnet werden kann, ist für Polymerknäuel nicht trivial. Es gibt viele Ansätze, die Bewegung eines Knäuels zu beschreiben. Zwei von ihnen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

2.1.2.1 Rouse-Modell

Bisher wurde von sog. Segmentketten ausgegangen, welche aus Segmenten ohne Eigenvolumen zusammengesetzt sind. Da die Monomereinheiten jedoch offensichtlich eine räumliche Ausdehnung besitzen, ist diese Vorstellung unzureichend. Das Rouse-Modell beschreibt die Kette als Kugeln mit dem Durchmesser d , die über masselose elastische Federn miteinander verbunden sind. Ein Rouse-Segment besteht also aus einer Kugel und einer Feder und soll einer Gaußstatistik folgen, was beispielsweise auf Kuhn-Segmente zutrifft. Ferner existieren auch keine hydrodynamischen Wech-

selwirkungen zwischen den Segmenten und dem Medium. Die Reibungskraft F_ξ ist demnach gleich der elastischen Rückstellkraft F_{el} der Federn, wobei der Einfluss der Trägheit vernachlässigt wird.

Wenn sich ein Segment S_i an der Position r_i befindet, so berechnet sich die Rückstellkraft über

$$F_{\text{el}} = K_{\text{el}}(r_{i-1} - r_i) + K_{\text{el}}(r_{i+1} - r_i) \quad (2.19)$$

mit K_{el} als Federkonstante. Mit Gl. 2.16 ergibt sich

$$\xi_{\text{R}} \cdot \frac{dr_i}{dt} = K_{\text{el}}(r_{i-1} - r_i) + K_{\text{el}}(r_{i+1} - r_i) . \quad (2.20)$$

Der molekulare Reibungskoeffizient für das gesamte Molekül ist dann die Summe der Rouse'schen Reibungskoeffizienten aller Kuhn-Segmente:

$$\xi_{\text{Kette}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{k}}} \xi_{\text{R},i} = N_{\text{k}} \xi_{\text{R}} \quad (2.21)$$

Durch Kombination von Gl. 2.17 mit Gl. 2.21 ist der Selbstdiffusionskoeffizient der Kette letztlich

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{\xi_{\text{R}} N_{\text{k}}} . \quad (2.22)$$

Mit der Diffusionsgleichung kann die Rouse-Zeit t_{R}

$$t_{\text{R}} = \frac{l_{\text{k}}^2}{2D_{\text{R}}} = \frac{\xi_{\text{R}}}{2k_{\text{B}}T} \cdot N_{\text{k}} l_{\text{k}}^2 \quad (2.23)$$

berechnet werden, welche die Zeitskala, auf der sich die Polymerkette um die Strecke des mittleren Kettenendabstands fortbewegt, beschreibt.

In der Realität ist die Kette nicht frei von Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder Segmenten. Es gibt daher Erweiterungen des Rouse-Modells wie z. B. die Kirkwood-Riseman-Theorie oder die Zimm-Theorie, die beide hydrodynamische Wechselwirkungen miteinbeziehen, hier jedoch nicht näher beschrieben werden sollen.

2.1.2.2 Reptationsmodell

Während die Rouse-Theorie oder ihre Erweiterungen besonders gut auf Lösungen angewandt werden können, sind sie für Polymerschmelzen mit hohen Segmentdichten nur bedingt nützlich. Einen guten Ansatz für die Beschreibung von Schmelzen liefert hingegen das Reptationsmodell, das bereits 1958 von Eyring grundlegend vorgeschlagen wurde [Eyring 58]. Es sieht vor, dass sich die Polymerketten untereinander verhaken können. Dieses auch Verschlaufung genannte Phänomen führt zu einer erheblichen Einschränkung der Kettenbeweglichkeit und wird als sehr langlebig angesehen. Hydrodynamische Effekte können dadurch vernachlässigt werden. Das in seiner Diffusion gehinderte Kettenmolekül kann sich nur in einem bestimmten Raum bewegen, der durch einen Schlauch dargestellt werden kann [Doi 78]. Die Diffusion der Kette, die an die Fortbewegung eines Reptils erinnert, wurde von de Gennes schon zuvor als Reptation bezeichnet [Gennes 71].

Die Röhre von ca. 5 nm Durchmesser [Doi 78], in der sich die Kette bewegt, wird aus den Segmenten anderer Ketten gebildet, und ihre Mittellinie wird primitive Kette genannt. Anzahl und Größe der Kettensegmente legen die Länge der primitiven Kette auf

$$l_t = N_{\text{seg}} l_{\text{seg}} \quad (2.24)$$

fest, wobei der Index t für engl. *tube* steht.

Das gesamte System lässt sich über die sog. Reptationszeit t_{rep} charakterisieren. Sie bezeichnet diejenige Zeit, die die Kette benötigt, um sich aus dem Schlauch heraus zu bewegen. Wie bisher besitzt jedes Segment den molekularen Reibungskoeffizienten ξ_{seg} , und aus der Diffusionsgleichung kann damit die Reptationszeit berechnet werden:

$$t_{\text{rep}} = \frac{l_t^2}{2D_{\text{rep}}} = \frac{l_{\text{seg}}^2 \xi_{\text{seg}}}{2k_{\text{B}}T} N_{\text{seg}}^3 \quad (2.25)$$

Der verwendete Selbstdiffusionskoeffizient der Reptation D_{rep} ist gleich dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten D , und somit kann die Gleichung wie folgt

umgeschrieben werden:

$$D_{\text{rep}} = D = \frac{\langle R_g \rangle^2}{2t_{\text{rep}}} = \frac{k_B T \langle R_g \rangle^2}{N_{\text{seg}}^3 l_{\text{seg}}^2 \xi_{\text{seg}}} \quad (2.26)$$

2.2 Der Glasübergang

Jede Substanz kann in verschiedenen Zuständen (Phasen) existieren, die von der Temperatur und dem Druck abhängig sind. Der feste Zustand lässt sich in eine amorphe Phase und kristalline Phasen unterteilen. Andere Phasenzustände umfassen zum Beispiel flüssig und gasförmig. Die Übergänge von einem in einen anderen Zustand finden bei definierten Temperaturen T und Drücken p statt. Die freie Enthalpie G und all ihre abgeleiteten Zustandsgrößen zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten während der Phasenübergänge. Die Thermodynamik definiert die Enthalpie H , das Volumen V und die Entropie S als erste Ableitungen von G nach der Temperatur T oder dem Druck p :

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2.28)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.29)$$

Zweite Ableitungen von G sind beispielsweise die isobare Wärmekapazität C_p , der thermische Ausdehnungskoeffizient α oder die isotherme Kompressibilität κ :

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.30)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_p \quad (2.31)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \quad (2.32)$$

Es gibt nun zwei unterschiedliche Arten von Phasenübergängen. Während eines Phasenübergangs erster Ordnung weisen die ersten Ableitungen bei einer bestimmten

Temperatur einen Sprung auf, die zweiten Ableitungen derweil werden unendlich, und die Funktion G selbst hat einen Knick. Beispiele für Phasenübergänge erster Ordnung sind der Schmelzvorgang und das Verdampfen.

Phasenübergänge zweiter Ordnung hingegen zeigen andere Merkmale in den ersten und zweiten Ableitungen. Erstere haben einen Knick bei der jeweiligen Übergangstemperatur und letztere machen einen Sprung. Der Wechsel von einem ferromagnetischen in einen paramagnetischen Zustand beschreibt beispielsweise einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Oft ist die Natur eines Phasenübergangs nicht leicht zu bestimmen. Während kristalline Substanzen unter bestimmten Bedingungen einfach schmelzen, verhalten sich amorphe Materialien anders. Sie durchlaufen den sog. Glasübergang. Obwohl dieser Übergang einem Phasenwechsel zweiter Ordnung ähnelt (C_p macht einen Sprung), ist er weder zweiter noch erster Ordnung. Der Unterschied besteht darin, dass der Glasübergang kein echter thermodynamischer Phasenübergang ist. Unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g befindet sich das Material in einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Das hat zur Folge, dass T_g von der Heizrate bzw. der Kühlrate beeinflusst wird und demnach kinetische Aspekte involviert sind. Wenn beispielsweise die Heizrate extrem klein ist, kann überhaupt kein Glasübergang festgestellt werden.

Die meisten Polymere sind amorph oder teilkristallin, da sie aus langen Molekülketten bestehen, die nicht problemlos kristallisieren können. Taktizität, Verzweigung und Zusammensetzung der Polymerketten spielen eine wichtige Rolle im Kristallisationsprozess, welcher z. B. durch sehr langsames Abkühlen aus der Schmelze bevorzugt werden kann. Wenn sich Kristallite bilden, kann eine Kette Teil von verschiedenen kristallinen oder amorphen Regionen sein [Staudinger 29].

Die amorphen Bereiche werden vorzugsweise beim sog. Quenchen gebildet. Bei diesem Vorgang wird die Schmelze sehr schnell abgekühlt. Sogar viele niedermolekulare Flüssigkeiten erstarren beim Quenchen zu amorphen Festkörpern. Die meisten hochmolekularen Polymere neigen jedoch von Natur aus zu amorphen Festkörperphasen, da die Transportprozesse von Verschlaufungen der Ketten und anderen internen Wechselwirkungen eingeschränkt und behindert werden. In diesem Sinn haben Glas

und Schmelze eine Gemeinsamkeit: Die Struktur ist in beiden Fällen isotrop und in einem Nicht-Gleichgewicht gefangen.

Wenn sich die Temperatur dem Glaspunkt aus der Schmelze nähert, steigt die Segmentbeweglichkeit um mehrere Größenordnungen von Nanosekunden auf Minuten, und die Struktur selbst erstarrt. Was genau beim Glasübergang geschieht ist noch immer nicht vollständig verstanden. Bekannt ist aber, dass die thermischen Fluktuationen, die oberhalb T_g sehr schnell sind, im Glas einfrieren. Böhmer hat in einem dynamischen Ansatz die Glastemperatur T_g als die Temperatur definiert, bei der die Relaxationszeit von Segmentreorientierungen einen Wert von $t = 100$ s annimmt oder die Viskosität gegeben ist durch $\eta = 10^{12,3}$ Pa · s. Beide Parameter sind in der Maxwell-Gleichung über den Glasmodul G_g miteinander verknüpft:

$$\eta \approx G_g \cdot t \tag{2.33}$$

Der Glasmodul liegt in der Größenordnung $G_g = 10^9 - 10^{12}$ Pa. Aus Gl. 2.33 ist ersichtlich, dass die Viskosität η proportional mit der Fluktuationszeit t ansteigt. Das führt zu einem hochviskosen Zustand nahe T_g . Zusammen mit den thermischen Bewegungen ändern sich auch die zuvor eingeführten thermodynamischen Funktionen dramatisch. Die Wärmekapazität C_p beispielsweise kann kalorimetrisch mit Hilfe der DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) bestimmt und gegen die Temperatur T aufgetragen werden. Die DSC ist eine isotherme Methode, die den Unterschied in der Wärmeaufnahme bzw. -abgabe einer Probe und einer Referenzsubstanz während zeitlich konstant variiertes Temperatur misst. Dabei kann geheizt oder gekühlt werden, und es ergeben sich offenkundig eine Heiz- und eine Kühlkurve (Abb. 2.2). Während des Heizens schmelzen die kristallinen Bereiche bei ihrer Schmelztemperatur, was in der C_p -Kurve als Emissionspeak deutlich wird und somit einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt. Der Kristallisationsprozess andererseits zeigt sich als Absorptionspeak in der Kühlkurve und ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Glaspunkt jedoch erscheint in beiden Kurven als Stufe und ist wie bereits erwähnt abhängig von der Heiz- bzw. Kühlrate. Dabei gilt, je höher die Rate, desto signifikanter tritt die Stufe hervor. Obwohl der Glasübergang thermisch reversibel ist, in dem Sinne, dass Schmelze und Glas ineinander überführt werden

können, ist er thermodynamisch irreversibel, da ein Heizen-Kühlen-Heizen-Zyklus immer mit einer Produktion von Entropie einhergeht. Somit zeigt die DSC-Kurve eine Hysterese. Schließlich bedeutet dies, dass die Relaxationszeiten nicht nur von der Temperatur allein abhängen, sondern auch von der thermischen Vorgeschichte der Substanz. Dieses Charakteristikum ist eine einzigartige Eigenschaft von Glasbildnern und wird thermische Nicht-Linearität genannt.

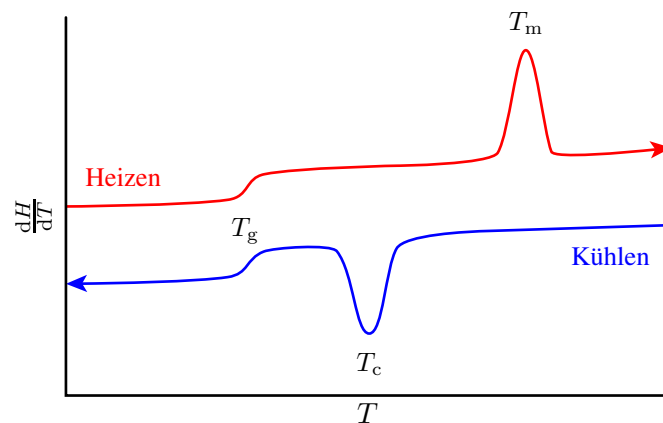


Abb. 2.2: DSC-Kurve einer teilkristallinen Probe mit den Temperaturen für Schmelzen T_m , Kristallisation T_c und Glasübergang T_g

Die Glasübergangstemperatur ist im Allgemeinen abhängig vom Molekulargewicht. Diese Abhängigkeit ist für viele polymere Systeme durch die Fox-Flory-Gleichung beschrieben [Fox 50]:

$$T_g = -K \cdot M_n^{-1} + T_g^\infty \quad (2.34)$$

Der Proportionalitätsfaktor K ist eine Materialkonstante und T_g^∞ ist die Glasübergangstemperatur bei unendlich hohem Polymerisationsgrad. In einer linearen Auftragung von T_g gegen das inverse Molekulargewicht stellen sie die negative Steigung und den Ordinatenabschnitt dar. Bei direkter Auftragung gegen das Molekulargewicht ergibt sich jedoch eine Hyperbel. Daraus wird ersichtlich, dass bei geringen Kettenlängen der Einfluss bei einer Monomereinheit mehr oder weniger enorme Auswirkungen auf den Glasübergang haben kann.

2.3 Relaxation in Polymerschmelzen

In einem dynamisch-mechanischen oder einem dielektischen Experiment an weicher Materie können verschiedene Relaxationsmoden mit unterschiedlichen Frequenzen gemessen werden. Diese Moden werden im Allgemeinen in Hauptrelaxation (α -Relaxation) und Sekundärrelaxationen unterteilt. Die beiden Kategorien unterscheiden sich in zwei wichtigen Eigenschaften: Relaxationszeitenverteilung und Temperaturabhängigkeit. Während die Hauptrelaxation erst ab dem Glaspunkt in der Schmelze zum Tragen kommt, sind die Sekundärrelaxationen auch im Glaszustand bereits vorhanden. Sie werden nach steigender Frequenz dem griechischen Alphabet nach benannt (β -, γ -Relaxation etc.).

2.3.1 Relaxationszeitenverteilung

Sekundärrelaxationen verhalten sich wie Einzelprozesse und besitzen keine Verteilung der Relaxationszeiten. Die Relaxation kann daher durch einen einfachen monoexponentiellen Abfall beschrieben werden und folgt dem sog. Debye-Verhalten:

$$\phi(t) = \phi_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_0}} \quad (2.35)$$

Die Hauptrelaxation hingegen besitzt eine Relaxationszeitenverteilung. Sie kann oft durch eine gestreckte Exponentialfunktion wiedergegeben werden:

$$\phi(t) = \phi_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^\beta} \quad ; \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (2.36)$$

Dem exponentiellen Abfall wird dabei ein Streckungsparameter β hinzugefügt. Er gibt die Abweichung vom Debye-Verhalten an. Die gestreckte Exponentialfunktion selbst wird KWW-Funktion (Kohlrausch-Williams-Watts) genannt und besitzt keine einfache Darstellung in der Frequenzdomäne. Für die Verteilung kann eine mittlere Relaxationszeit berechnet werden und diese entspricht dem ersten Moment

$$\langle t \rangle = \frac{t_0}{\beta} \int_0^\infty t^{\frac{1}{\beta}-1} e^{-t} dt \quad (2.37)$$

der Verteilung. Mit $\beta = 1$ gibt der Ausdruck die Relaxationszeit für den Debye-Fall zurück.

Neben der KWW-Funktion zur Beschreibung der Relaxationszeitenverteilung gibt es die empirisch hergeleitete HN-Funktion (Havriliak-Negami), die für dielektrische Relaxationsmessungen verwendet wird [Havriliak 67]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega t_0)^\alpha)^\gamma} \quad (2.38)$$

In dieser komplexen Funktion ist ϵ_∞ die Dielektrizitätskonstante und $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon$ gibt die Stärke der dielektrischen Relaxation an. Auch die HN-Funktion führt in einem Spezialfall zur Debye-Relaxation, wenn $\alpha = \gamma = 1$ gilt. Obwohl die HN-Funktion keine einfache Darstellung in der Zeitdomäne besitzt, ergibt in diesem Fall die Fourier-Transformation eine monoexponentielle Relaxationsfunktion.

Häufig enthalten die experimentellen Daten einer Relaxationsmessung keine Informationen über mögliche Symmetrien der Verteilungsfunktion. In diesem Fall kann die Relaxationszeitenverteilung als eine logarithmische Gauss-Funktion angenommen werden:

$$G(t) = \frac{1}{t\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\ln(t-t_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.39)$$

2.3.2 Temperaturabhängigkeit

Sekundärrelaxationen verhalten sich in ihrer Temperaturabhängigkeit wie thermisch aktivierte Prozesse, die durch die Arrhenius-Gleichung mit der Aktivierungsenergie E_a beschrieben werden:

$$t(T) = t_\infty \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.40)$$

In einer logarithmischen Auftragung der Relaxationszeit t gegen die inverse Temperatur T^{-1} (Arrhenius-Plot siehe Abb. 2.3a) bilden die Sekundärrelaxationen einfache Geraden mit ihrer jeweiligen Aktivierungsenergie als Steigung. Die α -Relaxation hingegen folgt meist keiner linearen Temperaturabhängigkeit, sondern weicht von dieser

ab. In einem Temperaturbereich von T_g bis $T_g + 100$ K wird die Hauptrelaxation sehr gut durch die WLF-Gleichung (Williams-Landel-Ferry) beschrieben:

$$\log\left(\frac{t(T)}{t(T_0)}\right) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.41)$$

Die Referenztemperatur T_0 wird oft auf T_g festgelegt, nämlich dann, wenn über $t(T_0) = t_0 = 100$ s der dynamische Glasübergang definiert wird. Die beiden Konstanten C_1 und C_2 haben bei allen Polymeren ähnliche Werte von $C_1 \approx 17$ und $C_2 \approx 51$ K. Zeitweise wurden die Konstanten als universell angenommen, jedoch zeigte sich eine Abhängigkeit von T_g , was sie zu Materialkonstanten macht. Während die Arrhenius-Gleichung im Arrhenius-Plot eine Gerade ist, beschreibt die WLF-Gleichung eine Hyperbel und besitzt zwei Asymptoten. Die horizontale Asymptote ist $t \rightarrow 0$ für $T \rightarrow \infty$, die vertikale ist die Vogel-Temperatur $T_V = T_g - C_2$ für $t \rightarrow \infty$. Die Vogel-Temperatur, die demnach ca. 50 K unter der Glastemperatur liegt, ist also die Grenztemperatur, bei welcher der α -Prozess vollständig zum Erliegen kommt.

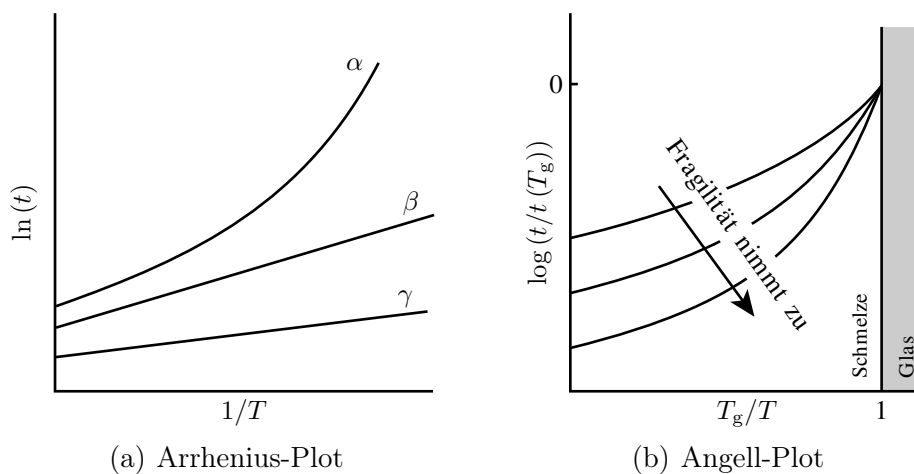


Abb. 2.3: (a) Arrhenius-Plot von Haupt- (α) und Sekundärrelaxationen (β , γ), (b) Angell-Plot für verschiedene Fragilitäten m : Je größer die Fragilität, desto stärker weicht die Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Verhalten ab.

Für gewöhnlich ist die Temperaturabhängigkeit intensiver Variablen wie der Viskosität oder der Relaxationszeit stärker ausgeprägt als das lineare Arrhenius-Verhalten (siehe Gl. 2.41). Diese Eigenschaft wird verwendet, um polymere Glasbildner zu klassifizieren. Die Fragilität m wurde von Angell als Parameter eingeführt und wird

als Eigenschaft des Glasübergangs definiert:

$$m(T_g) = -\frac{d\log(\eta)}{d\ln(T)} \quad ; \quad T = T_g \quad (2.42)$$

Die Fragilität ist somit die erste Ableitung der Viskosität (oder Relaxationszeit) nach der Temperatur am Glaspunkt. Starke Glasbildner verhalten sich beinahe linear im Arrhenius-Diagramm und ihre Relaxationsfunktionen können demnach als monoexponentiell angenähert werden, wodurch sich eine Gerade in logarithmischer Auftragung ergibt. Fragile Gläser hingegen weichen von dieser Linearität stärker ab. Dabei gilt, je größer die Abweichung, desto fragiler ist das Material. Im Angell-Plot (Abb. 2.3b) wird der Logarithmus der reduzierten Relaxationszeit $\log\left(\frac{t}{t(T_g)}\right)$ gegen die inverse reduzierte Temperatur $\frac{T_g}{T}$ aufgetragen. Die Funktion der Fragilität hat in einer solchen Auftragung die Form

$$\log\left(\frac{t}{t(T_g)}\right) = m(T_g) \cdot \ln\left(\frac{T_g}{T}\right). \quad (2.43)$$

Der Glaspunkt wird bei $\frac{T_g}{T} = 1$ erreicht. Auf der linken Seite des Glaspunktes ist die Schmelze und auf der rechten der Glaszustand. In Abb. 2.3b sind drei Funktionen eingetragen und die Fragilität steigt qualitativ mit der Krümmung der Kurven. Wird die Fragilität selbst in die Normalisierung einbezogen, kollabieren die Kurven in einem Masterplot, der für eine Klassifizierung der dynamischen Prozesse in unterschiedlichen Arten von Glasbildnern herangezogen werden kann. Die Aktivierungsenergie E_a des Glasprozesses steigt stetig mit dem Abkühlen der Schmelze, was durch die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten angezeigt wird und auf kooperative Reorientierungen von Kettensegmenten zurückgeführt werden kann.

In der Schmelze existieren oft drei verschiedene Temperaturbereiche für die Hauptrelaxation (Abb. 2.4a). Vom Glaspunkt ausgehend gibt es zwei abgegrenzte WLF-Bereiche in der Schmelze, den kooperativen α -Prozess und den a-Prozess ($\alpha\beta$ -Prozess). Der Prozess in der Hochtemperaturregion A hingegen wird von einer Arrhenius-Funktion beschrieben. Die drei Bereiche sind durch ihre Vogel-Temperaturen $T_V(A) = 0 < T_V(\alpha) < T_V(a)$ charakterisiert und durch bestimmte Temperaturen getrennt. Den Übergang vom Glas in die Schmelze definiert die Glastemperatur T_g und leitet

den α -Prozess ein. Bei der *crossing-over*-Temperatur T_c geht die Hauptrelaxation in das a-Regime über. Bei diesem Wechsel zwischen zwei WLF-Bereichen ändert sich nicht nur die Vogel-Temperatur. Beispielsweise zeigt das Verhältnis aus Reorientierungskorrelationszeit und Viskosität $\frac{t}{\eta}$ eine Diskontinuität bei T_c und die erste Ableitung hat einen Vorzeichenwechsel. Dies legt einen Fehler in der Stokes-Einstein-Gleichung der Diffusion nahe [Rössler 90]. Die Grenze zum Arrhenius-Bereich stellt schließlich die Barlowsche Arrhenius-Temperatur T_A dar [Barlow 66]. Des Weiteren ändert sich der Kooperativitätsparameter N . Diese Größe liefert einen Ausdruck für das normierte Volumen, in dem ein Teilsystem Reorientierungen durchlaufen kann, ohne dass es von der Umgebung außerhalb des sog. CRR-Volumens (engl. *cooperatively rearranging regions*) beeinflusst wird. Laut Kahle et al. [Kahle 99] liegt der Wert für den Kooperativitätsparameter im a-Bereich bei $N_a \approx 1$. Im α -Regime steigt N_α von $N_\alpha(T_c) \approx 1$ auf $N_\alpha(T_g) \approx 100$ an, wobei für die Temperaturabhängigkeit $N_\alpha(T) \propto (T_c - T)^2$ gilt.

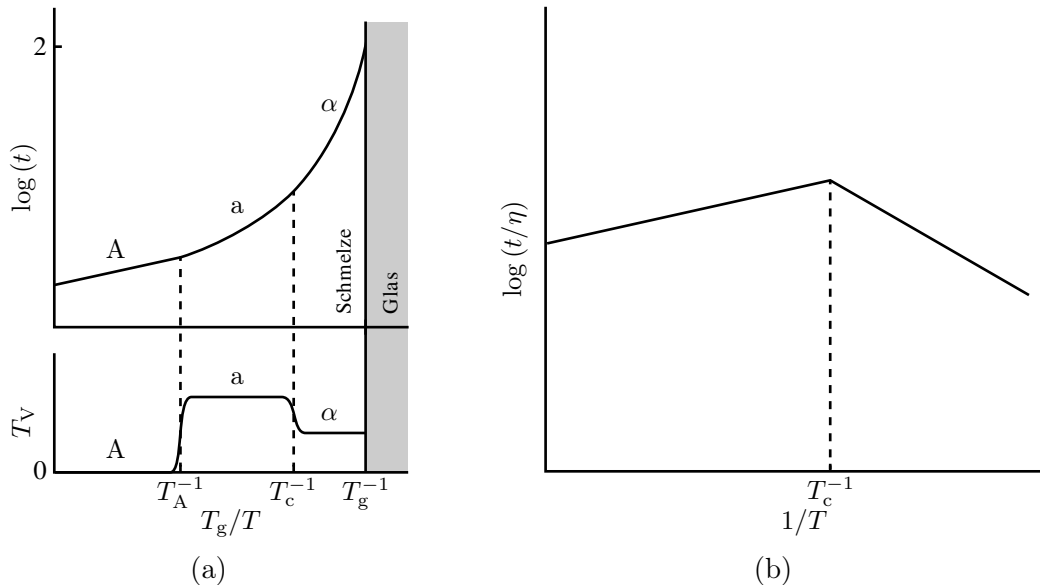


Abb. 2.4: (a) Temperaturbereiche des Glasprozesses: Gezeigt sind der kooperative α -Prozess, der a-Prozess sowie im Hochtemperaturbereich der A-Prozess. Die Vogel-Temperaturen sind im unteren Teil der Grafik dargestellt. (b) Diskontinuität der Stokes-Einstein-Gleichung: Das Verhältnis $\frac{t}{\eta}$ zeigt bei T_c einen Knick [Rössler 90].

2.3.3 Sekundärrelaxationen

β -Relaxation

Wie bereits erwähnt, laufen die schnellen Sekundärrelaxationen bereits unterhalb der Glasübergangstemperatur ab, existieren in der Schmelze fort und folgen meist dem Arrhenius-Verhalten. Sie sind im Gegensatz zur Primärrelaxation nicht-kooperative Prozesse und werden somit auch nicht auf Reorientierungen der Hauptkette zurückgeführt. Vielmehr bezeichnen sie lokale Bewegungen einzelner Molekülteile. In polymeren Systemen wird die β -Relaxation etwa der Rotation von Seitenketten zugeordnet, ist jedoch nicht darauf beschränkt, da auch in vielen anderen linearen Systemen β -Prozesse beobachtet werden können und somit die β -Relaxation eine intrinsische Eigenschaft von Glasbildnern generell darstellt [Johari 76]. Da sie über große Temperaturintervalle thermisch aktiviert ist, kann sie als ein Debye-Prozess verstanden werden. Seine Aktivierungsenergie lässt sich für niedermolekulare Glasbildner mit $E_a(\beta) \approx 24k_B T_g$ annähern [Kudlik 98]. Auch für die Grenzfrequenz lässt sich ein Wert extrapolieren. Er liegt bei allen Glasbildnern unabhängig von Struktur und Zusammensetzung im Bereich von Molekülschwingungen bei etwa $\nu_\infty = 10^{12} - 10^{14}$ Hz [Pethrick 82]. Eine weitere wichtige Eigenschaft der β -Relaxation ist, dass ihre Temperaturabhängigkeit auch bei Änderungen des der Seitengruppe zur Verfügung stehenden freien Volumens V_f konstant bleibt. Die kooperative Hauptkettenrelaxation hingegen wird bei einer Verkleinerung des freien Volumens zu kürzeren Reorientierungszeiten verschoben. Eine solche Volumenänderung kann entweder physikalisch durch eine Druckvariation oder chemisch durch unterschiedliche Molekulargewichte erreicht werden.

Da die β -Relaxationsmode eine universelle Eigenschaft von Glasbildnern darstellt, wird ihr im Vergleich zu anderen Sekundärrelaxationen eine besondere Bedeutung beigemessen. So sind beispielsweise oberhalb einer bestimmten Temperatur α - und β -Relaxation nicht länger unterscheidbar und bilden das a-Regime (daher auch die Bezeichnung $\alpha\beta$ -Relaxation). In direkter Nähe dieser Temperatur ist es sogar fraglich, ob der β -Prozess überhaupt noch Arrhenius-Verhalten aufweist [Paluch 03].

Beim Übergang der Primärrelaxation in das a-Regime gibt es zwei Möglichkeiten,

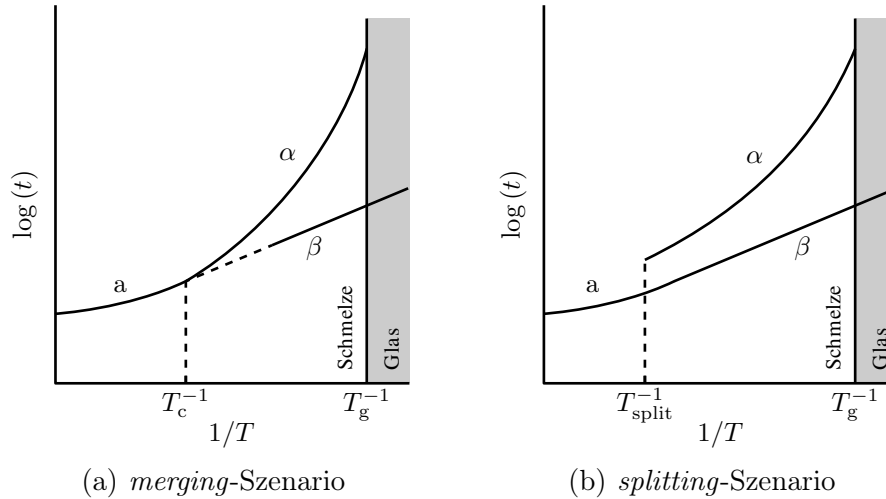


Abb. 2.5: (a) *merging*-Szenario: Die Bildung des a-Zweigs wird als Verschmelzen von α - und β -Relaxationszweig verstanden. (b) *splitting*-Szenario: Hier ist eine Trennung der beiden Prozesse sowie ein kontinuierlicher Übergang vom β -Zweig in den a-Zweig vorgesehen.

wie α - und β -Relaxationszweig zusammen in die a-Relaxationsmode führen können [Donth 01], die in Abb. 2.5 dargestellt sind. Zum einen können sie im sog. *merging-Szenario* miteinander verschmelzen, wenn beispielsweise die β -Relaxationsmode im entsprechenden Temperaturbereich um T_c nicht hinreichend definiert ist. Es gibt in diesem Fall einen kontinuierlichen $\alpha\alpha$ -Übergang. Zum anderen kann es einen kontinuierlichen $a\beta$ -Zweig geben. In diesem als *splitting-Szenario* bezeichneten Fall verschwindet der α -Zweig oberhalb des a-Zweigs. Die Temperatur, bei der der α -Zweig sich verliert, wird *splitting*-Temperatur T_{split} genannt und befindet sich oberhalb von T_c . Beide Szenarien sind denkbar, wobei die Mehrzahl der Glasbildner den Schluss auf das *merging*-Szenario fordern. Allerdings ist von vielen elastomeren Materialien wie Poly(butadien) (PB) [Arbe 96] oder Naturkautschuck (NR = engl. *natural rubber*) [Ortiz-Serna 11] bekannt, dass sie eher das *splitting*-Szenario zeigen. Die in den letzten Dekaden gewonnen Erkenntnisse über die Relaxationsmoden in Schmelzen und unterkühlten Flüssigkeiten lassen also beide Betrachtungsweisen zu und widerlegen oder bestätigen keine von beiden definitiv.

Weitere Relaxationen

Nach der ausführlicheren Betrachtung der Primär- und der β -Sekundärrelaxation soll an dieser Stelle kurz auf weitere Relaxationsmoden eingegangen werden. Neben dem langsamen konformativen α -Prozess gibt es noch weitaus langsamere Relaxationsprozesse. Besonders bei hochmolekularen Polymeren können durch rheologische Messungen des Speichermoduls $G'(\omega)$ sog. Fließübergänge F nachgewiesen werden. Das Fließen des Polymers wird mit dem Lösen von Verschlaufungen in Verbindung gebracht. Solche Verschlaufungen werden erst ab einer bestimmten Länge der Ketten, der Verschlaufungslänge L_e , gebildet. Dies bedeutet, dass das Molekulargewicht des Polymers oberhalb dieser Grenze liegen muss ($M_w > M_e$). Für den Fließprozess ergibt sich eine Vogel-Temperatur, die unterhalb der des α -Prozesses liegt. Somit müssen sich die beiden Kurven bei niedrigen Frequenzen schneiden.

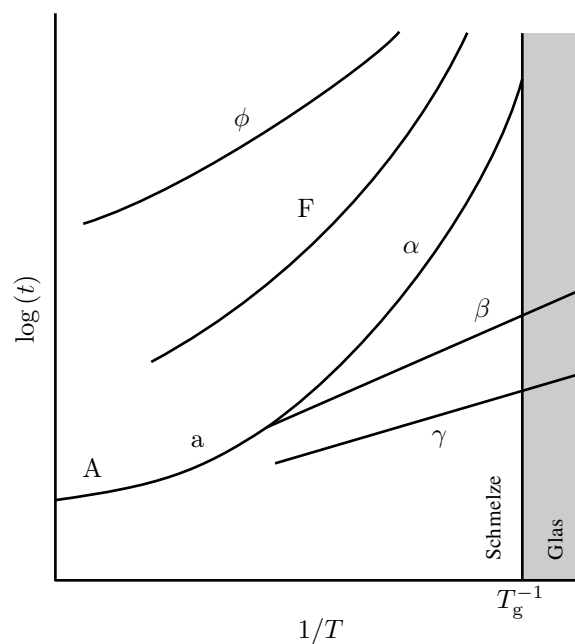


Abb. 2.6: Relaxationsmoden von Glasbildnern: Die eigentlichen Glasprozesse α , a und A, der schnelle β -Prozess sowie die γ -Relaxation. Die langsamen Prozesse bestehen aus Fischer-Moden ϕ und Fließübergängen F.

Ein weiterer Relaxationsprozess wird im extremen Niederfrequenzbereich beobachtet. Die sog. Fischer-Moden ϕ treten bei Temperaturen um $T_g + 40$ K auf und basieren auf Dichtefluktuationen mit sehr großer Reichweite im Bereich bis 200 nm. Es bil-

den sich Cluster, deren Relaxationszeiten bis zu acht Größenordnungen über denen der α -Relaxationsmode liegen. In der Schmelze zeigen sich aber auch Relaxationen, die mit ihrer Frequenz über der des β -Prozesses liegen. Im Fall von Polymeren mit Seitengruppen ist die nächstschnellere Mode laut Konvention die γ -Relaxation. Bei Poly(*n*-alkylmethacrylaten) beispielsweise ist sie mit der Reorientierung des Alkylrestes und der Rotation der Methylgruppe an der Hauptkette verknüpft.

FESTKÖRPER-NMR-TECHNIKEN

Seit Purcell und Bloch in den 40er Jahren die ersten Kernspinresonanzspektren [Bloch 46] veröffentlichten, hat die NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) an Festkörpern in der wissenschaftlichen Gesellschaft stetig an Interesse gewonnen. Lange Zeit lag der Fokus auf der Flüssig-NMR, da die schnellen molekularen Bewegungen ohne größeren Aufwand zu gut aufgelösten Spektren führten. Die geringe Popularität der Festkörper-NMR ist zu einem großen Teil auf diesen Mangel an Auflösung der Resonanzlinien zurückzuführen. Des Weiteren existierten nicht genügend chemische und physikalische Fragestellungen, welche die NMR-Untersuchungen an fester Materie heute so reizvoll machen. Mit der Etablierung der Materialforschung, der Entwicklung hochauflösender Techniken und dem Zugang zu extrem leistungsfähigen Magneten stieg das Interesse an der Festkörper-NMR als Untersuchungsmethode für molekulare Informationen fester Substanzen.

Es existiert eine Vielzahl von Experimenten und Festkörper-NMR-Techniken, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden können. Deshalb beschäftigt sich dieses Kapitel lediglich mit den angewandten Verfahren und soll einen grundlegenden Überblick über Phänomene und etwaige Probleme sowie den Umgang mit diesen vermitteln. Dabei wird auf quantenmechanische Formeln und Ausdrücke zurückgegriffen, die in Anhang B aufgestellt sind.

3.1 Das klassische Vektormodell

Bereits 1922 konnten Stern und Gerlach in ihrem berühmten Stern-Gerlach-Experiment das magnetische Moment von Silberatomen nachweisen [Gerlach 22] und legten damit den Grundstein für die heutige NMR-Spektroskopie. Sie beschäftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften einer Substanz und untersucht sowohl Ursache als auch Wirkung auf molekularer Ebene. Ein NMR-aktiver Atomkern wird dabei als magnetischer Dipol mit einem intrinsischen Kernspindrehimpuls \underline{I} betrachtet. Sein Dipolmoment

$$\underline{\mu} = \gamma \underline{I} \quad (3.1)$$

ist direkt mit dem Kernspin verknüpft. Die Proportionalitätskonstante ist das gyromagnetische Verhältnis γ , eine isotopenspezifische Größe, die von der Zusammensetzung des Atomkerns abhängt.

Die früher ausschließlich verwendete CW-Abtastung (engl. *continuous wave*) der Frequenzen wurde seit Mitte der 60er Jahre durch die FT-NMR (Fourier-Transformation) weitestgehend abgelöst [Ernst 66b]. Erst durch diese Entwicklung wurden kompliziertere Experimente ermöglicht. Die Funktionsweise der FT-Methode beruht auf der Tatsache, dass starke Hochfrequenzfelder mit einer ausreichenden Bandbreite viele Frequenzen auf einmal anregen können. Nach dieser Störung des Gleichgewichts in der Probe wird die zeitliche Antwortfunktion (FID = engl. *free induction decay*) gemessen, welche schließlich durch Fourier-Transformation von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführt wird.

Viele Aspekte der NMR können über ein klassisches Vektormodell beschrieben werden. In einem statischen Magnetfeld \underline{B}_0 wird der Kernspin dabei vereinfacht als ein Kreisel angenommen, der um das Magnetfeld mit der sog. Larmor-Frequenz

$$\omega_0 = -\gamma \underline{B}_0 \quad (3.2)$$

präzediert (siehe Anhang B.2.2). Da die Larmor-Frequenz ebenfalls vom gyromagnetischen Verhältnis abhängt, ist auch sie eine kernspezifische Größe. Wegen des

negativen Vorzeichens verläuft die Präzession für $\gamma > 0$ im Uhrzeigersinn.

Ohne Magnetfeld sind die Kernspins in der Probe statistisch ausgerichtet. Wird nun jedoch ein Magnetfeld angelegt, beginnen die Spins so, wie sie gerade ausgerichtet sind, zu präzedieren. In der Summe ergäbe sich damit keine makroskopisch messbare Magnetisierung. Einige Kernspins können allerdings entropiegetrieben ihre Ausrichtung geringfügig ändern, und es resultiert eine Magnetisierung \underline{M}_0 entlang des \underline{B}_0 -Feldes (per definitionem z -Richtung). Das Vorzeichen von \underline{M}_0 hängt dabei direkt mit dem Vorzeichen von γ zusammen. Für $\gamma > 0$ ergibt sich eine zum Magnetfeld parallele Magnetisierung (z. B. ^1H oder ^{13}C) und für $\gamma < 0$ eine antiparallele (z. B. ^{15}N).

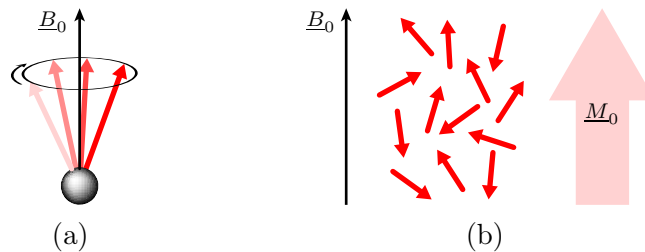


Abb. 3.1: (a) Präzession eines Kernspins: Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes präzediert der Kernspin um das Magnetfeld (hier $\gamma > 0$). (b) Makroskopische Magnetisierung: Ein kleiner Teil der Kernspins erzeugt eine makroskopische Magnetisierung.

Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass die Spins entweder parallel (*spin-up*) oder antiparallel (*spin-down*) ausgerichtet sind (für $I = \frac{1}{2}$). Nach diesem Bild sind im thermischen Gleichgewicht lediglich sechs von 1 Mio. Spins für die Gesamtmagnetisierung verantwortlich (siehe Boltzmann-Verteilung in Gl. B.10).

Das Gleichgewicht kann durch die Einstrahlung von Hochfrequenzfeldern (rf = engl. *radio frequency*) in der Transversalebene gestört werden. Im Vektormodell wirkt das rf-Feld auf die Gesamtmagnetisierung und führt zu deren Rotation um die Einstrahlrichtung. Hat der rf-Puls die Feldstärke B_1 und eine Pulsdauer von t_{rf} , dann ergibt sich mit dem gyromagnetischen Verhältnis der Nutationswinkel θ :

$$\theta = \gamma B_1 t_{\text{rf}} \quad (3.3)$$

Diese Definition hat ein positives Vorzeichen, und somit rotieren Pulse die Mag-

netisierung im Gegenuhrzeigersinn. Da nur transversale Magnetisierung gemessen werden kann, ist das Signal bei einer Auslenkung um $\theta = 90^\circ$ maximal.

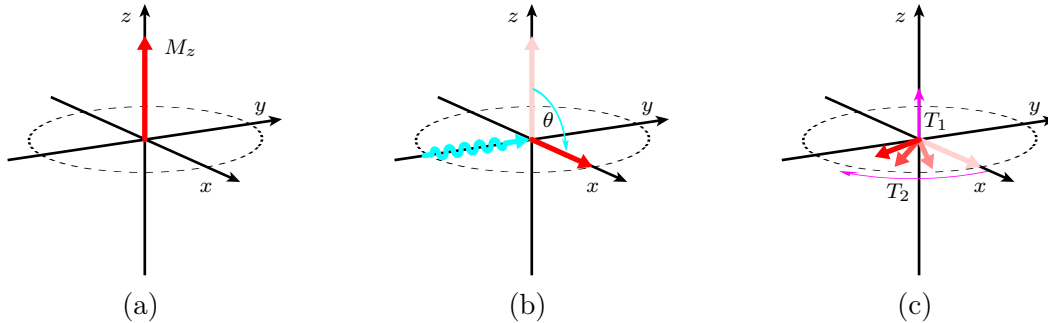


Abb. 3.2: Vektormodell eines rf-Pulses: (a) Im statischen Magnetfeld ist die Gesamtmagnetisierung parallel ($\gamma > 0$) zur z -Achse ausgerichtet. (b) Wird ein 90° -Puls in $+y$ -Richtung durchgeführt, rotiert die Gesamtmagnetisierung um die y -Achse und liegt schließlich in $+x$ -Richtung. (c) Nach dem Abschalten des rf-Feldes beginnen die Spins entsprechend ihren Larmorfrequenzen um z zu präzedieren. Dabei kommt es zum Wiederaufbau der z -Magnetisierung mit T_1 und das Signal dephasiert mit T_2 .

Sobald das Gleichgewicht gestört wurde, strebt das System wieder seinen Ursprungszustand an, und es kommt zu Relaxation. Es werden dabei zwei Arten unterschieden. Die longitudinale Relaxation (auch Spin-Gitter-Relaxation) beschreibt den Wiederaufbau der z -Magnetisierung, während die transversale Relaxation (auch Spin-Spin-Relaxation) den Abbau der x, y -Magnetisierung wiedergibt. Beide Relaxationen sind über ihre zeitlichen Konstanten T_1 bzw. T_2 definiert. Die zeitliche Entwicklung der Gesamtmagnetisierung kann dann mit Hilfe der Relaxationsmatrix

$$R = \begin{pmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

berechnet werden und ist in der Bloch'schen Gleichung zusammengefasst:

$$\underline{M}(t) = \begin{pmatrix} (M_x(0)\cos(\omega_0 t) - M_y(0)\sin(\omega_0 t)) e^{-t/T_2} \\ (M_x(0)\cos(\omega_0 t) + M_y(0)\sin(\omega_0 t)) e^{-t/T_2} \\ M_z(0) + (M_{\text{eq}} - M_z(0))(1 - e^{-t/T_1}) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Phänomenologisch betrachtet wird bei der T_1 -Relaxation Energie an die Umge-

bung abgegeben und so der energetisch günstigere Gleichgewichtszustand wiederhergestellt. Die T_2 -Relaxation ist rein entropisch und stellt die Dephasierung des Signals dar. Durch Inhomogenitäten des lokalen Magnetfeldes variieren die Larmorfrequenzen und die Spins präzedieren demnach unterschiedlich schnell, und die transversale Magnetisierung wird abgebaut. Die Spin-Spin-Relaxation ist somit verantwortlich für den Abfall des FID.

3.2 Festkörpertechniken

3.2.1 Spektrale Auflösung I: Rotation am Magischen Winkel

Wie in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, liefert ein Festkörper in aller Regel keine scharfen Resonanzlinien. Diese verbreiterten Signale können unterschiedliche Ursachen haben, kommen jedoch allesamt durch zusätzliche magnetische Effekte in der Probe zustande. Während in der herkömmlichen Lösungs-NMR nur isotrope Wechselwirkungen eine Rolle spielen, sind Festkörper-NMR-Spektren in erheblichem Maße von der Anisotropie der Wechselwirkungen geprägt. Effekte wie die dipolare oder die quadropolare Kopplung besitzen zum Beispiel überhaupt keinen isotropen Anteil und wirken demnach nur im Festkörper, wo die Molekularbewegungen nicht ausreichen, um die Anisotropie vollständig auszumitteln (siehe Anhang B.2.5 und B.2.6).

Wie in Anhang B.2 gezeigt wird, sind die anisotropen Anteile einer Wechselwirkung abhängig von der Orientierung zum statischen Magnetfeld. Diese Orientierungsabhängigkeit wird durch eine Proportionalität zum zweiten Legendre-Polynom

$$P(\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) \tag{3.6}$$

beschrieben. Für $\theta = \theta_m = \arccos\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right) \approx 54,74^\circ$ besitzt $P(\theta)$ eine Nullstelle. Durch mechanische Rotation der Probe um diesen Magischen Winkel (MAS = engl. *magic angle spinning*) kann die Anisotropie einer Wechselwirkung vollständig ausgemittelt werden, wenn die Rotationsfrequenz mindestens etwa viermal größer ist als die

Stärke der anisotropen Wechselwirkung [Andrew 58].

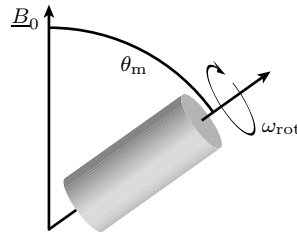


Abb. 3.3: Rotation am Magischen Winkel: Die Rotation der Probe am Magischen Winkel θ_m findet in einem Rotor statt, der durch Druckluft in Drehung versetzt wird.

Wenn die z -Achse der Wechselwirkung nicht im Magischen Winkel zum Magnetfeld steht, dann wird der Tensor um diesen gedreht und mittelt sich im Integral über 360° zu einem Tensor, der schließlich im magischen Winkel steht.

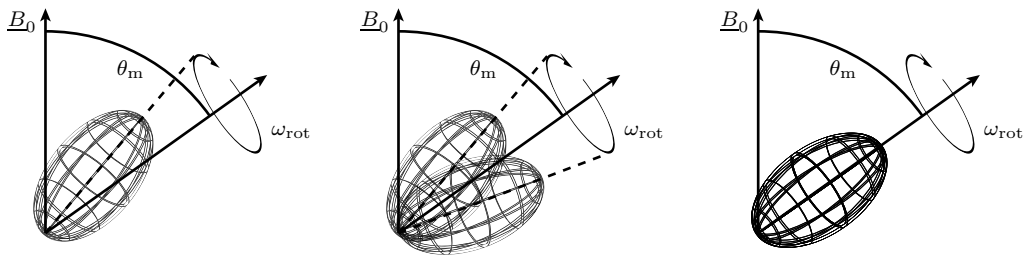


Abb. 3.4: MAS-Mittelung einer Wechselwirkung: Durch die Rotation am Magischen Winkel θ_m wird der Wechselwirkungstensor in Rotationsrichtung gemittelt.

Die quantenmechanische Beschreibung der schnellen Probenrotation gelingt mit Hilfe der gemittelten Hamilton-Operatoren, die in Anhang B.4 diskutiert werden. Dabei muss eine Koordinatentransformation vom Hauptachsensystem der Wechselwirkung PAS (engl. *principal axis system*) in das Laborkoordinatensystem LAB (engl. *laboratory fixed system*) berechnet werden. So wird der Tensor zunächst in das Rotorkoordinatensystem ROT (engl. *rotor fixed system*) überführt und von dort in das LAB. Die Transformationen gelingen mit schrittweiser Rotation um die Euler'schen Winkel α , β und γ :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma) \quad (3.7)$$

Da es sich um Matrixmultiplikationen handelt, wird zuerst die Rotation im Winkel γ um die z -Achse durchgeführt, dann die Rotation im Winkel β um die y -Achse und schließlich die Rotation im Winkel α erneut um die z -Achse.

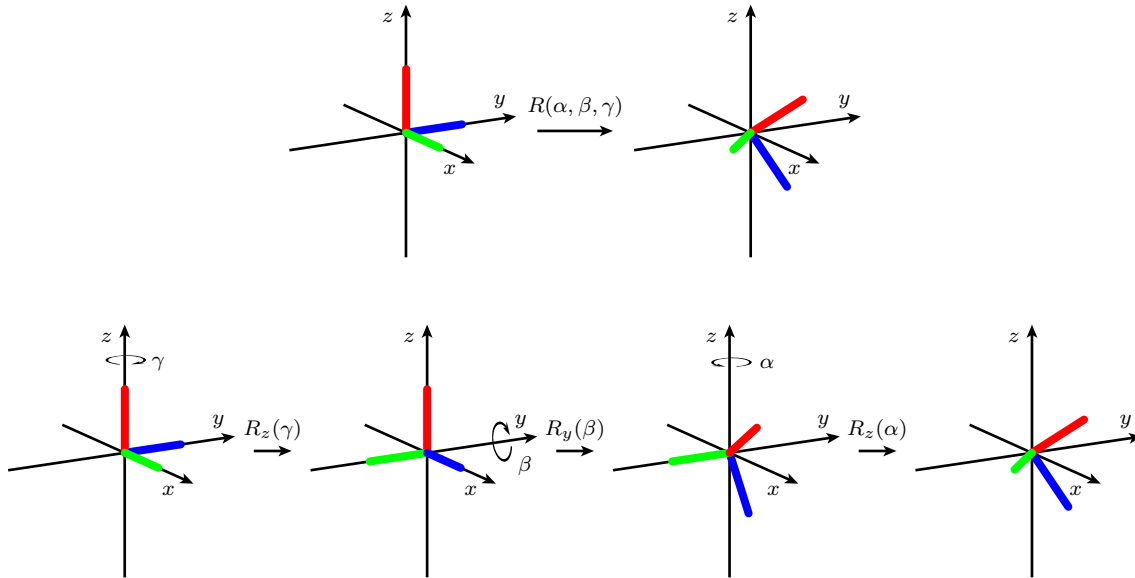


Abb. 3.5: Euler'sche Rotation: Die Koordinatentransformation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ kann durch schrittweise Rotation um die Euler'schen Winkel dargestellt werden. Dabei wird zunächst im Winkel γ um die z -Achse rotiert, dann im Winkel β um die y -Achse und zuletzt im Winkel α wieder um die z -Achse.

Mathematisch wird die anisotrope Frequenz ω_λ des entsprechenden Hamiltonoperators \hat{H}^λ (siehe Gl. B.55-B.58) durch die Phase Φ_λ ersetzt, welche nicht nur von den Parametern für Anisotropie und Asymmetrie abhängt, sondern auch von den Euler'schen Winkeln und der MAS-Frequenz ω_{rot} :

$$\hat{H}^\sigma = \frac{1}{t_c} (\omega_{\text{iso}} t_c + \Phi_{\text{CSA}}(t)) \hat{I}_z \quad (3.8)$$

$$\hat{H}^{\text{D}} = \frac{1}{t_c} \Phi_{\text{D}}(t) \left(3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{\underline{I}} \hat{\underline{S}} \right) \quad (3.9)$$

$$\hat{H}^{\text{Q}} = \frac{1}{t_c} \Phi_{\text{Q}}(t) \cdot \frac{1}{6} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{\underline{I}} (\hat{\underline{I}} + 1) \right) \quad (3.10)$$

Wie in Gl. 3.8 zu sehen ist bleibt die isotrope Komponente der chemischen Verschiebung bei der Rotation invariant.

Ist die MAS-Frequenz groß genug, wird die Anisotropie der Wechselwirkung vollständig ausgemittelt, und es resultiert im Spektrum die Resonanzlinie bei der isotropen

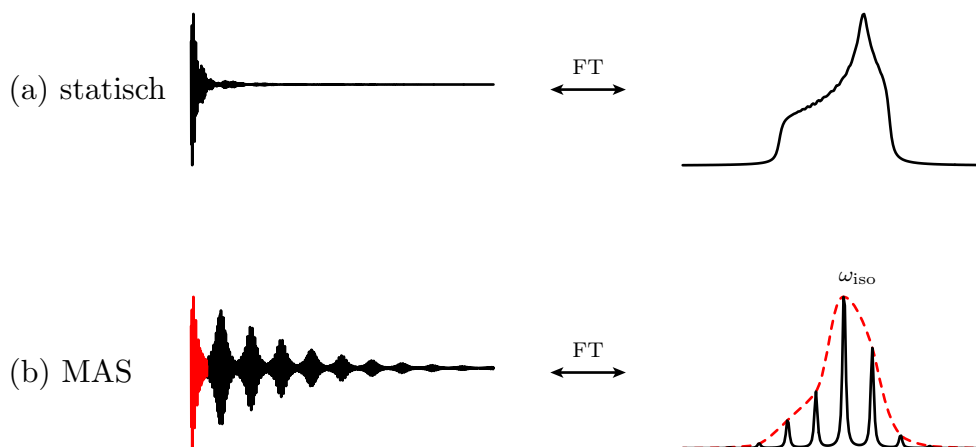


Abb. 3.6: Vergleich von statischem und MAS-Spektrum: (a) Der statische FID eines CSA-Tensors klingt mit T_2 ab und ergibt ein gewöhnliches Pulverspektrum. (b) Der FID unter MAS hingegen wird mit der Rotorperiode moduliert und zeigt ein Seitenbandenmuster mit der isotropen Frequenz als zentrale Resonanzlinie. Wird die Fourier-Transformation nur bis zur halben Rotorperiode (rot) durchgeführt, ergibt sich die Einhüllende des Spektrums.

chemischen Verschiebung. Wenn die Stärke der anisotropen Wechselwirkung jedoch größer ist als die MAS-Frequenz, kommt es zu einem Seitenbandenmuster. Dabei treten in beiden Richtungen um die isotrope Linie n Seitenbanden im Abstand der MAS-Frequenz $n \cdot \omega_{\text{rot}}$ auf (siehe 3.6). Dies äußert sich in der Zeitdomäne des FID in Form einer Modulation des Signals unter statischen Bedingungen. Werden die FID-Punkte rotorsynchron (auf den Modulationsmaxima) aufgenommen, liefert die Fourier-Transformation lediglich die isotrope Resonanzlinie. Wenn der FID aber nur über die Hälfte einer Rotorperiode aufgezeichnet wird, ergibt sich in der Frequenzdomäne die Einhüllende des Spektrums, die dem statischen Festkörperspektrum ähnelt.

3.2.2 Totzeit-Problem: Spin-Echo-Experimente

Die Spule, die in einem NMR-Spektrometer um die Probe plaziert ist, wird sowohl für die Anregung als auch für die Messung des FID benutzt. Die Konsole benötigt eine gewisse Zeitspanne t_{tot} , um von Senden auf Empfangen umzustellen. Diese Totzeit liegt im μs -Bereich und stellt für Lösungsspektren ($T_2 \gg t_{\text{tot}}$) kein Problem dar. In Festkörpern werden oft breite Resonanzlinien aufgenommen und die Totzeit liegt in der Größenordnung von T_2 . Es kann daher in einem einfachen Einpulsperiment ein erheblicher Teil des FID verloren gehen und so zu dephasierten Signalen im

Spektrum führen, die nicht mehr korrigiert werden können.

Mit Hilfe von Echoexperimenten kann die zeitliche Dephasierung invertiert und das maximale Signal refokussiert werden. Im einfachen Fall von linearen Wechselwirkungen wie der chemischen Verschiebung (siehe Anhang B.2.1) kann dafür das von Erwin Hahn zuerst beschriebene Spin-Echo verwendet werden [Hahn 50]. Dieses auch Hahn-Echo genannte Experiment sieht nach dem 90° -Anregungspuls ($\equiv \frac{\pi}{2}$) einen 180° -Puls ($\equiv \pi$) nach einer Zeit τ_{echo} vor. Daraufhin kommt es zur Refokussierung des Signals bei der Zeit $2\tau_{\text{echo}}$. Die Pulssequenz ist in Abb. 3.7b dargestellt.

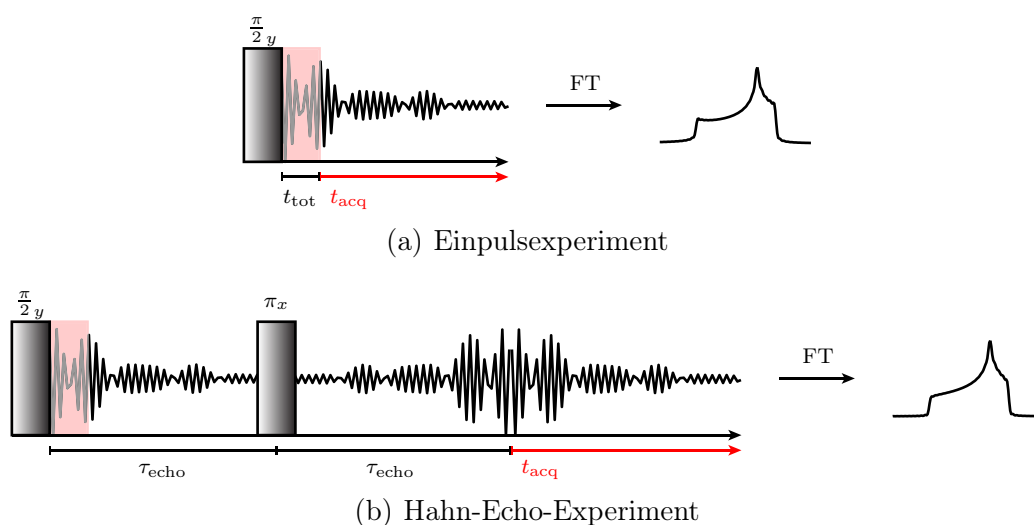


Abb. 3.7: Einpuls- und Hahn-Echo-Experiment: (a) Im Einpulsexperiment wird mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls transversale Magnetisierung erzeugt. Wegen der Totzeit des Spektrometers kann der FID erst verspätet aufgezeichnet werden, was im Spektrum zu Phasenfehlern führt. (b) Das Hahn-Echo-Experiment fügt nach der Zeit τ_{echo} einen π_x -Puls ein. Das Signal wird refokussiert und die Akquisition wird nach $2\tau_{\text{echo}}$ auf dem Maximum des Echos gestartet. Somit geht keine Phaseninformation im FID verloren.

Im Vektormodell in Abb. 3.8 dephasiert das Signal nach der Anregung mit T_2 . Der π -Puls, der um 90° gegen den Anregungspuls phasenverschoben ist, bewirkt eine Spiegelung der Spinvektoren an der x, z -Ebene. Da sich die Präzessionsrichtung mit dem Puls nicht ändern kann, laufen die Spins wieder zusammen, bis sie entlang der x -Achse wieder in Phase sind.

Echoexperimente bieten nicht nur die Möglichkeit, die Totzeit des Spektrometers zu umgehen, sondern können auch zur Filterung des Signals benutzt werden. So werden beim Hahn-Echo beispielsweise nur lineare Wechselwirkungen refokussiert, während

bilineare nicht beeinflusst werden (siehe Anhang B.2.1). Demgegenüber steht das Quadrupol-Echo, welches umgekehrt nur bilineare Wechselwirkungen refokussiert. Anstelle eines π -Pulses wird dabei ein um 90° phasenverschobener $\frac{\pi}{2}$ -Puls verwendet, um die Quadrupolwechselwirkung (siehe Anhang B.2.6) zu refokussieren. Eine anschauliche Betrachtung ist hierbei nicht mehr in einem einfachen Vektormodell möglich. Die Wirkung des Quadrupol-Echos kann nur mathematisch über den Pulsoperatorformalismus, der hier nicht weiter behandelt wird, nachvollzogen werden.

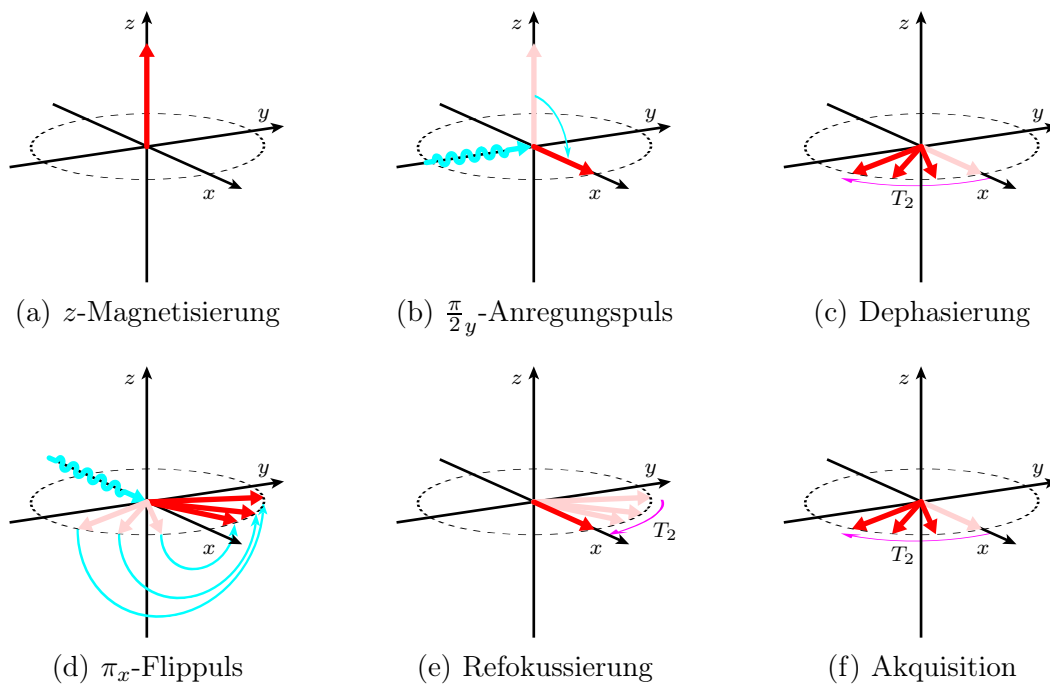


Abb. 3.8: Vektormodell des Hahn-Echos: (a) Im Gleichgewicht ist die Magnetisierung entlang z ausgerichtet. (b) Durch den y -Anregungspuls wird die Magnetisierung in die Transversalebene ausgelenkt, wo sie zu dephasieren beginnt (c). (d) Der x -Flippuls spiegelt die Richtungsvektoren der Spins an der x, z -Ebene. (e) Die Spins präzedieren weiter in die gleiche Richtung und sind auf der x -Achse wieder in Phase. (f) Nun erfolgt die Aufnahme des Spektrums ohne Phasenfehler.

3.2.3 Signalintensität: Kreuzpolarisation

Wie aus Gl. B.10 und Gl. B.16 in Anhang B.1 bzw. B.2.2 ersichtlich, hängt die Gesamtmagnetisierung im Gleichgewicht direkt vom Betrag des gyromagnetischen Verhältnisses ab. Isotope mit großem $|\gamma|$ sind demnach stärker polarisiert als solche

mit kleinem $|\gamma|$. Protonen beispielsweise gehören zu den Kernen mit den größten gyromagnetischen Verhältnissen und liefern daher sehr intensive Signale im Gegensatz zu den sog. *low-gamma*-Kernen wie ^{13}C oder ^{29}Si (X-Kerne).

Niedrige Intensität kann durch Wiederholung des Experiments aufgebessert werden. Dabei werden die FID aller Experimente aufsummiert. Die Signalintensität steigt dabei linear mit der Anzahl der Experimente. Werden N Spektren aufgenommen, resultiert ein N -mal größeres Signal. Mit jeder Wiederholung nimmt jedoch auch das Rauschen zu, das durch die Bewegungen der Elektronen in der NMR-Spule und dem Verstärker zustande kommt. Es steigt allerdings nur um den Faktor \sqrt{N} , da es sich um ein rein statistisches Phänomen handelt. Das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verbessert sich daher um den Faktor $\frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}$.

Entscheidender Faktor bei der Wiederholung von NMR-Experimenten ist die Reptitions-wartezeit. Eine Faustregel besagt, dass die Wartezeit $5T_1$ betragen sollte, um wieder genügend longitudinale Polarisierung für das nächste Experiment zu haben. Im Fall von Protonen liegen die T_1 -Zeiten typischerweise im kleinen Sekundenbereich. Für andere Kerne wie z. B. ^{15}N muss zwischen den Experimenten im Minutenbereich abgewartet werden. Das führt zu extrem langen Messzeiten, die in der Regel kaum realisiert werden können. Hartmann, Hahn [Hartmann 62] und später Pines [Pines 72] konnten zeigen, dass Polarisierung zwischen verschiedenen Isotopen ausgetauscht werden kann, wenn diese dipolar miteinander gekoppelt sind (siehe B.2.5) und die Kopplung hinreichend stark ist. Dieser Austausch von Magnetisierung wird mit Hilfe der Kreuzpolarisation (CP = engl. *cross polarization*) erreicht, welche eine Doppelresonanzmethode darstellt. Protonen bieten beste Voraussetzungen, um Polarisierung zu übertragen. Zum einen haben sie, wie bereits erwähnt, ein großes gyromagnetisches Verhältnis, zum anderen liegt ihre natürliche Häufigkeit mit 99,99% beispielsweise weit über der von ^{13}C . Zudem sind ihre T_1 -Relaxationszeiten oft viel kürzer, da sie in der Regel effektiver relaxieren können.

Die einfachste Pulssequenz mit Kreuzpolarisation besteht aus einem Anregungspuls auf dem Protonenkanal, um transversale Magnetisierung zu erzeugen, gefolgt von einem sog. *spinlock*-Puls (auch Kontaktpuls) auf beiden Kanälen. Dieser Puls besitzt im rotierenden Koordinatensystem eine ausgezeichnete Richtung, und die Spins

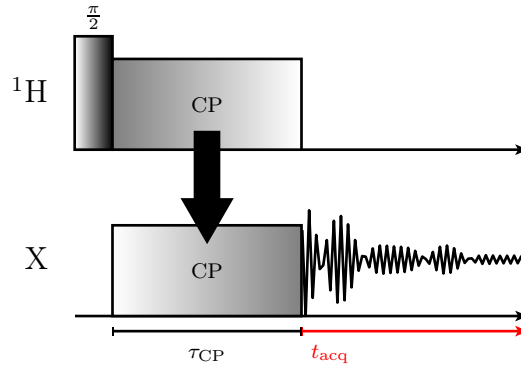


Abb. 3.9: Kreuzpolarisationsexperiment: Nach der Erzeugung der transversalen Protonenmagnetisierung wird der *spinlock*-Puls auf beiden Kanälen ausgeführt. Bei Erfüllung der Hartmann-Hahn-Bedingung wird Polarisation von den Protonen auf den X-Kern übertragen und der FID auf dem X-Kanal aufgezeichnet.

präzedieren um das erzeugte B_1 -Feld mit ihrer Larmor-Frequenz. Damit wird zunächst eine Dephasierung verhindert. Für den Fall, dass die Abstände zwischen den Energieniveaus der Protonen und denen der X-Kerne gleich sind, kann unter Energieerhaltung Polarisation übertragen werden. Dies ist nur dann möglich, wenn die Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma_X \cdot B_{1,X} = \gamma_{1H} \cdot B_{1,1H} \pm n \cdot \omega_{\text{rot}} \quad (3.11)$$

erfüllt ist. Unter statischen Bedingungen ist $n = 0$ und unter MAS typischerweise $n = 1$. Das Verhältnis $\frac{\gamma_{1H}}{\gamma_X}$ gibt die maximale Signalverstärkung an (für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP etwa Faktor 4). Die Intensität wird durch die kürzere Repititionszeit allerdings noch vergrößert. Die starke Abhängigkeit von den *spinlock*-Pulsen kann etwas relativiert werden, indem eines der rf-Felder während des Pulses variiert wird. Damit wird ein breiteres Frequenzband für den Transfer abgedeckt.

Die Kreuzpolarisation hängt jedoch nicht nur in erheblichem Maße von der Stärke der beiden eingestrahlten rf-Felder ab, sondern auch von der Länge τ_{CP} des Kontaktpulses. Zum einen steigt der Polarisationsaustausch exponentiell mit der Zeit, zum anderen klingt die Polarisation in beiden *spinlock*-Feldern exponentiell mit den Zeitkonstanten $T_{1\rho}(^1\text{H})$ bzw. $T_{1\rho}(\text{X})$ ab, welche den T_1 -Zeiten im statischen Magnetfeld analog sind. Die übertragene Polarisation durchläuft daher ein Maximum. Die kürzeste $T_{1\rho}$ -Zeit ist dabei ausschlaggebend, und deshalb bestimmt meist die Protonenrelaxation das Maximum der Kurve.

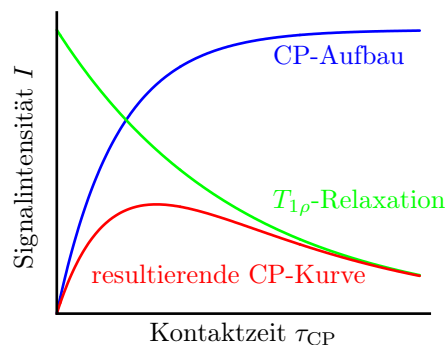


Abb. 3.10: Kreuzpolarisationskurve: Während des Polarisationsaufbaus kommt es zu $T_{1\rho}$ -Relaxation und es resultiert ein Maximum der Aufbaukurve.

Da die Kreuzpolarisation über dipolare Kopplungen vermittelt wird, verliert die Methode ihre Quantität. In herkömmlichen 1D-CP-NMR-Experimenten kann letztlich nicht mehr festgestellt werden, von wo die Polarisation kam oder wieviel übertragen wurde. Daher sind CP-Spektren immer nur qualitativ. Es gibt allerdings auch CP-Methoden die durch Depolarisation und Rücktransfer der Magnetisierung wieder quantifiziert werden können [Shu 08].

3.2.4 Spektrale Auflösung II: Dipolare Entkopplung

Bei der Analyse von organischen Feststoffen spielt die NMR-Untersuchung von Heterokernen wie Kohlenstoff oder Stickstoff eine wichtige Rolle. Auch wenn alle anisotropen Wechselwirkungen durch beispielsweise MAS ausgemittelt wurden, kommt es häufig zu verbreiterten Resonanzlinien der Heterokerne. Diese Linienverbreiterung lässt sich nicht durch Manipulationen auf dem X-Kanal ausmitteln, da die Ursache bei den den X-Kern umgebenden Protonen liegt. Sie bilden ein dipolares Kopplungsnetzwerk, das wiederum mit den Heteroatomen koppelt. Die Protonen können jedoch durch besondere Pulsfolgen von den X-Kernen entkoppelt werden [Waugh 68]. Solche dipolare Entkopplungssequenzen invertieren ständig die lokalen Magnetfelder der ^1H -Spins, die auf die X-Kerne einwirken. Vollständige Entkopplung tritt ein, sobald die dem B_1 -Feld entsprechende Nutationsfrequenz ω_1 größer ist als die dipolare Kopplung zwischen den ^1H - und den X-Kernen. Auf diese Weise werden während der Akquisition des FID die Protonen entkoppelt.

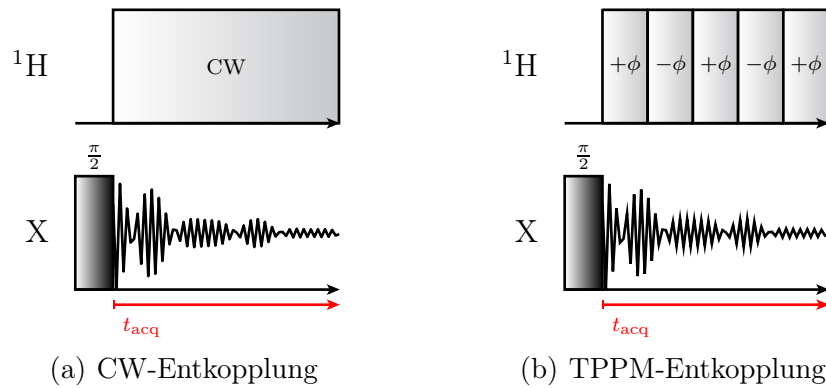


Abb. 3.11: Entkopplungstechniken: (a) Bei CW-Entkopplung wird das rf-Feld kontinuierlich eingestrahlt. (b) Die TPPM-Pulsfolge entkoppelt durch phasenalternierende π -Pulse.

Neben der CW-Entkopplung [Bloom 55], bei der kontinuierlich eingestrahlt wird, gibt es noch andere Entkopplungsschemata, die auf Multipulsfolgen aufbauen. Bei TPPM-Entkopplung (engl. *two pulse phase-modulation*) werden abwechselnd Pulse der Länge t_p , die sich in ihrer Phase um 2ϕ unterscheiden, ausgeführt [Bennett 95]. Die WALTZ-Sequenz (engl. *wideband, alternating-phase, low-power technique for zero-residual-splitting*) [Shaka 83] führt sog. *composite*-Pulse durch und invertiert die Magnetisierung damit über eine festgelegte Abfolge von 90° -, 180° - und 270° -Pulsen. Auch die SPINAL-Technik (engl. *small phase incremental alternation*) basiert auf *composite*-Pulsfolgen [Fung 00]. Ziel dieser unterschiedlichen Techniken ist es, die Bandbreite der Entkopplung zu maximieren und an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Eine Übersicht findet sich in Referenz [Paul 10].

3.2.5 Strukturaufklärung: 2D-Korrelationspektroskopie

Wenn in einem NMR-Experiment Informationen über die Struktur eines Festkörpers gesammelt werden sollen, ist es möglich Korrelationspektroskopie anzuwenden. Kernspins können miteinander wechselwirken, z. B. über die dipolare oder die J-Kopplung (siehe Anhang B.2.5). Solche Wechselwirkungen können genutzt werden, um Entfernungen bzw. Konnektivitäten zwischen einzelnen Kernspins zu bestimmen. Dabei wird auf zweidimensionale NMR-Experimente zurückgegriffen, deren schematischer Ablauf in Abb. 3.12 skizziert ist.

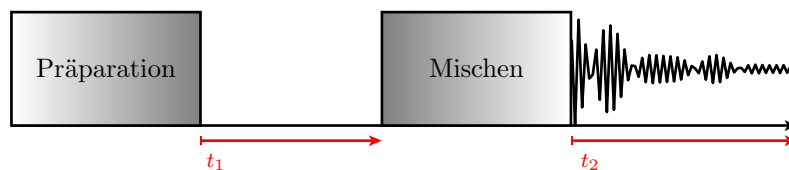


Abb. 3.12: Schematischer Aufbau eines 2D-NMR-Experiments

Während der Präparation werden Multiquantenkohärenzen (MQ = engl. multiple quantum) erzeugt, wobei nur Einquantenkohärenzen (SQ = engl. single quantum) messbar sind (siehe Anhang B.1). Im Fall von Protonen genügt dabei ein $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Bei Heterokernen kann aber auch durch Kreuzpolarisation verwendet werden. Danach folgt die variable Zeitspanne t_1 , während der sich die Kohärenzen unter dem Einfluss diverser Wechselwirkungen entwickeln können. Durch das folgende Mischen wird eine energetische Verknüpfung (z. B. CP [Mehring 83]) zwischen den betreffenden Spins hergestellt, die im Fall von unterschiedlichen Isotopen beispielsweise einen Polarsitionsaustausch ermöglicht. Danach wird der durch diverse Wechselwirkungen modulierte FID mit t_2 aufgezeichnet.

Durch Variation von t_1 liefert das Experiment für jeden dieser Zeiten einen FID der Länge t_2 . Dieser zweidimensionale Datensatz kann mit einer 2D-Fourier-Transformation in Frequenzdaten ω_1 (indirekte Dimension, y -Achse) und ω_2 (direkte Dimension, x -Achse) umgewandelt werden.

3.2.5.1 Heteronukleare Korrelationen: CP-HETCOR

In einem heteronuklearen Korrelationsexperiment (HETCOR = engl. *heteronuclear correlation*) werden die Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Isotopen untersucht. Dabei wird in der Regel Polarisation von einer Kernspezies mit hoher natürlicher Häufigkeit auf eine andere mit geringerer Häufigkeit übertragen und gemessen. Die Übertragung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wie z. B. die zuvor beschriebene CP-Technik, die die dipolare Kopplung zwischen benachbarten Kernspins nutzt. Aber auch Techniken wie INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*), die über die J-Kopplung Polarisation austauschen, werden verwendet.

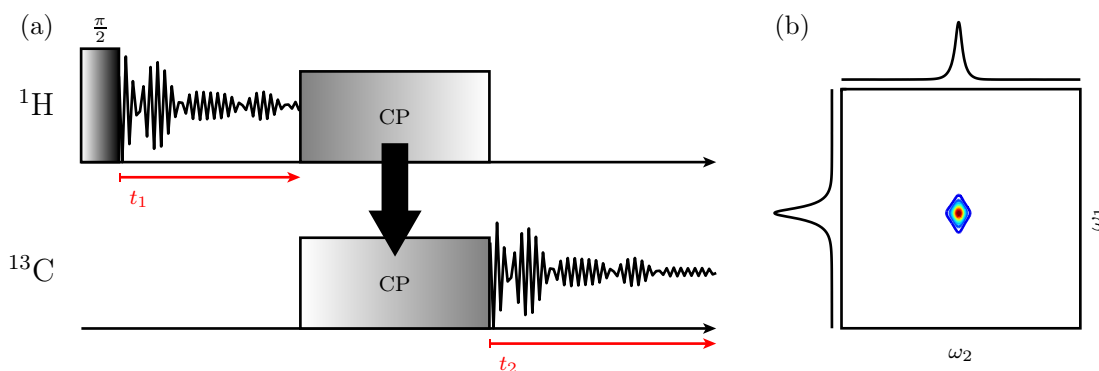


Abb. 3.13: (a) CP-HETCOR-Experiment, (b) Beispielspektrum

In einem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-HETCOR werden beispielsweise ^1H - ^{13}C -Korrelationen betrachtet. Der Aufbau einer solchen Pulssequenz ist in Abb. 3.13 gezeigt. Die Präparation erfolgt über einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls auf dem ^1H -Kanal, gefolgt von der Entwicklungszeit t_1 , die zur Frequenzcodierung der ^1H -Kerne dient. Das Mischen wird über einen CP-Kontaktpuls auf beiden Kanälen durchgeführt, wobei die Pulsleistungen die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllen müssen (siehe Abschnitt 3.2.3). Schließlich wird der FID mit t_2 aufgezeichnet. Nach der Prozessierung enthält die direkte Dimension die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne und die indirekte die der ^1H -Kerne. Wenn zwei Kernspins miteinander gekoppelt sind, dann erscheint im 2D-Spektrum ein Korrelationssignal bei den jeweiligen Verschiebungen (siehe Abb. 3.13b). Solche Kernspins, die nicht miteinander koppeln, zeigen dementsprechend kein Signal. Es gilt dabei zu beachten, dass die Intensität einer Korrelationen abhängig ist von den CP-Bedingungen, also von der dipolaren Kopplungsstärke, der Mobilität der Kerne, der CP-Kontaktzeit etc.

3.2.5.2 Homonukleare Korrelationen: Multiquantenexperimente

Im Fall von homonuklearen Korrelationen kann nicht auf Verfahren wie CP zurückgegriffen werden. Obwohl es Möglichkeiten wie NOE (engl. *nuclear overhauser effect*) oder Spindiffusion gibt, um Polarisation homonuklear weiterzugeben, bieten Multiquantenexperimente den Vorteil, dass auch Selbstkorrelationen (auch Autokorrelationen) der betreffenden Kernspezies sichtbar gemacht werden können.

Für ein Multiquantenexperiment müssen entsprechende Kohärenzen höherer Ord-

nung p angeregt werden. Mit einem einfachen $\frac{\pi}{2}$ -Puls wird dies nicht erreicht, da hier lediglich eine Kohärenzordnung von $p = \pm 1$ (SQ) erzeugt wird. Während der Entwicklungszeit ändert sich diese Ordnung nicht. Allerdings können sich in der Dichtematrix (siehe Anhang B.1) Nicht-Diagonalelemente ebenfalls unter den Wechselwirkungen entwickeln und über weitere Pulse in Doppelquantenkohärenzen (DQ = engl. *double quantum*) mit $p = \pm 2$ umgewandelt werden. Um diese letztlich zu messen, werden sie wieder in Einquantenkohärenzen überführt, da nur solche überhaupt in der NMR messbar sind (siehe Anhang B.1). Allgemein besteht ein solches DQ-SQ-Korrelationsexperiment wiederum aus vier Teilen, die in Abb. 3.14 schematisch dargestellt sind.

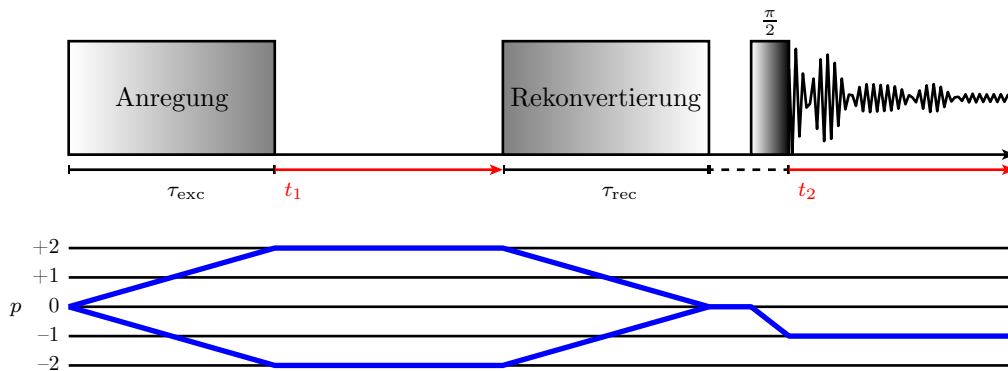


Abb. 3.14: Schematischer Aufbau eines DQ-SQ-Korrelationsexperiments

Während τ_{exc} werden zunächst Doppelquantenkohärenzen angeregt. Danach folgt die Entwicklungszeit t_1 , wobei sich die Kohärenzordnung nicht ändert, sondern sich die Spins unter den wirkenden Einflüssen entwickeln. Während der Rekonvertierungszeit τ_{rec} wird der ursprüngliche Spinzustand wiederhergestellt. Der letzte $\frac{\pi}{2}$ -Puls wandelt schließlich die Informationen in messbares Signal der Ordnung $p = -1$ (per definitionem) um. Da bei der Anregung nicht nur Doppelquantenkohärenzen, sondern alle Multiquantenkohärenzen ebenfalls angeregt werden, muss das Experiment dem exakten Kohärenzpfad folgen, der in Abb. 3.14 unten zu sehen. Durch den Phasenzklus, der die Phasen der Pulse in spezieller Form variiert, können die spektralen Beiträge der nicht gewollten Kohärenzen von dem MQ-Spektrum subtrahiert werden, und es ergibt sich das reine DQ-Spektrum. Bei DQ-Experimenten

ist es meist ausreichend, den Anregungsblock in vier Phasenschritte zu unterteilen, die in Kombination mit Cyclops [Levitt 09] einen Phasenzzyklus mit 16 Inkrementen bilden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Multiquantenkohärenzen zu erzeugen. Neben statischen Methoden [Emid 80] existiert eine ganze Reihe von Techniken, die unter MAS eingesetzt werden können. Letztere besitzen den Vorteil, dass sie zusätzlich zur Multiquantenanregung auch eine höhere Auflösung ermöglichen, da MAS viele Wechselwirkungen recht effektiv ausmittelt. Diese werden allerdings für die Multiquantenkohärenzen benötigt und müssen während des Experiments wiederhergestellt werden. Aus diesem Grund werden sog. Wiedereinkopplungstechniken (engl. *recoupling*) verwendet. Es gibt unterschiedliche Pulsfolgen, die beispielsweise die dipolare Wechselwirkung wiedereinkoppeln. Eine solchen Effekt liefert die BaBa-Sequenz (engl. *back-to-back*). Der Grundbaustein besteht dabei aus vier $\frac{\pi}{2}$ -Pulse, die zusammen eine Anregung bzw. Rekonvertierung von MQ-Kohärenzen bewirken. Ein solcher Block (siehe Abb. 3.15a) geht genau über die Dauer einer Rotorperiode τ_{rot} und wird so lange wiederholt, bis die Anregungszeit mit $\tau_{\text{exc}} = n \cdot \tau_{\text{rot}}$ bzw. die Rekonvertierungszeit $\tau_{\text{rec}} = n \cdot \tau_{\text{rot}}$ ausgefüllt ist.

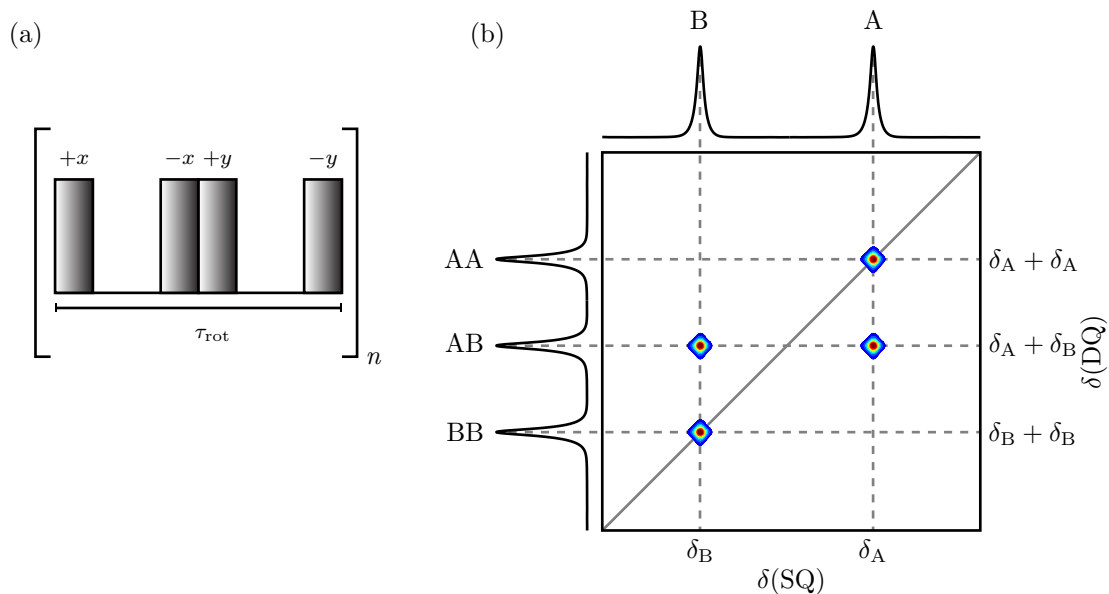


Abb. 3.15: (a) BaBa-Pulsblock, (b) Beispielspektrum eines DQ-SQ-Korrelationsexperiments

Das Ergebnis der Fourier-Transformation ist ein 2D-Spektrum, bei dem die direkte Dimension die SQ-Frequenzen enthält und die indirekte die DQ-Frequenzen. Die Skala der DQ-Dimension ist genau doppelt so groß wie die der SQ-Dimension. Ein Korrelationssignal zweier Kerne A und B (Kreuzpeak) erscheint dann in der DQ-Dimension bei der Summe der chemischen Verschiebungen $\delta_A + \delta_B$ und in der SQ-Dimension bei den chemischen Verschiebungen beider Kerne. Somit liegen die zwei Korrelationssignale auf einer waagerechten Linie im gleichen Abstand von der Diagonale des Spektrums. Ein Autokorrelationssignal erscheint entsprechend bei $\delta_A + \delta_A$ bzw. $\delta_B + \delta_B$ genau auf der Diagonalen (Autopeak).

MOLEKULARDYNAMIK VON
POLY(ETHYLMETHACRYLAT) AN
POLY(SILSESQUIOXAN)-
NANOPARTIKELN

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Dynamik der Polymermatrix in Nanoverbundstoffen. Ziel der Untersuchung ist es, Einflüsse von Nanopartikeln auf das sie umgebende Polymer zu finden, die zu veränderter Dynamik auf molekularer Ebene führt. Dies ist im Besonderen interessant, da zu vermuten ist, dass molekulare Phänomene Auswirkungen auf makroskopische Eigenschaften haben können.

In Abschnitt 4.1 wird Poly(ethylmethacrylat) (PEMA) als Modellsystem für molekulare Dynamik und Ordnungsphänomene von Polymeren an Oberflächen vorgestellt. Zunächst werden die Eigenschaften von Poly(*n*-alkylmethacrylaten) (PnAMA) allgemein geklärt, um dann vor diesem Hintergrund PEMA hervorzuheben. Abschnitt 4.2 erläutert unter anderem die Herstellung und die Eigenschaften der einzelnen zu untersuchenden Nanoverbundstoffe und ihre Verwendung als Modellsysteme. In Abschnitt 4.3 wird zunächst die Molekulardynamik von PEMA beschrieben. Dabei wird gezeigt, dass die Sprungdynamik der Carboxylgruppe von PEMA in der Schmelze über einen größeren Temperaturbereich simuliert werden kann als bisher aus der Literatur bekannt. Diese Simulationen werden in Abschnitt 4.4 und 4.5 auf die Modellsysteme übertragen, um die Einflüsse der Nanopartikel auf die Polymerdynamik

zu untersuchen. Abschnitt 4.6 fasst schließlich alle Ergebnisse noch einmal zusammen.

4.1 Poly(*n*-alkylmethacrylate)

Als PnAMA werden die Homologe des unter dem Namen Plexiglas[®] bekannten Poly(methylmethacrylat) (PMMA) bezeichnet. Der Polymerrückgrat besteht aus polymerisierter Methacrylsäure (MA), deren Säuregruppe mit einer entsprechenden *n*-Alkylseitenkette verestert worden ist. Die Polymerisation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen und beinhaltet Lösungs-, Emulsions-, Suspensions- sowie Substanzpolymerisation. Allen PnAMA gemeinsam ist ihre amorphe und transparente Erscheinung, die eine hohe chemische Stabilität aufweist, jedoch bei Temperaturen ab 180 °C zunehmend destabilisiert wird. Die breiteste Anwendung in der Industrie findet PMMA, da im Vergleich zu seinen höheren Homologen die Glasstemperatur ca. 100 °C höher liegt. Wegen der Möglichkeit zur einfachen Verarbeitung und seiner guten Lichtdurchlässigkeit wird PMMA besonders als Glasersatz in der Bauindustrie und in der elektronischen sowie optischen Industrie verwendet. Die Polymere mit längeren Seitenketten spielen in der industriell eher eine untergeordnete Rolle und werden praktisch nur als Additive in anderen Produkten eingesetzt. Auch PEMA wird als Zusatzstoff von der Industrie genutzt. Es kommt z. B. als Bindemittel in puderhaltigen Kosmetikprodukten vor und wurde auch schon für Schädelknochenimplantate in Verbindung mit Hydroxylapatit eingesetzt [Rotaru 06].

4.1.1 Chemische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, bestehen PnAMA aus polymerisierten Methacrylsäureestern. Der Grundbaustein MA wird jährlich im Mio.-Tonnen-Maßstab produziert und meist für die Synthese anderer Chemikalien verwendet. Großtechnisch wird sie durch Oxidation von Methacrolein zu Methylmethacrylat mit anschließender Verseifung hergestellt [Bauer Jr 00]. Im Labormaßstab kann sie jedoch einfacher aus Acetoncyanhydrin (ACH) durch saure Hydrolyse gewonnen werden.

Die Säuregruppe der Methacrylsäure bietet eine sehr gute Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung. Aus diesem Grund werden die *n*-Alkylmethacrylate unter anderem durch saure Veresterung dargestellt, wobei das hohe Polymerisationspotential

beachtet werden muss. Nach der Synthese der Monomere kann die Polymerisation durchgeführt werden. Eine spätere Funktionalisierung ist in der Regel nicht oder nur unter sehr schwierigen Umständen möglich.

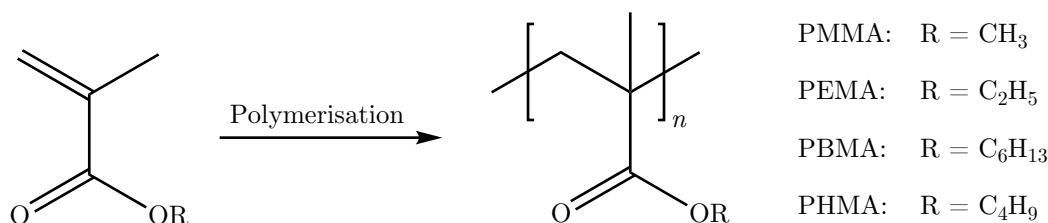


Abb. 4.1: Polymerisationsschema von *n*-Alkylmethacrylaten

Die Polymerisation kann nicht nur in vielen möglichen Medien und Formen durchgeführt werden, sondern auch über unterschiedliche Mechanismen, die verschiedene Resultate hervorbringen. Während die radikalische Polymerisation in Toluol eher schnell und unspezifisch verläuft und breite Molekulargewichtsverteilungen zur Folge hat, eignen sich die sog. kontrollierten Polymerisationsarten, um Polymere mit definierten Molekulargewichten und kleinen Polydispersitäten zu gewinnen. Besonders hervorzuheben sind die lebende anionische Polymerisation sowie die ATRP (engl. *atom transfer radical polymerization*), die auch in dieser Arbeit zur Darstellung der Proben verwendet wurde.

Alle PnAMA zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität aus, die sich besonders in ihrer Hydrolysebeständigkeit äußert und auf die sauren Eigenschaften der Methacrylsäure zurückgeführt werden kann. Des Weiteren sind PnAMA sehr beständig gegen Strahlung und durchlässig für scharf fokussiertes Laserlicht, was die Verwendung für optische Anwendungen wie DVD, Linsen oder Lichtleiter interessant macht.

Wie die meisten Polymere mit Seitenketten haben die PnAMA pseudo-Stereozentren am α -Kohlenstoffatom der Hauptkette. R und S können dabei nicht unterschieden werden, da die genauere Klassifizierung durch die sehr langen Reste nicht gelingen kann. Stattdessen werden die asymmetrischen Zentren in Sequenzen zusammengefasst. Die kleinste Einheit stellt eine Diade dar. Sie kann entweder als racemisch (r) oder meso (m) bezeichnet werden. Ersteres bedeutet, dass zwei aufeinander folgende

Stereozentren eine unterschiedliche Stereochemie besitzen, und Letzteres bezeichnet eine gleiche Stereochemie. Nach ihren wahrscheinlichsten Sequenzen werden dem Polymer bestimmte Taktizitäten zugeschrieben. Ein Polymer mit hohem *r*-Anteil ist syndiotaktisch (*s*) und eines mit vielen *m*-Sequenzen isotaktisch (*i*). Als ataktisch (*a*) wird es bezeichnet, wenn die *r*- und *m*-Anteile statistisch gleich wahrscheinlich sind.

4.1.2 Physikalische Eigenschaften

4.1.2.1 Glas temperatur

Wie in Kapitel 2.2 schon beschrieben wurde, ist der Glasübergang eines Polymers eine sehr wichtige Eigenschaft. Im Allgemeinen zeigt der Glasübergang eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht (siehe Kapitel 2.2). Diese Abhängigkeit wird mit der Anzahl der Kettenenden pro Volumeneinheit in Verbindung gebracht, welche zu einer Erhöhung der Mobilität führt und die Glas temperatur demnach absenkt. Die Fox-Flory-Gleichung 2.34 bewahrt dabei auch für unterschiedliche Taktizitäten ihre Gültigkeit, besitzt dann aber in der Regel abweichende Parameter, wie anhand von PMMA gezeigt wurde [Ute 95]. Wind konnte in seiner Arbeit nachweisen, dass auch radikalisch polymerisiertes *a*-PEMA der Fox-Flory-Gleichung gehorcht und im Bereich der Parameter von PMMA liegt [Wind 01].

Ein weiterer Einfluss auf den Glasübergang kommt durch die chemische Struktur der Seitenkette zustande. Die Glasübergangstemperatur T_g ändert sich dabei mit der Länge der Seitenkette, was besonders bei PnAMA von Bedeutung ist. Sie nimmt mit steigender Kettenlänge ab und wurde von Floudas et al. über die empirische Gleichung

$$T_g = (0,996N_C^2 - 27,12N_C) \cdot K \quad (4.1)$$

mit der Anzahl $N_C < 13$ der C-Atome in der Seitenkette verknüpft [Floudas 98]. Auch hier wird die sinkende Glas temperatur mit einer Erhöhung der Dynamik in der Seitenkette erklärt, da auf diese Weise das freie Volumen im Polymer steigt.

4.1.2.2 Dynamik in der Schmelze

In Kapitel 2.3 wurden bereits die allgemeinen Relaxationsphänomene in Polymer-schmelzen vorgestellt. PnAMA wurden in der Vergangenheit vielfältig auf ihre lokale Mobilität hin untersucht, unter anderem von Ishida [Ishida 61, Ngai 06], Floudas [Floudas 98], Williams [Williams 66], Beiner [Beiner 01, Beiner 03] und Spiess [Kulik 94a, Wind 03, Wind 05a, Wind 05b, Wind 05c]. Besonders für höhere Analoge wurde eine ausgeprägte Dynamik festgestellt, die bei langen Seitenketten eine getrennte Betrachtung von Polymerrückgrat und Seitenkettendomänen gestattet. Dadurch konnten u. a. zwei Glasübergänge beobachtet werden [Beiner 01, Beiner 03]. In der kalten Schmelze wurde sowohl α - wie auch β -Relaxation gemessen, und die Vereinigung der beiden Prozesse bei höheren Temperaturen zu einem gemeinsamen dielektrischen α -Relaxationszweig konnte über ein *merging*-Szenario gut beschrieben werden [Mpoukouvalas 09]. Kulik und Wind et al. wiesen durch Festkörper-NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) eine weitere Relaxationsmode nach, die bis zu zwei Dekaden langsamer ist als die α -Relaxation [Kulik 94a, Wind 03, Wind 05a, Wind 05b]. Sie wurde als Isotropisierung der Hauptkettendynamik identifiziert, die durch eine erweiterte segmentelle Mobilität zustande kommt, in der Größenordnung von fünf bis zehn Wiederholeinheiten auftritt und als strukturelles Gedächtnis bezeichnet wird. In letzter Zeit konnte aber noch eine weitere Relaxationsmode in der Literatur beschrieben werden, die noch langsamer als die Isotropisierungsdynamik ist und in der Arbeit von Mpoukouvalas et al. mit einer Ionenbeweglichkeit erklärt wurde [Mpoukouvalas 09].

Von den soeben beschriebenen Relaxationsmoden wird in dieser Arbeit vor allem die Isotropisierungsdynamik von besonderer Bedeutung sein, da sie mit statischer ^{13}C -Festkörper-NMR gut verfolgt werden kann. Abb. 4.2 zeigt exemplarisch das ^{13}C -NMR-Signal der Carboxylgruppe von PEMA bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb des Glasübergangs von ca. 340 K zeigt die Carboxylgruppe das typische statische Pulverspektrum eines asymmetrischen CSA-Tensors (engl. *chemical shift anisotropy*) mit den Komponenten $\delta_{11} = 269$ ppm, $\delta_{22} = 150$ ppm und $\delta_{33} = 113$ ppm

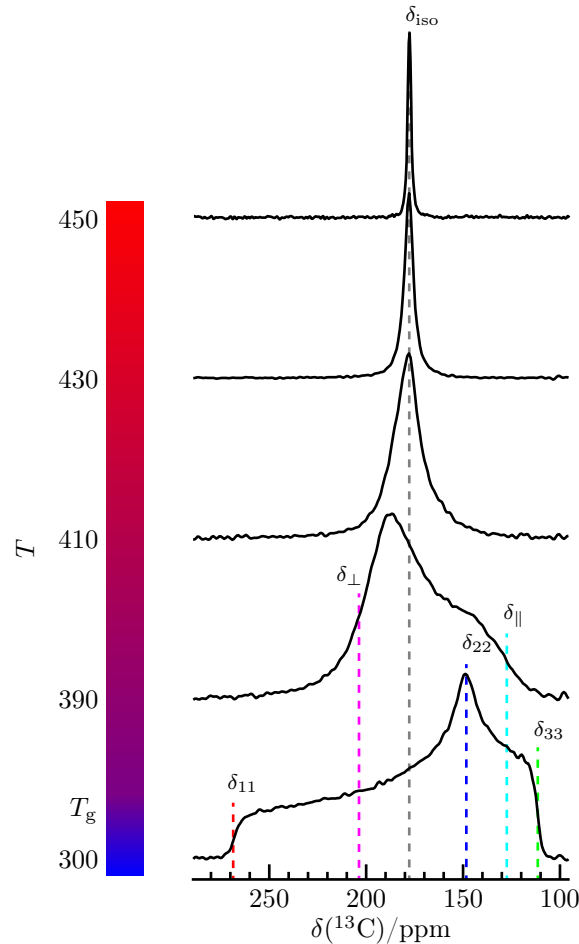


Abb. 4.2: Statische ^{13}C -NMR-Spektren der Carboxylgruppe von PEMA bei verschiedenen Temperaturen

sowie einer isotropen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{iso}} = 177,3 \text{ ppm}^{\text{a}}$. Mit der Konvention $|\sigma_{zz}| \geq |\sigma_{xx}| \geq |\sigma_{yy}|$ aus Anhang B.2.4 ergeben sich die Tensorwerte $\sigma_{zz} = -91,7 \text{ ppm}$, $\sigma_{yy} = 27,3 \text{ ppm}$ und $\sigma_{xx} = 64,3 \text{ ppm}$, und die Wechselwirkungsstärke ist damit $\delta_{\sigma} = |\sigma_{zz}| = 91,7 \text{ ppm}$. Jede Dynamik, die die Carboxylgruppe unterhalb T_g erfährt, befindet sich im langsamen Grenzfall, was sich in der Invarianz der Linienform bei Temperaturänderungen widerspiegelt. Daher sind in diesem Temperaturregime über Linienformanalysen keine Informationen zu Korrelationszeiten zugänglich. Erst bei Temperaturen oberhalb T_g wird die Resonanzlinie temperaturabhängig und der Tensor ändert seine Form hin zu einem axialsymmetrischen Tensor. Seine senkrechte Komponente ist $\delta_{\perp} = 204,5 \text{ ppm}$ bzw. $\sigma_{\perp} = -27,2 \text{ ppm}$ und die parallele Komponente $\delta_{\parallel} = 122,9 \text{ ppm}$ bzw. $\sigma_{\parallel} = 54,4 \text{ ppm}$. Somit bleibt die

^aIn dieser Arbeit wird die δ -Skala für die chemische Verschiebung relativ zur Referenzsubstanz verwendet und die σ -Skala für Tensorwerte, die auf σ_{iso} bezogen werden

Definition der isotropen chemischen Verschiebung $\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (2\delta_{\perp} + \delta_{\parallel}) = 177,3 \text{ ppm}$ unangetastet, doch die Stärke der CSA beträgt mit $\delta_{\sigma} = |\sigma_{\parallel}| = 54,4 \text{ ppm}$ weniger als zwei Drittel im Vergleich zum starren Fall. Die Abweichung von den von Wind und Kulik veröffentlichten Werten mit $\delta_{\perp} = 197 \text{ ppm}$ und $\delta_{\parallel} = 138 \text{ ppm}$ kommen durch eine Temperaturabhängigkeit der Tensorbreite zustande, was an späterer Stelle diskutiert werden soll. Die unterschiedlichen Tensorwerte haben jedoch keinen phänomenologischen Einfluss auf den weiteren Verlauf der Linienform bei höheren Temperaturen, denn die Resonanzlinie verschmälert sich mit steigender Temperatur bis hin zu einer scharfen isotropen Linie.

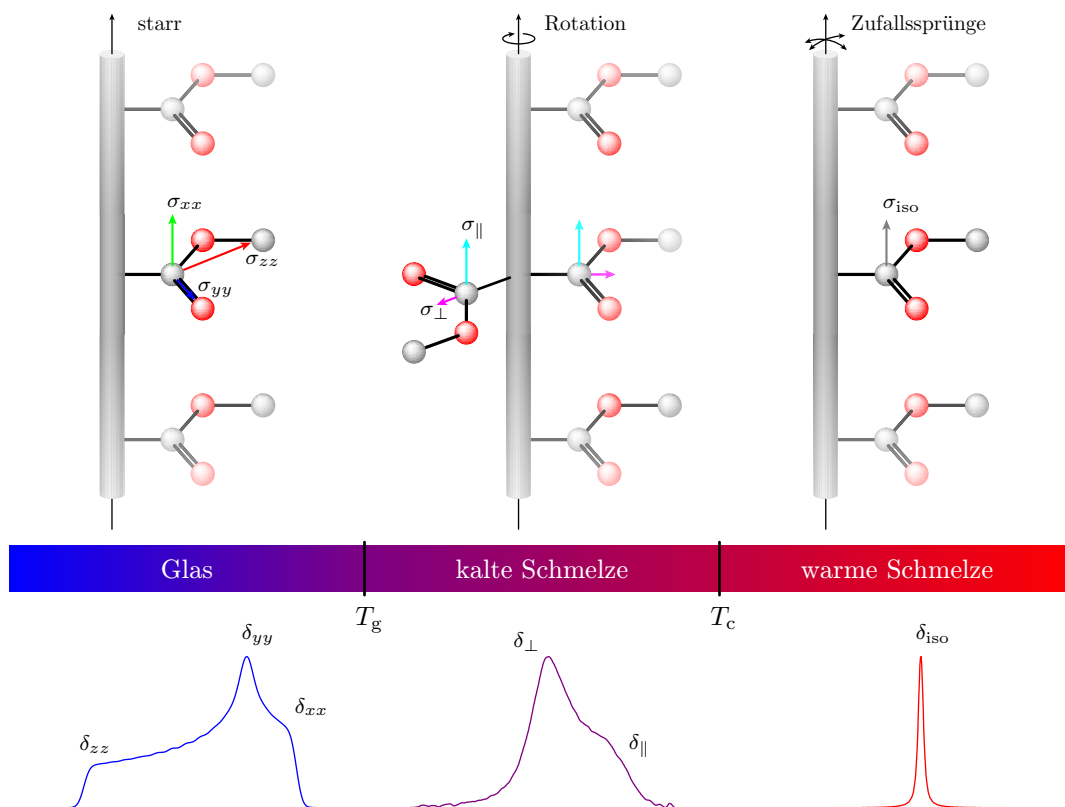


Abb. 4.3: Orientierungen des ^{13}C -CSA-Tensors relativ zur Hauptkette: Sind keine weiteren Informationen zugänglich als die reinen Linienformen, so können diese nur qualitativ mit einem Bewegungsmechanismus verknüpft werden.

Um die messbaren Linienformänderungen in den ^{13}C -NMR-Spektren mit Bewegungsmechanismen zu verknüpfen, muss die Orientierung des Hauptachsensystems PAS (engl. *principal axis system*) des starren CSA-Tensors relativ zur Polymerkette bekannt sein. Die Orientierung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Detail

beschrieben (siehe Abschnitt 4.3.1). Abb. 4.3 zeigt jedoch qualitativ, mit welcher Art von Bewegung die jeweilige Linienform in Verbindung gebracht werden könnte. In Kapitel 2.3.3 ist der β -Prozess ganz allgemein als die langsamste Seitenkettenreorientierung eingeführt worden, die über dielektrische Spektroskopie im Glas gemessen wurde. Eine Sprunggeometrie kann über solche Messungen jedoch nicht bestimmt werden, da die dielektrischen Antwortfunktionen lediglich Informationen über Reorientierungszeiten enthalten. Erst statische multidimensionale NMR-Experimente ermöglichten Kulik et al. den Zugang zur Geometrie der β -Relaxation [Kulik 94a]. Bereits unterhalb T_g wurden 180° -Sprünge der ganzen Seitengruppe nachgewiesen. Allerdings wird die β -Relaxation bereits von weiteren Molekularbewegungen beeinflusst, die auf kleine Taumelbewegungen und eingeschränkte Sprünge zurückzuführen sind [Schmidt-Rohr 94a, Heuer 96]. Daher können α - und β -Prozess in der Schmelze nicht klar getrennt werden, was durch ^2H -Austausch-NMR-Experimente an deuterierten PEMA-Proben gezeigt werden konnte [Kuebler 97]. Der axialsymmetrische Tensor ist demnach vor dem eigentlichen Isotropisierungsprozess bereits senkrecht zur Hauptkettenachse vorgemittelt [Kulik 94a]. Die Isotropisierung selbst ist dann nur durch Reorientierungen parallel zur Hauptkette zu erklären. Während also die Verschmälerung der Resonanzlinie anfangs den α -Prozess zur Ursache hat, wird die weitere Linienverschmälerung bis hin zur isotropen Linie durch die Isotropisierung der Hauptkettendynamik vorangetrieben.

4.1.3 Synthese von ^{13}C -Poly(ethylmethacrylat)

^{13}C -Isotopenmarkierung von Ethylmethacrylat

In der NMR ist es oft erforderlich, Substanzen mit den entsprechenden NMR-aktiven Isotopen anzureichern. Im Fall von Kohlenstoff ist die Anreicherung von ^{13}C besonders unter statischen Festkörperbedingungen von Vorteil. Dieser Umstand hat seine Gründe zum einen in der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C mit 1,1 % im Vergleich zu 98,1 % des Spin-0-Kerns ^{12}C . Zum anderen wird die ohnehin schon schwache Intensität zusätzlich auf breite Resonanzlinien verteilt. Es resultieren da-

her u. a. sehr lange Messzeiten. Beispielsweise vervierfacht sich die Messzeit bei halber Spinanzahl, wenn eine gleiche spektrale Qualität erreicht werden soll.

Die Anreicherung mit seltenen Kernspezies ist aber auch aus weiteren Gründen hilfreich. Wie die Semantik des Wortes Markierung verrät, wird das Hervorheben bestimmter Molekülteile oder Sequenzen durch selektive Anreicherung seltener Isotope ermöglicht. Aus diesem und dem zuvor angeführten Grund wurde eine ^{13}C -Markierung des Ethylmethacrylates (EMA) durchgeführt. Auf diese Weise konnte die geringe Intensität des ^{13}C -Kerns erhöht und bestimmte Kettensegmente variabler Länge und Position gegenüber dem Rest der Polymerkette hervorgehoben werden.

Die Synthese von ^{13}C -EMA wurde ausgehend von Aceton und Kaliumcyanid geplant und durchgeführt. Bei KCN handelt es sich um eine als sehr giftig eingestufte Substanz (T⁺/N; R-Sätze: 26/27/28-32-50/53), die bei einer Inkorporation der letalen Dosis von $1-2 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ tödlich wirkt, da sie ein Enzym der Atmungskette blockiert. Aus diesem Grund musste beim Umgang mit KCN mit äußerster Vorsicht unter dem Abzug und mit Atemschutz gearbeitet werden, da die Resorption besonders über die Schleimhäute geschieht. Das verfolgte Reaktionsschema ist in Abb. 4.4 gezeigt und wurde in drei Schritten durchgeführt.

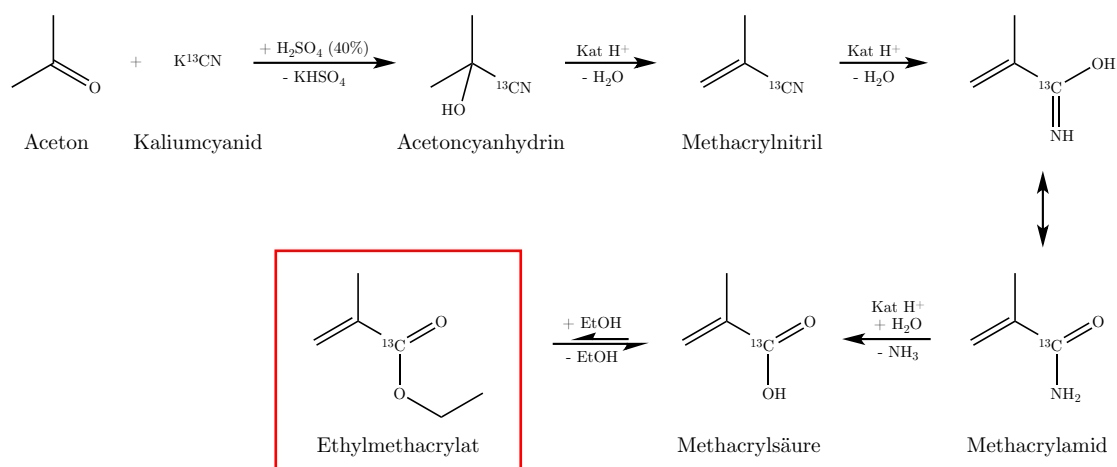


Abb. 4.4: Darstellung des ^{13}C -EMA

Im ersten Schritt wurden Aceton und ^{13}C -angereichertes Kaliumcyanid in einer nukleophilen Addition zu Acetoncyanhydrin (^{13}C -ACH) umgesetzt. Dabei ist eine

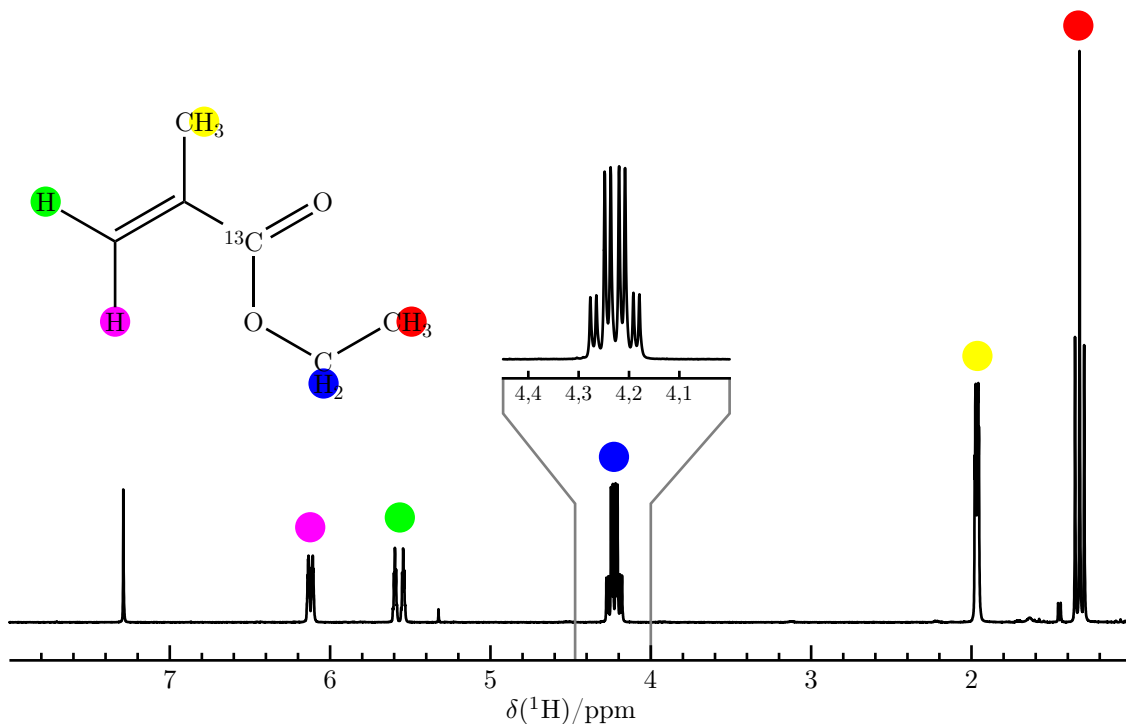


Abb. 4.5: ^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -EMA in CDCl_3 : Die zusätzliche Aufspaltung der Signale durch J-Kopplungen zum angereicherten ^{13}C -Kern ist deutlich zu sehen.

kurzweilige Bildung von Blausäure möglich, deren Siedepunkt bei $26\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Daher musste mit $10\text{ }^\circ\text{C}$ -Rückflusskühlung gearbeitet werden. Um die Löslichkeit des entstehenden KHSO_4 zu erhöhen, lief die Reaktion selbst bei $40\text{ }^\circ\text{C}$, da ansonsten eine gallertartige Masse entstand, die nicht mehr effektiv gerührt werden konnte. Wegen des stark exothermen Charakters der Reaktion war anfangs Kühlung im Eisbad notwendig und später ein Öl- bzw. Wasserbad. Die Synthese lieferte Ausbeuten von über 80% .

Nach Extraktion und Destillation des ^{13}C -ACH konnte die zweite Stufe durchgeführt werden. In mehreren Teilschritten erfolgte die Synthese bis hin zur Methacrylsäure (^{13}C -MA). Unter stark sauren Bedingungen wurde zuerst in einer sehr schnellen Reaktion ^{13}C -ACH zu Methacrylnitril dehydratisiert. Das dabei entstandene Wasser konnte unter Einsatz von stark hygroskopischer rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) abgefangen werden. Danach wurde mit Hilfe von Toluolsulfonsäure als Katalysator die saure Hydrolyse über das Methacrylamid bis zur Methacrylsäure durchgeführt, die eher langsam verlief. Während der gesamten zweiten Stufe musste Hydrochinon eingesetzt werden, um die Polymerisation der an der Reaktion teilneh-

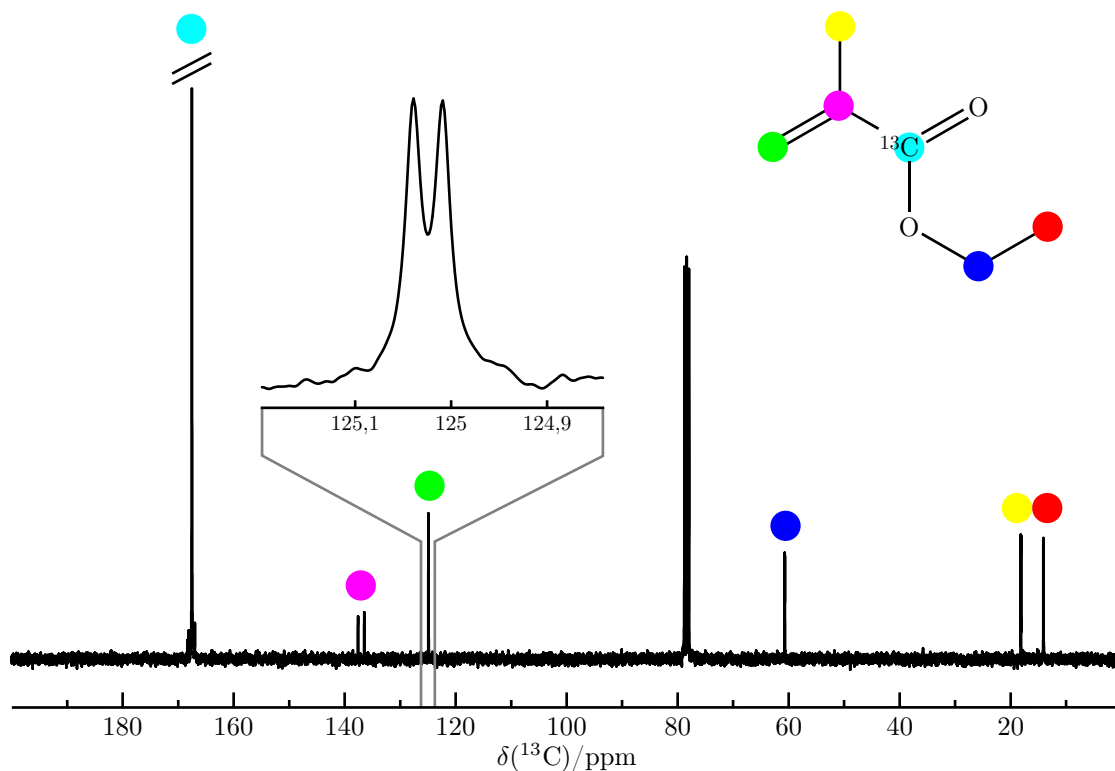


Abb. 4.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}C -EMA in CDCl_3 : Es kommt zu einer Aufspaltung der Signale durch J-Kopplungen zum angereicherten ^{13}C -Kern.

menden Spezies zu unterbinden.

Für den dritten und letzten Schritt wurde die Reaktionsmischung nicht aufgearbeitet, sondern im gleichen Kolben weiterverwendet. Bei der Veresterung der Methacrylsäure mit Ethanol stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, das weiter auf der Seite der Edukte lag, wie einige Vorversuche zeigten. Durch eine azeotrope Veresterung konnte das Gleichgewicht allerdings auf die Produktseite verschoben werden. Dazu wurde ein inverser Wasserabscheider mit Chloroform als Schlepplmittel verwendet, um das bei der Veresterung entstehende Wasser aus dem Reaktionskolben zu entfernen. Das azeotrope Gemisch Wasser-Chloroform hat einen Wasseranteil von ca. 2% und der Siedepunkt ist ca. 56 °C. Das Produkt wurde anschließend aufgearbeitet und die Reinheit mittels ^1H -NMR und ^{13}C -NMR bestätigt. Durch Vergleich der Integrale der ^{13}C -Resonanzlinien wurde der ^{13}C -Markierungsgrad zu ca. 96% bestimmt.

Während in ^1H -Spektren Kopplungsmultiplets den Normalfall darstellen, sind in der ^{13}C -NMR für gewöhnlich keine Aufspaltungen durch J-Kopplungen festzustellen, da

unter Entkopplung der Protonen gearbeitet wird. Im Fall einer ^{13}C -Markierung jedoch können J-Kopplungen zwischen dem angereicherten Kohlenstoffkern und den benachbarten seltenen ^{13}C -Kernen auftreten. Im ^{13}C -Spektrum von ^{13}C -EMA ist die Aufspaltung von ca. 3 Hz der Resonanzlinie des β -Kohlenstoffs bei entsprechender Vergrößerung gut zu erkennen (siehe Abb. 4.6). Auch im ^1H -Spektrum kann eine zusätzliche Aufspaltung der Signale festgestellt werden. Exemplarisch ist in Abb. 4.5 das duplizierte Quartett der Methylenprotonen der Ethylgruppe mit einer zusätzlichen Kopplungskonstante von ca. 2,5 Hz gezeigt.

ATRP von Ethylmethacrylat

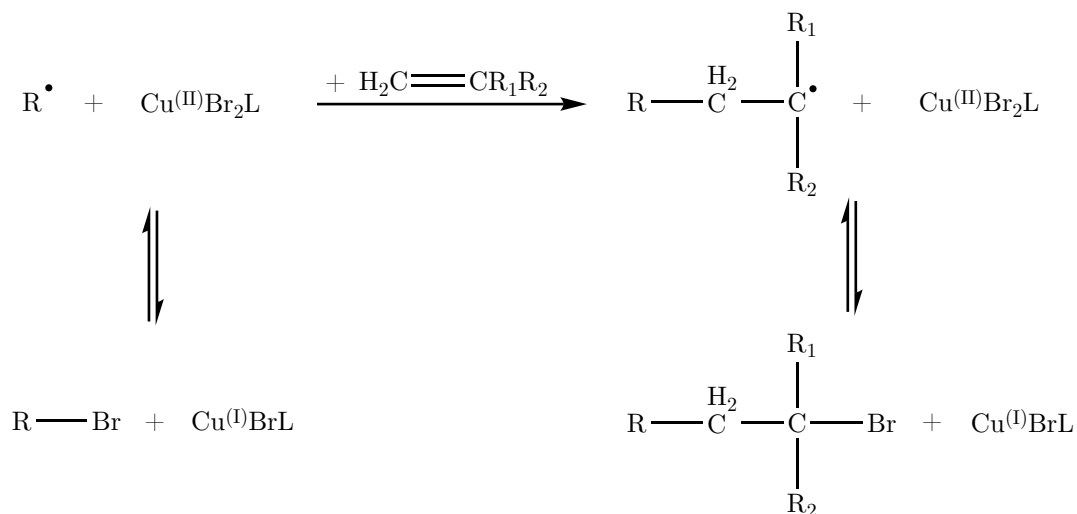
Die Synthese des markierten PEMA wurde über eine lebende radikalische Polymerisation durchgeführt. Radikale sind hochreaktive Teilchen, deshalb kommt es bei unkontrollierten radikalischen Polymerisationen besonders schnell zu Kettenabbruchreaktionen wie Kettentransfer, Rekombination oder Disproportionierung. Eine lebende und somit kontrollierbare radikalische Polymerisation ist daher nur möglich, wenn Kettenabbrüche möglichst unterbunden werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine solche Kontrolle über die ansonsten spontanen Reaktionen zu erlangen. Neben der NMRP (engl. *nitroxide mediated radical polymerization*) [Tebben 11] und dem RAFT-Prozess (engl. *reversible addition-fragmentation chain transfer*) Chievari:1998iy, die hier nicht behandelt werden sollen, existiert noch die ATRP [Kato 95, Wang 95].

Die Initiierung bei dieser metallkatalysierten Polymerisation wird durch Alkylhalogenide und Metallkomplexe des Typs $\text{M}^{(n)}\text{X}_n\text{L}_m$ (X: Halogenid, M: Metallkation, L: Ligand) ermöglicht.



In diesem Reaktionsschema ist R die wachsende Kette. Zur Aktivierung ihres Kettenendes wird die Halogenidbindung der sog. schlafenden Spezies homolytisch gespalten und das Halogenid auf das Metallzentrum übertragen. Die Deaktivierung verläuft

genau umgekehrt durch Rekombination der Kette mit dem Halogenid.



Die aktive Spezies liegt in einem Gleichgewicht mit ihrer schlafenden Form, kann aber andererseits mit einem Monomer reagieren. Die gewachsene Kette liegt wiederum mit ihrer schlafenden Form im Gleichgewicht, kann aber auch wie zuvor weiter reagieren. Dadurch, dass nur die aktivierte Kette wachsen kann, wird es ermöglicht, die Reaktionsgeschwindigkeit einzustellen, indem die Konzentrationen von Metallkomplex und Initiator variiert werden. Der Metallkomplex selbst geht nur mit Hilfe des Liganden in Lösung, und somit hängt die Metallkomplekonzentration von der Menge des Liganden ab. Bei kleinen Einsatzmengen im μg -Bereich, wie in dieser Arbeit realisiert, gibt es die Möglichkeit die oxidierte Form des Metallkomplexes ebenfalls miteinzusetzen, um das Gleichgewicht weiter auf die Seite der schlafenden Kettenform zu verschieben.

Der Polymerisationsgrad \bar{X}_n bei lebenden Polymerisationen hängt im Allgemeinen nur von der eingesetzten Initiatorkonzentration $[\text{I}]_0$ und der eingesetzten Monomerkonzentration $[\text{M}]_0$ ab:

$$\bar{X}_n = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \quad (4.2)$$

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \cdot M_M \quad (4.3)$$

Der Polymerisationsgrad und somit auch das Zahlenmittel des Molekulargewichts

lassen sich dann abschätzen.

Bei der Synthese des **PEMA** kam Ethyl-2-bromoisobutyrat (EiBBr) als Initiator zum Einsatz. Es wurden sowohl CuBr als auch CuBr₂ verwendet. Beide Salze wurden mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Komplexbildner im Lösungsmittel Anisol löslich gemacht. Das ¹³C-EMA wurde auf einen 20 %-igen Markierungsgrad verdünnt, um bei der späteren NMR-Untersuchung dipolare Wechselwirkungen und Spindiffusion zwischen ¹³C-Positionen zu vermeiden. Die eingesetzten Mengen ließen ein mittleres Molekulargewicht von $\overline{M}_n = 24734 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ erwarten. Dieser Wert wurde durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= 23672 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \overline{M}_w &= 25356 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \text{PDI} &= \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,07\end{aligned}$$

recht gut bestätigt.

Taktizität von PEMA

Die markierte **PEMA**-Probe wurde des Weiteren auf ihre Taktizität hin untersucht. Durch ¹³C-NMR des gelösten Polymers können zum Beispiel die Triaden anhand der Hauptkettenmethylkohlenstoffs und die Pentaden durch Analyse des Carboxylkohlenstoffs bestimmt werden, da sie von der Taktizität abhängige chemische Verschiebungen aufweisen [Goni 92]. In Abb. 4.7 sind diese beiden Regionen hervorgehoben. Über die Integrale können die jeweiligen relativen Anteile bestimmt werden, die in Tab. 4.1 gelistet sind. Sie entsprechen weitgehend den in der Literatur beschriebenen Werten. Wie bei den Pentaden gut zu sehen ist, existiert mit 46 % ein sehr hoher Anteil vollkommen racemischer rrrr-Sequenzen. Aus den Triaden lässt sich berechnen, wie hoch der Gesamtanteil racemischer Diaden ist:

$$r_t = rr + 0,5 \cdot rm = 83,5\%$$

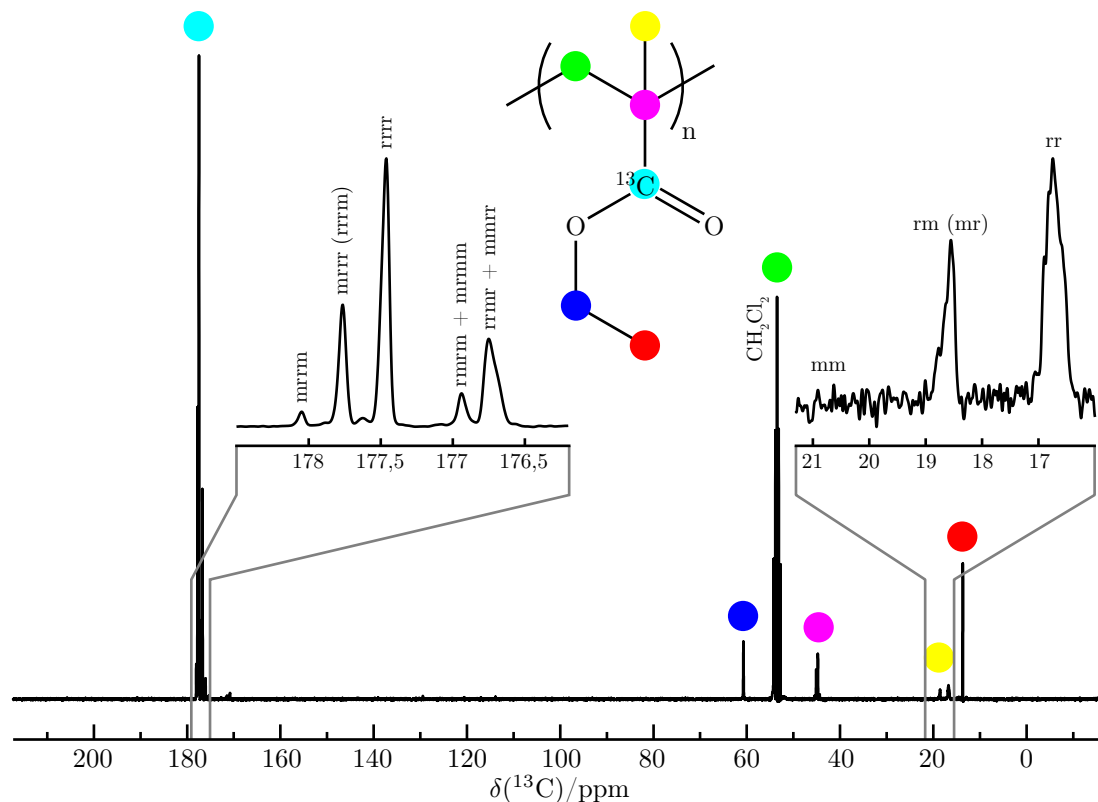


Abb. 4.7: ^{13}C -NMR-Spektrum von **PEMA** in CD_2Cl_2 : Die chemischen Verschiebungen der Triaden und Pentaden sind gekennzeichnet.

Aus den Pentaden kann dieser Anteil ebenfalls berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 r_p &= rrrr \\
 &+ 0,5 \cdot mrrm \\
 &+ 0,75 \cdot mrrr \\
 &+ 0,625 \cdot (rrmr + mmrr) \\
 &+ 0,375 \cdot (rmmm + mrrm) \\
 &= 80,25 \%
 \end{aligned}$$

Beide berechneten Anteile liegen über 80%. Der Unterschied zwischen r_t und r_p kommt von dem schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, das die Messung der mm-Triade, die bei 2% erwartet wird, unmöglich machte. Die Werte deuten auf eine sehr große syndiotaktische Stereoregularität hin. Goñi et al. konnten zeigen, dass diese Taktizität kein Zufall ist, sondern das Ergebnis statistischer Bernoulli-Wahrscheinlichkeit.

Kohlenstoff	Sequenz	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	Anteil [%]
$(\text{CH}_3)_\alpha$	rr	16,57	67
	mr (rm)	18,45	33
	mm	20,75	0
COO	rrmr + mmrr	176,73	25
	rmrm + mrmm	176,91	7
	rrrr	177,47	46
	mrrr (rrrm)	177,79	20
	mrrm	178,11	2

Tab. 4.1: Stereoregularität von PEMA

4.2 PSSQ-graft-PEMA-Nanopartikel

4.2.1 Eigenschaften

In Nanoverbundmaterialien treffen zwei physikalisch und chemisch mitunter vollkommen unterschiedliche Stoffe aufeinander: Anorganische Nanopartikel mit einer großen Oberflächenspannung auf der einen Seite und die energetisch günstige Polymermatrix auf der anderen. Die thermodynamische Inkompatibilität beider Komponenten führt zu Schwierigkeiten bei der Herstellung bzw. dem Mischen. Das Resultat sind metastabile Systeme, wobei die Nanopartikel aggregieren können und somit makroskopisch Phasenseparation auftritt [Dehek 81, Pathmamanohar 81, Sperry 84]. Der Entmischungsprozess ist entropisch gesteuert und konnte beispielsweise durch TIRM (engl. *total internal reflection microscopy*) experimentell bestätigt werden [Bechinger 99].

Das intrinsische Bestreben der beiden Komponenten, sich zu trennen, kann eingeschränkt werden, indem Einfluss auf die Grenzfläche genommen wird. Es gibt unterschiedliche Methoden, das System zu stabilisieren. U. a. werden oberflächenaktive Substanzen eingesetzt, die den Potentialunterschied an der Grenzfläche herabsetzen sollen. Diese können physisorbiert oder chemisch auf der Oberfläche verankert sein. Des Weiteren kann die Mischbarkeit mit der Polymermatrix kann aber auch erhöht

werden, indem Polymerketten der Matrix auf der Oberfläche verpfropft werden und die Partikel somit Bürsten bilden [Corbierre 05, Lan 07]. Solche funktionalisierten Nanopartikel können dann homogen in der Polymermatrix verteilt werden. Daraus resultieren zwei Mischungsszenarien für Polymerketten mit dem Molekulargewicht M_P und Bürsten mit dem Molekulargewicht M_B . Wenn die Polymerketten kürzer als die Bürstenketten sind oder in deren Größenordnung ($M_P \lesssim M_B$), ergibt sich das Bild gequollener Bürsten, d. h. die Ketten sind zu einem gewissen Grad gestreckt. Sind umgekehrt die Bürstenketten kürzer als die Polymerketten ($M_P > M_B$) kollabieren die Bürsten. Es tritt Aggregation ein, wie im Fall der Partikel ohne Polymermatrix.

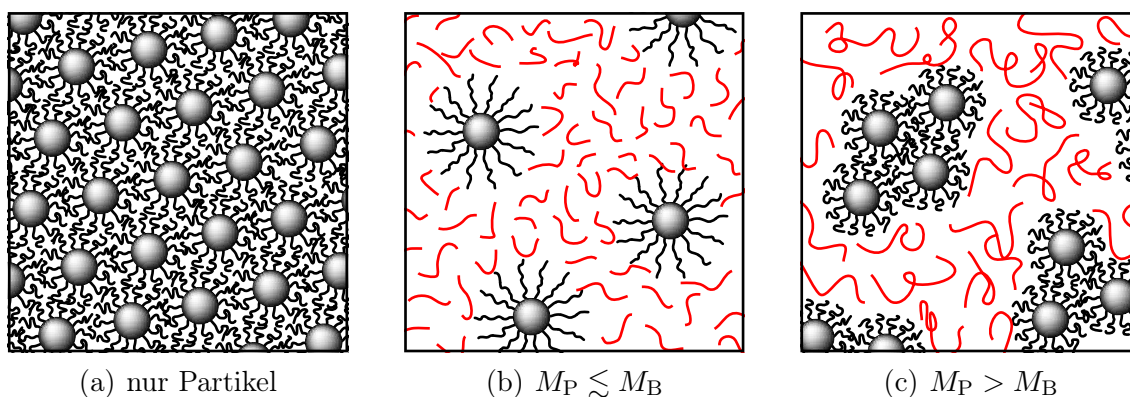


Abb. 4.8: Verschiedene Mischungsszenarien: Gute Dispersion (b) tritt ein, wenn die Bürsten länger oder in der Größenordnung der Polymerketten sind. Bei längeren Polymerketten tritt Entmischung (c) auf, und die Partikel aggregieren wie im Fall ohne Polymermatrix (a).

4.2.2 Synthese funktionalisierter PSSQ-Nanopartikel

Die verwendeten Nanopartikel bestehen aus Poly(silsesquioxan) (PSSQ) und wurden von S. Emmerling und G. Kircher am Max-Planck-Institut für Polymerforschung hergestellt [Emmerling 10]. Die Synthese wurde über saure Polykondensation von Methyltrimethoxysilan in Miniemulsion durchgeführt. Als oberflächenaktive Substanz und gleichzeitig als Säurekatalysator kam Dodecylbenzolsulfonsäure (DBA) nach Baumann et al. zum Einsatz [Baumann 94, Lindenblatt 00], wobei

die Methode am MPIP noch verbessert und für ATRP-Reaktionen erweitert wurde [Jakuczek 08a, Jakuczek 08b]. So wurde es ermöglicht, die Oberfläche zu funktionalisieren und ATRP-Startermoleküle auf die Oberfläche aufzubringen. Als Initiator kam 3-(chlorodimethylsilyl)propyl-2-bromo-2-methylpropanoat zum Einsatz, bei dem die Brombindung homolytisch gespalten und somit für radikalische Polymerisationen aktiviert werden kann. In Abb. 4.9 ist die Darstellung schematisch dargestellt.

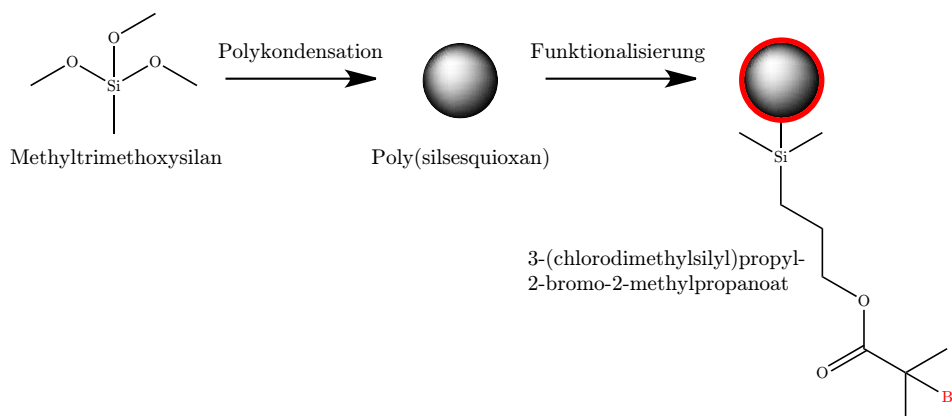


Abb. 4.9: Syntheschema der funktionalisierten PSSQ-Nanopartikel

4.2.3 *Grafting-from-ATRP* von Ethylmethacrylat

Für die Verpfropfung der PEMA-Ketten auf den Partikeln wurde eine *grafting-from-ATRP* verwendet, d. h. die Ketten wurden von der Oberfläche aus via ATRP polymerisiert. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Reaktion jederzeit abgebrochen (z. B. durch Zufuhr von Sauerstoff) und nach einer Aufreinigung fortgeführt werden kann.

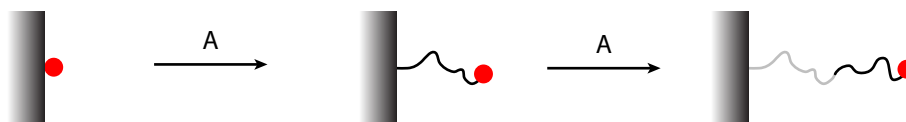


Abb. 4.10: Schrittweise ATRP: Die ATRP kann einfach unterbrochen werden, und der Großteil der Kettenenden lässt sich reinitiiert. So können Segmente variabler Position und Länge schrittweise polymerisiert werden.

Da die Kettenenden zum größten Teil in ihrer schlafenden Form vorliegen (siehe Abschnitt 4.1.3), bleiben sie nach einem Reaktionsabbruch in dieser Form erhalten. Ein geringer Teil der Kettenenden geht dennoch verloren, da die aktive Spezies mit anderen freien Radikalen rekombinieren kann. So wird nach jedem Polymerisationsschritt die Anzahl der polymerisierbaren Kettenenden verringert.

Hergestellte Systeme

Für die vorliegende Arbeit wurden in Kooperation mit S. Emmerling und G. Kircher verschiedene Bürstenpartikel hergestellt. Die Synthese folgte einer bereits von der Gruppe von J. Gutmann vorgestellten Vorschrift [Jakuczek 08b], die jedoch durch S. Emmerling um die Polymerisation von PEMA erweitert wurde. Neu war ebenfalls die schrittweise ATRP, die dazu verwendet wurde, drei markierte Systeme zu synthetisieren. Dabei wurden unterschiedliche Teile der Bürsten mit ^{13}C -EMA markiert. Die hergestellten Systeme sind in Tab. 4.2 aufgestellt.

Die Bürsten **PB**, **PBCore**, **PBShell** und **PBMix** wurden mit dem gleichen PSSQ-Kern hergestellt. Für **PBMid** musste ein neuer Kern synthetisiert werden, bei dem der hydrodynamische Radius jedoch beinahe doppelt so groß war. Auch die Gesamtgröße der mittig markierten Partikel war etwa doppelt so groß. Diese Abweichung stellte allerdings für die NMR-Untersuchungen kein Problem dar.

System	Markierung	$R_{h,\text{core}}$ [nm]	L_{shell} [nm]
PB	-	14	34
PBCore	innen	14	11 + 33
PBMid	mittig	31	15 + 30 + 44
PBShell	außen	14	33 + 7
PBMix	Matrix (stat.)	14	34

Tab. 4.2: Hergestellte Systeme

Die hydrodynamischen Radien der Kerne und Bürsten wurden mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (DLS) in Streuwinkeln von 30°-150° in 30°-Schritten mit

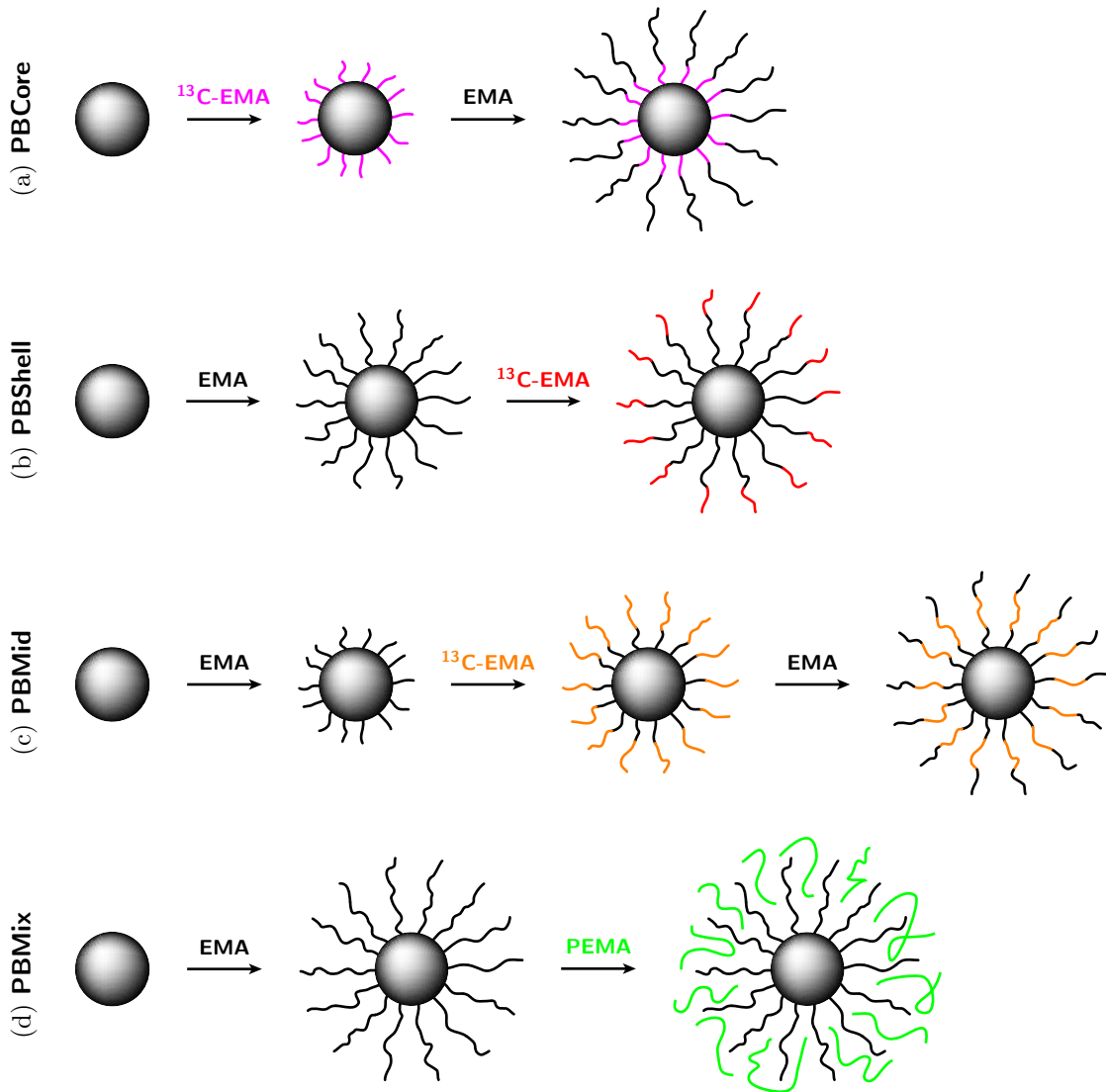


Abb. 4.11: Syntheschemata der untersuchten Systeme

einer Genauigkeit von 1 nm bestimmt. Die Schichtdicke L_{shell} der Schale wurde dann aus den hydrodynamischen Radien der Kerne $R_{\text{h,core}}$ und der Bürsten $R_{\text{h,brush}}$ über die Formel

$$L_{\text{shell}} = R_{\text{h,brush}} - R_{\text{h,core}} \quad (4.4)$$

berechnet.

Des Weiteren ist es S. Emmerling gelungen, mit Hilfe von Flusssäure in Toluol die unmarkierte Bürste **PB** von ihrem Kern zu trennen [Emmerling 10]. Dafür wurde eine Methode von Marutani et al. verwendet [Marutani 04], bei welcher der PSSQ-Kern aufgelöst wird, ohne dass die Estergruppen hydrolysiert werden. Somit war es mög-

lich die verpropften PEMA-Ketten auch mit Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) zu untersuchen.

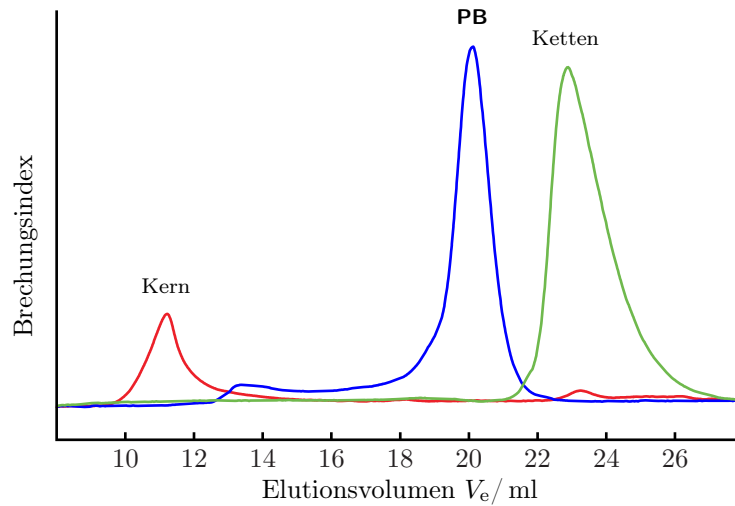


Abb. 4.12: GPC-Elutionskurven: Kern (rot), Bürste (blau) und Ketten (grün) (entnommen aus Ref. [Emmerling 10])

Die Messwerte für Kern, PEMA-Ketten und Bürste bestätigten die DLS-Ergebnisse. Die Elutionskurve zeigte das Maximum für die Bürste bei 11 ml, für die PEMA-Ketten bei 20 ml und für den Kern bei 23 ml. Mit Hilfe der GPC-Elutionskurve der PEMA-Ketten wurde ein Molekulargewicht von

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= 26100 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \overline{M}_w &= 37700 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \text{PDI} &= \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,45\end{aligned}$$

bestimmt [Emmerling 10]. Eine solche Analyse war für die markierten Systeme nicht möglich, da wegen der geringen Probenmenge keine Substanz zur Verfügung stand. Jedoch können Polymerisationsgrade und Molekulargewichte für die anderen Systeme abgeschätzt werden, da sie den gleichen Kern besitzen wie **PB**. Bei Vergleich der hydrodynamischen Radien können Molekulargewichte von $M_{n,\text{PBCore}} \approx 34000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $M_{n,\text{PBShell}} \approx 33700 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ angenommen werden. Auch wenn **PBMid** einen anderen Kern besitzt, ergibt sich zumindest eine untere Grenze für das Molekulargewicht. Bei einer *all-trans*-Konformation der PEMA-Ketten entspräche die hydrodynamische

sche Länge von 89 nm einem Molekulargewicht von $M_{n,\text{PBShell}} \geq 40500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Dieser Wert kann als Minimum angenommen werden. Die Molekulargewichte aller Bürsten liegen damit weit über dem Verschlaufungsmolekulargewicht $M_e \approx 8600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ von PEMA [Krevelen 76].

Das gemischte System **PBMix** wurde aus der unmarkierten Bürste **PB** und dem markierten freien Polymer **PEMA** hergestellt. Dabei wurden beide Komponenten im Massenverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran gelöst bzw. gequollen und anschließend zusammen in Methanol/Wasser ausgefällt. Das Molekulargewicht von **PEMA** liegt unter dem der Bürste. Es handelt sich daher um eine Mischung, wie sie in Abb. 4.8b gezeigt ist, in der die Polymerbürsten gequollen sind.

Die Bürste **PB** wurde des Weiteren wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben auf ihre Taktizität hin untersucht. Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses konnten allerdings nur die Triaden bestimmt werden, und es ergab sich genau wie für **PEMA** eine hohe syndiotaktische Stereoregularität von ca. 80 %. Die Bürsten zeigen demnach die gleiche Taktizitätsstatistik wie das freie PEMA. Somit kann festgehalten werden, dass sich die *grafting-from*-ATRP in dieser Beziehung nicht von der herkömmlichen ATRP unterscheidet.

4.3 Molekulardynamik von PEMA

In diesem Abschnitt soll exemplarisch mit Hilfe von PEMA der Einfluss von Oberflächen auf die Dynamik von Polymerketten untersucht werden. Deshalb ist es sinnvoll, zunächst die molekularen Prozesse im freien Polymer zu studieren und auszuwerten. Da PEMA eine ausgeprägte Dynamik in der Schmelze zeigt und es gelungen ist, das Polymer durch Copolymerisation mit PSSQ-Nanopartikeln zu verbinden bzw. zu mischen, wird an dieser Stelle zunächst das markierte **PEMA** als Referenzsystem beschrieben. Die Dynamik wurde mit Hilfe von Simulationen analysiert, die im Anhang A.1 detailliert beschrieben sind.

4.3.1 Geometrie der Carboxyldynamik

Die Dynamik der Carboxylgruppe in PEMA ist äußerst komplex, und die einzelnen Mechanismen sind bis heute nicht vollständig verstanden. In der Vergangenheit gab es verschiedene dielektrische Untersuchungen, die einzelne Prozesse aufzeigten, allerdings konnten die Antwortfunktionen auf molekularer Ebene nicht ohne Weiteres konkreten Bewegungen zugeordnet werden. NMR-Experimente hingegen sind chemisch selektiv und können durch die Betrachtung von einzelnen Kernspinspezies zusätzlich die Geometrie einer Bewegung liefern.

Es ist nicht immer klar, ob NMR und Dielektrik die gleichen Prozesse messen. Die β -Relaxation beispielsweise ist als die Rotation der Seitengruppe über dielektrische Spektroskopie beschrieben worden. Statische Austausch-NMR-Experimente jedoch definierten den Prozess als 180° -Sprung, der von kleinen Reorientierungen (engl. *rocking*) um die lokale Kettenachse überlagert ist. Die unterschiedlichen Beschreibungen haben ihre Gründe in den verwendeten Messtechniken. Die Dielektrik betrachtet die Schwingungen des Dipols, der in der Carboxylgruppe vorhanden ist. Dieser Dipol besitzt eine axiale Orientierung und kann daher bereits durch eine einfache Bewegung ausgemittelt werden (z. B. 180° -Sprung senkrecht zur Dipolachse). Die NMR-Spektroskopie misst anisotrope Wechselwirkungen, die bis zu drei unabhängige Tensorkomponenten haben. Um eine solche Wechselwirkung auszumitteln, sind isotrope Bewegungsmechanismen notwendig. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die NMR-Spektroskopie mehr Informationen bereithält als die dielektrische Spektroskopie und beispielsweise einzelne Mechanismen aufschlüsseln und somit Informationen wie Geometrie und Geschwindigkeit der Dynamik liefern kann. In multi-dimensionalen Austausch-NMR-Experimenten werden beispielsweise die chemischen Verschiebungen von ein und demselben Kernspin zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen, und aus Simulationen können dann langsame molekulare Prozesse identifiziert und analysiert werden [Jeener 79]. Dies ist möglich, da in einer anisotropen Umgebung die Bewegung eines Atomkerns zu einer Änderung seiner Resonanzfrequenz führt. Genauso können eindimensionale Linienformanalysen in Kombination mit Simulationen, oder aber komplexe Pulssequenzen wie beispielsweise CODEX

(engl. *centerband-only detection of exchange*) [Schmidt-Rohr 02] angewandt werden, um Informationen über Bewegungsprozesse zu erlangen.

Wenn die Dynamik allerdings sehr komplex ist, wie im hier vorliegenden Fall, wird das System beliebig kompliziert und die Variablen, die die Prozesse beschreiben, können nicht mehr eindeutig definiert werden. Deshalb sind Modelle notwendig, welche die Bewegungen auf einfache Weise nachvollziehbar und vor allem beschreibbar machen. Aus den bisherigen dynamischen Informationen über die Carboxylgruppe, die aus früheren Arbeiten bekannt sind, soll nun ein Modell hergeleitet und mit `express` simuliert werden (siehe Anhang A.1).

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2.2 angedeutet wurde, ist für die Simulation von dynamischen Prozessen mit diversen Sprung- und Rotationsachsen die Ausrichtung der betrachteten Wechselwirkung (hier die CSA) von entscheidender Bedeutung. Aus sterischen Gründen ist die Seitengruppe senkrecht zur Hauptkette ausgerichtet, d. h. die Carboxylebene ist um 90° von der Kettenachse weggedreht, was durch Röntgen-Streuung und Simulationen bestätigt wurde [Lovell 81]. Die Orientierung des PAS in dieser Ebene konnte anhand von verstrecktem PMMA erfolgreich untersucht werden, da die Verstreckung eine parallele Anordnung der Ketten zur Folge hat und somit die Pulvermittelung des Tensors teilweise aufgehoben wird. Dabei wurde gezeigt, dass die Carboxylgruppe genau entlang ihrer Normalen am stärksten abgeschirmt ist (σ_{xx}) [Kulik 94b]. Des Weiteren liegt die kleinste Tensorkomponente (σ_{yy}) beinahe kollinear zur Doppelbindung in der Carboxylebene [Schmidt-Rohr 94a]. Somit ist die σ_{zz} -Komponente festgelegt. Die eben beschriebene Ausrichtung wurde zusätzlich durch eigene DFT-Simulationen (engl. *density functional theory*) des CSA-Abschirmungstensors bestätigt und ist schematisch in Abb. 4.14a dargestellt. Schmidt-Rohr et al. haben über ^{13}C -Austausch-NMR-Experimente in PEMA unterhalb der Glas temperatur bereits 180° -Sprünge der Seitenkette um die C_α -COO-Bindungsachse zwischen Hauptkette und Carboxylgruppe nachgewiesen (Abb. 4.14b), die mit Reorientierungen um die lokale Kettenachse einhergehen (Abb. 4.14d). Der Weiteren wurde gezeigt, dass dieses Schwanken der Hauptkette gerade den β -Prozess überhaupt erst als Ursache hat. Sterisch ist es nämlich sinnvoll für die Carboxylgruppe, mit jedem Flip der Seitenkette die Hauptkette ebenfalls zu bewegen, da-

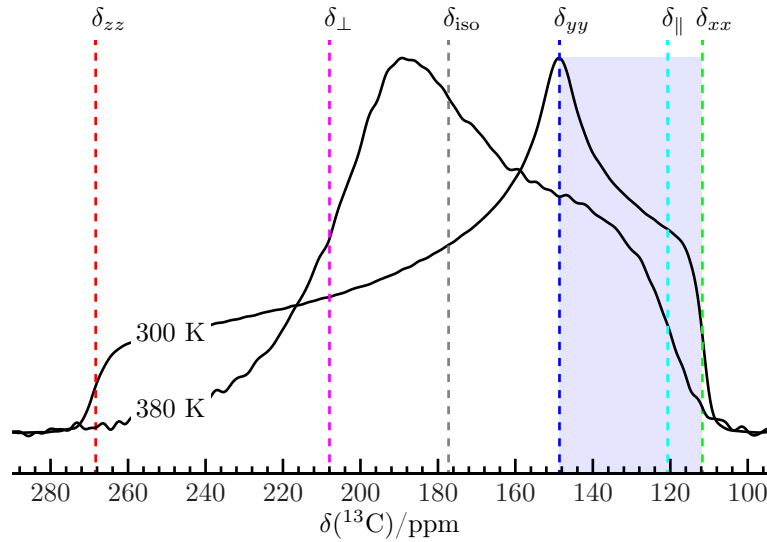


Abb. 4.13: Tensorvergleich der Spektren 300 K und 380 K: Die Parallelkomponente liegt zwischen δ_{xx} und δ_{yy} . Daher muss eine Mittelung zwischen y - und z -Achse ausgeschlossen werden.

mit die Seitenkette wieder einen ähnlichen Raum einnimmt. So entsteht mit jedem Sprung um die C_α -COO-Bindungsachse auch eine Bewegung um die Hauptkettenachse. Durch andere Seitengruppen und deren Reorientierungen kommt es zu Behinderungen bei den Sprüngen, und daher bringt ein erneuter Flip die betrachtete Seitengruppe nicht wieder zurück in die Ausgangsposition.

Im Glas finden die Sprünge von Seiten- und Hauptkette noch relativ langsam im Bereich von Sekunden statt (langsamer Grenzfall: $t_c \gg \delta_\sigma^{-1}$) und haben noch keinen Einfluss auf die Linienform im Einpuls- bzw. CP-Experiment. Mit steigender Temperatur jedoch gewinnt die Dynamik verstärkt an Bedeutung, bis sie schließlich im einsetzenden schnellen Grenzfall ($t_c \ll \delta_\sigma^{-1}$) zu einem Tensor mit einer axialen Symmetrie führt. Die Mittelung kann dabei nicht durch die Rotation um die C_α -COO-Bindung zustande kommen. Wie in Abb. 4.13 zu sehen ist liegt die Parallelkomponente δ_{\parallel} des gemittelten Tensors zwischen δ_{xx} und δ_{yy} . Zudem hat die z -Achse des PAS von der linken auf die rechte Seite gewechselt. Eine freie Rotation um die Bindungsachse müsste aber stattdessen zu einem axialsymmetrischen Tensor führen, der genau spiegelverkehrt zum experimentellen Tensor ist. Die Begründung ist geometrisch nachvollziehbar. Eine Mittelung um die C_α -COO-Bindungsachse muss zu einer Parallelkomponente führen, die zwischen der y -Achse und der z -Achse liegt.

Zudem liegt die z -Achse des PAS annähernd in Richtung der Bindung und sollte nach einer Mittelung erneut die größte Komponente sein. In den Experimenten werden jedoch Linienformen gefunden, die andere Bewegungsmechanismen erfordern als die eben diskutierte freie Rotation um die C_α -COO-Bindungsachse.

Statt der Seitenkettensprünge muss eine Rotation um die Hauptkettenachse der Grund für die Mittelung sein. Dafür spricht im Besonderen, dass die δ_{xx} -Komponente mit 113 ppm sehr nahe der Parallelkomponente mit 122,9 ppm liegt und somit in Richtung der Rotationsachse. Der Prozess muss dabei nicht einmal eine ganze Rotation beinhalten. Für eine axiale Tensorsymmetrie reichen beispielsweise zwei 60° -Sprünge aus, da die Tensororientierung bei 60° der bei 240° genau entspricht. Allerdings muss es mit der Mittelung auch zu einer Verschmälerung der Resonanzlinie kommen, weil die Parallelkomponente eben nicht genau der x -Achse entspricht. Die Flips der Seitengruppe führen zu einem hypothetischen Spektrum (Abb. 4.14b), bei dem δ_{yy} und δ_{zz} -Komponente näher zusammengerückt sind, die x -Achse jedoch unverändert bleibt, da sie mit jedem Sprung lediglich invertiert wird. Zudem ist sie in der neuen Tensordefinition die stärkste Komponente. Durch Überlagerungen mit dem kooperativen α -Prozess beispielsweise kommt es im Realfall aber zu einer Verteilung des Sprungwinkels und einem Taumeln der Sprungachse. Auf diese Weise wird das hypothetische Spektrum weiter verschmälert (Abb. 4.14c) und die Achsen- definition des neuen Tensors wieder gespiegelt. Da dieser Tensor jedoch in keinem Spektrum auftritt, muss die Rotationsdynamik um die lokale Kettenachse schon so weit aktiviert sein, dass nur noch der axialsymmetrische Tensor (Abb. 4.14d) gemessen werden kann.

Für das hergeleitete Sprungmodell bleibt also festzuhalten, dass die Rotation um die lokale Kettenachse die Mittelung des Tensors herbeiführt, während der mehr oder weniger definierte 180° -Sprung bis zu einem gewissen Grad für die Breite des resultierenden axialsymmetrischen Tensors verantwortlich ist. Es ist dabei auszuschließen, dass bei den Temperaturen, wo der axialsymmetrische Tensor die Linienform dominiert, die Seitengruppendynamik besonders stark von den 180° -Sprüngen abweichen kann. Den Grund für diese Annahme liefern die Linienbreiten der gemessenen Tensoren. Wenn die Hauptkettenrotation in der Größenordnung der β -Relaxation liegt,

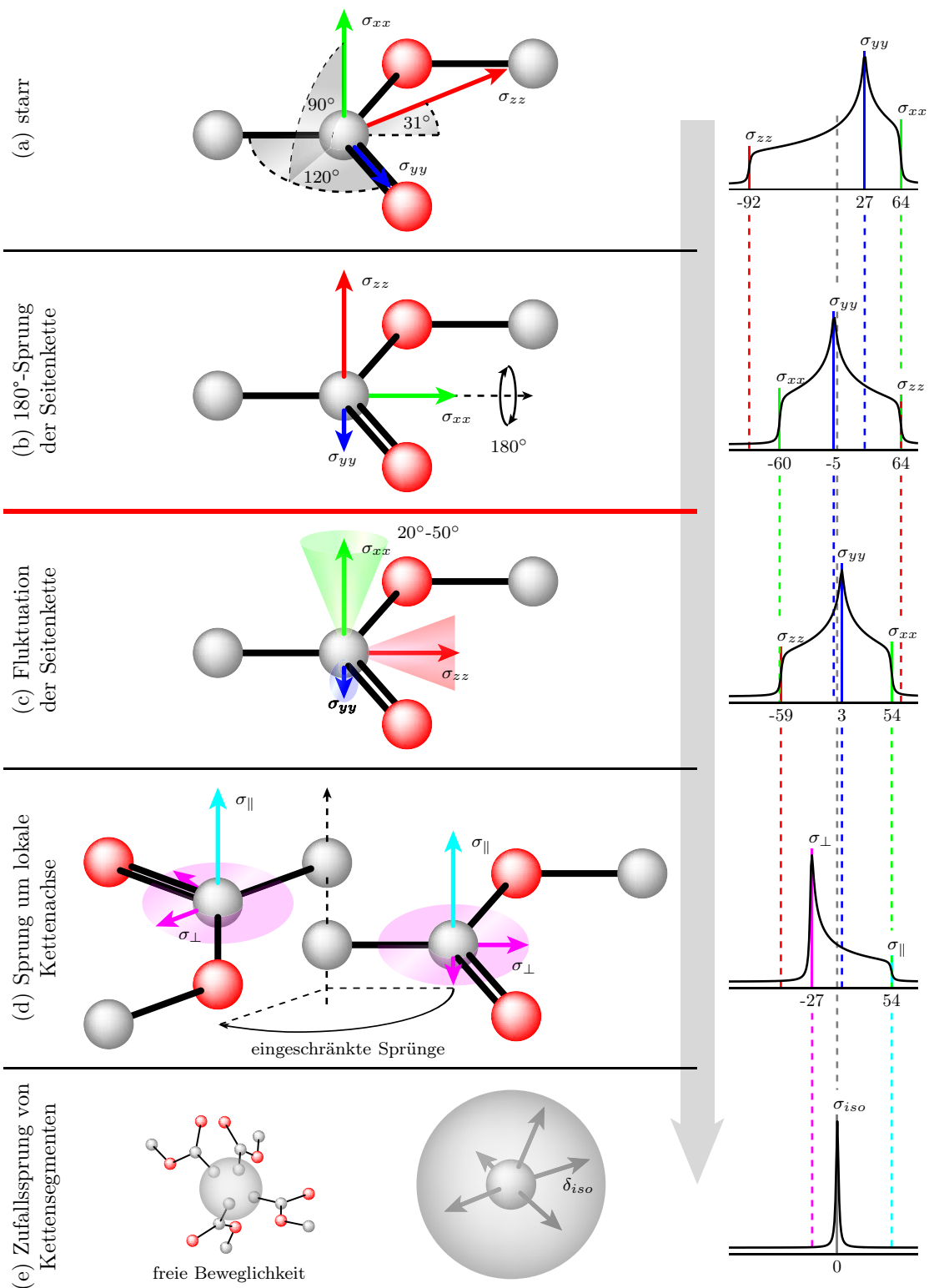


Abb. 4.14: Darstellung der Bewegungsmechanismen: Im statischen Fall (a) ergibt sich ein typisches asymmetrisches Festkörperspektrum, welches durch 180°-Sprünge (b) verschmälert wird. Dabei bleibt die Komponente bei 113 ppm konstant, während die anderen beiden zusammenrücken. Durch Fluktuation der Seitenkette (c) wird die Breite der Resonanzlinie weiter verkleinert. Die Rotation um die lokale Kettenachse (d) führt zu einer Mittelung von σ_{yy} und σ_{zz} , und schließlich folgt die Isotropisierung der Dynamik durch Zufallsprünge (e).

müssten im Fall einer echten Seitenkettenrotation wesentlich schmalere Tensoren resultieren, da die Breite bereits ab 5 kHz kleiner ist als die experimentell bestimmte Breite. Erst bei höheren Temperaturen verschmälert dann die Isotropisierung die Resonanzlinie (Abb. 4.14e).

Für die Simulationen wurde aus den starren Tensordaten mit Hilfe von WebLab^b [Macho 01] ein neuer Tensor berechnet (Abb. 4.14c), der durch 180°-Sprünge um die x -Achse mit Abweichungen zwischen 30° und 50° in einer Gaußverteilung moduliert wurde. Seine Komponenten sind $\delta_{xx} = 123$ ppm, $\delta_{yy} = 174$ ppm und $\delta_{zz} = 236$ ppm. Mit diesem Tensor wurden alle Simulationen in der Schmelze durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass die Geometrien der Bewegungen unabhängig von der Temperatur sind. Zwar ist in der Realität beispielsweise die Unschärfe der 180°-Sprünge um die C $_{\alpha}$ -COO-Bindungsachse thermisch aktiviert. Allerdings hat diese Temperaturabhängigkeit keinerlei Auswirkungen auf die ¹³C-Linienform und kann somit als nicht existent angenommen werden.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Sprungraten

Für die Bestimmung der Sprungraten bzw. Korrelationszeiten der beiden betrachteten dynamischen Prozesse wurden die Simulationen und Optimierungen, wie sie in Anhang A.1 beschrieben wurden, durchgeführt. In Abb. 4.15 sind als Beispiel die gefitteten statischen ¹³C-Spektren von **PEMA** bei 300 K, 380 K und 420 K gezeigt. Eine Übersicht aller Spektren und der dazugehörigen Simulationen kann in Anhang A.4 eingesehen werden.

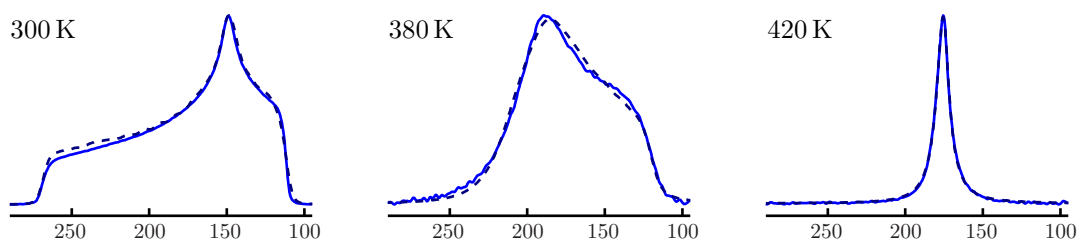


Abb. 4.15: Beispielspektren von **PEMA**

^b<http://weblab.mpip-mainz.mpg.de/weblab/weblab.html>

Im Allgemeinen zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen von Experiment und Simulation, und die isotropen Linien in der warmen Schmelze lassen sich nahezu perfekt fitten, wie die nrms-Werte (engl. *normalized root mean square*, siehe Anhang A.1.1.1) in Tab. 4.3 zeigen.

T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
nrms [%]	2,60	3,13	3,55	1,09	0,55	0,65	0,38	0,45

Tab. 4.3: nrms-Werte der **PEMA**-Fits

Die meisten Simulationen liegen mit ihren Abweichungen deutlich unter 2%. Lediglich im intermediären dynamischen Regime ($t_c \approx \delta_\sigma^{-1}$) von 380 K bis 400 K ergeben sich stärkere Abweichungen, die allerdings immer noch unter 4% bleiben. Die leichten Unterschiede zwischen den Linienformen von Experiment und Simulation bei 300 K sind möglicherweise auf nicht ideale Echozeiten in den Experimenten zurückzuführen. Werden die Spektren nicht genau auf dem Maximum des Spinechos aufgenommen, ergeben sich Dephasierungen wie beim Abschneiden des FID (engl. *free induction decay*) durch die Totzeit des Spektrometers (siehe Kapitel 3.2.2). Auch bei 380 K wird die experimentelle Linienform nicht perfekt wiedergegeben. Grund dafür ist, dass die Modellierung der Isotropisierung über ein tetraedrischen Sprungrahmen für langsame Frequenzen nicht ausreichend ist, da in der kalten Schmelze noch immer Restriktionen in der Sprunggeometrie wirksam sein können. Die in den Simulationen errechneten Korrelationszeiten für **PEMA** sind in Abb. 4.16 in einem Arrhenius-Plot eingetragen.

Die Hauptkettenisotropisierung lässt sich erwartungsgemäß durch eine WLF-Funktion (Williams-Landel-Ferry) anpassen. Der Fit enthält die festgelegten Parameter $t_0 = 100$ s und $T_0 = T_g = 340$ K sowie die variablen Parameter $C_1 = 10,4$ und $C_2 = 55,2$ K, die den Literaturwerten entsprechen. Aus der Konstante C_2 ergibt sich eine Vogel-Temperatur von $T_V = T_g - C_2 = 284,8$ K. Bei dieser Temperatur kommt der Isotropisierungsprozess vollständig zum Erliegen.

Die Hauptkettenrotation kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Die Sprungraten liegen tatsächlich in der Größenordnung der β -Relaxation. Aller-

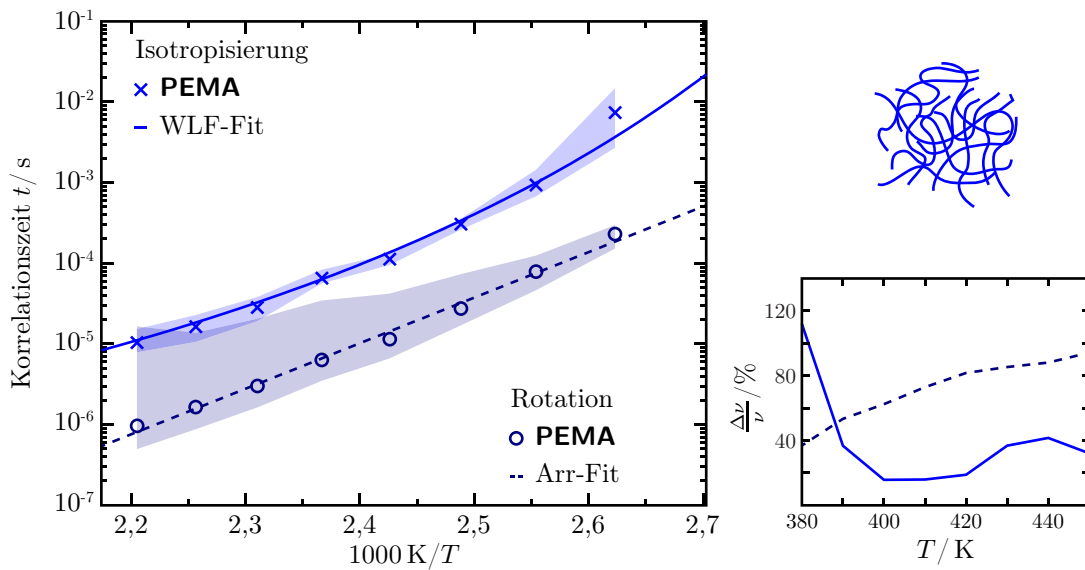


Abb. 4.16: Arrhenius-Plot der Korrelationszeiten von **PEMA**: Die eingezeichneten Flächen stellen die Fehlerbereiche dar. Deren Temperaturprofile sind in der Abbildung rechts dargestellt.

dings ist die Aktivierungsenergie $E_a = 103 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ signifikant größer als die der Seitenkettenflips mit $80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Abweichung ist durch das zuvor beschriebene *merging*-Szenario zu erklären, bei dem α - und β -Prozess nicht vollständig voneinander getrennt sind und somit die Aktivierungsenergie nach oben verschoben wird ($E_a(\alpha\beta) > E_a(\beta)$). Das heißt, dass der β -Prozess stärker thermisch aktiviert ist, und die Tensorbreite für $T < 400 \text{ K}$ kann in der Tat nur über die Unschärfe der 180° -Sprungwinkel angepasst werden und nicht über eine vollständige Rotation der Seitenkette, wie in Abschnitt 4.1.2.2 bereits dargelegt wurde.

Die reinen nrms-Werte besitzen keine Aussagekraft über die Genauigkeit der simulierten Sprungraten, da sie wie in Anhang A.1.1.1 erwähnt immer noch abhängig vom Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sind. In der Auftragung sind durch die schattierten Flächen Fehlerbereiche eingezeichnet. Für die Berechnung der Grenzen wurden die Sprungraten einzeln nach oben und unten variiert bis eine zusätzliche nrms-Abweichung von $> 1\%$ erreicht war. Die Sprungzeiten bei 1% wurden dann aus der nrms-Kurve interpoliert. Bei der Fehlerbetrachtung ist vor allem die logarithmische Skala der Zeit zu beachten. Bei kurzen Sprungzeiten fallen die Abweichungen dementsprechend stärker aus. In Tab. 4.4 sind die Fehlerfrequenzen $\Delta\nu_j$ in Prozent von der optimierten Sprungrate ν_j eingetragen, wobei die Abweichungen nach oben und

unten zur Vereinfachung gemittelt wurden.

T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
$\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}$ [%]	23	37	62	73	82	85	88	94
$\frac{\Delta\nu_I}{\nu_I}$ [%]	112	38	16	16	19	37	42	32

Tab. 4.4: Fehlerabweichungen der **PEMA**-Fits in Prozent von der optimalen Sprungzeit

Die Werte für die Rotationsdynamik zeigen erwartungsgemäß einen stetig steigenden Trend mit der Temperatur. Bei 380 K-400 K hängt die Linienform besonders von der Mittelung des Tensors ab, daher ergeben sich mit relativ kleinen Frequenzänderungen große Einbußen bei der Qualität, und die 1 %-Grenze liegt recht nahe bei der Optimalfrequenz. Bei höheren Temperaturen hingegen ändert sich die Tensorform nur noch wenig und die Frequenzen müssen wesentlich stärker abweichen, um den nrms-Wert signifikant zu erhöhen.

Die Isotropisierung hingegen hat bei tiefen Temperaturen unter 400 K nur sehr geringen Einfluss auf die Resonanzlinie. Daher sind die Fehler hier recht groß. Im intermediären Bereich um 410 K sind die Fehler eher klein, da es hier zur signifikanten Verschmälerung der Linie kommt, die mit der Vervollständigung der Tensormitteilung einhergeht. Die Abweichungen liegen bei hohen Temperaturen jedoch wieder bei größeren Werten. Dies ist damit zu erklären, dass die endgültige isotrope Linienform bereits erreicht ist und sich nur noch die Breite der Resonanzlinie mit der Frequenz ändert, nicht aber ihre Form, die als Variable somit nicht mehr zur Verfügung steht.

4.3.3 Hintergründe der Isotropisierungsdynamik

Die Arbeit von Wind beschäftigt sich ausführlich mit den strukturellen Hintergründen der Isotropisierungsdynamik in PEMA-Schmelzen. An dieser Stelle sollen daher lediglich die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden.

Wie eine Reihe von Arbeiten mit Hilfe von WAXS (engl. *wide-angle x-ray scattering*), aber auch anderen Methoden, in den letzten Dekaden zeigen konnten, kommt es in der Familie der PnAMA zu intersegmentellen Wechselwirkungen, die zu einer

Domänenbildung im Bereich von 0,5-1,5 nm führen. In den Arbeiten, die sich mit der Isotropisierung des CSA-Tensors der ^{13}C -Carboxylgruppe beschäftigen, werden eben diese nanoskopischen Domänen als Grund für die erweiterte strukturelle Relaxation angeführt. Innerhalb der Bereiche erhöhter Ordnung wurde für syndiotaktisches PEMA eine einfache Schichtstruktur vorgeschlagen, in der die Hauptketten parallel und durch flexible Seitenketten getrennt angeordnet sind. Dabei gibt es zwei mögliche Grenzmodifikationen [Adam 90, Ballauff 89], die beide in Abb. 4.17 dargestellt sind. Die Größen und Längenskalen sind der Arbeit von Wind entnommen [Wind 01]. Es gilt hier zu beachten, dass die Schichtstruktur keineswegs kristallinen Charakter hat, da die Röntgenstreuung keine scharfen Reflexe liefert, sondern vielmehr einen breiten Halo, der einzelne Maxima erkennen lässt. Die Domänen sind durchaus häufig in der Polymerschmelze, aber zu ungeordnet, um kristalline Eigenschaften hervorzurufen.

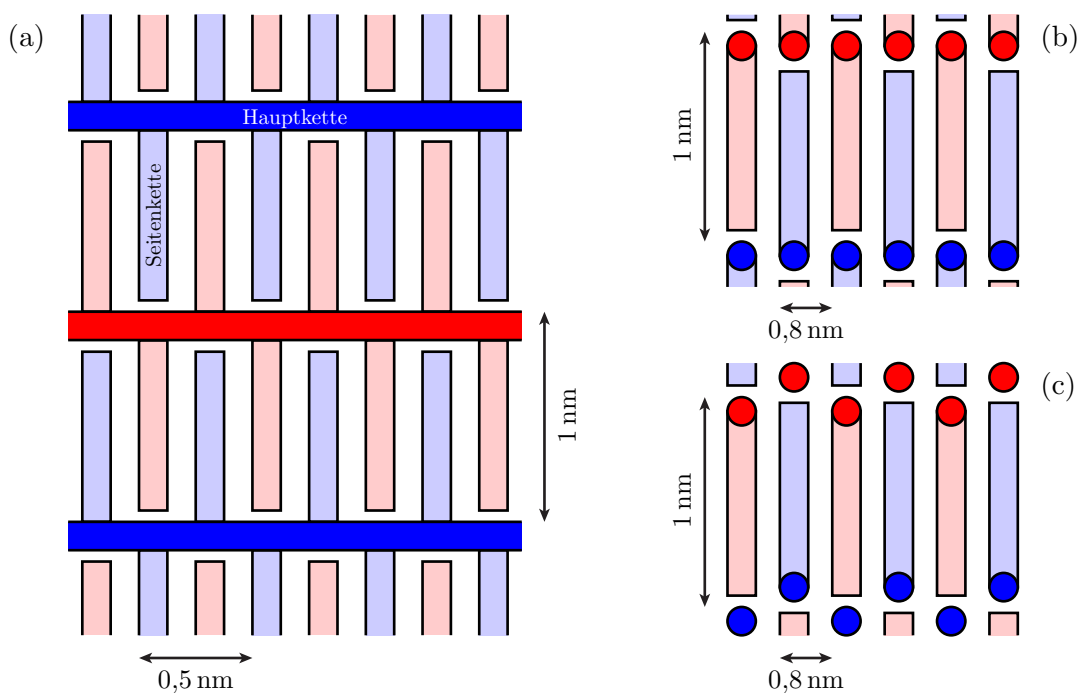


Abb. 4.17: Schichtstruktur von s-PEMA innerhalb der Domänen: (a) Die Seitenketten sind alternierend zu beiden Seiten gestreckt und durchdringen einander, während die Hauptketten parallel angeordnet sind. Die Hauptketten können in Monoschichten (b) oder Zick-Zack-Schichten (c) liegen. Die Farben dienen hier nur der besseren Visualisierung und haben keine strukturelle Bedeutung.

Wind et al. verknüpften die Isotropisierungsdynamik mit dieser Strukturbildung.

Erklärt wird die Verbindung durch Kettensequenzen mit einer erhöhten Stabilität, die auch nach einer Bewegung noch eine ähnliche Konformation aufweisen. Dieses Phänomen wurde als strukturelles Gedächtnis bezeichnet. Wenn ein Kettensegment in einer der Schichtstrukturen liegt, dann befindet es sich in einem lokalen energetischen Minimum. Sobald es dieses Potenzialloch verlässt, kann es sich sehr schnell bewegen, bis es erneut in einer Schichtstruktur eingebettet wird. Auf diese Weise kommen isotrope Zufallssprünge zustande. Die Isotropisierung hängt demnach davon ab, wie schnell oder wie gut ein ausgezeichnetes Kettensegment aus einer Nanodomäne herausspringen kann.

In Kapitel 2.1.2.2 wurde bereits de Gennes' Reptationsmodell grundlegend eingeführt [Gennes 71]. Darin wird die Bewegung einer Polymerkette als Schlängeln (Reptation) durch eine idealisierte Röhre angenommen. Diese wird aus Segmenten benachbarter Polymerketten gebildet, und ihr Durchmesser d_r liegt im Bereich von wenigen Nanometern ($d_r = 5,2 \text{ nm}$ in a-PEMA [Wu 89]). Die charakteristische Eigenschaft einer Kette im Reptationsmodell ist ihre Reptationszeit t_{rep} , die in Gl. 2.25 zuvor definiert wurde. Sie stellt die Zeit dar, welche die Kette braucht, um die Röhre vollständig zu verlassen, also sobald die zurückgelegte Strecke l_r beträgt. Die Reptationszeit beschreibt eine isotrope Schwerpunktbewegung der Kette. Es handelt sich also um eine zeitliche Grenze, bei deren Überschreitung keine Informationen mehr über die zuletzt durchgeführte Bewegung einer Kette zugänglich sind. Die Isotropisierungszeit t_I hingegen setzt bereits drei Größenordnungen früher ein, ohne Informationen über die Kettenbewegung zu vernichten. Auch deshalb ist die Bezeichnung als strukturelles Gedächtnis sinnvoll. Beide Phänomene führen demnach zu einer Isotropisierung der Bewegung, sie sind aber in ihrer Natur vollkommen unterschiedlich, da die Reptation im Gegensatz zur segmentellen Isotropisierung eine isotrope Bewegung der gesamten Kette beschreibt. Sie ist demnach ein globaler Prozess, während die Segmentrelaxation lokal stattfindet.

In der Schmelze eines unverzweigten Polymers wie im Fall von PEMA reptieren die Ketten entlang der Röhre und können so Verschlaufungen bilden oder lösen, sofern die Kettenlänge die Verschlaufungslänge übersteigt. Auf diese Weise kommt es ständig zu Reorganisation von Ketten und Kettensegmenten.

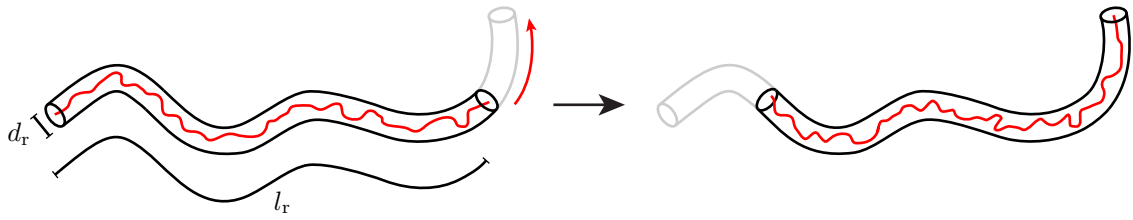


Abb. 4.18: Reptation einer Polymerkette

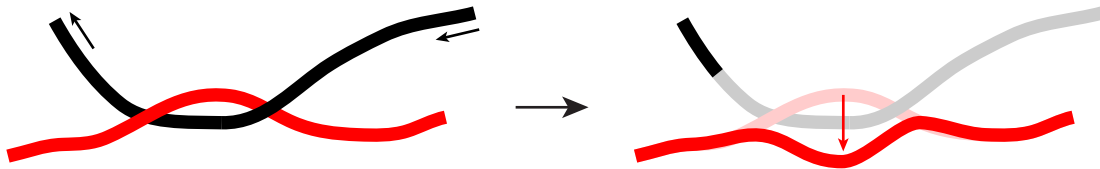


Abb. 4.19: Reorganisation einer Polymerkette

In den strukturierten Nanodomänen herrscht eine erhöhte Ordnung. Die polaren Hauptketten sind separiert von den Alkylseitenketten, und die Abstände liegen weit unter dem Röhrendurchmesser nach dem Reptationsmodell. Aus diesem Grund ist die Reptation in den geordneten Bereichen erschwert, was zu dem lokalen Energieminimum führt. Eine Kette kann praktisch nur durch einen aktivierten Sprung aus diesem Minimum entkommen. Das bedeutet, dass ein ausgezeichnetes Kettensegment lange in einer anisotropen Umgebung gefangen ist, die Isotropisierung selbst aber sehr schnell funktioniert, wenn das Segment die Umgebung verlassen hat. Die Domänenbildung definiert daher die Geschwindigkeit des Isotropisierungsprozesses. Obwohl die Zeitskala der Isotropisierung bis zu drei Größenordnungen schneller ist als die der Reptation, ist ein Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen möglich, wenn auch schwer experimentell nachzuweisen. Es ist gut vorstellbar, dass die Reptation einen Einfluss auf die Domänenbildung hat, da die Domänen durch Reorganisation von Kettensegmenten entstehen. In sofern hängt der Sprung eines solchen Kettensegmentes aus einem strukturierten Bereich heraus indirekt von der Reptationsbewegung ab.

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die soeben dargelegte Argumentationskette experimentell nicht nachvollzogen werden kann und dass sie lediglich aus phänomenologischen Überlegungen heraus entstanden ist. Wie sich im weiteren Verlauf allerdings zeigen wird, passt ein Zusammenhang von Reptationsfähigkeit des Polymers mit seiner Isotropisierungsdynamik sehr gut in das Bild der in dieser Arbeit

gefunden Beobachtungen. Daher soll an späterer Stelle erneut darauf eingegangen werden.

4.4 Molekulardynamik der PEMA-Bürsten

Nach der ausführlichen Beschreibung der dynamischen Prozesse der Carboxylgruppe, sollen diese im folgenden Abschnitt auf die hergestellten Bürstensysteme übertragen werden. Dazu wurden Experimente und Simulationen analog zu **PEMA** durchgeführt und analysiert. Die Ergebnisse werden in Relation zu **PEMA** gesetzt und vor diesem Hintergrund betrachtet.

4.4.1 Vergleich der Bürstensysteme

Obwohl die Partikelsysteme **PBCore**, **PBMid** und **PBShell** auf die gleiche Weise synthetisiert wurden, sind ihre physikalischen Dimensionen unterschiedlich ausgefallen. Die Größe der Systeme an sich ist allerdings für die hier durchgeführten NMR-Experimente wenig relevant, da strukturelle Grenzfälle untersucht wurden. Ziel der Herstellung der drei Proben war es nämlich, die verpfropften PEMA-Ketten an bestimmten Positionen in der Bürste mit ^{13}C zu markieren. Eine Probe sollte dabei direkt an der Oberfläche ^{13}C -Atome in der Carboxylgruppe tragen (**PBCore**). Die zweite Probe sollte nur an den Kettenenden markiert sein (**PBShell**), und eine dritte sollte weder die Oberfläche noch die Kettenenden hervorheben (**PBMid**), um Oberflächen- bzw. Kettenendeffekte auszuschließen. Deshalb spielte der genaue Abstand der markierten Bürstenteile zur Oberfläche oder zu den Kettenenden zunächst eine untergeordnete Rolle.

Ein nicht zu vernachlässigendes Kriterium bei der Markierung von Molekülteilen ist der Vergleich von Markierungsgrad und natürlicher Häufigkeit. Da ^{13}C -Atome zu 1,1% natürlich vorkommen, steuern die unmarkierten Kettensegmente ebenfalls NMR-Signalintensität zur Resonanzlinie bei. Um die Qualität der Markierung zu qualifizieren, ist es nützlich, zu wissen, wie groß dieser Anteil ist. Bei den mar-

kierten Bürsten konnten mangels Probenmenge die Ketten nicht von den Kernen getrennt werden. Somit kann im Folgenden lediglich eine Einschätzung über die Markierungsqualität der Bürsten vorgenommen werden.

Die Signalintensität ist direkt proportional zur Anzahl der Spins und somit zum Probenvolumen, wenn Dichte bzw. Konzentration konstant sind:

$$I(^{13}\text{C}) \propto N(^{13}\text{C}) \propto (V)_{c,\rho} \quad (4.4)$$

Unter der Annahme, dass alle Partikel gleich beschaffen sind, genügt es, einen einzelnen Bürstenpartikel zu betrachten. Das Volumen wird dann einfach über das Kugelvolumen

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.5)$$

ausgerechnet. Das Volumen einer Kugelschicht Δr lässt sich dementsprechend über

$$V_{\text{Schicht}} = \frac{4}{3}\pi ((r + \Delta r)^3 - r^3) \quad (4.6a)$$

$$= \frac{4}{3}\pi \Delta r^3 + 4\pi (\Delta r^2 r + r^2 \Delta r) \quad (4.6b)$$

bestimmen. Bei sphärischen Bürsten ist die Dichte nicht unbedingt konstant. Am Kern ist sie proportional zur Pfropfdichte der Ketten. Für die Bürsten hat S. Emmerling eine Pfropfdichte von $\Gamma = 0,7 \text{ nm}^{-2}$ festgestellt [Emmerling 10]. Mit der Länge $l_{\text{M}} \approx 0,25 \text{ nm}$ und dem Gewicht $m_{\text{M}} = \frac{114,14}{\text{mol} \cdot N_{\text{A}}} \text{ g}$ einer einzelnen Monomereinheit ergibt sich über die Gleichung

$$\rho = \frac{m_{\text{M}} \cdot \Gamma}{l_{\text{M}} \cdot A} \quad (4.7)$$

die Dichte in dem Volumen direkt über dem Oberflächenausschnitt $A = 1 \text{ nm}^2$ bis zur Länge einer Monomereinheit. Einsetzen in Gl. 4.7 liefert eine Dichte von

$$\rho = 0,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} . \quad (4.8)$$

Dieser berechnete Wert liegt allerdings weit unter der Dichte des reinen PEMA mit $\rho = 1,11 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [Wu 89]. Daher kann angenommen werden, dass die Dichte über die

gesamte Bürstenschicht konstant ist und im Festkörper der des reinen Polymers entspricht, auch wenn die hydrodynamischen Radien in Toluol gemessen wurden, wo mit einer Aufweitung der Ketten zu rechnen ist. Allerdings soll ohnehin lediglich eine Einschätzung der Markierungsqualität vorgenommen werden.

Über Gl. 4.6b können für **PBCore**, **PBMid** und **PBShell** die Volumina der einzelnen Bürstenschichten berechnet werden. Daraus ergeben sich die markierten und unmarkierten Volumina V^* bzw. V . Werden diese mit ihrem entsprechenden ^{13}C -Anteil (20 % für V^* bzw. 1,1 % für V) gewichtet, lässt sich der Volumenanteil der markierten Kettensegmente $\frac{V^*}{V^*+V}$ berechnen. Alle drei Werte sind in Tab. 4.5 eingetragen.

System	V^* [nm ³]	V [nm ³]	$\frac{V^*}{V^*+V}$ [%]
PBCore	53956	751833	57
PBMid	1431058	5682383	82
PBShell	224691	423399	91

Tab. 4.5: Volumenanteile der markierten Kettensegmente

Die Volumenanteile und somit die Intensitätsanteile in der NMR-Linie der markierten Kettensegmente sind für alle drei Systeme sehr unterschiedlich. In **PBCore** stammen demnach lediglich 57 % des NMR-Signals aus den markierten Bereichen. Für **PBMid** ist der Anteil zwar schon höher, aber die NMR-Linie enthält noch immer 18 % Anteile von unmarkierten Segmenten. **PBShell** hat mit 91 % den höchsten Anteil an ^{13}C -Carboxylgruppen.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit der Sprungraten

Die Untersuchung der Bürstensysteme wurde analog der von **PEMA** durchgeführt. Die Signalintensitäten waren allerdings geringer und es mussten wesentlich mehr Repetitionen pro Spektrum durchgeführt werden. Dennoch ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Spektren sehr klein. In Abb. 4.20 sind die NMR-Spektren von **PBCore**, **PBMid** und **PBShell** bei 400 K gezeigt. Besonders bei **PBCore** und **PBShell** sind die NMR-Signale von starkem Rauschen überlagert. Dementsprechend

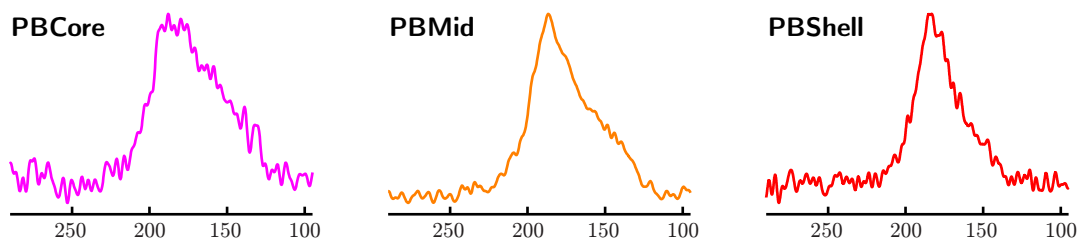


Abb. 4.20: Beispielspektren der Bürstensysteme bei 400 K

T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
PBCore [%]	4,31	4,42	5,30	6,52	6,63	5,52	4,57	4,31
PBMid [%]	3,14	2,64	3,90	3,75	2,56	1,88	2,45	2,21
PBShell [%]	3,64	5,03	5,07	4,96	3,90	2,74	3,27	5,29

Tab. 4.6: nrms-Werte der Bürstensysteme

größer fallen bei den Optimierungen die nrms-Werte in Tab. 4.6 aus.

Während für **PEMA** ein kalorimetrischer Glaspunkt bestimmt werden konnte, war dies für die markierten Bürstensysteme nicht möglich. Die Messung der Glasübergangstemperatur über DSC kann nicht zwischen den isotopisch markierten Ketensegmenten und dem Rest der Bürsten unterscheiden. Die Anpassung der WLF-Funktionen bei der Isotropisierungsdynamik wurde daher um den Parameter der Referenztemperatur T_0 erweitert. Da bei allen WLF-Fits $t_0 = 100$ s gewählt wurde und somit die in Kapitel 2.2 eingeführte dynamische Definition des Glasübergangs greift, fallen die Referenztemperaturen genau auf die dynamischen Glaspunkte. Auf diese Weise können den markierten Kettenbereichen Glasübergangstemperaturen T_g zugewiesen werden, die wiederum über $T_V = T_g - C_2$ die entsprechenden Vogel-Temperaturen liefern.

In den Arrhenius-Plots in Abb. 4.21 sind jeweils die Relaxationskurven von **PEMA** zum direkten visuellen Vergleich miteingetragen. Bei den Kurven von **PBCore** und **PBMid** ist gut zu erkennen, dass sich die WLF-Funktionen erheblich von der von **PEMA** unterscheiden, da sie beide eine wesentlich stärkere Krümmung aufweisen. Dadurch sind ihre Asymptoten gegen die von **PEMA** verschoben, und es können höhere Vogel-Temperaturen T_V und längere Grenzkorrelationszeiten t_∞ erwartet werden. Letztere besitzen nur wenig Relevanz, da ähnlich dem α - oder dem a -Zweig eine

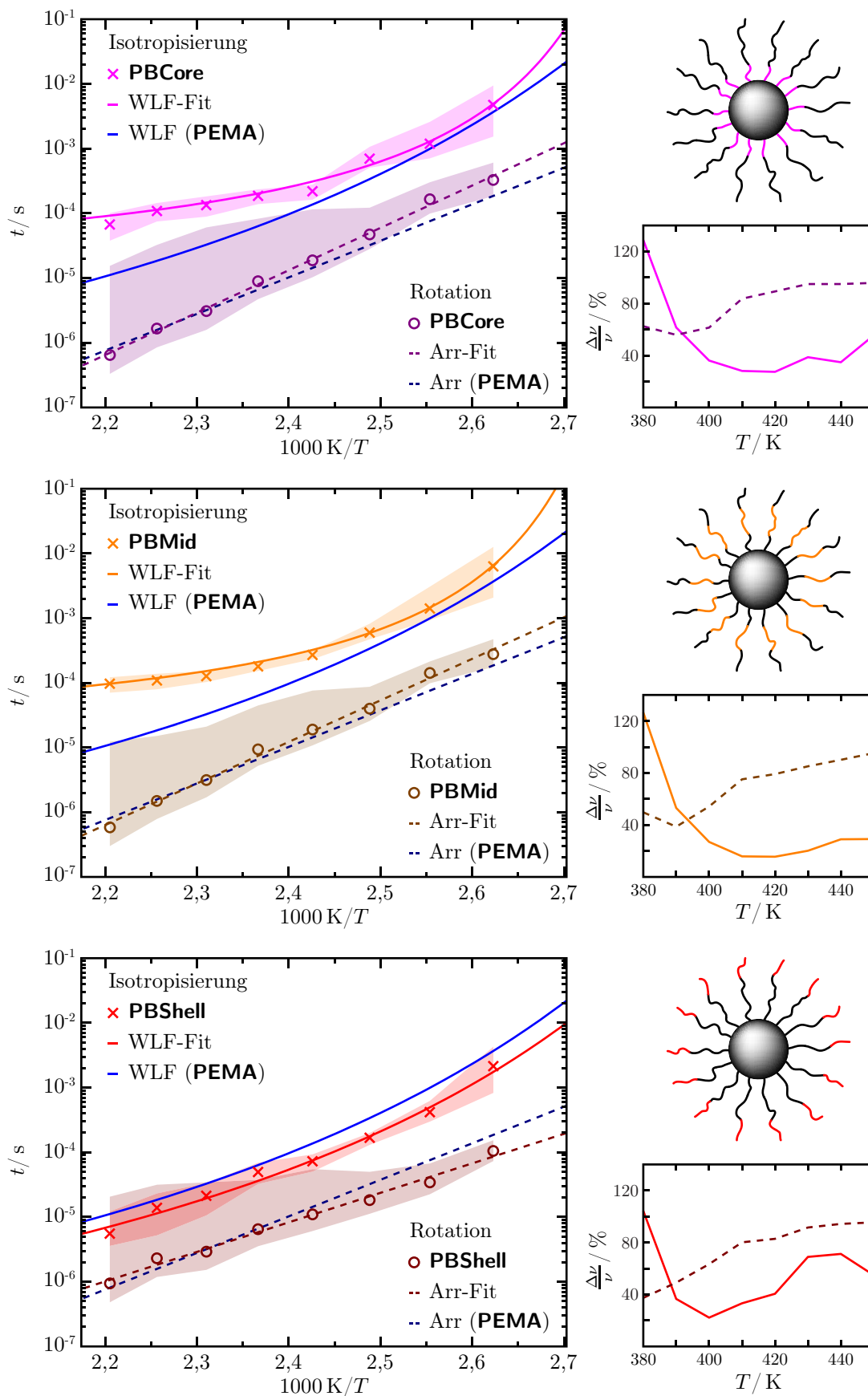


Abb. 4.21: Arrhenius-Plots der Korrelationszeiten der Bürstensysteme

WLF-Abhängigkeit nur in einem bestimmten Temperaturintervall angenommen werden kann. Der weitere Verlauf der temperaturabhängigen Korrelationszeiten würde bei sehr hohen Temperaturen eher ein Arrhenius-Verhalten wie in der Hochtemperaturregion A (siehe Kapitel 2.3.2) zeigen. Wie erwartet sind die Vogel-Temperaturen erheblich größer und liegen > 60 K über der von **PEMA**. Im Fall von **PBShell** ergibt sich ein sehr deutlicher Unterschied zu den beiden anderen Bürstensystemen. Die WLF-Kurve besitzt eine vergleichbare Krümmung wie die von **PEMA** und enthält somit ähnliche WLF-Parameter, und trotz der Verschiebung hin zu kürzeren Relaxationszeiten entsprechen Glas- und Vogel-Temperatur weitgehend denen von **PEMA** (siehe Tab. 4.7).

Die Reorientierung um die Hauptkettenachse lässt sich wie bei **PEMA** in allen drei Bürstensystemen durch eine Arrhenius-Funktion wiedergeben. Die Aktivierungsenergien weichen erheblich von dem Wert für freies PEMA ab und liegen etwa $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ oberhalb (**PBCore** und **PBMid**) bzw. $16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ unterhalb (**PBShell**). Während also die außen markierte Bürste eine erhöhte thermische Aktivierung zeigt, sind die beiden anderen Systeme weniger thermisch aktiviert.

Parameter	Isotropisierung (WLF)				Rotation (Arr)	
	C_1	C_2 [K]	T_g [K]	T_V [K]	E_a [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	t_∞ [s]
PEMA	10,4	55,2	340 (DSC)	284,8	103,4	$1,1 \times 10^{-18}$
PBCore	6,9	13,4	359,1	345,7	125,4	$2,5 \times 10^{-21}$
PBMid	6,9	12,9	362,3	349,4	122,9	$4,7 \times 10^{-21}$
PBShell	10,2	49,2	338,5	289,3	87,3	$9,2 \times 10^{-17}$

Tab. 4.7: Fit-Parameter der Bürstensysteme

Bei gesamtener Betrachtung der Korrelationszeiten müssen stets die Fehler berücksichtigt werden. Die 1%-Fehlergrenzen sind erneut in den Plots miteingezeichnet und die prozentualen Abweichungen sind in Tab. 4.8 aufgelistet. Im Allgemeinen folgt das Temperaturprofil der Fehler dem gleichen Verlauf wie im Fall von **PEMA**, und die Argumentation ist dieselbe (siehe Abschnitt 4.3.2). Auch hier sind die Fehler der exponentiellen Arrhenius-Funktion für die lokale Hauptkettenrotation besonders

	T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
PBCore	$\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}$ [%]	62	56	61	84	89	95	95	96
	$\frac{\Delta\nu_I}{\nu_I}$ [%]	129	62	36	28	27	39	35	56
PBMid	$\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}$ [%]	50	39	54	75	79	85	90	95
	$\frac{\Delta\nu_I}{\nu_I}$ [%]	127	53	27	16	16	20	29	29
PBShell	$\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}$ [%]	37	49	63	80	83	91	94	95
	$\frac{\Delta\nu_I}{\nu_I}$ [%]	104	37	22	33	40	69	72	55

Tab. 4.8: Fehlerabweichungen der Fits der Bürstensysteme

groß. Daher muss eine Interpretation der Aktivierungsenergien mit Rücksicht auf die breiten Fehlerintervalle von bis zu 25 % vorgenommen werden.

4.4.3 Interpretation der abweichenden Dynamik

Die drei unterschiedlich markierten Bürstensysteme zeigen zwei verschiedene Verhaltensweisen, was die Isotropisierung angeht. **PBShell** ist ähnlich **PEMA** und zeigt sogar eine etwas größere Beweglichkeit. Diese schnellere Isotropisierung ist auf den Umstand zurückzuführen, dass es sich um ein Kettenende handelt. In **PEMA** sind diese zwar ebenfalls vorhanden, aber ihre erhöhte Dynamik wird komplett von den langsameren Bewegungen der übrigen Kettensegmente überlagert und ist daher nur in Systemen mit relativ kleinen Molekulargewichten über eine zusätzliche isotrope Linie im ^{13}C -Spektrum messbar [Wind 05b]. Die erhöhte Dynamik von Kettenenden wird beispielsweise im CLF-Modell (engl. *contour length fluctuation*) [Doi 81] oder im *whip*-Modell [Kimmich 91] beschrieben und ist ein allgemein anerkanntes Phänomen, das vereinfacht darauf zurückgeführt wird, dass Kettenenden keine Verschlaufungen bilden können.

Die Systeme **PBCore** und **PBMid** weichen in ihrer Isotropisierungsdynamik stark von **PEMA** ab, wobei Art und Größe der Abweichung für beide Bürsten beinahe identisch ist. Erheblich dagegen ist der Unterschied zwischen den beiden Systemen in der Markierung. Während in **PBCore** die markierten Segmente direkt an der Oberfläche fixiert sind und ca. 40 Monomereinheiten umfassen, beginnt die Markie-

rung in **PBMid** erst in einem Abstand von ca. 60 Monomereinheiten. Dieser einfache Unterschied erlaubt den Schluss, dass die eingeschränkte Dynamik der Isotropisierung nicht durch die direkte Verpfropfung auf den Partikeln zustande kommt. Es ergeben sich zwar enorme konformative Restriktionen für die direkt an die Oberfläche gebundenen Segmente, allerdings kann der Einfluss nur über wenige Monomereinheiten hinweg zum Tragen kommen, da dieser Effekt im direkten Vergleich mit **PBMid** in den statischen ^{13}C -NMR-Spektren nicht nachvollzogen werden kann. Dass die Beweglichkeit von einzelnen Segmenten keinen langreichweitigen Einfluss auf andere Segmente hat, konnten Wind et al. durch die Analyse der Isotropisierung von oligomeren Methylmethacrylaten in Bezug auf die mobilen Kettenenden zeigen [Wind 01]. Bei sehr kurzen Oligomeren wurde festgestellt, dass die Isotropisierung mit dem α -Prozess zusammenfällt und beide zu einer Relaxationskurve kollabieren. Für die Reichweite der Isotropisierung wurde daher angenommen, dass sie auf 5-10 Monomereinheiten beschränkt ist [Mitchell 80]. Aus dieser Erkenntnis leitet sich der Schluss ab, dass die Verknüpfung eines Kettenendes auf der Oberfläche nur einige wenige Monomereinheiten weit Einfluss auf die Isotropisierung haben kann. Wie allerdings sind dann die starken Abweichungen vom reinen Polymer zu deuten?

Im vorigen Abschnitt wurden die in PEMA existenten Nanostrukturen bereits eingeführt und ihre Bedeutung für die Isotropisierungsdynamik erklärt. Nach weiteren Überlegungen wurde ein Zusammenhang zwischen der Domänenbildung und der Reptation der Polymerketten konstatiert. An dieser Stelle kann erneut mit Hilfe der Reptationstheorie eine Erklärung für die Isotropisierung der Kettensegmente gefunden werden.

Arbeiten über die Reptation von sternförmigen Polymeren haben gezeigt, dass in solchen Systemen der Verknüpfungspunkt, von dem alle Ketten abgehen, mehr oder weniger im Raum fixiert ist. Somit kann eine Kette nicht mehr nach dem klassischen Modell reptieren. Stattdessen bewegt sie eine Sequenz von Segmenten in einer Schlaufe aus der ursprünglichen Röhre heraus. Dabei wird das freie Kettenende hinterhergezogen. Dieser Bewegungsmechanismus wurde von de Gennes eingeführt und als Retraktion (engl. *arm retraction*) bezeichnet [Genes 75]. Für eine frei reptie-

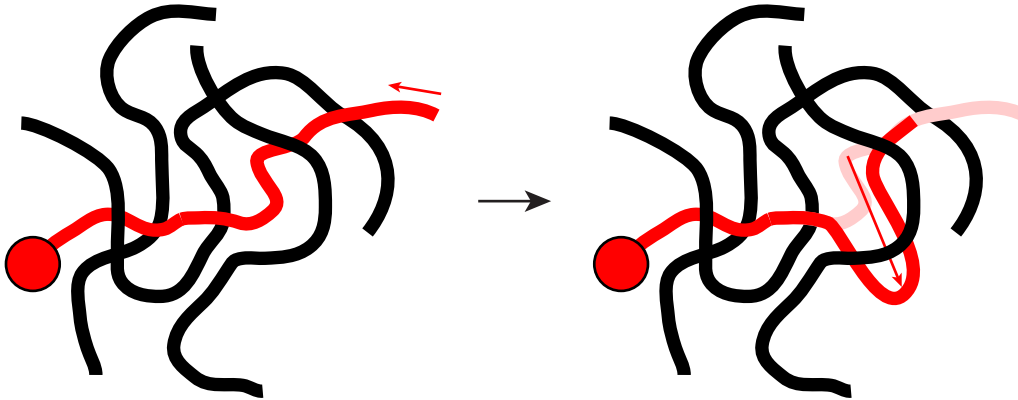


Abb. 4.22: Retraktion einer Polymerkette

rende Kette gilt der Zusammenhang (siehe Gl. 2.25):

$$t_{\text{rep}} \propto N_{\text{seg}}^3 \quad (4.9)$$

Für die Retraktionszeit jedoch gilt eine exponentielle Abhängigkeit [Watanabe 99]:

$$t_{\text{ret}} \propto t_r \exp(N_{\text{seg}}) \propto N_{\text{seg}}^3 \exp(N_{\text{seg}}) \quad (4.10)$$

Der Vergleich beider Zeiten lässt erkennen, dass die Retraktionszeit für ein definiertes System stets länger sein wird als die Reptationszeit $t_{\text{ret}} > t_{\text{rep}}$.

Das Phänomen der Retraktion von sternförmigen Polymeren, das im Übrigen auch bei linearen Ketten auftreten kann, lässt sich direkt auf die hier untersuchten Systeme übertragen. Die PEMA-Ketten sind auf der Oberfläche der PSSQ-Partikel verankert, und somit ist ebenfalls ein Kettenende im Raum fixiert. Die verpfropften Ketten können also keine klassische Reptation durchführen, sondern lediglich mit Hilfe der Retraktion Schleifen ausbilden oder vorhandenen Schleifen entkommen. Dies gilt ebenfalls für die freien Kettenenden, die in ihrer Relaxation eingeschränkt werden, obwohl sie nicht an Verschlaufungen beteiligt sind.

Wenn also in den Bürstensystemen durch die Verpfropfung keine einfache Reptation mehr möglich ist, sondern nur die Retraktion zur Reorganisation von Kettensegmenten beiträgt, erhalten die strukturierten Bereiche eine zusätzliche Stabilität, was die Häufigkeit der Kettensprünge aus den Domänen heraus einschränkt und somit die Frequenz der Sprungdynamik herabsetzt. Das Phänomen ist in der kalten Schmel-

ze noch nicht so stark ausgeprägt, da die Isotropisierung ohnehin kaum vorhanden ist. Umso stärker kommen die Einschränkungen jedoch bei hohen Temperaturen zu Geltung.

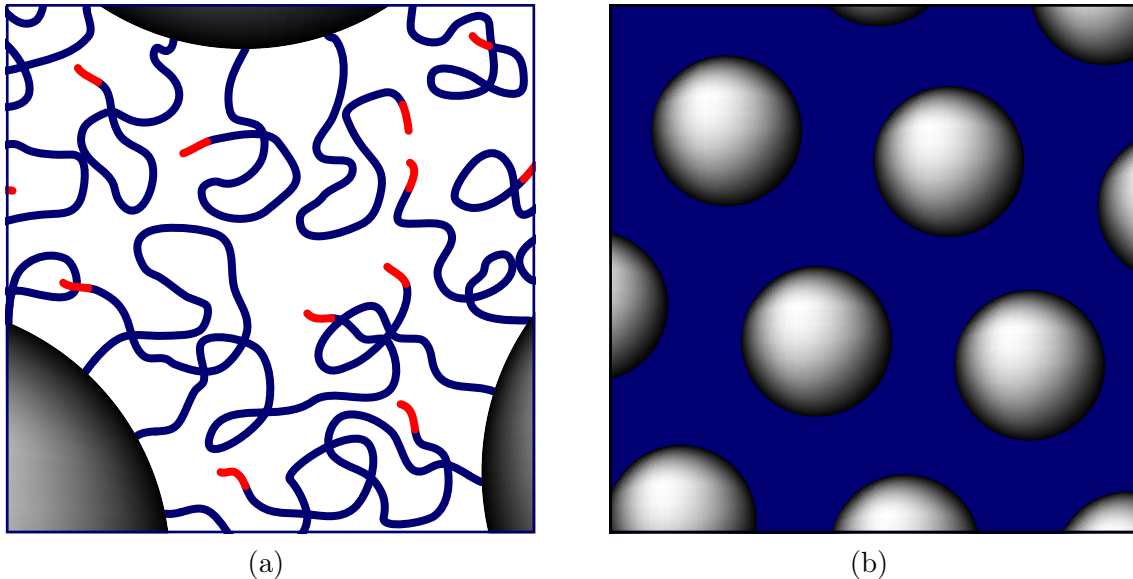


Abb. 4.23: Dynamik in den Bürstensystemen: (a) Die Dynamik ist überall in der Kette gleich und nur an den Kettenenden erhöht (rot). (b) Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich keine Interphasen ableiten, daher sind die Bürsten überall mit der gleichen dynamischen Aktivität gekennzeichnet.

In Rekapitulation aller eben getroffenen Aussagen lässt sich eine Vorstellung der Bürstenpartikel ableiten. Sie tragen vollständig kollabierte Ketten, die in keinem hier untersuchten Abstand ein Verhalten zeigen, wie es in freiem PEMA beobachtet wird. Die Kettenenden zeigen zwar eine erhöhte Dynamik, die allerdings noch immer langsamer ist als die von Kettenenden in der reinen Schmelze. Zudem können diese Kettenenden sowohl weit von der Oberfläche entfernt sein, als auch direkt in deren Nähe, sie sind also überall in der Bürste verteilt. Das heißt, es gibt keinen Übergangsbereich, der von einem Bereich eingeschränkter Dynamik in einen Bereich erhöhter Dynamik führt. Somit kann man nicht von der Existenz einer Interphase sprechen. In Abb. 4.23 ist die Isotropisierungsdynamik in den Bürsten schematisch ohne Nanodomänen dargestellt.

4.5 Molekulardynamik der PEMA-Mischung

Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die segmentelle Isotropisierungsdynamik in PEMA-Bürsten sehr von der in reinem PEMA unterscheidet und dass der Grund dafür eine Einschränkung im Reptationsverhalten der Polymerketten ist. In vielen Verbundmaterialien liegen solche Partikel allerdings in einer Matrix aus freien Polymerketten vor. Daher ist es interessant zu erfahren, welchen Einfluss die Partikel auf nicht verpfropfte Polymerketten haben. Dieser Frage soll in diesem Abschnitt nachgegangen werden.

4.5.1 Zusammensetzung

Das Verbundsystem **PBMix** wurde aus den unmarkierten Bürstenpartikeln **PB** und dem markierten freien Polymer **PEMA** hergestellt. Die verpfropften PEMA-Ketten haben ein Molekulargewicht von $\sim 26000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und **PEMA** hat eines von $\sim 23500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Beide Systeme sind fähig, Verschlaufungen zu bilden, da ihre Molekulargewichte das Verschlaufungsmolekulargewicht von $\sim 8600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ übersteigen. Des Weiteren ist das Molekulargewicht der Bürstenketten nur etwas größer als das der freien Ketten. Somit liegt die Bürste in einem gequollenen Zustand vor und das freie PEMA kann in diese eindringen (siehe Abschnitt 4.2.1). Deshalb sind die Partikel gut dispergiert, und Aggregation bleibt weitestgehend aus.

Für die Mischung wurden die beiden Komponenten in gleichen Massenanteilen eingesetzt. Wenn die Dichten des PSSQ-Kerns und die des Polymers als gleich angenommen werden, kann einfach über die Partikelgröße eine Einschätzung der Markierungsqualität vorgenommen werden. Eine Bürste mit einem Molekulargewicht von $\sim 26000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ergibt mit der entsprechenden Dichte eine Schichtdicke auf dem Kern von $\sim 14 \text{ nm}$. Damit lässt sich zeigen, dass das ^{13}C -Signal zu 95 % aus der markierten Polymermatrix herrührt. Die Partikelkerne haben in der Realität natürlich eine größere Dichte als das Polymer, daher ist die berechnete Markierungsqualität ein Minimum und ist eigentlich sogar noch größer als 95 %.

4.5.2 Temperaturabhängigkeit der Sprungraten

Wie die Markierungsqualität bereits vermuten lässt, ist die Signalintensität der PEMA-Mischung **PBMix** ähnlich der Probe **PEMA**. Entsprechend gut ist das Signal-zu-Rauschen-s-Verhältnis, wie in Abb. 4.24 exemplarisch gezeigt ist. Die weiteren Spektren mit den entsprechenden Fits finden sich in Anhang A.4.

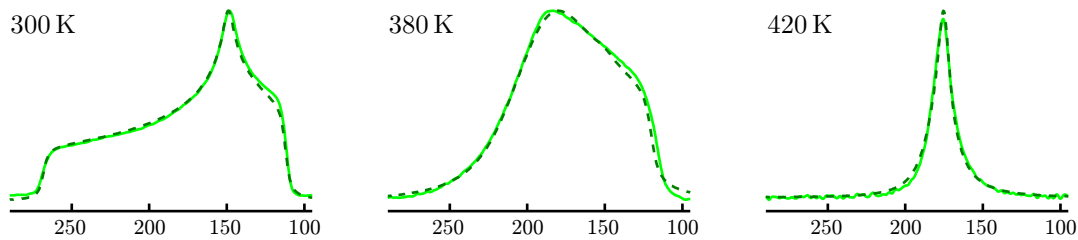


Abb. 4.24: Beispielspektren von **PBMix**

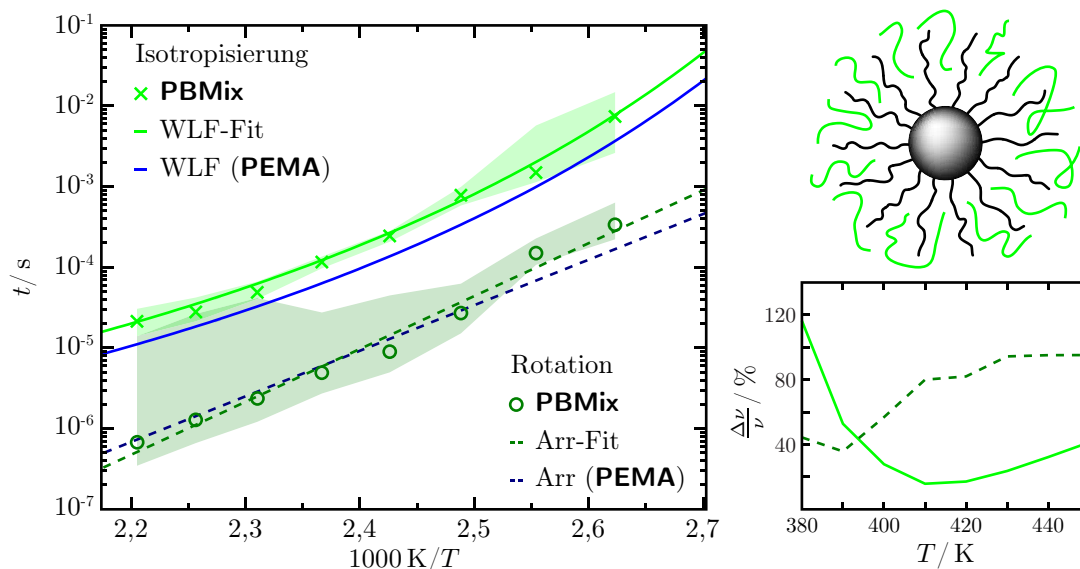
Die Qualität der Spektren ist sehr gut. Die nrms-Werte hängen somit kaum noch vom Rauschen ab und zeigen daher auch ähnliche Abweichungen wie die Fits von **PEMA**.

T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
nrms [%]	2,62	3,00	3,35	1,16	0,62	0,68	0,41	0,78

Tab. 4.9: nrms-Werte der **PBMix**-Fits

In dem Arrhenius-Plot in Abb. 4.25 sind die Sprungzeiten für die Rotation wie auch die Isotropisierung eingetragen. Die Trendlinie der Rotationsdynamik zeigt einen exponentiellen Zusammenhang, während die Isotropisierung den Charakter einer WLF-Funktion hat. Die WLF-Fitparameter wurden wie bei den Bürstensystemen um die Referenztemperatur/Glastemperatur erweitert. Die Ergebnisse der Anpassung sind zusammen mit den Daten für **PEMA** in Tab. 4.10 wiedergegeben.

Im Isotropisierungsprozess zeigt sich, dass die WLF-Kurve zu längeren Zeiten verschoben ist. Sie folgt zwar dem gleichen Verlauf wie die Kurve für **PEMA**, allerdings ist die Dynamik verlangsamt. Ihre WLF-Parameter C_1 und C_2 sind dementsprechend ähnlich, und auch die Glas- sowie die Vogel-Temperatur weichen lediglich um 2-3 °C


 Abb. 4.25: Arrhenius-Plot der Korrelationszeiten von **PBMix**

Parameter	Isotropisierung (WLF)				Rotation (Arr)	
	C_1	C_2 [K]	T_g [K]	T_V [K]	E_a [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	t_∞ [s]
PEMA	10,4	55,2	340 (DSC)	284,8	103,4	$1,1 \times 10^{-18}$
PBMix	10,1	55,8	342,8	287,0	125,5	$1,8 \times 10^{-21}$

 Tab. 4.10: Fit-Parameter für **PBMix**

ab. Dieser Unterschied ist nicht groß, aber unter Beachtung der Fehlergrenzen, die in Tab. 4.11 aufgestellt sind, zeigt sich die Genauigkeit des Fits, und die Abweichungen vom freien PEMA können nicht auf experimentelle Ungenauigkeit zurückgeführt werden.

T [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
$\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}$ [%]	44	36	57	80	82	94	95	95
$\frac{\Delta\nu_I}{\nu_I}$ [%]	116	53	28	16	17	24	32	41

 Tab. 4.11: Fehlerabweichungen der **PBMix**-Fits

Genau wie bei den anderen Systemen durchlaufen die Fehler der Isotropisierung ein Minimum bei 410 K und die der Rotation steigen zu höheren Temperaturen an.

4.5.3 Interpretation der abweichenden Dynamik

Bei Betrachtung aller verschiedenen Systeme und ihres jeweiligen Relaxationsverhaltens zeigen sich deutliche Unterschiede zur Isotropisierung des reinen PEMA. Selbst das Verbundsystem **PBMix** zeigt eine solche leicht abweichende Dynamik. Sie unterscheidet sich allerdings ebenfalls von den Bürstensystemen. Wie für die Proben **PBCore** und **PBMid** gezeigt wurde, hat sich die Form und die Krümmung der WLF-Funktionen, die die Isotropisierung beschreiben, derart geändert, dass die Vogeltemperaturen um bis zu 65 °C größer wurden. Die Funktion für das Mischsystem allerdings behält die Form und die Krümmung der **PEMA**-Kurve bei und ist lediglich zu längeren Zeiten verschoben. Die erste Feststellung ist eine weitere Bestätigung, dass die verpfropften PEMA-Ketten in den markierten Bürsten die Isotropisierungsdynamik auf Grund ihrer Verpfropfung verlangsamen. Die zweite Beobachtung lässt sich auf eine Kopplung zwischen den Bürstenketten und den nicht verpfropften PEMA-Ketten zurückführen. Wie jedoch kommt eine solche Kopplung zustande?

Zunächst muss ein wichtiger Unterschied zwischen den einfachen Bürstensystemen und dem Mischsystem hervorgehoben werden. Während in den ersteren die verpfropften Ketten vollständig kollabiert sind, da die Pfropfdichte kleiner ist als die Dichte der Polymerkomponente, kann dies für das Mischsystem nicht vorausgesetzt werden. Vielmehr ist mit einer Aufweitung der Bürste zu rechnen, die durch Interdiffusion von Matrixketten und Bürstenketten zustande kommt (siehe Abschnitt 4.2.1). Dies hat zur Folge, dass Segmente von nicht verpfropften Ketten in Nanodomänen der Bürste eingebaut werden können und umgekehrt. Diese Segmente bleiben allerdings Teil einer freien Polymerkette und sind nicht direkt an die Oberfläche der Partikel gebunden. Die Verpfropfung kann hier also keinen direkten Einfluss auf die Reptation der nicht verpfropften Polymerketten ausüben. Dass dennoch eine verlangsamte Isotropisierung gefunden wird, spricht erneut für eine allgemeine Stabilisierung der Domänen, die sich in einer strukturellen Kopplung von Bürstensegmenten mit Kettensegmenten des freien Polymers äußern.

Da bei gleichen Massenanteilen der Volumenanteil von **PEMA** größer sein muss als

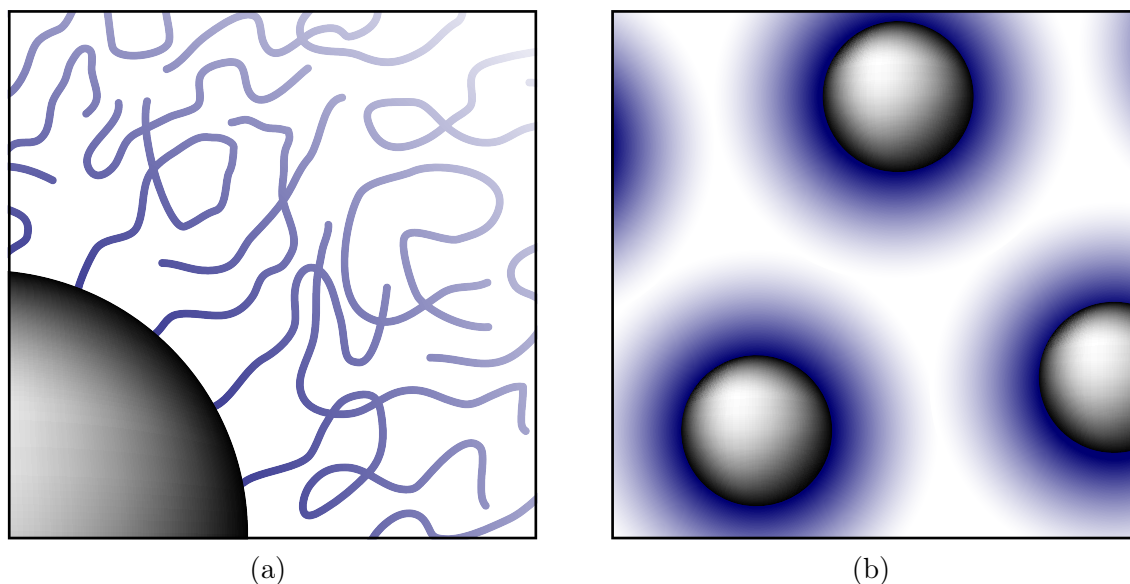


Abb. 4.26: Dynamik in der PEMA-Mischung: (a) Mit dem Abstand eines Kettensegmentes von der Oberfläche steigt auch die dynamische Aktivität der Isotropisierung (dunkel→hell). (b) Im Gegensatz zu den einfachen Bürstensystemen lassen sich reine PEMA-Bereiche ableiten. Der Übergang zu den aufgeweiteten Bürsten ist fließend.

der der Bürstenketten, ist nicht zu erwarten, dass Matrix und Bürste vollständig gemischt sind. Daher müssen Bereiche in dem System existieren, die nur freies PEMA enthalten. Der Übergang zu einem solchen Bereich kann durchaus als Interphase verstanden werden. Es ist nur folgerichtig, dass die Isotropisierung, die für gewöhnlich keine Relaxationszeitenverteilung besitzt, nun ein solches Verhalten an den Tag legt. Daher müssen die simulierten Korrelationszeiten als mittlere Werte einer Verteilung verstanden werden. Die Dynamik im Mischsystem wird somit sehr komplex, ist abhängig vom Ort und stellt ganz neue Anforderungen an die Simulationsmodelle.

4.6 Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit einer speziellen, für Poly(*n*-alkylmethacrylate) in der Schmelze sehr typischen Relaxationsdynamik. Es handelt sich dabei um eine Isotropisierung der Hauptkettenbewegung, die über statische ^{13}C -NMR-Experimente am Carboxylkohlenstoff der Seitengruppe gemessen werden kann. Sie unterscheidet sich von der herkömmlichen, mit dem Glasübergang verknüpften α - bzw. $\alpha\beta$ -

Relaxation, verläuft langsamer und besitzt keine Korrelationszeitenverteilung. Diese Dynamik sollte in unterschiedlich markierten spärlichen Bürsten gemessen und mit dem freien Polymer verglichen werden. Dafür wurde auch ein gemischtes System mit einer markierten Matrix untersucht.

Darstellung der Systeme

Die erste zu lösende Aufgabe bestand darin, die jeweiligen Systeme herzustellen. Dabei war es notwendig das Monomer Ethylmethacrylat mit ^{13}C anzureichern. Dies gelang über die herkömmliche Labormaßstabsynthese aus ^{13}C -Kaliumcyanid und Aceton. Allerdings konnten die dokumentierten Ausbeuten mit Hilfe einer inversen azeotropen Veresterung beinahe verdoppelt werden.

Das freie Polymer **PEMA** sowie die Bürstensysteme **PB**, **PBCore**, **PBMid** und **PBShell** wurden in Zusammenarbeit mit S. Emmerling und G. Kircher über ATRP hergestellt. Um eine ^{13}C -Markierung in unterschiedlichen Kettensequenzen zu erreichen, wurde eine stufenweise ATRP angewandt.

Programmierung der Simulationen

Die Simulationen wurden in MathWorks Matlab[®] durchgeführt. Dabei kam das Paket `express` von R. Vold et al. zum Einsatz, welches den den Anforderungen entsprechend angepasst wurde. Sämtliche Analysealgorithmen wie das Simplex-Verfahren, aber auch die Prozessierung der experimentellen und simulierten Daten, wurden selbst erarbeitet und in Matlab[®] programmatisch umgesetzt.

Geometrie der Carboxyldynamik

Ein sekundäres Ziel dieser Arbeit war es, ein möglichst einfaches Sprungmodell für die komplexe Dynamik der Carboxylgruppe zu finden. Es konnte gezeigt werden, dass für die chemische Verschiebungsanisotropie des Carboxylkohlenstoffs ein Tensor herangezogen werden kann, der durch unscharfe 180° -Sprünge um die C_α -COO-

Bindung zur Hauptkette sowie durch ein Taumeln dieser Sprungachse verschmälert wird. Dieser Tensor ist zwar nicht messbar, kann aber im betrachteten Temperaturregime als Grundlage für zwei weitere dynamischen Prozesse herangezogen werden. Die Rotation ließ sich dabei durch einen trigonalen und die Isotropisierung durch einen tetraedrischen Sprung in die Simulationen einpflegen. Erstmals wurden so für die vorliegende Carboxyldynamik in der Schmelze beide Prozesse gleichzeitig simuliert, und es konnte in der Anpassung der Simulationen an die ^{13}C -Linienformen von **PEMA** eine große Übereinstimmung gefunden werden. Auf diese Weise zeigte sich der in der Literatur beschriebene Zusammenhang zwischen Rotation um die Hauptkettenachse und β -Relaxation. Dass beide Prozesse auf der gleichen Zeitskala ablaufen kann als eine weitere Bestätigung für eine direkte Kopplung beider Bewegungen aufgefasst werden.

Molekulardynamik der PEMA-Bürsten

Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen der PEMA-Bürsten zeigte für die Reorientierungen um die Hauptkette keine gravierenden Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen, weshalb die Rotationsdynamik als weitgehend unabhängig von den Einflüssen, die auf die Isotropisierung wirken, gesehen werden kann. Die Isotropisierungsrelaxation hingegen wich dafür erheblich vom Verhalten des freien PEMA ab und ist für alle Bürsten mit Ausnahme von **PBShell** zu längeren Korrelationszeiten verschoben. Die Verlangsamung der Isotropisierung konnte plausibel mit der eingeschränkten Reptationsfähigkeit der verpfropften Polymerketten in Verbindung gebracht werden, während die leicht erhöhte Dynamik der von **PBShell** auf die vergrößerten Freiheitsgrade der Kettenenden zurückgeführt wurde.

Des Weiteren konnte kein Hinweis auf ein mögliches Bulkverhalten gefunden werden. Stattdessen erstreckt sich die Einschränkung der Isotropisierungsrelaxation unabhängig vom Abstand zur Partikeloberfläche auf alle PEMA-Bereiche gleichermaßen und wird lediglich von den Kettenenden lokal überwunden.

Molekulardynamik der PEMA-Mischung

Die PEMA-Mischung wurde derart hergestellt, dass eine Durchmischung von unmarkierter Bürste und markierter Matrix zu erwarten war. Des Weiteren war der Volumenanteil der Matrix größer als der der Bürste, und dementsprechend mussten in der Mischung Bereiche mit reinem PEMA existieren. Die gemessenen längeren Korrelationszeiten konnten daher nur als mittlere Werte verstanden werden, und ihre Zeitskala lag zwischen denen von freiem PEMA und der Bürsten. Das ließ auf eine strukturelle Kopplung von Segmenten nicht verpfropfter Ketten mit Segmenten der Bürste schließen. Diese Kopplung hat in einem noch näher zu bestimmenden Einflussbereich eine Verlangsamung der segmentellen Isotropisierungsdynamik in der Matrix zur Folge.

Fazit und Ausblick

Die hier verwendeten Systeme bieten eine gute Möglichkeit, Dynamik von PEMA an Oberflächen zu untersuchen. Besonders die Option, über ATRP bestimmte Bereiche der Bürstenketten zu markieren, stellt einen hervorragenden Ausgangspunkt für weitere Studien dar. Bei exakter Kontrolle der Partikelgrößen, Bürstendicken und Pfropfdichten könnte beispielsweise die Wechselwirkung zwischen Bürste und Matrix noch genauer untersucht werden oder die Reichweite der dynamischen Einschränkungen in der Bürste. Interessant wäre ebenfalls, ob die Aufweitung der Bürsten in der Mischung wiederum eine Annäherung an die Dynamik des freien Polymers zur Folge hat. Dafür könnten mittig markierte Bürsten mit unmarkierter Matrix gemischt werden, wobei die Markierungsqualität beachtet werden müsste.

STRUKTUR UND KINETIK VON IN-SITU SILIKAPARTIKELN IN NATURKAUTSCHUK

Dieses Kapitel trägt NMR-Ergebnisse zusammen, die in einem Gemeinschaftsprojekt mit der Universität Eindhoven und im Rahmen des Dutch Polymer Institute (DPI) mit der Firma Lanxess gesammelt worden sind. Gegenstand der Untersuchungen waren Silika-Nanopartikel, die über eine Sol-Gel-Reaktion in einer gequollenen Naturkautschukmatrix kondensiert wurden. Die Fragestellung umfasste sowohl die Kinetik als auch die Struktur der geformten Nanopartikel. Dabei wird am Rande auch auf Ergebnisse aus der Dissertationsschrift von E. M. (Universität Eindhoven) zurückgegriffen, die im Herbst 2012 veröffentlicht werden wird.

Zu Beginn des Kapitels werden kurz die untersuchten Silikasysteme beschrieben. So werden beispielsweise Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgezeigt. Der zweite Teil widmet sich der Kinetik der Sol-Gel-Reaktion, über welche Silika in einer Polymermatrix hergestellt wird. Die Kinetik wird dabei mit NMR-Methoden (engl. *nuclear magnetic resonance*) in vitro verfolgt. Im dritten Abschnitt wird die Struktur unterschiedlicher Silika geklärt. Auch dabei wird im Besonderen auf NMR-Experimente zugegriffen.

5.1 Verbundstoffe mit Silikapartikeln

Die Einführung von anorganischen Partikeln wie Kohle oder Silika in polymere Materialien ist industriell von großer Bedeutung [Elias 08]. Als Füllstoffe dienen sie dazu, spezielle Eigenschaften des Polymers zu verändern und den Erfordernissen anzupassen. Sie kommen dabei nicht nur in Elastomeren zum Einsatz, sondern auch in Duroplasten und Thermoplasten (z. B. in Polyurethanen oder Harzen). In Elastomeren wie Naturkautschuk (NR = engl. *natural rubber*) oder EPDM-Kautschuk (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer) werden beispielsweise anorganische Füllstoffe eingesetzt, um die mechanische Belastbarkeit zu vergrößern oder die Alterung zu reduzieren [Kilian 94].

Ein entscheidendes Kriterium bei der Verbindung zweier thermodynamisch wenig kompatibler Materialien ist die Verteilung der Partikel in der Polymermatrix. Kann eine solche Verteilung nicht gewährleistet werden, so treten Phasenseparation und Entmischung ein (siehe Kapitel 4.2.1), was die Eigenschaften des Verbundstoffes negativ beeinflussen und zu Brüchigkeit und Instabilität führen kann.

Die Herstellung eines Verbundstoffes ist im Allgemeinen auf zweierlei Arten möglich, die beide in Abb. 5.1 dargestellt sind:

1. Mischen der Partikel mit der Matrix (konventionelles Silika)
2. Wachsen der Partikel in der Matrix (in-situ Silika)

Dabei können durchaus Unterkategorien eingeführt werden, die z. B. eine Oberflächenfunktionalisierung oder oberflächenaktive Bindemittel beim Mischen unterscheiden, welche beide die thermodynamische Wechselwirkung zwischen den Komponenten verbessern sollen. In der Industrie wird meist das Mischen der Komponenten verwendet. Bei der Autoreifenproduktion etwa wird der Mischvorgang bei hohen Temperaturen vor der Vulkanisation durchgeführt. Dabei werden meist funktionalisierte Partikel oder Bindemittel eingesetzt.

Die Verwendung von Sol-Gel-Reaktionen ist seit längerem Gegenstand der Forschung [Hench 98, Kohjiya 00, Sakka 05, Innocenzi 08, Ishihara 12, Warren 12], und es werden Verfahren gesucht, die eine industrielle Nutzung kommerziell interessant machen

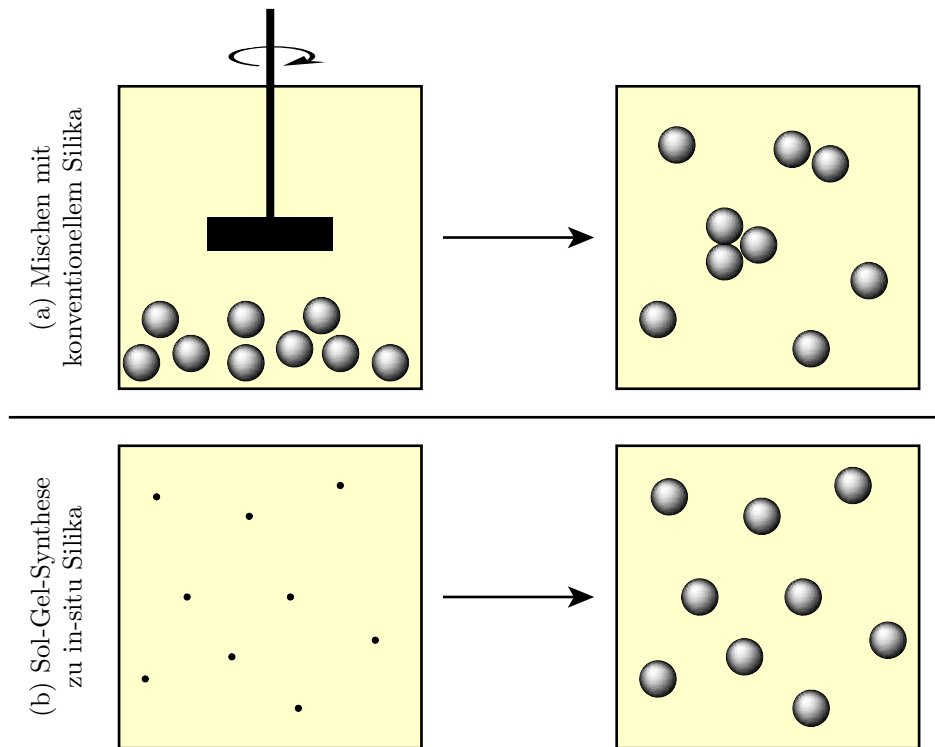


Abb. 5.1: Darstellungsvarianten von Verbundstoffen: (a) Mechanisches Vermischen von konventionellem Silika mit dem Polymer. (b) Sol-Gel-Reaktion innerhalb der Polymermatrix unter Bildung von in-situ Silika.

könnten. In diesem Kapitel wird eine solche in-situ Synthese von Silikapartikeln vorgestellt, die den Einsatz während der Formgebung des Polymers im Extruder ermöglichen soll.

Welchen Einfluss die Herstellungsmethode auf das Kompositmaterial letztlich haben kann, wird in den TEM-Bildern (engl. *transmission elektron microscopy*) in Abb. 5.2 deutlich. Gezeigt sind Verbundstoffe bestehend aus EPDM-Kautschuk und 10 % Silikapartikeln. Die durch mechanisches Mischen konventionell hergestellten Materialien in Abb. 5.2b und 5.2c zeigen eine relativ schlechte Verteilung der Silikapartikel in der Matrix, obwohl im zweiten Fall ein Bindemittel verwendet wurde. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung von in-situ Silikapartikeln im Polymer ist sehr homogen (Abb. 5.2a).

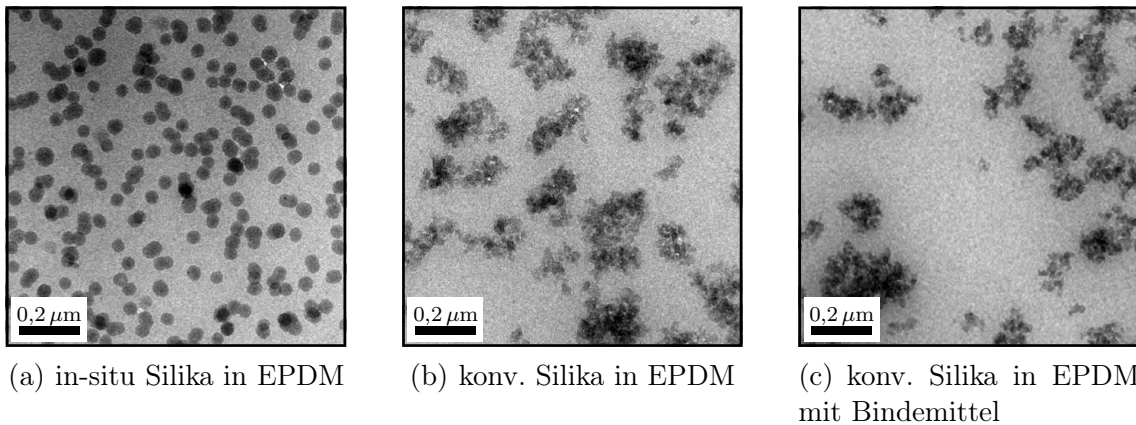


Abb. 5.2: TEM-Bilder von verschiedenen Silikaverbundstoffen: (a) Die in-situ Silikapartikel (dunkle Punkte) sind sehr homogen in der Polymermatrix (hier EPDM) verteilt, während konventionell hergestellte Verbundstoffe (b+c) trotz Bindemittel (c) große Agglomerate der Silikapartikel aufweisen. (TEM-Bilder mit Erlaubnis von E. M.)

Darstellung von konventionellem Silika

Die Herstellung von konventionellem Silika erfolgt entweder über eine Fällungsreaktion oder durch Verbrennung von Silanen. Die erste Variante liefert die sog. Fällungskieselsäuren, die zweite pyrogene Kieselsäuren. Der Terminus Kieselsäure ist gebräuchlich, wenn auch nicht korrekt, da es sich eigentlich um Siliziumdioxid mit der chemischen Formel SiO_2 handelt und nicht um Kieselsäure, welche die chemische Formel $\text{Si}(\text{OH})_4$ besitzt.

Bei der Fällung von Silika werden in der Regel wasserlösliche Alkalisilikate (Wasserglas) verwendet. Solche sind über den Aufschluss von Quarzsand mit Natrium- oder Kaliumcarbonat erhältlich. Die Fällungskieselsäuren werden auch als Kieselgele bezeichnet.

Die pyrogene Darstellung von Silika erfolgt in einer Knallgasflamme. Dabei werden flüssige Chlorsilane wie Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) verwendet. Die so hergestellten pyrogenen Kieselsäuren sind als amorphe Pulver mit Partikelgrößen von 5-50 nm erhältlich und besitzen große spezifische Oberflächen von bis zu $600 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Darstellung von in-situ Silika

Im Gegensatz zu konventionellem Silika wird reines in-situ Silika in Emulsion über eine Kondensationsreaktion synthetisiert. Die Bezeichnung in-situ ist damit nicht mehr ganz korrekt. Allerdings stellt derart gewonnenes Silika ein Vergleichssystem für das in-situ Silika in Kompositen dar und trägt daher in der vorliegenden Arbeit ebenfalls diese Bezeichnung.

In dem verwendeten Verfahren wird Hexylamin als mizellbildendes Tensid und Katalysator in einem eingesetzt. Kondensationsedukt ist Tetraethoxysilan (TEOS), welches durch den basischen Katalysator zunächst hydrolysiert wird, um schließlich mit anderen Si-O-Gruppen zu kondensieren. Wasser dient dabei als Reaktionsmedium.

5.2 Kinetik der Sol-Gel-Reaktion

Für den industriellen Einsatz einer Reaktion ist es nützlich, Informationen über deren Kinetik zu sammeln. Die Sol-Gel-Reaktion von TEOS in einer Naturkautschukmatrix soll vor der Vernetzung des Polymers und während der Formgebung im Extruder ablaufen. Aus diesem Grund ist die Geschwindigkeit der Reaktion von großer Bedeutung, da sie die Produktivität einer Anlage direkt beeinflusst. Für diese Arbeit wurde versucht, die Reaktion mit Hilfe von NMR-Techniken in vitro zu verfolgen.

5.2.1 Ablauf der Synthese

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, verläuft die Darstellung von reinem in-situ Silika in Wasser. Das so gewonnene Produkt kann zwar zum Vergleich mit dem in-situ Silika, welches in einer NR-Matrix kondensiert wurde, herangezogen werden. Allerdings ist die Kinetik in den beiden Reaktionsmedien zu unterschiedlich. Die Kinetik wurde daher in der Polymermatrix selbst untersucht.

Die Reaktion, unabhängig ob in Emulsion oder Elastomermatrix, verläuft nach bestimmten Mechanismen, die Hydrolyse- und Kondensationsschritte beinhalten.

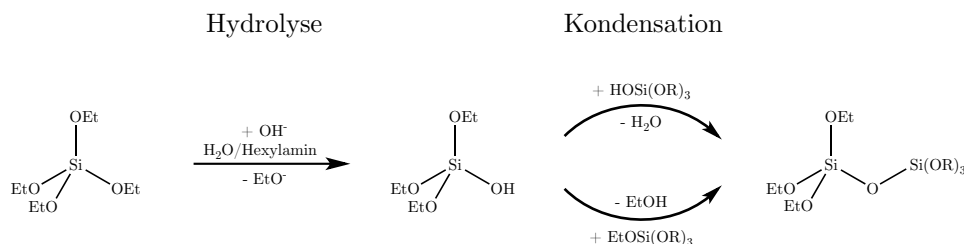


Abb. 5.3: Reaktionsschema der Sol-Gel-Reaktion

Die Hydrolyse einer Ethoxygruppe wird durch das Hexylamin basisch katalysiert, während die Kondensation selbst keine Katalyse benötigt. Dabei können sowohl zwei Hydroxygruppen unter Wassereliminierung als auch eine Hydroxy- mit einer Ethoxygruppe unter Bildung von Ethanol reagieren.

Im Allgemeinen werden die Siliziumatome entsprechend ihres Kondensationsgrades σ nummeriert. Darunter wird die Anzahl der Siloxanbindungen $\text{Si}(\text{OSi})_{\sigma}$ verstanden. Da sie insgesamt stets vier Bindungen ausbilden, werden die somit quarternären Siliziumtetraeder allgemein über ein Q^{σ} ausgedrückt. In Abb. 5.4 werden dieser Schreibweise noch zwei weitere Nummerierungen hinzugefügt. Die Anzahl ϵ der Ethoxybindungen $\text{Si}(\text{OEt})_{\epsilon}$ und die Anzahl η der Hydroxybindungen $\text{Si}(\text{OH})_{\eta}$. Daraus ergibt sich eine allgemeine chemische Formel für jedes Siliziumatom: $\text{Si}(\text{OH})_{\eta}(\text{OEt})_{\epsilon}(\text{OSi})_{\sigma}$ und eine Benennung der Form ${}^{\epsilon}\text{Q}_{\eta}^{\sigma}$.

Die Mannigfaltigkeit, mit der die vier Ethoxygruppen des TEOS umgesetzt werden können, führt zu einer großen Anzahl möglicher Reaktionsschritte mit einer Reihe von Reaktionskonstanten. Das kinetische Bild der Reaktion bis hin zu einem vollständig kondensierten Si-Tetraeder (${}^0\text{Q}_0^4$) wird dadurch sehr komplex. Das Ausmaß zeigt sich in Abb. 5.4.

Die grauen Pfeile stehen für mögliche Reaktionsschritte mit jeweils einer eigenen Reaktionskonstante. Den Startpunkt bildet TEOS (${}^4\text{Q}_0^0$). Von dort aus können nach und nach Hydrolyse, H_2O -Kondensation oder EtOH -Kondensation ablaufen. Jeder Schritt verändert die betrachtete Gruppe nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch in Form von beispielsweise eingeschränkter Mobilität oder sterischer Zugänglichkeit. Aus diesem Grund können die einzelnen Reaktionskonstanten zusätzlich variieren. Am Ende ist nicht mehr erkennbar wie ein Produkt zustande kam, da der Reaktionsweg nicht bekannt ist und auch nicht rekonstruiert werden kann. Dieses

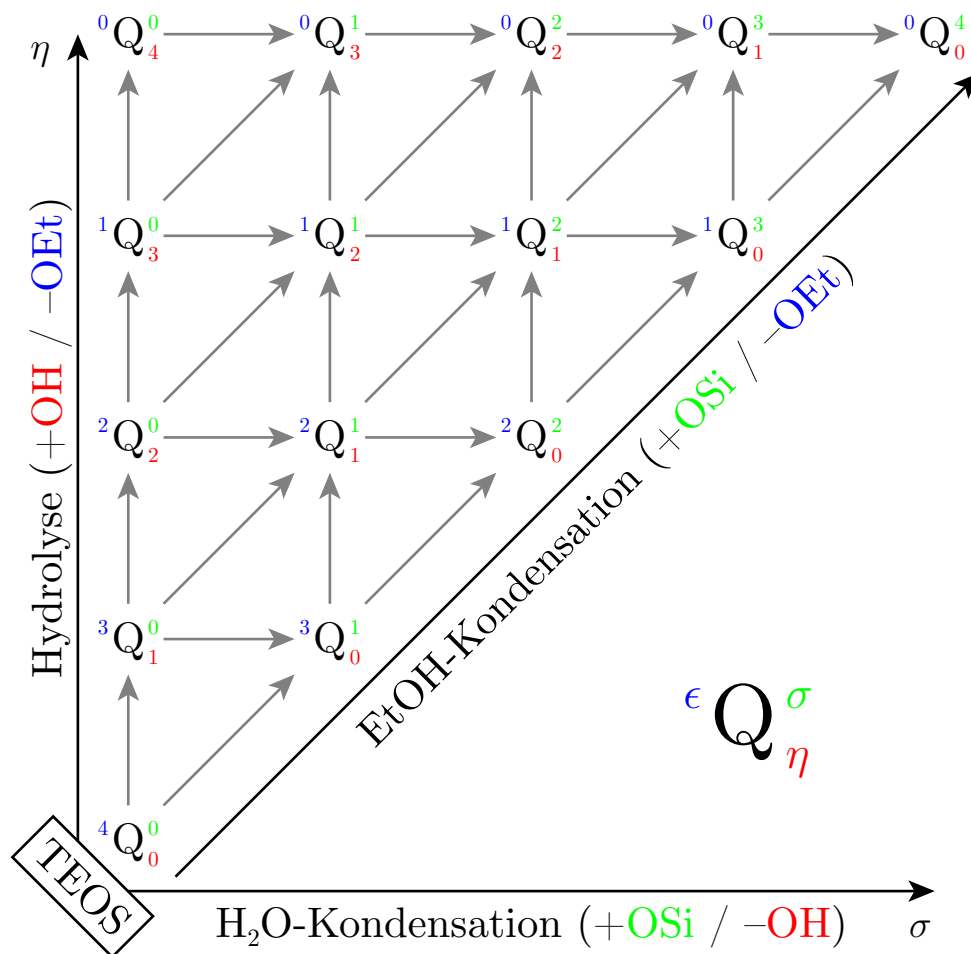


Abb. 5.4: Reaktionsschritte der Sol-Gel-Reaktion: Jeder einzelne graue Pfeil stellt eine Reaktion mit einer eigenen Reaktionskonstante dar. Die quarternären Siliziumatome werden durch ${}^{\epsilon}Q_{\eta}^{\sigma}$ symbolisiert. σ ist die Anzahl der Siloxanbindungen (-OSi), ϵ die der gebundenen Ethoxygruppen (-OEt), und η bezeichnet die Anzahl der Hydroxygruppen (-OH).

Faktum macht die kinetische Analyse sehr schwierig.

Labortechnisch wird die Sol-Gel-Reaktion in kleinem Maßstab durchgeführt. Zunächst wird ein Stück Naturkautschuk, das die Polymermatrix bildet, mit flüssigen TEOS versetzt. Je nach Volumenverhältnis TEOS:NR kann eine Quellung von bis zu 200 % (2:1) erreicht werden. Um die Diffusion von TEOS in die Matrix während des Quellvorgangs zu beschleunigen, wird die Probe auf 80 °C temperiert. Nach der vollständigen Quellung wird die Reaktion durch Zugabe einer 1 %-igen wässrigen Hexylaminlösung bei der gewünschten Temperatur gestartet.

5.2.2 ^1H -HR-MAS-NMR zur Reaktionsverfolgung

Aus früheren Arbeiten ist bekannt [Loy 99, Xu 07, Depla 11], dass die Untersuchung der Sol-Gel-Reaktion mit Hilfe von ^{29}Si -NMR in Lösung geeignet ist, um die Entstehung von verschiedenen Intermediaten oder den Ablauf der Mechanismen quantitativ zu untersuchen. Dies ist gut möglich, wenn in Lösung gearbeitet wird, wo in der Regel schmale Resonanzlinien gemessen werden können, da durch schnelle Molekülbewegungen anisotrope Wechselwirkungen wegfallen. Die ^{29}Si -Kerne reagieren dabei sehr sensitiv auf Änderungen ihrer direkten elektronischen und magnetischen Umgebung, was unterschiedliche chemische Verschiebungen zur Folge hat.

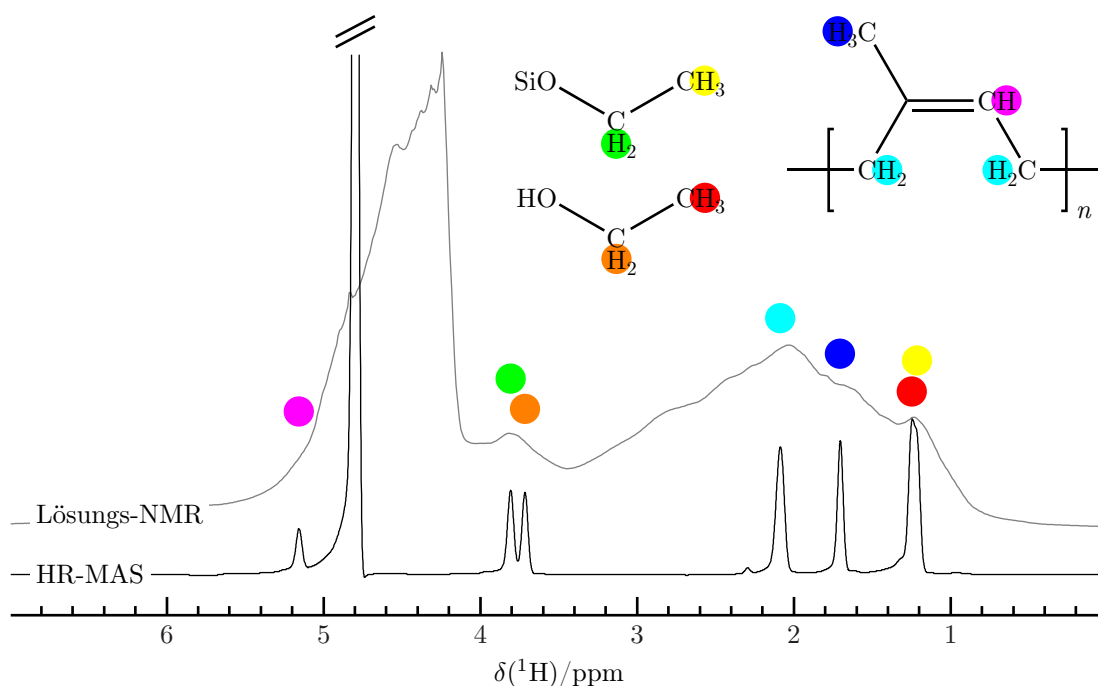


Abb. 5.5: Vergleich der Spektren aus ^1H -HR-MAS-NMR und ^1H -Lösungs-NMR: Der deutliche Zuwachs an Auflösung im ^1H -HR-MAS-NMR-Spektrum bei 5 kHz ist gut zu erkennen. Dadurch wird die Trennung und Zuordnung der Signale ermöglicht, die im ^1H -Lösungs-NMR-Spektrum von den Polymerensignalen verdeckt sind.

Die hier untersuchte Sol-Gel-Reaktion findet allerdings in einer Polymermatrix statt, die ihrer dynamischen Definition nach einen fließfähigen Festkörper darstellt. Isotrope Bewegungen wie in Lösung sind daher eingeschränkt. Das wiederum muss zu verbreiterten NMR-Signalen führen. Aus diesem Grund sind die herkömmlichen Ver-

fahren der Lösungs-NMR nicht sinnvoll für eine derartige Untersuchung. Stattdessen kann mit hochauflösender NMR unter Rotation am magischen Winkel (HR-MAS = engl. *high-resolution magic angle spinning*) eine Festkörpermethode eingesetzt werden. Dabei wird genutzt, dass durch MAS die Anisotropie der Polymermatrix vollständig ausgemittelt werden kann. Dies ist insbesondere möglich, da sich das Polymer in einem gequollenem Zustand befindet und somit bereits eine wesentlich höhere Mobilität besitzt. Die NMR-Signale der Polymermatrix sind daher in ihren isotropen Resonanzlinien zentriert und geben somit den Blick auf die flüssigen Komponenten der Reaktionsmischung frei, die zuvor überdeckt wurden. In Abb. 5.5 sind zwei NMR-Spektren gegeneinander aufgestellt. Es ist gut zu erkennen, dass das Lösungs-NMR-Spektrometer die stark verbreiterten Linien des Naturkautschuks zeigt. Die Resonanzen der Flüssigkeiten dagegen sind wegen der Überlagerung kaum zu erkennen. Im Vergleich dazu bringt HR-MAS bei 5 kHz ein Spektrum hervor, das eine quantitative Analyse der Resonanzlinien zulässt.

5.2.2.1 Methodische Vorgehensweise

Die ^1H -HR-MAS Messungen sollten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Die Herausforderung bestand darin, die Reaktionsmischung in die für die Messung vorgesehenen NMR-Rotoren zu bringen, welche einen Außendurchmesser von 4,0 mm und einen Innendurchmesser von 3,0 mm haben. Dafür wurde von der Firma Wilmad LabGlass eine Glaskapillare (Pyrex MAS Rotor Insert) hergestellt, die über eine Verjüngung leicht zugeschmolzen werden konnte und exakt in den Rotor passte. Kapillare und Rotor sind in Abb. 5.6 gezeigt.

Mit Hilfe der Kapillare konnten Temperaturen von 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C realisiert werden, da sie nach dem Verschließen eine hohe Druckstabilität aufweisen und somit Temperaturen oberhalb der Siedepunkte der Reaktionskomponenten möglich waren. Ein Stück Naturkautschuk von 25 mg wurde dafür in der Kapillare platziert, mit 5 μl TEOS versetzt und quoll dann bei 80 °C für 30 min. Um die T_1 -Relaxationszeit der Protonen zu verkürzen, wurde dem TEOS 1 % Chrom(III)-acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) beigemischt, ein in der NMR-Spektroskopie häufig



Abb. 5.6: Rotor und Kapillare

verwendetes Relaxationsagens. Nach dem Quellvorgang wurden $10\ \mu\text{l}$ der 1 %-igen Hexylaminlösung vorsichtig in die Kapillare gespritzt, sodass sie ca. zur Hälfte gefüllt war. Sogleich wurde das Glas mit einer scharf fokussierten Flamme an der Verjüngung zugeschmolzen. Dabei musste ein leichter Zug auf die Enden der Kapillare ausgeübt und sehr schnell gearbeitet werden, da die Flüssigkeiten in der Kapillare nicht über ihre Siedepunkte erhitzt werden durften. Direkt nach dem Verschließen der Kapillare wurde sie in den Rotor eingesetzt und das freie Volumen im oberen Rotorraum mit Teflonbandstücken ausgefüllt, um eine Unwucht des Rotors während der Rotation mit einer MAS-Frequenz von 5 kHz zu verhindern. Der NMR-Probenkopf war zuvor bereits auf die jeweilige Messtemperatur vorgeheizt worden. In der kurzen Zeit, die für das Einbringen der Probe in den Probenkopf benötigt wurde, musste das Thermoelement ausgeschaltet werden, um einer Überhitzung des Heizdrahtes vorzubeugen. Daraus folgte eine Wartezeit nach dem Wiedereinschalten, damit sich die Temperatur wieder equilibrieren konnte. Allerdings wurde bei allen Messungen die Zeit zwischen Zugabe der Katalysatorlösung und dem Start der Messung unter 5 min gehalten. Für die ^1H -NMR-Messungen wurde ein zweidimensionales Pulsprogramm geschrieben, das in jeder Minute 16 Scans mit einer Repititionszeit von 1 s durchführte. Summiert ergaben diese 16 Scans einen zeitlichen Messpunkt.

5.2.3 Analyse der Kinetik

In Abb. 5.7 ist ein solches 2D-Experiment gezeigt. Es ist gut zu sehen, wie die beiden Signale der CH₃- und der O-CH₂-Gruppe der Ethoxygruppen bei 1,14 ppm bzw. 3,73 ppm mit der Zeit verschwinden, da sie durch Hydrolyse und Kondensation abgebaut werden. Gleichzeitig wird in der Reaktion Ethanol produziert, und dementsprechend steigen die Intensitäten seiner Signale bei 1,16 ppm (CH₃) und 3,62 ppm (O-CH₂). Die Resonanzen des Naturkautschuks bei 1,63 ppm (CH₃) und 2,01 ppm (CH₂) ändern sich bezüglich ihrer Intensität erwartungsgemäß nicht. Sie können daher als interner Standard zur genaueren Berechnung der Stoff- und Umsatzmengen herangezogen werden. Bei einem Einsatz von 2,5 mg NR ergibt sich eine Monomerstoffmenge von $n_{\text{NR}} = 36,6 \mu\text{mol}$. Über die Formel

$$n_i = \frac{I_i \cdot N_{\text{NR}}}{N_i \cdot I_{\text{NR}}} \cdot n_{\text{NR}} \quad (5.1)$$

kann für die Komponente i aus den Intensitäten I_i und I_{NR} sowie den Protonenzahlen N_i und N_{NR} die Stoffmenge n_i ausgerechnet werden. Da die CH₃-Signale von Ethoxy und Ethanol überlagert sind, wurden ihre O-CH₂-Signale verwendet. Somit gilt $N_{\text{Ethoxy}} = N_{\text{Ethanol}} = 2$. Als Referenz wurde das Signal der beiden CH₂-Gruppen von NR herangezogen, und daher ist $N_{\text{NR}} = 4$.

Die Intensitäten wurden mit einer selbstgeschriebenen Matlab[®]-Funktion ausgewertet. Dafür wurde jedes 2D-Spektrum in Einzelspektren zerlegt und diese separat analysiert. Jedes Resonanzsignal wurde über eine sog. Pseudo-Voigt-Funktion

$$\text{PV} = \gamma \cdot \text{G} + (1 - \gamma) \cdot \text{L} \quad (5.2)$$

beschrieben, welche eine Annäherung des Voigt-Profiles darstellt, das mathematisch eigentlich die Faltung einer Gauß-Funktion G mit einer Lorentz-Funktion L darstellt. Der Parameter $0 \leq \gamma \leq 1$ legt dabei den Gauß-Anteil fest. Über Gl. 5.1 wurden die Intensitäten von Ethoxy und Ethanol direkt mit ihren Stoffmengen korreliert. Abb. 5.8 zeigt die zeitliche Änderung der Stoffmengen beider Molekülgruppen.

Die Ethoxygruppen werden in der Reaktion abgebaut, während Ethanol gebildet

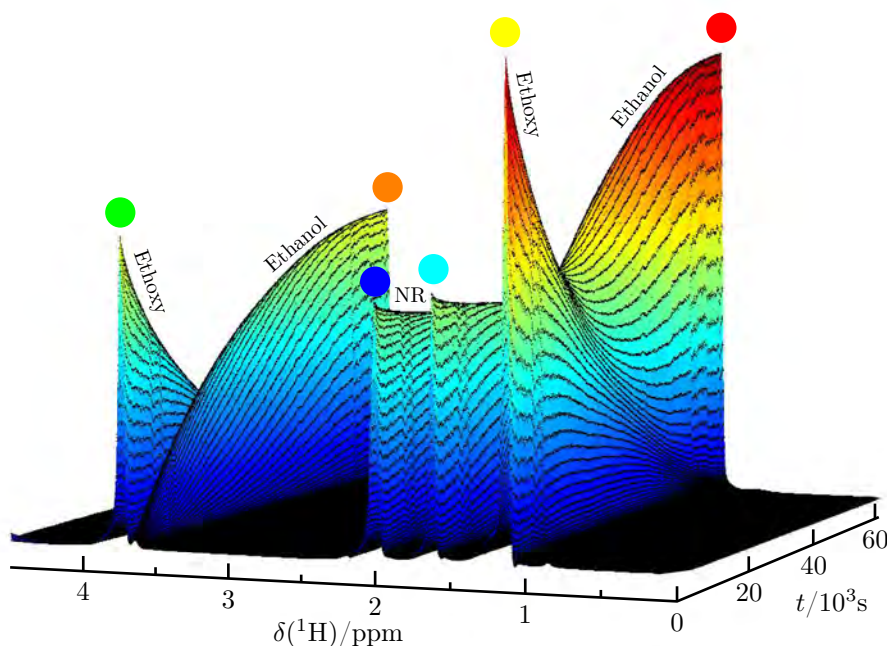


Abb. 5.7: ^1H -HR-MAS-NMR-Spektrum der Reaktionsverfolgung: Das Spektrum wurde über 1024 min bei einer MAS-Frequenz von 5 kHz aufgezeichnet. Es zeigt deutlich die zeitliche Änderung der Signale von TEOS und Ethanol, während die des Polymers (NR) konstant bleiben (Farbcode der Signale wie in Abb. 5.5)

wird. Dementsprechend nimmt die Stoffmenge der Ethoxygruppen ab und die von Ethanol zu. Aus den Steigungen der Kurven ist ersichtlich, dass die Reaktionen wie erwartet bei hohen Temperaturen wesentlich schneller ablaufen als bei niedrigeren Temperaturen. An dieser Stelle ist es mit den gewonnenen Daten leider nicht möglich, genauere Aussagen über Reaktionskonstanten zu treffen, da jede Kurve eine Vielzahl von Konstanten beinhaltet (siehe Abb. 5.4). Auch eine Beschreibung der Kurven über eine gestreckte Exponentialfunktion, um eine Verteilung einzuführen, ist nicht möglich. Zudem ist nicht bekannt, welcher Ordnung beispielsweise die Hydrolyse der Ethoxygruppen folgt. Aus diesen Gründen kann lediglich festgehalten werden, dass die Reaktion thermisch aktiviert ist und somit die Reaktionskonstanten mit der Temperatur steigen.

Das theoretisch eingesetzte TEOS-Volumen von $5\ \mu\text{l}$ entspricht einer Stoffmenge von $\sim 22,6\ \mu\text{mol}$. Da TEOS vier Ethoxygruppen trägt, ist deren Stoffmenge daher $\sim 90,6\ \mu\text{mol}$. Wie aus der Auftragung für die Ethoxygruppen (Abb. 5.8a) abgeleitet werden kann, erfolgte die Einwaage von TEOS relativ genau ($\pm 10\%$), da alle

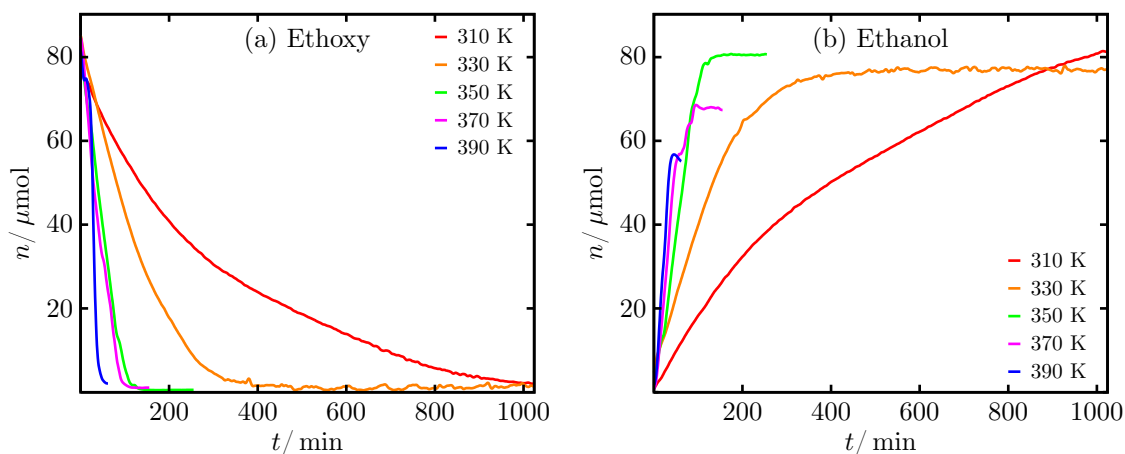


Abb. 5.8: Zeitliche Änderung der Stoffmengen bei verschiedenen Temperaturen: (a) Ethoxygruppen, (b) Ethanol

Kurven bei $\sim 80 \mu\text{mol}$ beginnen. Die Abweichungen sind zum einen auf die Messgenauigkeit der Mikroliterspritze zurückzuführen. Zum anderen kann beim Zuschmelzen der Kapillaren TEOS in geringen Mengen verdampfen. Besonders bei höheren Temperaturen kann auch der Startpunkt der Messung zu Fehlern führen, da bereits Ethoxygruppen hydrolysiert sein können. Des Weiteren ist nicht klar, wie viele Ethoxygruppen in den NMR-Spektren wirklich messbar sind. Starre Moleküle oder Molekülteile liefern in der Regel breite NMR-Signale, die mit 16 Scans für einen zeitlichen Messpunkt kaum erfasst werden können, da sie mit der Basislinienkorrektur verschwinden. Zu diesen immobilisierten Ethoxygruppen gehören beispielsweise solche, die im Innern eines Silikapartikels liegen. Es gibt in der gesamten Reaktion Schritte, durch die Ethoxygruppen aus einer mobilen Umgebung sehr schnell immobilisiert werden können, wenn beispielsweise ein TEOS-Molekül an einen bereits gebildeten Partikel gebunden wird. Auch solche Reaktionen machen eine theoretische Beschreibung der Reaktionskurven sehr komplex.

Eine Immobilisierung kann für Ethanol ausgeschlossen werden. Daher liefern die Plateauwerte bei entsprechender Normierung auf die eingesetzte TEOS-Stoffmenge die Umsätze x der Ethanolbildung. Sie sind zusammen mit den Ethoxystoffmengen in Tab. 5.1 eingetragen. Als Referenzstoffmengen wurden die Integralsummen des TEOS- und des Ethanolsignals zum Zeitpunkt $t = 0$ min bei den jeweiligen Temperaturen verwendet (siehe Abb. 5.9).

Da die Reaktionszeit von 1024 min bei 310 K nicht ausreichte, um das Plateau zu

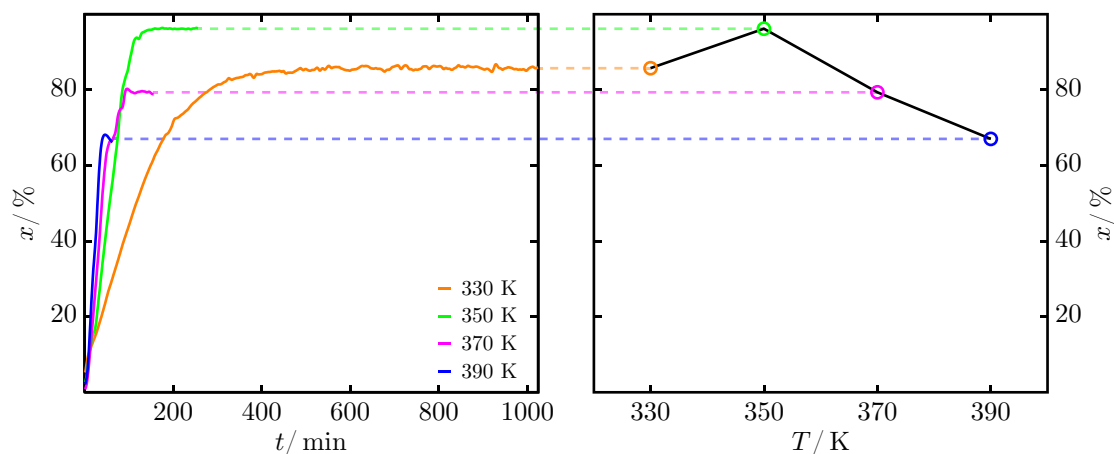


Abb. 5.9: Auftragung der Umsätze der Ethanolbildung bei verschiedenen Temperaturen: Die Umsätze sind auf die jeweils eingesetzte Menge von Ethoxygruppen normiert.

T [K]	330	350	370	390
n [μmol]	89,8	83,8	85,5	83,3
x [%]	85,7	96,2	79,3	67,0

Tab. 5.1: Umsätze der Ethanolbildung

erreichen, sind in der Tabelle lediglich die Umsätze von 330 K-390 K gelistet. Der Umsatz bei 330 K ist mit 85,7% bereits sehr hoch und steigt für 350 K sogar auf 96,2% an. Eine solche Steigerung des Umsatzes mit der Temperatur war zu erwarten. Ab 370 K fällt der Umsatz jedoch wieder mit der Temperatur. Dieses Phänomen lässt sich mit dem Siedepunkt von Ethanol bei 78°C erklären. Bei 370 K ist der Siedepunkt von Ethanol bereits überschritten, und es befinden sich somit vermehrt Ethanolmoleküle in der Gasphase der Kapillare. Es stellen sich also unterschiedliche Phasengleichgewichte ein. In Gasen können die Protonen durch die geringere Dichte wesentlich schlechter eine Spin-Gitter-Relaxation ausführen und besitzen somit eine längere T_1 -Relaxationszeit. Der Unterschied in den T_1 -Zeiten des flüssigen und gasförmigen Ethanols wird durch die Verwendung des Relaxationsagens' noch vergrößert. Schließlich bedeutet dies, dass die Repititionszeit von 1 s für die T_1 -Relaxation des Ethanols in der Gasphase für eine vollständige Relaxation nicht ausreicht und dieses nur mit einer geringen Intensität zum NMR-Spektrum beitragen kann. Daher sinken die Umsätze bei 370 K und 390 K abhängig von der Temperatur.

Es muss hervorgehoben werden, dass weder mit dem Verbrauch der Ethoxygruppen

noch mit der Bildung von Ethanol die Verknüpfungsreaktion zu Siloxanbindungen beschrieben wird. Diese Reaktion kann nur mit ^{29}Si -NMR verfolgt werden. Ein solches in-vitro Experiment scheiterte allerdings mangels Intensität. Für ein quantitatives Spektrum sind wenigstens 2000 Scans mit langen Repititionszeiten notwendig. Auch qualitative Verfahren zum Polarisationstransfer wie CP (engl. *cross polarization*) oder INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*) benötigten zu viele Wiederholungen, um ausreichend Signalintensität zu liefern.

5.3 Struktur der Silikapartikel

In diesem Abschnitt wird ein struktureller Vergleich zwischen konventionellem Silika, in-situ Silika und den jeweiligen Kompositmaterialien vorgenommen. Als konventionelles Silika (**kSilika**) wurde die Fällungskieselsäure Zeosil[®] 1165MP von Rhodia verwendet. Laut Hersteller hatten die Partikel eine Größe von 55 nm und eine innere Oberfläche von $150 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Das reine in-situ Silika (**iSilika**; 50-300 nm Partikelgröße) sowie der Nanoverbundstoff, bestehend aus Naturkautschuk und 15 % in-situ Silika (**iNR15**; 30-35 nm Partikelgröße) sind von E. Miloskovska an der Universität Eindhoven in den Niederlanden synthetisiert worden. Der konventionelle Verbundstoff ohne Bindemittel (**kNR15**) wurde durch mechanisches Mischen von 15 % **kSilika** mit Naturkautschuk bei 150 °C ebenfalls von E. Miloskovska hergestellt.

Bezeichnung	Typ	Darstellung	Silikagehalt
kSilika	reines Silika	Fällungsreaktion	100 %
iSilika	reines Silika	Kondensation in Emulsion	100 %
kNR15	NR-Silika-Komposit	mechanisches Mischen	15 %
iNR15	NR-Silika-Komposit	Sol-Gel-Reaktion	15 %

Tab. 5.2: Bezeichnungen der Silikamaterialien

5.3.1 Vergleich der Silika **kSilika** und **iSilika**

5.3.1.1 Kondensationsgrade

Wie zuvor bereits gezeigt, kann die Sol-Gel-Reaktion zu vielen verschiedenen Kondensationsgraden der Siliziumatome führen (siehe Abb. 5.4), und die Si-Tetraeder haben somit abhängig von ihren Bindungen unterschiedliche elektronische und magnetische Umgebungen. Da die chemischen Verschiebungen von ^{29}Si eine relativ große Bandbreite besitzen (siehe Abb. 5.10), bietet ^{29}Si -MAS-NMR eine gute Möglichkeit, die tetraedrische Bindungsstruktur der Silikapartikel von der Siliziumseite her zu untersuchen [Sindorf 83b, Sindorf 83a, Sindorf 83a, Brunet 91].

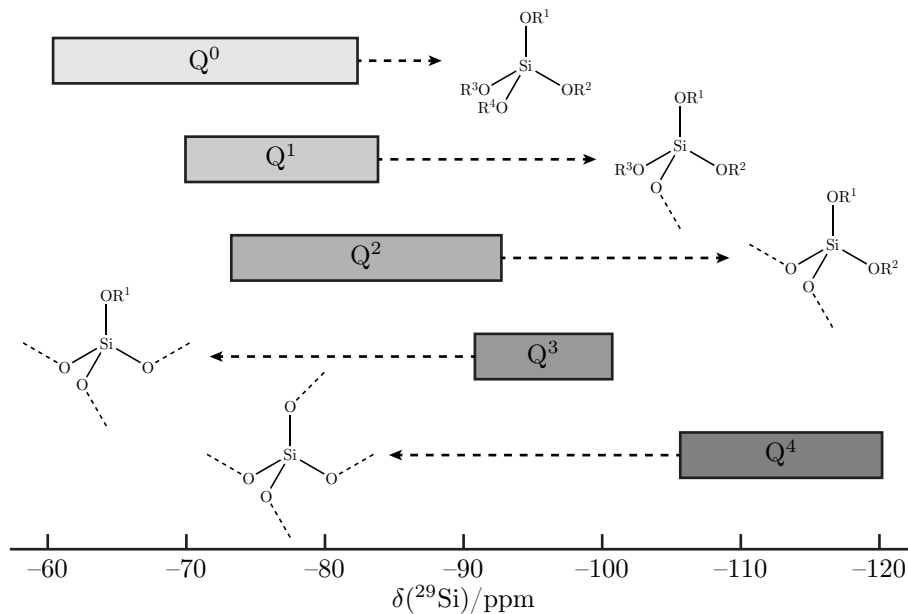


Abb. 5.10: Chemische ^{29}Si -Verschiebungen unterschiedlicher Siliziumtetraeder

In Abb. 5.11a sind die Strukturen der Siliziumtetraeder ${}^{\epsilon}Q_{\eta}^2$, ${}^{\epsilon}Q_{\eta}^3$ und ${}^{\epsilon}Q_{\eta}^4$, wie sie in Abschnitt 5.2.1 für in-situ Silika eingeführt wurden, ezeigt. Trotz allgemein guter Auflösung der chemischen Verschiebungen von ^{29}Si -Kernen, können im Festkörper lediglich die Resonanzen solcher Tetraeder mit einer unterschiedlichen Anzahl von Siloxanbindungen (σ) separiert werden. Variationen der Hydroxy- (η) oder Ethoxybindungen (ϵ) werden auf Grund der breiten Resonanzsignale nicht aufgelöst.

In Abb. 5.11b-c sind die quantitativen ^{29}Si -NMR-Spektren von **kSilika** und **iSilika**

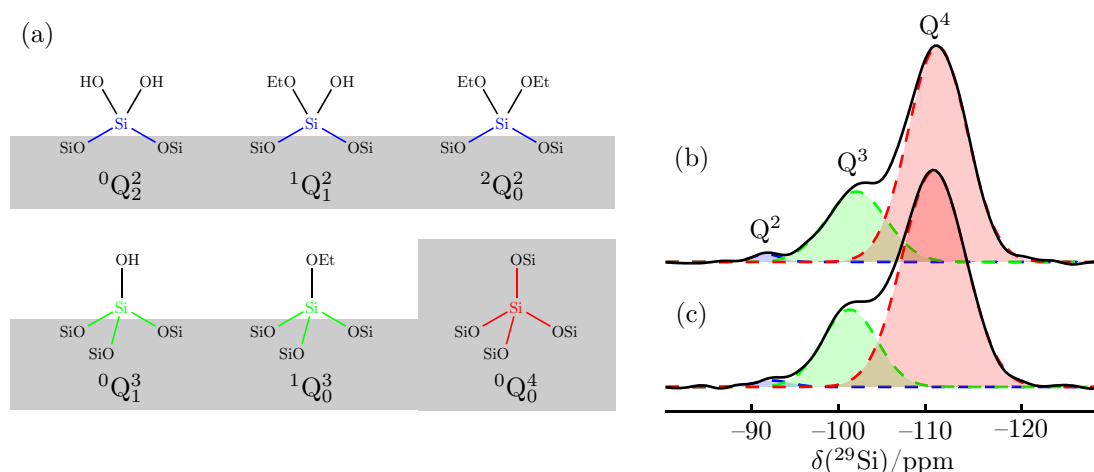


Abb. 5.11: (a) Siliziumtetraeder, (b+c) ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren bei einer MAS-Frequenz von 10 kHz von **kSilika** bzw. **iSilika**

gezeigt. Quantitativ ist ein NMR-Spektrum dann, wenn zwischen den Wiederholungen des Experiments die Kernspins vollständig relaxieren können. Allgemein gilt die Regel, dass eine Wartezeit von $5 \cdot T_1$ notwendig ist. Ernst konnte allerdings zeigen, dass das maximale Signal pro Zeit durch geeignete Einstellung von Nutationswinkel und Wartezeit erhalten werden kann [Ernst 66a]. Für die hier durchgeführten Messungen wurde ein Nutationswinkel von $\theta = \frac{\pi}{8} = 22,5^\circ$ und eine Repititionszeit von 10 s gewählt. Die so erhaltenen Integrale der Resonanzlinien geben Aufschluss über die Verhältnisse von Q²:Q³:Q⁴, die für die Materialien sehr ähnlich ausfallen, wie in Tab. 5.3 zu sehen ist.

	Q ² [%]	Q ³ [%]	Q ⁴ [%]
kSilika	1,4	23,2	75,4
iSilika	1,4	23,9	74,7

Tab. 5.3: Integrale der ²⁹Si-NMR-Signale von **kSilika** und **iSilika**

Beide Silika besitzen mit $\sim 75\%$ jeweils einen sehr hohen Anteil von vollständig kondensierten Si-Tetraedern. Im Fall von **kSilika** tragen 24,6% der Siliziumatome Hydroxygruppen. Bei **iSilika** können Ethoxy- und Hydroxygruppen allerdings nicht unterschieden werden. Deshalb können dort 25,3% der Si-Tetraeder beide funktionellen Gruppen tragen, wobei das Verhältnis unbekannt bleibt.

5.3.1.2 Strukturinformationen aus der Protonenumgebung

Da ^{29}Si -NMR im Festkörper nur Informationen über den Kondensationsgrad der Siliziumatome lieferte, wurde mit Hilfe von hochauflösender ^1H -NMR unter schnellem MAS (25 kHz) versucht, die ^1H -NMR-Signale der funktionellen Gruppen aufzulösen, da sie wesentlich mehr Informationen bereithalten als nur die Verknüpfungen mit Hydroxy- bzw. Ethoxygruppen. Das Spektrum von **kSilika** in Abb. 5.12a zeigt unterschiedliche Spezies von Hydroxygruppen, die zuvor in der Literatur bestimmten chemischen Verschiebungsbereichen zugeordnet worden sind [Bronnimann 88, Maciel 94, Caillerie 97]. Es wird dabei zwischen drei Typen unterschieden: Isolierte OH-Gruppen an der Oberfläche, isolierte OH-Gruppen in den Partikeln und durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte OH-Gruppen.

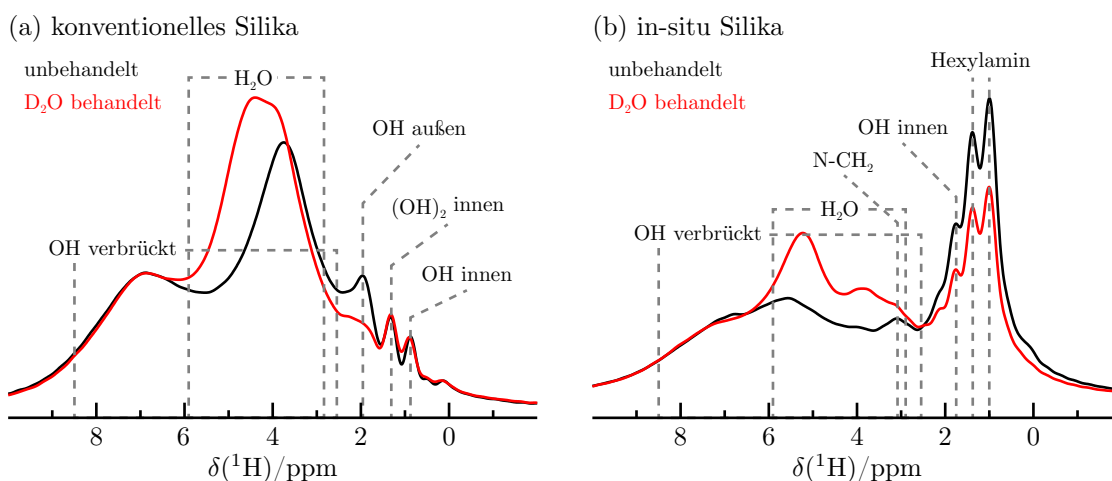


Abb. 5.12: ^1H -NMR-Spektren bei 25 kHz von (a) **kSilika** und (b) **iSilika** jeweils unbehandelt (schwarz) und mit D_2O behandelt (rot).

Das Signal der verbrückten OH-Gruppen ist sehr stark homogen verbreitert. Dies deutet auf ein ^1H -Kopplungsnetzwerk hin und ist durch die Wasserstoffbrückenbindungen hinreichend belegt. In der Literatur werden sehr unterschiedliche Angaben zum Bereich der chemischen Verschiebungen gemacht [Caillerie 97]. In dieser Arbeit wird ein Bereich von 2,5-8,5 ppm angenommen. Nach einer Behandlung von **kSilika** mit D_2O (rotes Spektrum) zeigte sich kein Unterschied für die verbrückten OH-Gruppen. Das deutet darauf hin, dass solche Verbrückungen eher im Innern der

Partikel vorliegen, wo sie gegen den Austausch durch Deuterium abgeschirmt sind. Das veränderte Signal des adsorbierten Wassers bei 3,0-6,0 ppm ist auf die starken hygroskopischen Eigenschaften von Silikas im Allgemeinen zurückzuführen und wurde bei allen Betrachtungen vernachlässigt.

Die isolierten OH-Gruppen an der Oberfläche zeigen ein Resonanzsignal bei 1,8-2,1 ppm [Caillerie 97]. Es handelt dabei um Hydroxygruppen, die für Reaktionen oder einen Austausch zugänglich sind und somit eine Funktionalisierung der Partikel darstellen. Das Spektrum nach der D₂O-Behandlung zeigt deutlich, dass nur das Signal der zugänglichen isolierten Hydroxygruppen bei ~ 2 ppm gesunken ist.

In den ¹H-Spektren existieren noch zwei weitere Resonanzen. Das bei 0,8 ppm ist laut Literatur eine isolierte OH-Gruppe, die nicht für einen Deuteriumaustausch zugänglich ist [Caillerie 97]. Des Weiteren ist ein Signal bei 1,3 ppm zu finden, welches hier nicht zugänglichen isolierten (OH)₂-Gruppen zugeschrieben wurde, obwohl bisher keine Referenz aus der Literatur bekannt ist. Die ¹H-NMR-Signale beider Hydroxyspezies ändern ihre Intensitäten nicht nach einer D₂O-Behandlung. Es kann daher angenommen werden, dass solche Gruppen im Innern der Partikel lokalisiert sind, wo sie sterisch von der Oberfläche abgeschirmt sind.

Für **iSilika** wurden ebenfalls hochauflösende ¹H-MAS-NMR-Spektren aufgezeichnet. Neben den auch bei **kSilika** zu findenden Signalen von adsorbiertem Wasser und verbrückten sowie isolierten OH-Gruppen dominieren vor allem die Signale von Hexylamin bei 1,0 ppm, 1,3 ppm und 3,0 ppm die Spektren. Es ist gut zu erkennen, dass sie nach der Behandlung mit D₂O an Intensität verloren haben. Das zeigt, dass die Moleküle aus dem in-situ Silika herausgewaschen werden können. Diese Beobachtung ist nur zu erklären, wenn das Tensid auf der Oberfläche adsorbiert vorliegt und nicht von den Partikeln in irgendeiner Form umschlossen wird.

Das in Abb. 5.13b gezeigte ¹³C{¹H}-WISE-Spektrum (engl. *wideline separation*) unterstützt diese These. Die WISE-NMR-Technik erlaubt Aussagen über die Mobilität von Molekülen oder Molekülteilen, indem die ¹H-Umgebungen mit den Kohlenstoffatomen korreliert werden [Schmidt-Rohr 92]. Aus der indirekten Dimension, die keine chemische Verschiebung beschreibt, werden die entsprechenden Informationen über die Linienform zugänglich. Starre Molekülgruppen unterscheiden sich

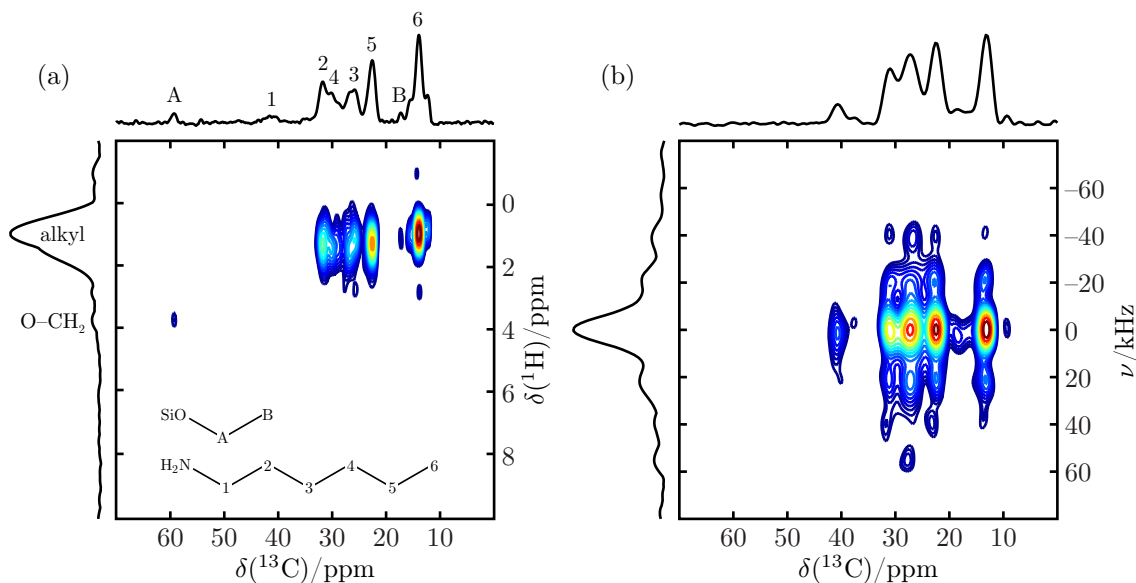


Abb. 5.13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HETCOR-Spektrum bei 5 kHz (a) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -WISE-Spektrum bei 4 kHz (b) von in-situ Silika

dabei von mobilen durch stark verbreiterte Linien im Bereich von 100 kHz. Solche mit hoher Mobilität zeigen schmale Signale. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -WISE-Spektrum von in-situ Silika zeigt weder schmale noch breite Linien, sondern vielmehr Modulationen. Dieses Phänomen wird bei Molekülteilen beobachtet, die ihrer Mobilität nach in einem intermediären dynamischen Regime liegen. Solches Verhalten ist für auf der Silikaoberfläche adsorbierte Hexylaminketten denkbar.

Mit den ^1H -Signalen der Hexylaminmoleküle in Abb. 5.12b fallen die Resonanzen der Hydroxygruppen innerhalb der Partikel zusammen. Sie konnten somit nicht aufgelöst werden. Ebenso denkbare Resonanzen von Ethoxygruppen, die bei 1,1 ppm und 3,7 ppm zu erwarten sind, werden überlagert. Es sind allerdings keine starken Ethoxysignale zu erwarten, da die Ethanolumsätze bis zu 96% betragen können (siehe Abschnitt 5.2.3) und daher wahrscheinlich nur noch wenige Ethoxygruppen im Silika vorhanden sind. Dies trifft auch im heteronuklearen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-Korrelationsspektrum (HETCOR = engl. *heteronuclear correlation*) zu (Abb. 5.13a). Dort werden besonders Korrelationen zwischen den Kohlenstoffatomen (1-6) von Hexylamin und ihren Protonen beobachtet. Solche von Ethoxygruppen (A+B) sind nur sehr schwach.

Das ^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektrum (DQ = engl. *double quantum*, SQ = engl.

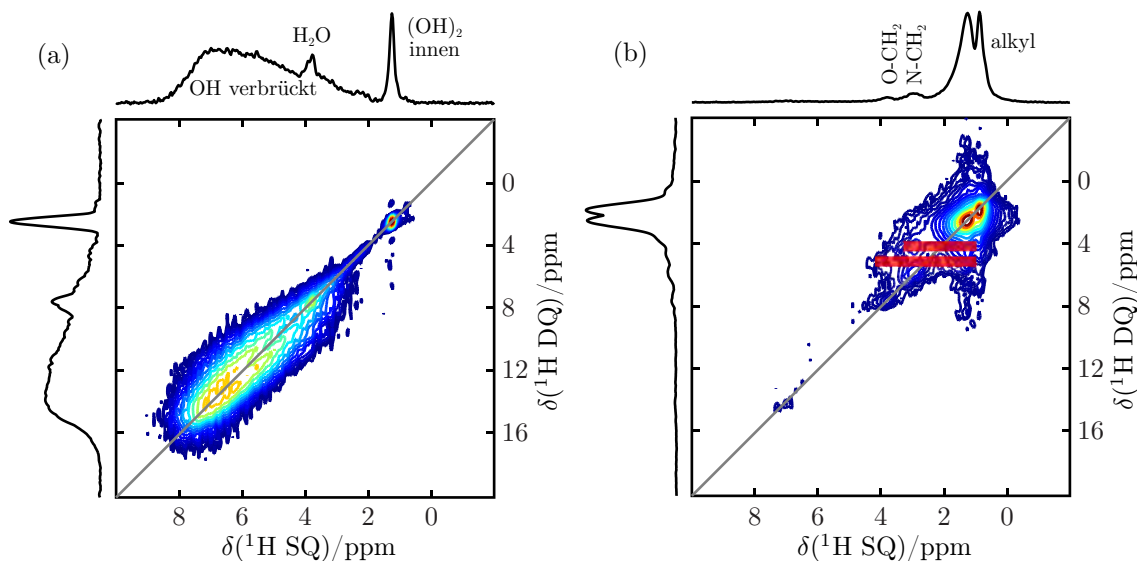


Abb. 5.14: ^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektren von (a) konventionellem Silika und (b) in-situ Silika bei 25 kHz unter Verwendung von BaBa

single quantum) von **iSilika** das über die BaBa-Technik (engl. *back-to-back*) bei 25 kHz aufgenommen wurde, weist ebenfalls auf einen eher geringen Anteil von Ethoxygruppen hin. In Abb. 5.14b sind vor allem die Korrelationen der Alkylprotonen von Hexylamin untereinander sowie mit der N- CH_2 -Gruppe zu erkennen. Allerdings existiert ebenfalls eine Korrelation zwischen CH_3 -Gruppen und einem Signal bei 3,8 ppm, was der O- CH_2 -Gruppe eines Ethoxyrestes entspricht.

Im Gegensatz zum ^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektrum von **iSilika** zeigt das von **kSilika** starke Autokorrelationen für die verbrückten OH-Gruppen. Wie auch das ^1H -MAS-NMR-Spektrum ist das ^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektrum von **iSilika** von Signalen des Hexylamins dominiert, und Autokorrelationen innerhalb des verbrückten Protonennetzwerks sind durch die Skalierung des Spektrums unterdrückt. Das ^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektrum von **kSilika** zeigt eine besonders starke Autokorrelation des Signals bei 1,3 ppm. Diese Beobachtung stützt die zuvor gemachte Annahme (siehe Abschnitt 5.3.1.2), dass es sich hierbei um eine isolierte $(\text{OH})_2$ -Gruppe handelt, da eine einzelne OH-Gruppe keine weiteren Protonen in der direkten Umgebung hat und somit kein Signal in einem Doppelquantenexperiment zeigen kann.

5.3.1.3 Heteronukleare Korrelationen

Nach der detaillierten Aufklärung von sowohl Tetraederstruktur als auch Protonen-umgebung können über heteronukleare $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Korrelationsexperimente die bisher gewonnen Informationen miteinander verknüpft werden. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR für beide Silika wurden bei 10 kHz MAS und mit einer Kontaktzeit von 4 ms durchgeführt.

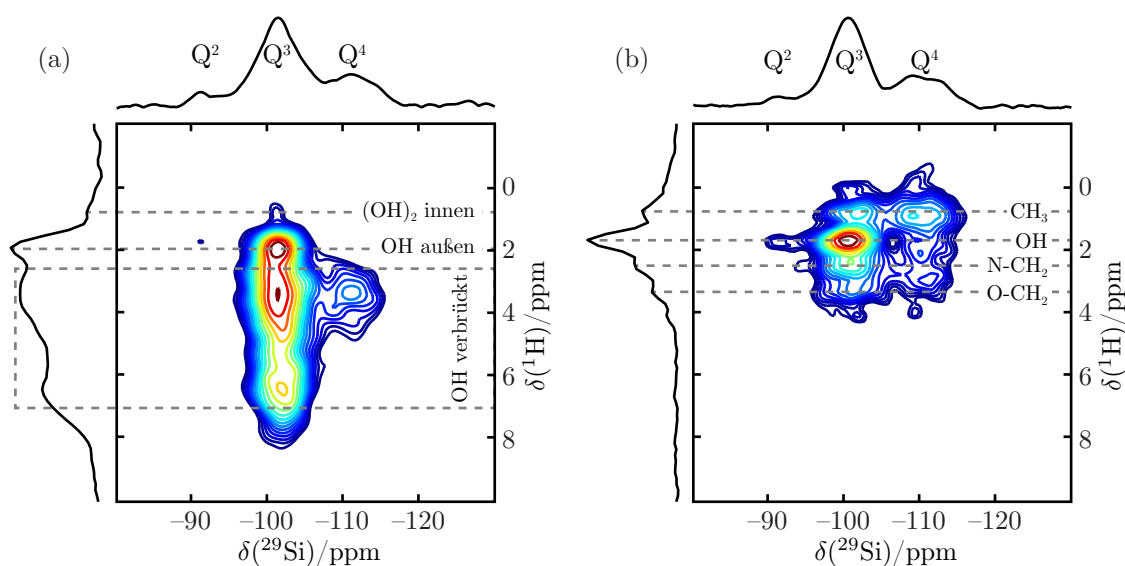


Abb. 5.15: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR von (a) **kSilika** und (b) **iSilika** bei 10 kHz

Wie das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR von **kSilika** in Abb. 5.15a zeigt, korrelieren die isolierten OH-Gruppen ausschließlich mit Q^3 -Tetraedern. Dies bestätigt die Annahme, dass diese Gruppen an der Oberfläche der Partikel liegen, da dort kein Q^4 vorkommen kann. Allerdings zeigen die verbrückten OH-Gruppen neben einer besonders starken Q^3 -Korrelation eine solche Q^4 -Verknüpfung. Da sie im Innern der Partikel liegen, ist mit einer solchen Korrelation zu rechnen. Eine Verknüpfung von Q^2 mit $(\text{OH})_2$ bleibt wegen der geringen Häufigkeit von Q^2 -Tetraedern mit lediglich 1,4 % (siehe Abschnitt 5.3.1.1) aus.

Auch beim in-situ Silika ist die OH- Q^3 -Korrelation am stärksten ausgeprägt. Diese isolierten Oberflächen-OH-Gruppen spielten zuvor in den ^1H -NMR-Spektren eine untergeordnete Rolle. Dies liegt daran, dass sie hier durch ihre räumliche Nähe zu den Siliziumatomen wesentlich effektiver Polarisation zu diesen übertragen können.

Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass Hexylamin an der Oberfläche adsorbiert ist. Daher ist die Korrelation zwischen Q^4 und CH_3 nur durch Ethoxygruppen innerhalb der Partikel erklärbar. Dafür spricht ebenfalls das Ausbleiben einer $N-CH_2-Q^4$ -Korrelation. Zudem tragen die $O-CH_2$ -Gruppen auch Intensität zu den Q^4 -Korrelationen bei, wobei die Verknüpfung zu Q^3 aus sterischen Gründen stärker ausgeprägt ist.

5.3.2 Vergleich der Verbundstoffe **kNR15** und **iNR15**

Eine detaillierte 1H -NMR-Untersuchung der Silikapartikel in den beiden Verbundstoffen ist wegen der Dominanz der Polymermatrixsignale nicht möglich. Allerdings sind Informationen zu den Kondensationszuständen zugänglich. Das quantitative ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von **iNR15** zeigt zwar noch immer ein ähnliches Verhältnis von $Q^2:Q^3:Q^4$ wie **kSilika** (siehe Tab. 5.3 und 5.4). Es weicht jedoch stärker ab als das von reinem in-situ Silika. Es sollte beachtet werden, dass die Daten von **kSilika** und **kNR15** dieselben sind, da sich durch das Mischen die Silikastruktur von **kSilika** nicht ändert.

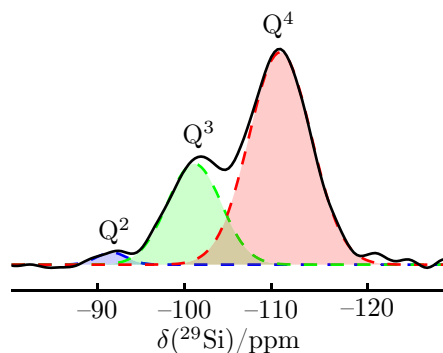


Abb. 5.16: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von **iNR15** bei 10 kHz

Wie zuvor kann durch die Betrachtung der Siliziumtetraeder keine Aussage über den Anteil der Hydroxy- bzw. Ethoxygruppen getroffen werden. Allerdings zeigen die Integrale der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren, dass das in-situ Silika in der Polymermatrix einen größeren Anteil von funktionellen Gruppen besitzt.

Während die Si-Tetraederstrukturen der Verbundstoffe ähnlich bzw. gleich denen der

	Q ² [%]	Q ³ [%]	Q ⁴ [%]
kNR15/kSilika	1,4	23,2	75,4
iNR15	1,8	30,0	68,2

Tab. 5.4: Zusammensetzung der Silika in den Verbundstoffen

reinen Silika sind (siehe Tab. 5.3), ergeben sich in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR-Spektren wichtige Unterschiede (siehe Abb. 5.15). In **kNR15** sind nur Korrelationen von Q³- und Q⁴-Tetraedern mit verbrückten OH-Gruppen und Wasser zu sehen. Die isolierten OH-Gruppen sind im Spektrum nicht vorhanden. Es ist anzunehmen, dass das Silika im Kompositmaterial relativ viel Wasser enthält, wodurch isolierte OH-Gruppen an der Oberfläche verstärkt Wasserstoffbrücken ausbilden. Ansonsten hat sich das Spektrum im Vergleich zum **kSilika** nicht geändert (siehe Abb. 5.15a).

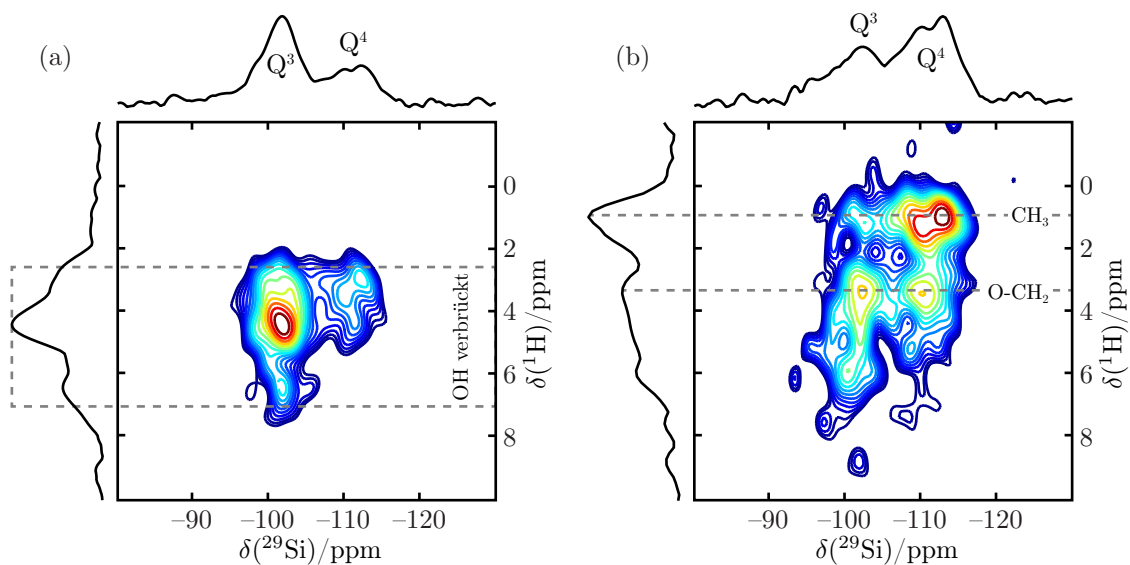


Abb. 5.17: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Korrelationsspektren des (a) konventionellen Nanoverbundstoffes und (b) des in-situ Nanoverbundstoffes bei 10 kHz

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR von **iNR15** zeigt eine große Abweichung von **iSilika**. Zum einen sind O-CH₂-Korrelationen viel stärker ausgeprägt, was auf einen größeren Anteil von Ethoxygruppen schließen lässt. Zum anderen besteht die stärkste Korrelation zwischen Q⁴ und CH₃. Dies liegt teilweise ebenfalls an den Ethoxygruppen, allerdings kann die Signalstärke nicht allein darauf zurückgeführt werden.

Vielmehr bestehen zusätzliche Korrelationen zwischen der Polymermatrix mit den Q^4 -Siliziumatomen. Wenn dies lediglich ein Oberflächeneffekt wäre, müsste ein ähnliches Signal im Spektrum von **kNR15** zu sehen sein (Abb. 5.17a). Da dies nicht beobachtet wird, ist eine gute Erklärung, dass während der Sol-Gel-Wachstumsreaktion des in-situ Silikas in der Matrix Polymerketten von Partikeln umschlossen werden. In der Arbeit von E. M. wird auf dieses Phänomen weiter eingegangen. In Spannungs-Dehnungs-Experimenten konnte gezeigt werden, dass ein Verbundstoff aus Elastomer und in-situ Silika (**iNR15**) eine höhere Reißfestigkeit aufweist als ein konventionell hergestelltes Kompositmaterial (**kNR15**). Solch eine makroskopische Beobachtung kann mit Hilfe der eben aufgestellten These auf molekularer Ebene erklärt werden.

5.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel fasst NMR-Ergebnisse zusammen, die in einer Gemeinschaftsarbeit mit E. Miloskovska erarbeitet wurden. Dabei wurden reines in-situ Silika und sein in einer Sol-Gel-Reaktion mit Naturkautschuk verbundenes Kompositmaterial untersucht werden. Als Vergleichssysteme wurden ein konventionelles Silika herangezogen, das über mechanisches Mischen ebenfalls in einen Verbundstoff eingebracht wurde.

Kinetik der Sol-Gel-Reaktion

Die kinetische Untersuchung zeigte, dass eine Sol-Gel-Reaktion in einer Polymermatrix nicht so einfach mit NMR-Techniken zu untersuchen ist. Die starke Verbreiterung und die schwache Intensität der ^{29}Si -NMR-Signale machte eine Betrachtung von Intermediaten sowie eine zeitliche Verfolgung der Si-Tetraederstruktur unmöglich. Stattdessen lieferte die ^1H -HR-MAS-Methode brauchbare Informationen über den Reaktionsverlauf, wobei jedoch lediglich die Protonenseite der Reaktion betrachtet werden konnte. Über die Bildung von Ethanol während der Reaktion wurde eine gute Ausbeute festgestellt. Das führte zu dem Schluss, dass die hergestellten Silikapartikel am Ende nur noch wenige Ethoxygruppen trugen.

Da keine Intermediate gemessen werden konnten, enthielten die Reaktionsverlaufkurven alle möglichen Reaktionskonstanten. Daher konnte nur eine thermische Aktivierung festgestellt werden, ohne konkrete Angaben zu Reaktionsgeschwindigkeiten.

Struktur der Silikapartikel

Die Partikelstruktur von konventionellem Silika wie auch von in der Sol-Gel-Reaktion hergestelltem in-situ Silika konnte mit ^{29}Si - und ^1H -NMR untersucht werden. Es zeigte sich, dass die Si-Tetraederstruktur sehr ähnlich ist und die Materialien hoch kondensiert sind. Eine NMR-Betrachtung der Protonenumgebung wies unterschiedliche Hydroxygruppen in konventionellem Silika nach, während das in-situ Silika verstärkt den Katalysator Hexylamin zeigte. Besonderer struktureller Unterschied der Silika lag in der Anwesenheit von Ethoxygruppen.

Die entsprechenden Verbundmaterialien beider Silika erwiesen sich als sehr unterschiedlich. Während im konventionellen Komposit die Silikapartikel keine über NMR messbaren Wechselwirkungen mit der Polymermatrix aufwies, konnte für das in-situ Material gezeigt werden, dass eine Verknüpfung zwischen Partikeln mit dem Elastomer besteht. Durch das Partikelwachstum in der Sol-Gel-Reaktion können Polymerketten von Partikeln umschlossen werden. Dies erklärt auch die höhere Reißfestigkeit solcher Materialien gegenüber konventionell hergestellten Verbundstoffen.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit sollten polymere Kompositmaterialien mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) untersucht werden. Dabei wurde der Fokus auf unterschiedliche molekulare Aspekte gelenkt. Zum einen wurde in Kapitel 4 die Dynamik der Polymermatrix studiert. Auf der anderen Seite wurde in Kapitel 5 die Struktur der Partikel sowie die Kinetik der Sol-Gel-Reaktion beschrieben.

Für die dynamischen Studien wurde eine Kombination aus ^{13}C -NMR-Experimenten und Computersimulationen verwendet, um die segmentelle Isotropisierungsdynamik der Carboxylgruppe von Poly(ethylmethacrylat) (PEMA) zu untersuchen. Die PEMA-Ketten waren dabei auf der Oberfläche von Poly(silsesquioxan)-Nanopartikeln (PSSQ) über ATRP (engl. *atom transfer radical polymerization*) verpfropft und an bestimmten Positionen der Ketten mit ^{13}C angereichert. Durch die Markierung konnten unterschiedliche Bereiche für die NMR-Experimente hervorgehoben und so die Dynamik in verschiedenen Abständen von der Partikeloberfläche gemessen werden. Es zeigte sich dabei insgesamt eine verlangsamte Dynamik im Vergleich zum freien PEMA, die in der Größenordnung der Kettenlängen unabhängig vom Abstand von der Oberfläche war. Die verlangsamte Mobilität wurde auf eine eingeschränkte Reptation der PEMA-Ketten zurückgeführt, die durch die Anbindung auf der Oberfläche zustande kommt. Lediglich die Kettenenden wurden auf Grund ihrer vergrößerten Freiheitsgrade nicht in ihrer Dynamik beeinflusst. Das Mischsystem aus Bürsten und freiem Polymer zeigte allerdings sogar eine Auswirkung der eingeschränkten Reptation auf die freien Ketten, was auf eine strukturelle Kopplung der Bürste mit dem

freien Polymer hindeutete.

In einem zweiten Bereich wurde die Kinetik der Sol-Gel-Wachstumsreaktion von in-situ Silika in einer Naturkautschukmatrix mit hochauflösender ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Zunächst konnte gezeigt werden, dass diese Technik für die Untersuchung geeignet ist, allerdings konnte die Kondensationsreaktion nicht direkt verfolgt werden, sondern lediglich über das Nebenprodukt Ethanol. Dadurch gingen Informationen über Reaktionskonstanten und Intermediate verloren. Es konnte aber die thermische Aktivierung der Reaktion nachgewiesen und ihre Umsätze bestimmt werden.

Auf der strukturellen Seite wurde ein Vergleich zwischen konventionell hergestelltem Silika und in-situ Silika sowie der entsprechenden Kompositmaterialien aufgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Strukturen der Siliziumtetraeder in allen Fällen sehr ähnlich waren, obwohl sich die funktionellen Gruppen unterschieden. Über Korrelationsexperimente wurden u. a. die Strukturen mit der Protonenumgebung verknüpft, um im Fall der beiden Verbundstoffe Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und den Silikapartikeln nachzuweisen. Es zeigte sich, dass nur das in-situ Silika die entsprechenden molekularen Wechselwirkungen aufwies, die durch das Wachstum der Partikel während der Sol-Gel-Reaktion um Polymerketten herum erklärt wurde. Durch dieses Umschließen von Polymerketten konnte die im Allgemeinen höhere Reißfestigkeit dieser Art von Kompositmaterialien in einen Kontext mit molekularen Phänomenen gesetzt werden.

Anhang A

EXPERIMENTELLE METHODEN

A.1 Simulation molekularer Dynamik

A.1.1 Simulieren mit `express`

Wie in der Einleitung von Kapitel 4 beschrieben erfährt die Carboxylgruppe von Poly(ethylmethacrylat) (PEMA) oberhalb der Glasübergangstemperatur eine komplexe Dynamik, die einen starken Einfluss auf die durch den CSA-Tensor (engl. *chemical shift anisotropy*) bedingte Linienform hat. Die Dynamik ist im Besonderen durch ihre Sprungraten bzw. Korrelationszeiten und ihre Geometrie charakterisiert. Mit entsprechenden geometrischen Modellen können die Sprungbewegungen der Carboxylgruppe simuliert werden, und durch Variation der Sprungraten sowie den Abgleich mit den experimentellen Linienformen sind die Korrelationszeiten zugänglich. Für die vorliegende Arbeit wurde das Paket `express`^a (engl. *exchange program for relaxing spin systems*) als Simulationsumgebung verwendet, welches von Vold et al. 2009 als eine Bibliothek für MathWorks Matlab[®] veröffentlicht wurde [Vold 09]. Da `express` auf die Programmierumgebung und die mathematischen Bibliotheken von Matlab[®] zurückgreift, kann das Paket sehr gut auf die eigenen Bedürfnisse zugeschnitten und innerhalb der physikalischen Parameter beliebig erweitert und verändert werden. Es bietet allerdings auch eine GUI (engl. *graphical user interface*), mit der die von Vold et al. vordefinierten Experimente auf einfache Weise simuliert werden können, was die Software auch für unerfahrene Nutzer interessant macht.

Allgemein simuliert `express` Linienformen und Korrelationszeiten von Systemen, deren dominante Wechselwirkung durch komplexe Sprungdynamik moduliert ist. Derzeit werden als Wechselwirkungen die Quadrupolkopplung erster und zweiter Ordnung sowie die chemische Verschiebungsanisotropie CSA unterstützt. In den entsprechenden Simulationen wird die Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung (siehe Gl. B.6) für die Dichtematrix $\hat{\rho}$ berechnet, wobei ein Permutationsoperator $\hat{P}(j, i)$ eingefügt wird, um das Koordinatensystem von einer Position zur anderen

^ahttp://web.wm.edu/nmr/express_download_form.php

zu drehen:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_j(t) = -i[\hat{H}, \hat{\rho}_j(t)] + \sum_{i=1}^N \left(\hat{P}(j, i)\hat{\rho}_j\hat{P}(j, i) - \hat{\rho}_i \right) k_{ji} \quad (\text{A.1})$$

Der Parameter k_{ji} gibt dabei die Sprungrate in Hz an. Die Sprünge folgen dem stationären Markov-Modell, das drei wichtige Annahmen macht:

- Es gibt N diskrete Sprungpositionen, die jede ein tiefes Potentialloch darstellen
- Die Verweildauer an den Positionen ist länger als die Sprungdauer ($t_{\text{res}} \gg t_{\text{hop}}$)
- Es gibt keine Diffusion an den Sprungpositionen

`express` verwendet für seine Berechnungen nur einen Teil der Dichtematrix, deren vollständige Kenntnis auch nicht notwendig ist, wenn rf-Felder (engl. *radio frequency*) ausgeschlossen werden. Da sich der FID (engl. *free induction decay*) nur aus Einquantenkohärenzen ergibt, werden auch nur diese Diagonalelemente der Dichtematrix berücksichtigt (siehe Anhang B.1). Die Sprünge werden von `express` in Form von Euler'schen Rotationen durchgeführt. Zu deren Visualisierung enthält das Paket das GUI-Programm `Euler`, mit dem die Rotationen getestet und überprüft werden können. Mathematisch werden die Rotationen durch Rotationsmatrizen durchgeführt, und Gl. 3.7 aus Kapitel 3.2.1 kann somit in eine Matrixform geschrieben werden:

$$R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2a})$$

$$R_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (\text{A.2b})$$

$$R_z(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2c})$$

Ein Sprungprozess mit N Sprungpositionen kann also durch ein Ensemble aus $3N$

Euler-Winkeln vollständig beschrieben werden und wird in einem Sprungrahmen (engl. *frame*) zusammengefasst. Die Verknüpfung der Sprungpositionen kann z. B. zufällig oder in einer festen Abfolge festgelegt sein. Zudem können multiple ineinander liegende *frames* definiert werden. Dabei liegt jeder *frame* im Koordinatensystem des jeweils folgenden, allerdings enthält der erste *frame* das Hauptkoordinatensystem der Wechselwirkung und der letzte liegt im Laborkoordinatensystem. Zur Simulation werden die *frames* schließlich numerisch miteinander multipliziert und ergeben so einen einzigen komplexen *frame* mit $\prod_i N_i$ Sprungpositionen.

A.1.1.1 Downhill-Simplex-Fitting

Für die vorliegende Arbeit wurde eine große Zahl an Simulationen durchgeführt, um die experimentellen statischen ^{13}C -NMR-Spektren (engl. *nuclear magnetic resonance*) zu analysieren. Die übliche Vorgehensweise zum Anpassen einer Simulation an die Messdaten folgt einem bestimmten Schema.

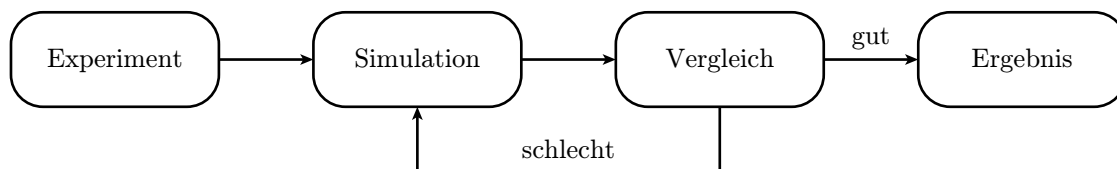


Abb. A.1: Allgemeines Simulationsschema

Wie gut oder wie schlecht eine Simulation mit dem Experiment übereinstimmt kann mit Hilfe der normalisierten mittleren quadratischen Abweichung nrms (engl. *normalized root mean square*) quantifiziert werden:

$$\text{nrms} \equiv \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{sim}})^2}}{\max(I^{\text{exp}}) - \min(I^{\text{exp}})} \quad (\text{A.3})$$

Der Term im Zähler ist nichts anderes als die Standardabweichung der Differenz von Experiment und Simulation, und der Nenner enthält das Intensitätsintervall der Experimentdaten. Durch die Normierung der Standardabweichung gibt der nrms-Wert eine prozentuale Abweichung an und wird somit unabhängig von der Skalierung

der Experimentdaten. Allerdings bleibt eine Abhängigkeit vom Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bestehen.

Offenkundig muss der nrms-Wert minimiert werden. Dabei ist es erforderlich, viele verschiedene Simulationen zu testen, was in den meisten Fällen zu langen Rechenzeiten führt. Die Minimierung des nrms-Wertes wurde daher mit einem numerischen Algorithmus durchgeführt. Der Einsatz eines solchen Algorithmus' birgt den Vorteil, dass zum einen die Anzahl der zu testenden Simulationen klein gehalten wird. Zum anderen wird eine objektive Instanz zur Bewertung der Qualität der Simulationen geschaffen. Der Downhill-Simplex-Algorithmus [Nelder 65] ist die nicht-lineare iterative Variante des ursprünglichen linearen Simplex-Verfahrens. Im Gegensatz zu vielen anderen Optimierungsverfahren kommt die Simplex-Methode ohne Differentialrechnung aus, was sie im Besonderen zum Fitten von Funktionen qualifiziert. Zwar konnten auch für das Downhill-Simplex-Verfahren Beispiele konstruiert werden, deren Optimierungsdauer exponentiell mit der Anzahl der Parameter steigt, allerdings konvergiert der Algorithmus meist wesentlich schneller.

Ausgangspunkt für den Simplex-Algorithmus ist der Parametersatz mit den Startwerten der N Parameter und der zugehörige Funktions- bzw. nrms-Wert. Der Algorithmus selbst besteht aus drei Hauptschritten:

1. Aus den N Startwerten werden $N + 1$ Parametersätze berechnet, indem die Startwerte z. B. einzeln variiert werden. Sie bilden den sog. Simplex.
2. Die Funktions- bzw. nrms-Werte aller Parametersätze werden berechnet und das beste und der schlechteste Parametersatz bestimmt.
3. Falls der beste Parametersatz nicht gut genug ist, wird der schlechteste durch einen neu berechneten ersetzt und der Algorithmus setzt bei Punkt 2 neu an.

Der Kern des Verfahrens liegt in der Berechnung des neuen Parametersatzes. Dabei kommen mathematische Operationen wie Reflexion, Expansion, Kontraktion und Kompression des Simplex' zur Anwendung, wodurch die Berechnung in Abhängigkeit von den aktuellen Parametersätzen durchgeführt wird. Für die vorliegende Arbeit wurde in Matlab[®] die Objekt-Klasse `simplex` geschrieben, die mit jedem Aufruf den nächsten Parametersatz berechnet. Die Klassenvariable `p_simplex` enthält stets

den aktuellen Simplex, den derzeitigen besten sowie den nächsten zu testenden Parametersatz. Das folgende vereinfachte Beispiel ist eine typische Anwendung der Funktion:

```

...
Psimplex = simplex; \% Initiieren der Simplex-Optimierung
Psimplex = Psimplex.add(k1start,k2start); \% Parameter hinzufügen
Psimplex = Psimplex.run; \% Erstellen des Simplex

for i=1:MaxIter \% Schleife bis MaxIter (Abbruchbedingung 1)
    param.rates = Psimplex.Pnext; \% Auslesen der nächsten Parameter
    fid = staticsimcsa(param); \% Simulieren des FID
    simulation = fft(fid); \% FT in die Frequenzdomäne
    actnrms = nrms(experiment,simulation); \% Berechnen des nrms
    Psimplex = Psimplex.run(actnrms); \% Berechnen des neuen Simplex
    if actnrms<MinNrms, break; end \% Abbruchbedingung 2
end
[k1best k2best] = Psimplex.Pbest; \% Speichern der besten Parameter
...

```

Besondere Bedeutung bei einem effektiven Fit-Algorithmus kommt den Abbruchbedingungen zu, da sie darüber entscheiden, wie lange ein Optimierungsprozess läuft. Somit wird durch die Wahl der Bedingungen die Rechenzeit direkt beeinflusst.

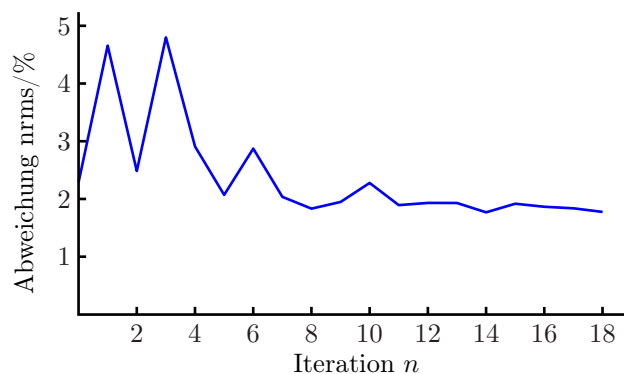


Abb. A.2: Minimierung des nrms-Wertes für zwei Sprungraten mit Hilfe des Downhill-Simplex-Algorithmus.

Im obigen Code-Beispiel führt die `for`-Schleife beispielsweise nur `MaxIter` Wieder-

holungen durch und beendet die Optimierung dann. Darüber hinaus hat es sich als sinnvoll herausgestellt, eine `nrms`-Grenze `minNrms` zu definieren, bei deren Erreichen die Schleife vorzeitig abgebrochen wird. Dieses Minimum wird aus dem `nrms`-Wert der reinen Experimentdaten berechnet, ist also abhängig von Fall zu Fall verschieden. Für den Fall, dass das Minimum nicht erreicht werden kann (z. B. bei sehr verrauschten Spektren), wird zusätzlich der `nrms`-Gradient betrachtet. Sobald die Verbesserung des Fits unter einen Toleranzwert `tolNrms` fällt, wird die Schleife ebenfalls abgebrochen. Die letzten beiden Abbruchbedingungen können zusätzlich durch Schwellwerte (engl. *thresholds*) erweitert werden, die die Schleife beispielsweise erst abbrechen, wenn eine bestimmte Anzahl von Simulationen bessere Werte als `minNrms` ergeben haben. Abb. A.2 zeigt exemplarisch den Verlauf einer Downhill-Simplex-Optimierung.

A.1.1.2 Sprunggeometrie

Frühere Arbeiten von Schmidt-Rohr und Kulik et al. untersuchten die Dynamik der Carboxylgruppe von PMMA (Poly(methylmethacrylat)) und PEMA unterhalb des Glasübergangs bis in die kalte Schmelze [Schmidt-Rohr 94b]. Dabei wurde nur der 180°-Sprung der Seitengruppe, wie zuvor beschrieben, als auch das Pendeln um die Hauptkette untersucht. Die in der warmen Schmelze einsetzende Isotropisierung wurde nicht betrachtet, und daher waren die Simulationsmodelle nur für mäßige Temperaturen geeignet. Die Arbeiten von Kulik und Wind et al. hingegen beschäftigten sich mit der warmen Schmelze, und Gegenstand der Untersuchungen war die Isotropisierung der NMR-Linie. Sie benutzten dafür ein Zufallssprungmodell, das von einem vollständig axialgemittelten CSA-Tensor ausging, der experimentell gefunden wird. Auf welche Weise die axiale Mittelung erfolgte wurde in den Hintergrund gestellt. In dieser Arbeit ermöglicht die Verwendung von `express` für die Simulationen die Vereinigung beider dynamischer Prozesse.

Da jede einzelne Sprungposition in einer Simulation den Rechenaufwand vergrößert, ist es sinnvoll, den dynamischen Prozess über eine Geometrie mit möglichst wenigen Sprüngen darzustellen. Die Mittelung des CSA-Tensors geschieht über eine

isotrope Rotation bezüglich einer Achse. Für eine solche Dynamik genügt eine C_3 -symmetrische und somit trigonale Sprungachse mit lediglich drei Positionen. Für die Isotropisierung wird ein isotropes Sprungmodell benötigt. Diese Bedingung ist für einen tetraedrischen Sprung erfüllt, und die Isotropisierung kann somit durch vier Sprungpositionen definiert werden. In der Simulation müssen demnach $3 \times 4 = 12$ Sprungpositionen berechnet werden. Die beiden *frames* sind in Abb. A.3 dargestellt. Die genaue Tensororientierung in den Sprungmodellen wird in Kapitel 4.3.1 diskutiert.

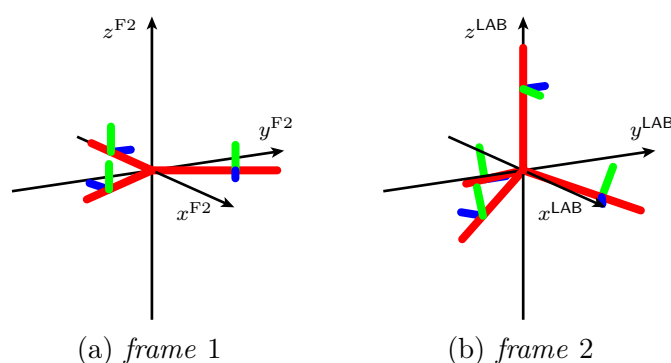


Abb. A.3: Sprungachsensysteme: (a) Bei *frame 1* handelt es sich um einen trigonalen Sprung um die x -Achse. (b) *frame 2* beschreibt einen tetraedrischen Sprung, der zu einer Isotropisierung führt.

A.1.1.3 Linienverbreiterung

Jedes NMR-Spektrometer verbreitert die gemessenen Resonanzlinien. Diese technisch bedingte Linienverbreiterung kommt durch Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes zustande und wird daher inhomogene Verbreiterung genannt. Sie kann mit zusätzlichen elektromagnetischen Feldern, die aus historischen Gründen *shims* genannt werden, minimiert werden. Es verbleibt jedoch immer eine Restverbreiterung, welche die Messung von Linienbreiten mehr oder weniger stark verfälschen kann. Im hier vorliegenden Fall einer Isotropisierungsdynamik, wo die Breite der schmalsten gemessenen Linie bei $\Delta\nu \approx 275 \text{ Hz}^b$ liegt, können durch zusätzliche

^b $\Delta\nu$ entspricht der vollen Linienbreite bei halber Höhe (FWHM = engl. *full width at half maximum*)

Verbreiterungen erhebliche Fehler in den Sprungraten entstehen. Die inhomogene Verbreiterung des Spektrometers muss daher mit Hilfe einer Referenzsubstanz bestimmt und in die Simulation der Sprungraten miteinbezogen werden. Die Molekulardynamik von niederviskosen Flüssigkeiten befindet sich bereits bei Raumtemperatur im schnellen Grenzfall, und die Resonanzlinienbreite von Wasser kann daher als die inhomogene Verbreiterung des Spektrometers angenähert werden und wurde zu $\Delta\nu_0 = 21$ Hz bestimmt. Mit Ausnahme der isotropen chemischen Verschiebung und der J-Kopplung wirken keine weiteren Wechselwirkungen, daher beschreibt die Resonanzlinie von Wasser eine Lorentz-Funktion, und die inhomogene Verbreiterung ist reine Lorentz-Verbreiterung.

In *express*, wie es von Vold et al. veröffentlicht wurde, ist von vornherein eine künstliche Lorentz-Linienverbreiterung in die Simulationsroutine eingebaut. Des Weiteren kann während der Prozessierung des simulierten FID zusätzlich Gauß- und Lorentz-Verbreiterung variabel hinzugefügt werden. Bei schmalen Linien ist die festgelegte Lorentz-Verbreiterung jedoch hinderlich, da die Resonanzen bei hohen Sprungraten mitunter zu stark verbreitert werden. Deshalb musste die künstliche Verbreiterung während der Simulation aus der Routine entfernt werden, und der Abfall des FID wurde komplett über eine nachträgliche Verbreiterung gesteuert. Die Lorentz-Linienbreite wurde dabei in jeder Simulation auf $\Delta\nu_{LB} = 21$ Hz festgelegt, um die inhomogene Verbreiterung miteinzubeziehen.

Obwohl die experimentelle Inhomogenität des Magnetfeldes in den Simulationen entfernt werden kann, lassen sich die experimentellen Daten nicht ausschließlich durch Lorentz-Verbreiterung korrigieren. Wie später gezeigt wird, existiert in jedem Spektrum ein gewisser Anteil an Gauß-Verbreiterung. Diese zusätzliche Komponente ist in den Wechselwirkungen des Carboxylkohlenstoffs begründet. Homonukleare und heteronukleare dipolare Kopplungen, letztere kommen durch unzureichende Protonenkopplung in Kombination mit dem homonuklearen Kopplungsnetzwerk der Protonen zustande, führen zu homogener Verbreiterung, die sich zumeist durch eine Gauß-Funktion beschreiben lässt. Eine weitere Quelle von Gauß-Anteilen ist bedingt durch die Prozessierung der experimentellen Daten. Um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, wird oft eine Gauß-Funktion mit dem FID multipliziert. In

der vorliegenden Arbeit wurde allerdings darauf geachtet, dass die Spektren bei den Temperaturen, wo sich eine künstliche Linienverbreiterung stark auf die Linienbreite auswirkt, nicht mit einer Gauß-Verbreiterung bearbeitet wurden. Sie kann aber ohnehin direkt in den Simulationen berücksichtigt werden sofern sie bekannt ist.

A.1.1.4 Durchführung der Simulationen

Die Spektren wurden, wie in Abschnitt A.3.1.2 genauer beschrieben, an einem Avance II NMR Spektrometer von Bruker mit einer Larmorfrequenz von 300,23 MHz aufgenommen. Die FID wurden mit der Software Topspin 3.0 prozessiert, sofern erforderlich bis einschließlich 400 K mit einer Gauß-Funktion geglättet und schließlich mit Hilfe des Skripts `rbtnmr` von Nyberg^c in Matlab[®] geladen. Das Skript erstellt eine Strukturvariable, die nicht nur die spektralen Daten enthält, sondern auch alle Akquisitions- bzw. Prozessierungsparameter. Jede Simulation konnte daher individuell an das durchgeführte Experiment angepasst werden. Parameter wie spektrale Breite (SW), Anzahl der FID-Punkte (TD), Anzahl der Punkte in der Frequenzdomäne (SI) oder die Basisfrequenz des Spektrometers (BF) wurden somit direkt in die Simulationsparameter übertragen.

Die Frequenzstartwerte für beide Relaxationsprozesse wurden der Literatur entnommen. Die Sprungraten der Isotropisierung ν_1 sind von Wind et. al über eine WLF-Gleichung (Williams-Landel-Ferry) mit $C_1 = 10,6$, $C_2 = 52,6$ K, $T_0 = 338$ K und $t_0 = 100$ s beschrieben worden [Wind 03]:

$$\nu_1(T) = 10^{-2} \cdot 10^{\frac{10,6 \cdot (T-338 \text{ K})}{52,6 \text{ K} + (T-338 \text{ K})}} \quad (\text{A.4})$$

Obwohl die axiale Symmetrie des Tensors nicht durch den eigentlichen β -Prozess entsteht (siehe Kapitel 4.3.1), kann die Rotation, die stattdessen für die Mittelung verantwortlich zeichnet, mit dem β -Prozess korreliert werden. Schmidt-Rohr et al. zeigten das die Sprungdynamik um die Hauptkette als Folge der 180°-Sprünge der Seitenkette auftritt [Schmidt-Rohr 94a]. Es ist daher möglich, die Korrelationszeiten des β -Prozesses als Ausgangspunkt für die axiale Rotation zu benutzen, und

^c<http://www.farma.ku.dk/index.php/RBNMR-Read-Bruker-NMR-data/5229/0/>

ihre Sprungraten ν_R entsprechen demnach ungefähr denen der β -Relaxation ν_β . Die Startfrequenzwerte in der Schmelze können aus den Literaturangaben für den thermisch aktivierten Prozess im Glas über die Arrhenius-Gleichung aus Kapitel 2.3.2

$$t(T) = t_\infty \cdot e^{+\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{A.5})$$

extrapoliert werden, wobei die bisher veröffentlichten Aktivierungsenergien mit $77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Ishida 61], $65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Garwe 96] und $80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Mpoukouvalas 09] recht breit verteilt sind. Deshalb wurden hier die jüngsten Werte von Mpoukouvalas et al. als Grundlage herangezogen, und die Startfrequenzen werden somit durch die Gleichung

$$\nu_R(T) \approx \nu_\beta(T) = 1,4 \times 10^{+15} \cdot e^{-\frac{80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}} \quad (\text{A.6})$$

beschrieben.

Vor der Berechnung der Startparameter wurde eine Temperaturkalibrierung durchgeführt, da die reale Proben temperatur von vielen äußeren Faktoren abhängig ist. Das Verfahren, wie der Zusammenhang von Soll- und Ist-Temperatur bestimmt wurde, ist in Anhang A.3.1.3 dokumentiert. Als Ergebnis zeigte sich dabei folgende lineare Abhängigkeit:

$$T_{\text{ist}} = 1,033 \cdot T_{\text{soll}} - 11,11 \text{ K} \quad (\text{A.7})$$

Die gemessenen sowie die kalibrierten Temperaturen sind in Tab. A.1 eingetragen. In dieser werden zur Vereinfachung die Soll-Temperaturen für die Bezeichnungen der Spektren verwendet.

T_{soll} [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
T_{ist} [K]	381,2	391,6	401,9	412,2	422,5	432,9	443,2	453,5

Tab. A.1: Kalibrierte Ist-Temperaturen der Proben

Bei der Berechnung der Startwerte in Tab. A.2 und der Auftragung von temperaturabhängigen Daten kommen jedoch die mit Gl. A.9 korrigierten Ist-Temperaturen zum Einsatz.

T_{soll} [K]	380	390	400	410	420	430	440	450
ν_{R} [Hz]	7800	15176	28533	51976	91946	158287	265685	435558
ν_{I} [Hz]	605	2226	6503	15954	34194	65866	116442	191938

Tab. A.2: Frequenzstartwerte für die entsprechenden Temperaturen

Für den Aufbau des Simplex wird bei jeder Temperatur der Parametersatz um 10 % variiert. Somit ergibt sich beispielsweise für 380 K die Simplex-Matrix

$$P_{\text{simplex}} \cdot P_{\text{simplex}} = \begin{bmatrix} 7800 & 605 \\ 8580 & 605 \\ 7800 & 665 \end{bmatrix}.$$

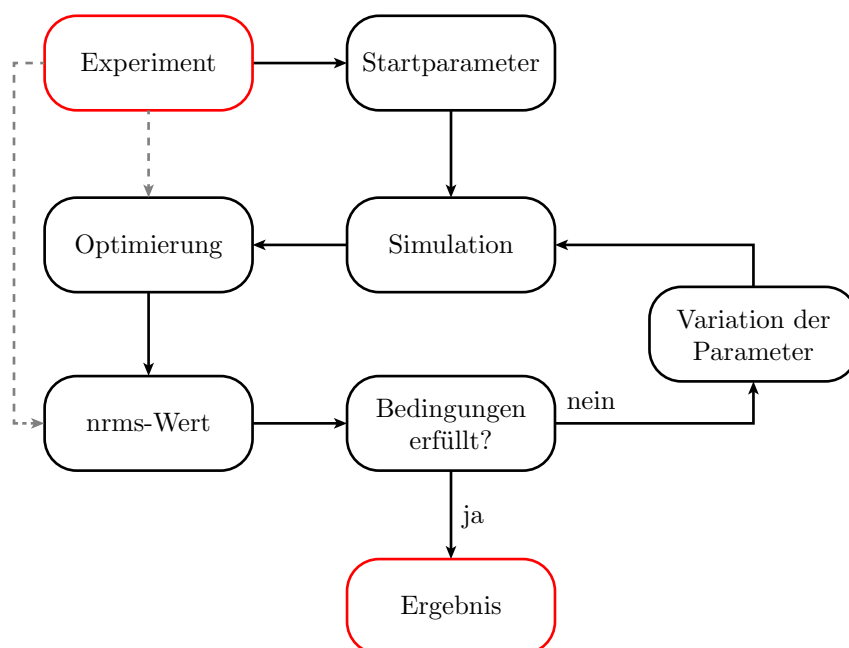


Abb. A.4: Ablauf des Fit-Prozesses mit dem Simplex-Algorithmus.

Der Ablauf des Fit-Prozesses mit Hilfe des Simplex-Algorithmus ist in Abb. A.4 dargestellt. Zu Beginn wird das Experiment geladen und aus den Daten die Startparameter für den Simplex festgelegt, mit denen die erste Simulation durchgeführt wird. Mit der Optimierung werden Prozessierungsparameter wie Skalierung, Verschiebung oder evtl. Gauß-Verbreiterung angepasst, wobei die Optimierung selbst ebenfalls durch einen Simplex-Algorithmus gesteuert wird. Der berechnete nrms-

Wert wird für die Abbruchbedingungen herangezogen. Erfüllt er die notwendigen Bedingungen, wird das Parameterset als Ergebnis akzeptiert, wenn nicht werden die Parameter entsprechend der festgelegten Regeln variiert, und der Zyklus startet wieder bei der Simulation unter Verwendung der neuen Parameter.

A.2 Synthesen

A.2.1 ^{13}C -Acetoncyanhydrin

Beschreibung: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer werden 15 g (0,2269 mol) ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid (K^{13}CN 98 %; Sigma-Aldrich), 45 ml (0,6121 mol) Aceton und 60 ml VE-Wasser vorgelegt. Im Rückflusskühler zirkuliert 10 °C kaltes Kühlmittel und die Temperatur des Kolbens wird im Ölbad auf 40 °C eingestellt. Unter Rühren werden 60 ml 40 %-ige Schwefelsäure (H_2SO_4) aus dem Tropftrichter innerhalb von 1 h langsam hinzutropft und die Reaktionsmischung mit Eis- bzw. Ölbad bei ca. 40 °C gehalten. Nach der weiteren Reaktion bei 40 °C über Nacht (ca. 18 h) wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet.

Beobachtung: Während der Reaktion wird Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) gebildet, welches unterhalb von 40 °C ausfällt und die Reaktionsmischung zu einer gallertartigen Masse macht, die nicht mehr effektiv gerührt werden kann. Daher wird die Reaktionstemperatur über 40 °C gehalten, um die Kristallisation zu verhindern.

Aufarbeitung: Die Reaktionsmischung wird dreimal mit Diethylether im Schütteltrichter gewaschen und anschließend über Natriumsulfat (Na_2SO_4) getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird dann das Extraktionsmittel entfernt und das Extrakt anschließend bei 100 °C und 25 mbar destilliert. Das Produkt ^{13}C -ACH siedet bei ca. 86 °C.

Ausbeute:

$$m = 16,635 \text{ g}$$

$$n = 0,1932 \text{ mol}$$

$$\approx 85,2 \%$$

Analysen:

$^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 : 3,71 ppm (s, OH); 1,60 ppm (d, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ in CD_2Cl_2 : 29,30 ppm (d, CH_3); 65,46 ppm (d, C_q); 123,11 ppm (s, CN)

Markierungsgrad: 97,3 %

A.2.2 ^{13}C -Methacrylsäure

Beschreibung: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer werden 25 g rauchende Schwefelsäure (20 % SO_3) und einen Spatelspitze Hydrochinon vorgelegt. Unter starkem Rühren und Kühlung im Eisbad werden 10 g (0,1161 mol) $^{13}\text{C-ACH}$ aus dem Tropftrichter innerhalb von 30 min langsam hinzuge tropft. Dabei wird die Temperatur auf ca. 60 °C Innentemperatur gehalten. Danach wird im Ölbad 30 min lang auf 80 °C und 30 min lang auf 125 °C Innentemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 80 °C werden 25 ml Wasser schnell hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 95 °C Innentemperatur über Nacht (ca. 20 h) gerührt.

Beobachtung: Die Eliminierungsreaktion ist stark exotherm und es muss auf die Kühlung mit Eisbad und die Tropfgeschwindigkeit besonders geachtet werden. Bei der Hydrolyse entsteht Ammoniak und kann als Sulfat ausfallen und eine gallertartige Masse bilden. Das Rühren ist daher sehr wichtig.

Aufarbeitung: Die Produktmischung wird nicht aufgearbeitet, sondern direkt für die nächste Stufe weiterverwendet.

A.2.3 ^{13}C -Ethylmethacrylat

Beschreibung: Die Produktmischung aus der vorangegangenen Stufe wird ohne Aufreinigung weiterverwendet. An den Dreihalskolben wird ein inverser Wasserabscheider angeschlossen und mit Chloroform befüllt. In die Reaktionsmischung werden ca. 100 ml Chloroform und eine Spatelspitze Hydrochinon gegeben. Unter Rühren und Heizen mit einem Ölbad von ca. 90 °C wird über Nacht (ca. 15 h) Wasser abgeschleppt bis die Destillation zum Erliegen kommt. Dann wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und es werden 1 g *p*-Toluolsulfonsäure und eine weitere Spatelspitze Hydrochinon hinzugegeben. Nach Zugabe von 20 ml Ethanol wird die Temperatur wieder auf 90 °C gebracht und über Nacht (ca. 18 h) Wasser abgeschleppt bis die Destillation zum Erliegen kommt.

Beobachtung: Anfangs geht das Schleppen schnell bis sich die azeotrope Zusammensetzung mit einem Wasseranteil von ca. 2 % eingestellt hat.

Aufarbeitung: Die Reaktionsmischung wird dreimal mit Diethylether im Schütteltrichter gewaschen und anschließend über Natriumsulfat (Na_2SO_4) getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird dann das Extraktionsmittel entfernt und das Extrakt anschließend bei 80 °C und 100 mbar destilliert. Das Produkt ^{13}C -EMA siedet bei ca. 65 °C.

Ausbeute:

$$m = 7,775 \text{ g}$$

$$n = 0,0675 \text{ mol}$$

$$\approx 58,1 \%$$

Analysen:

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : 1,33 ppm (t, CH_3); 1,97 ppm (ddd, CH_3); 4,23 ppm (dq, OCH_2); 5,57 ppm (m, H_{trans}); 6,12 ppm (m, H_{cis})

$^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 : 14,37 ppm (d, CH_3); 18,43 ppm (d, CH_3); 60,91 ppm (d, CH_2); 125,02 ppm (d, CH_2); 137,15 ppm (d, C_q); 167,60 ppm (s, CO);

Markierungsgrad: 95,8 %

A.2.4 ^{13}C -Poly(ethylmethacrylat)

Beschreibung: Zur Vorbereitung werden Anisol, $^{13}\text{C-EMA}$ (20 % Markierungsgrad) und Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) separat 30 min mit Argon gespült. In einem Schlenkkolben werden 14,8 mg Kupfer(I)bromid (CuBr) und 20,8 mg Kupfer(II)bromid (CuBr_2) vorgelegt und der Kolben dreimal entgast und mit Argon belüftet. Dann werden 5 ml $^{13}\text{C-EMA}$, 38 μl PMDETA und 5 ml Anisol im Argongegenstrom in den Kolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wird in einer besonderen Abfolge im gefrorenen Zustand entgast. Dabei wird es zuerst im Stickstoffbad eingefroren, dann entgast, der Kolben verschlossen und wieder aufgetaut. Dieser Zyklus wird dreimal durchlaufen bis sich beim Auftauen keine Blasen mehr bilden. Danach wird im Argongegenstrom der Initiator Ethyl-2-bromoisobutyrat (EiBBr) dazugegeben und noch einmal im gefrorenen Zustand entgast. Mit einem Ölbad wird die Reaktionsmischung auf 32 °C gebracht und über Nacht (ca. 21 h) gerührt. Durch belüften mit Luft wird die Reaktion gestoppt und das Produkt anschließend aufgearbeitet.

Beobachtung: Bereits während des Entgasens wird die Reaktionsmischung bläulich, da Kupferbromid schon langsam in Lösung geht. Am Ende der Reaktion hat sich eine grüne Farbe eingestellt.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird mit 2 Löffel Ionenaustauscher versetzt und gerührt bis vollständige Entfärbung eintritt. Anschließend wird der Feststoff

abfiltriert. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Polymer in einem 9:1-Gemisch von Methanol und VE-Wasser gefällt. Das Produkt wird in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und erneut gefällt. Anschließend wird das **PEMA** unter Vakuum im Ofen bei 80 °C 48 h getrocknet.

Analysen:

Molekulargewichte und Verteilung (aus GPC):

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= 23672 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \overline{M}_w &= 25356 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \text{PDI} &= 1,07\end{aligned}$$

A.3 Messmethoden und -verfahren

A.3.1 NMR-Spektroskopie

A.3.1.1 Lösungs-NMR

Die NMR-Spektren von gelösten Substanzen wurden an zwei Bruker Avance I NMR-Spektrometern mit Larmor-Frequenzen von 250,13 MHz bzw. 300,13 MHz für ^1H und 62,90 MHz bzw. 75,78 MHz für ^{13}C durchgeführt. Dabei kamen die Lösungsmittel Chloroform-d oder Dichlormethan-d₂ zum Einsatz.

A.3.1.2 Festkörper-NMR

Alle Festkörper-NMR-Spektren wurden auf Tetrakis(trimethylsilyl)silan (TTSS) referenziert:

$$\begin{aligned}\delta(^1\text{H}) &= 0,27 \text{ ppm [Muntean 88]} \\ \delta(^{13}\text{C}) &= 3,5 \text{ ppm [Muntean 88]} \\ \delta(^{29}\text{Si}) &= -9,7 \text{ ppm/} - 135 \text{ ppm [Marsmann 80]}\end{aligned}$$

Statische $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-NMR-Messungen der PEMA-Systeme

Die statischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-NMR-Spektren von **PEMA**, **PBCore**, **PBMid**, **PBShell** und **PBMix** wurden an einem Bruker Avance II NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 300,23 MHz für ^1H und 75,49 MHz für ^{13}C aufgezeichnet. Dafür wurde ein statischer 4 mm-Probenkopf verwendet. Der Heizluftdruck lag bei 120 mbar. Die ^1H -Pulsleistung von 50 kHz, was einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls) von $5 \mu\text{s}$ entspricht, kam sowohl bei der ^1H -Anregung als auch der dipolaren ^1H -TPPM-Entkopplung zum Einsatz. Die CP-Kontaktzeit betrug 1,5 ms und die Repititionszeit 3 s.

^1H -HR-MAS-NMR-Messungen der Sol-Gel-Reaktion

Für die ^1H -HR-MAS-NMR-Messungen der Kinetik der Sol-Gel-Reaktion wurde ein Bruker Avance I NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 700,25 MHz für ^1H und ein HR-MAS-Probenkopf verwendet. Zum Einsatz kam ein Rotor mit einem Außendurchmesser von 4 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm, sodass die Glaskapillaren (Pyrex MAS Rotor Insert) der Firma Wilmad LabGlass genau in den Rotor passten. Die MAS-Frequenz war 5 kHz. Die ^1H -Pulsleistung lag bei 50 kHz und die Repititionszeit bei 1 s, da mit einem Relaxationsagens gearbeitet wurde.

^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der Silika und Verbundstoffe

Die quantitativen ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von **iSilika**, **kSilika** und **iNR15** wurden an einem Bruker Avance I NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 700,25 MHz für ^1H und 139,12 MHz für ^{29}Si mit einem 4 mm-Probenkopf bei einer MAS-Frequenz von 10 kHz aufgenommen. Die ^{29}Si -Pulsleistung lag bei 50 kHz, allerdings wurde lediglich ein $\frac{\pi}{8}$ -Puls verwendet und die Repititionszeit auf 10 s gesetzt. Die dipolare ^1H -TPPM-Entkopplung hatte eine Pulsleistung von 50 kHz.

^1H -MAS-NMR-Messungen der Silika

Für die ^1H -MAS-NMR-Spektren der unbehandelten und mit D_2O behandelten Silika **iSilika** und **kSilika** wurde ein Bruker Avance I NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 700,25 MHz für ^1H benutzt. Die MAS-Frequenz von 25 kHz wurde in einem 2,5 mm-Probenkopf realisiert. Die ^1H -Pulsleistung lag bei 100 kHz und die Repititionszeit bei 4 s.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR-Messung von iSilika

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR-Spektrum von **iSilika** wurde an einem Bruker Avance I NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 700,25 MHz für ^1H und 176,08 MHz für ^{13}C mit einem 4 mm-Probenkopf bei einer MAS-Frequenz von 5 kHz und unter ^1H -TPPM-Entkopplung mit 50 kHz gemessen. Die CP-Kontaktzeit betrug 3 ms und die Repititionszeit 3 s. In der indirekten Dimension wurden 64 Schritte mit einer Dwell-Zeit von 50 μs aufgenommen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -WISE-Messung von iSilika

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -WISE-Spektrum wurde an einem Bruker Avance II NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 300,23 MHz für ^1H und 75,49 MHz für ^{13}C mit einer MAS-Frequenz von 4 kHz in einem 7 mm-Probenkopf aufgezeichnet. Dabei wurde eine ^1H -Pulsleistung von 41667 kHz und eine CP-Kontaktzeit von 3 ms verwendet. Rotationsseitenbanden wurden durch TOSS (engl. total suppression of spinning sidebands) verhindert. In der indirekten Dimension wurden 64 Schritte mit einer Dwell-Zeit von 2 μs aufgenommen. Die Repititionszeit betrug 1,5 s.

^1H - ^1H -DQ-SQ-Messungen der Silika

Die ^1H - ^1H -DQ-SQ-Spektren von **iSilika** und **kSilika** wurden an einem Bruker Avance III NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von 850,27 MHz für ^1H in einem 2,5 mm-Probenkopf bei einer MAS-Frequenz von 25 kHz gemessen. Als Wiedereinkopplungstechnik kam die BaBa-Pulssequenz mit einer Anregungszeit/Rekonversi-

onszeit von zwei Rotorperioden ($80 \mu\text{s}$) zum Einsatz. In der indirekten Dimension wurden 128 Schritte mit einer Dwell-Zeit von $40 \mu\text{s}$ aufgenommen.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR-Messung der Silika und Verbundstoffe

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR-Spektrum von **iSilika** wurde an einem Bruker Avance I NMR-Spektrometer mit einer Larmor-Frequenz von $700,25 \text{ MHz}$ für ^1H und $139,12 \text{ MHz}$ für ^{29}Si mit einem 4 mm -Probenkopf bei einer MAS-Frequenz von 10 kHz und unter ^1H -TPPM-Entkopplung mit 50 kHz aufgenommen. Die CP-Kontaktzeit betrug 3 ms und die Repititionszeit 3 s . In der indirekten Dimension wurden 128 Schritte mit einer Dwell-Zeit von $50 \mu\text{s}$ aufgenommen.

A.3.1.3 Temperaturkalibrierung

Für die temperaturabhängigen statischen ^{13}C -CP-NMR-Messungen wurde eine Temperaturkalibrierung durchgeführt. Obwohl das Spektrometer ein Thermoelement mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ K}$ besitzt, kann die Temperatur der Probe von der eingestellten Temperatur abweichen. Die Abweichung kommt durch die Art und Weise der Temperatureinstellung zustande. Die Probe wird über temperierte Druckluft geheizt bzw. gekühlt. Dabei spielen zwei Phänomene eine wichtige Rolle. Durch den Joule-Thompson-Effekt auf der einen Seite kühlt die Druckluft bei der Ausdehnung gegen den Atmosphärendruck ab, und gleichzeitig entsteht auf der anderen Seite Reibung an der Probe, die wiederum Wärme erzeugt. Die Temperatureffekte sind dabei insbesondere bei hohen Drücken, wie beispielsweise unter MAS-Bedingungen, sehr ausgeprägt und können mehrere $10 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen.

Die Kalibrierung gelingt nach einer Methode aus [Beckmann 00]. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des ^{207}Pb -CSA-Tensors von Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) als lineares Thermometer verwendet. Betrachtet wird lediglich die senkrechte Komponente δ_\perp des axialsymmetrischen Tensors, die für $T_{\text{ist}} = T_{\text{soll}} = 295 \text{ K}$ bei $\delta_{\text{ref}} = -3474 \text{ ppm}$ liegt (siehe Abb. A.5). Über die Gleichung

$$T_{\text{ist}}(\delta_\perp) = 1,5 \frac{\text{K}}{\text{ppm}} \cdot (\delta_\perp + 3474 \text{ ppm}) + 295 \text{ K} \quad (\text{A.8})$$

kann aus den chemischen Verschiebungen δ_{\perp} die Ist-Temperatur berechnet werden. Jedem gemessenen T_{ist} lässt sich die entsprechende Soll-Temperatur T_{soll} zuweisen und aus einer linearen Anpassung ergibt sich die Gleichung

$$T_{\text{ist}} = 1,033 \cdot T_{\text{soll}} - 11,11 \text{ K}, \quad (\text{A.9})$$

mit der aus jeder beliebigen Soll-Temperatur die reale Ist-Temperatur der Probe bestimmt werden kann.

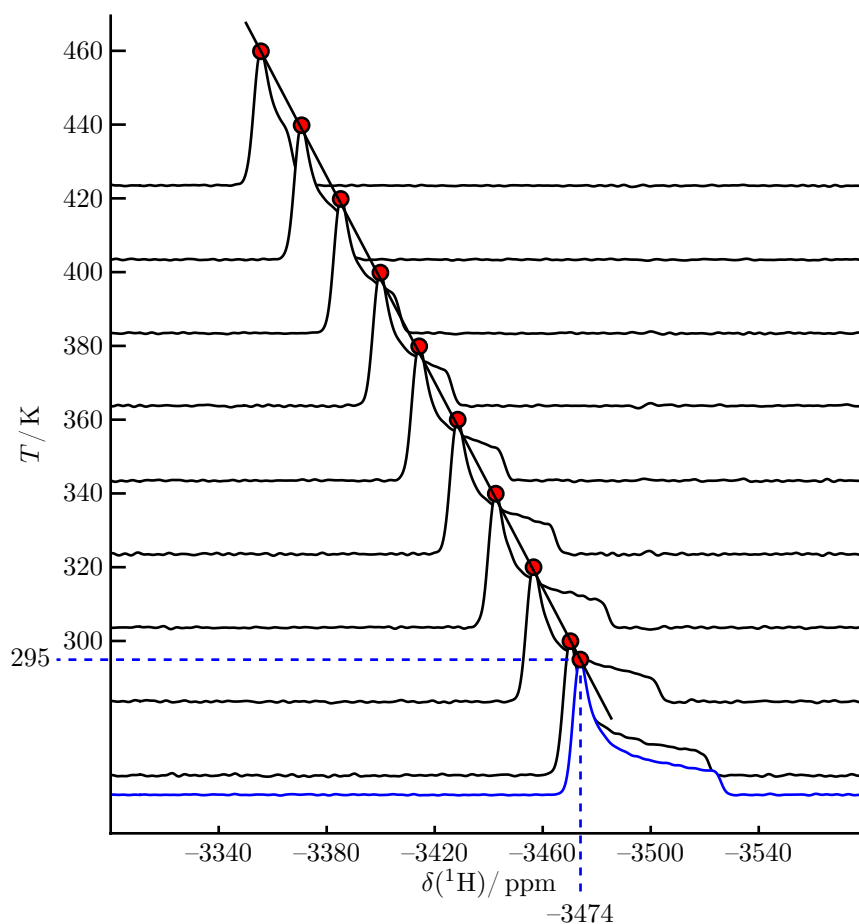


Abb. A.5: Temperaturabhängige statische ^{207}Pb -CSA-Tensoren von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zur Temperaturkalibrierung

A.3.2 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie wurde durch die Servicegruppe des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in THF durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

A.3.3 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung wurde durch die Servicegruppe des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Toluol mit einem Krypton-Ion-Laser der Wellenlänge 647,1 nm durchgeführt.

A.4 NMR-Spektren

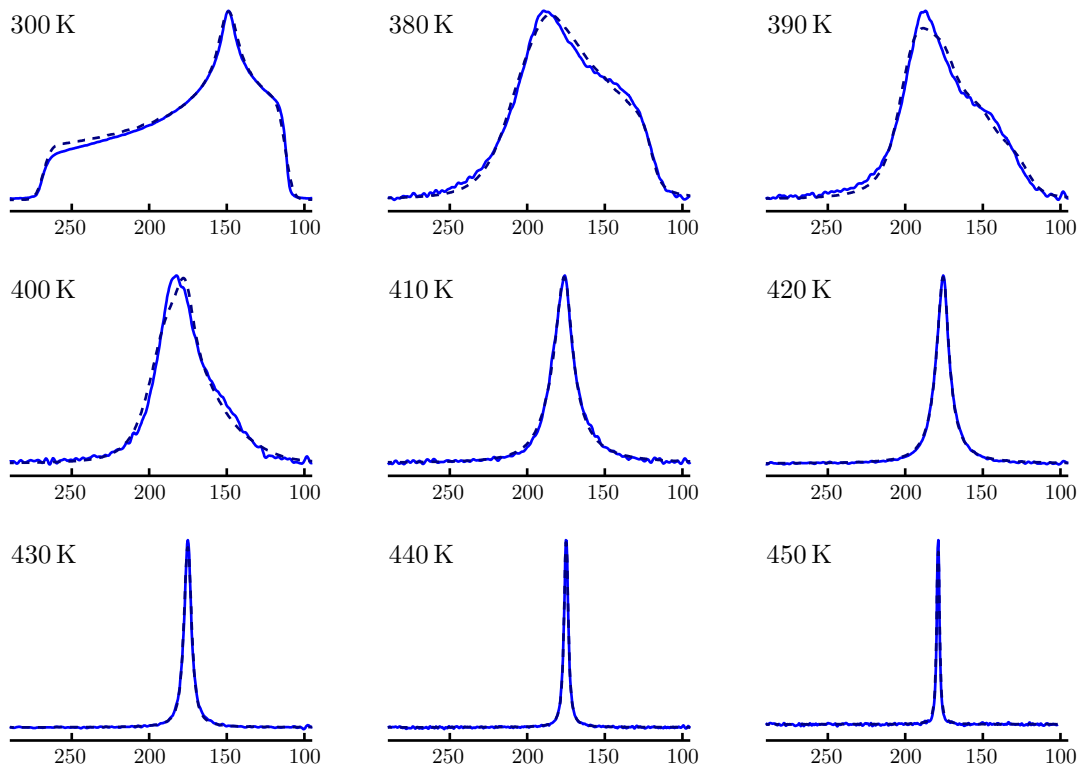


Abb. A.6: Gefittete Spektren von PEMA

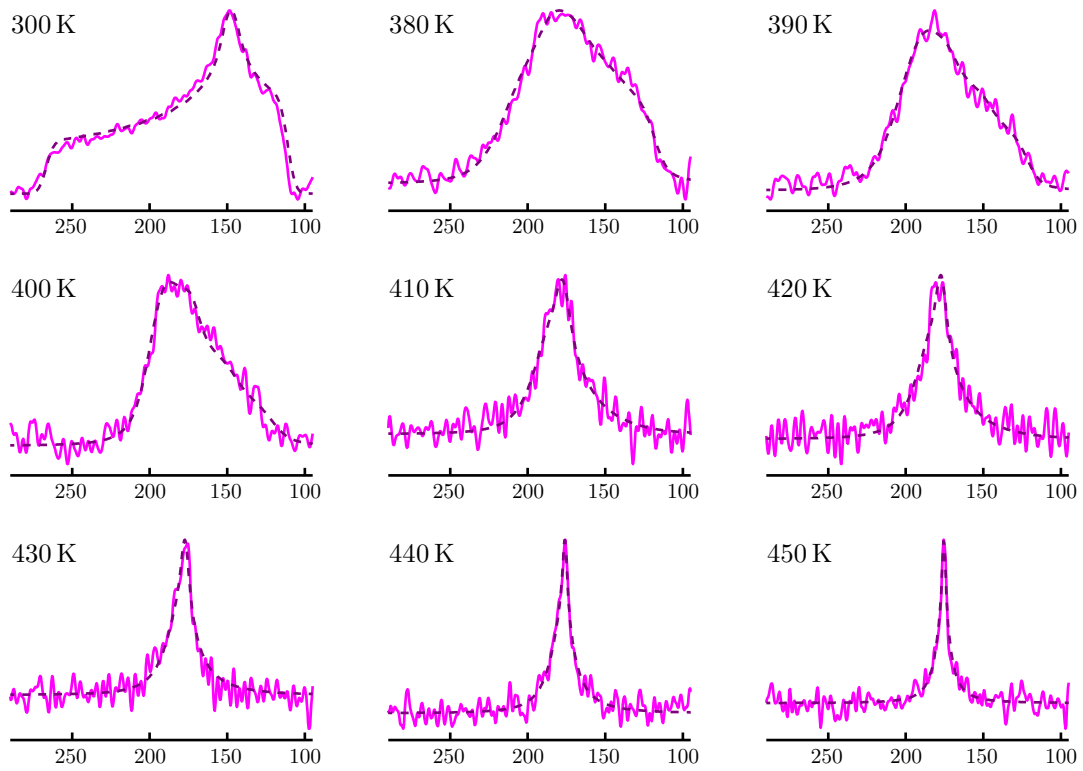


Abb. A.7: Gefittete Spektren von PBCore

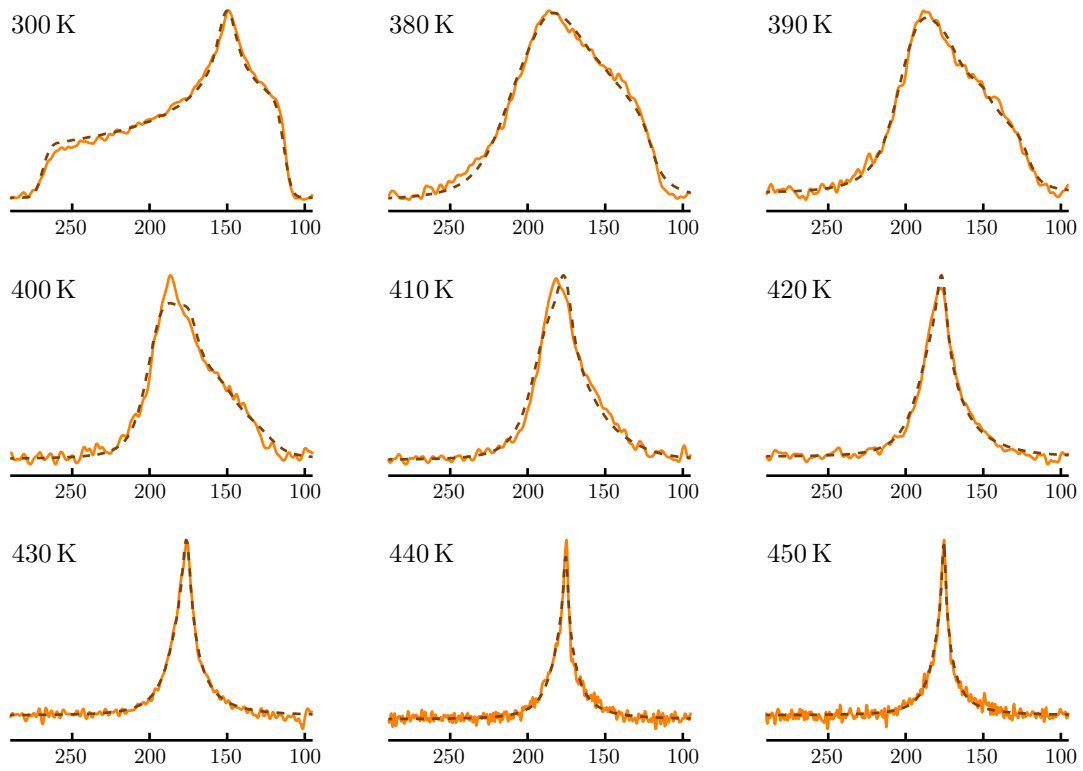


Abb. A.8: Gefittete Spektren von PBMid

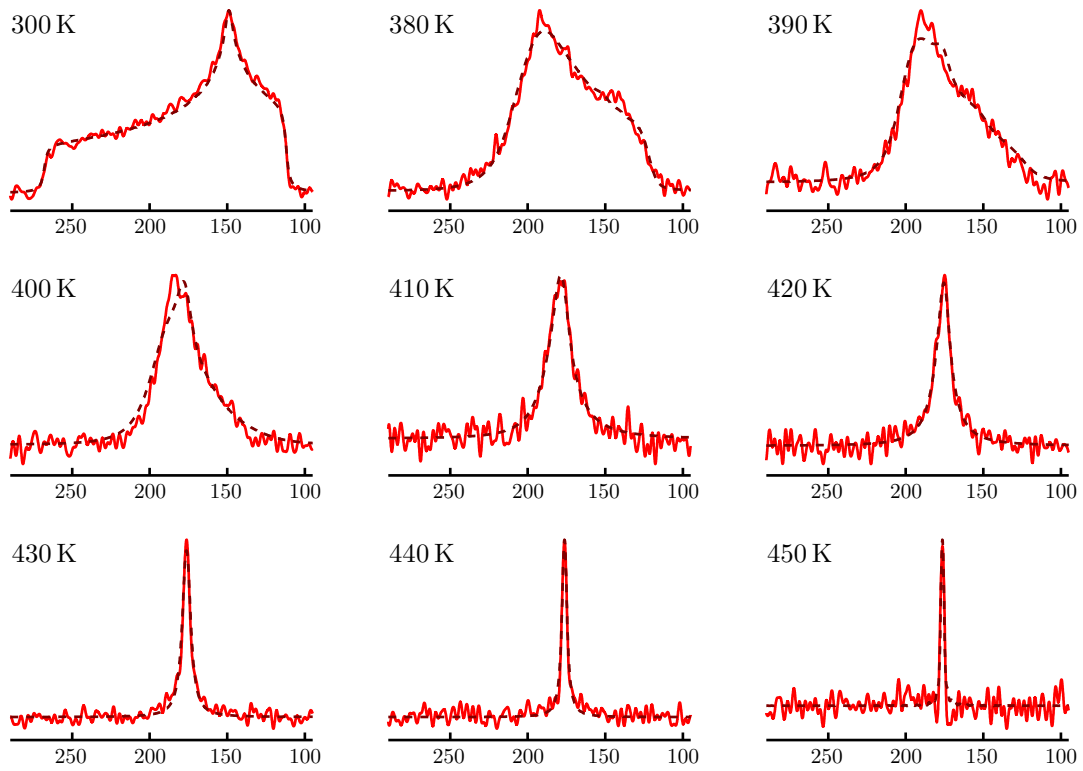


Abb. A.9: Gefittete Spektren von PBShell

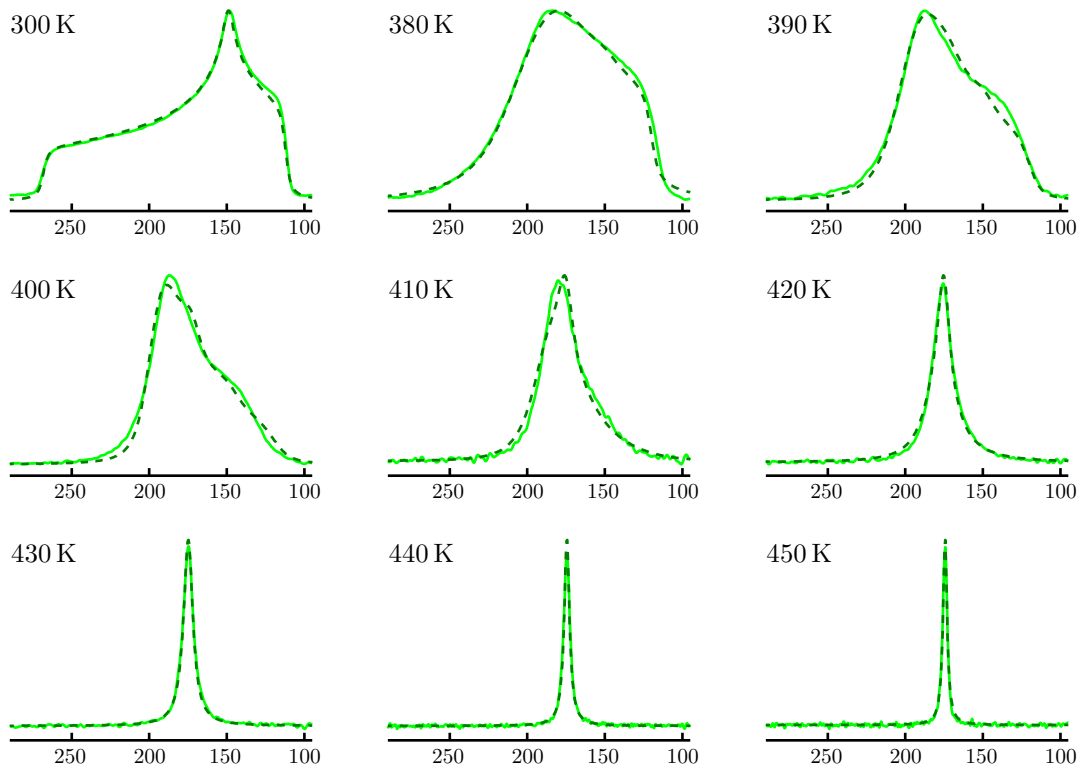


Abb. A.10: Gefittete Spektren von PBMix

Anhang B

QUANTENMECHANISCHE GRUNDLAGEN
DER NMR-SPEKTROSKOPIE

B.1 Spinsysteme

Die Kernspinresonanz (NMR = engl. *nuclear magnetic resonance*) verfolgt die Effekte von Radiofrequenzpulsen (rf = engl. *radio frequency*) und verschiedenen intrinsischen Wechselwirkungen auf quantenmechanische Systeme, die aus N Kernspins bestehen. Solche Systeme werden Spinsysteme genannt. Da Spinsysteme oft sehr komplex sind, ist es in der Praxis erforderlich, Informationen über ihre energetischen Zustände zu sammeln. Mit Hilfe der Quantenmechanik erhält man die gesuchten Energieniveaus durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d}{dt}\psi(t) = -i\hat{H}\psi(t) \quad (\text{B.1})$$

Der Energieoperator \hat{H} ist der Hamilton-Operator (auch Hamiltonian). Die Eigenwerte der Gleichung liefern die entsprechenden Energiezustände des Systems.

Zur Berechnung muss die Wellenfunktion ψ des jeweiligen Systems bekannt sein. Daher wird ein komplexes Spinsystem durch ein sog. Spinensemble dargestellt, dessen Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle$ (Mischzustand) durch die Superposition von Einzelwellenfunktionen $|i\rangle$ (Einzelzustände) beschrieben werden kann. Diese Gesamtwellenfunktion ist durch

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t)|i\rangle \quad (\text{B.2})$$

vollständig beschrieben. Die Koeffizienten $c_i(t)$ sind zeitabhängig und in der Regel komplexer Natur.

In der NMR werden die Mischzustände im Allgemeinen durch den Dichteoperatorformalismus ausgedrückt:

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (\text{B.3})$$

Der Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$ wird häufig in seiner Matrixdarstellung geschrieben. Die jeweiligen Matrixelemente können mit Hilfe der zeitabhängigen Koeffizienten der

Eigenzustände

$$\rho_{ij}(t) = \langle i | \hat{\rho}(t) | j \rangle = \overline{c_i(t) c_j^\dagger(t)} \quad (\text{B.4})$$

gefunden werden, wobei c_j^\dagger die Komplexkonjugierte von c_j ist. Die Diagonalelemente ρ_{ii} der Dichtematrix spiegeln die relativen Populationen der einzelnen Eigenzustände wider, während die Nichtdiagonalelemente ρ_{ij} ($i \neq j$) die Wahrscheinlichkeit von Kohärenzen angeben.

Der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} kann aus der Spur Tr ihres Produkts mit der Dichtematrix berechnet werden:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (\text{B.5})$$

Das bedeutet, dass in jedem NMR-Experiment die einzige direkt zugängliche Information über das Spinsystem in den Diagonalelementen der Observablen steckt. Deshalb müssen auftretende Kohärenzen während des Experiments in detektierbare Beiträge konvertiert werden.

Die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators ist durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung gegeben, welche sich aus der Schrödinger-Gleichung ableitet:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (\text{B.6})$$

Mit dem Kommutator $[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] = \hat{H} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}$ hat die Gleichung die allgemeine Lösung

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^\dagger(t) . \quad (\text{B.7})$$

Falls die Wechselwirkung, die der Hamiltonian beschreibt, im betrachteten Zeitintervall zeitunabhängig ist, hat der Propagator \hat{U} die Form

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} . \quad (\text{B.8})$$

Durch Kombination von Gl. B.7 mit Gl. B.8 kann die Lösung der Dichtematrix für

den zeitunabhängigen Fall bestimmt werden:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}_0 e^{+i\hat{H}t} \quad (\text{B.9})$$

Bei einer Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung muss ein gemittelter Wert für den Ausdruck gefunden werden. Der Dichteoperator $\hat{\rho}_0$ stellt das System zum Zeitpunkt $t = 0$ dar. Dieser Ausgangszustand ist meistens durch eine Boltzmann-Verteilung charakterisiert:

$$\hat{\rho}_0 = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\hat{H}_Z}{k_B T}\right)}{\text{Tr}\left(\exp\left(-\frac{\hbar\hat{H}_Z}{k_B T}\right)\right)} \quad (\text{B.10})$$

\hat{H}_Z ist der Zeeman-Hamilton-Operator und wird in Abschnitt B.2.2 eingeführt.

Für die Lösung der Dichtematrix kann die Exponentialfunktion in einer Reihe entwickelt werden (Hochtemperaturnäherung). In erster Näherung kann nach dem zweiten Term abgebrochen werden:

$$\exp\left(-\frac{\hbar\hat{H}_Z}{k_B T}\right) \approx \hat{1} + \frac{\hbar\hat{H}_Z}{k_B T} \quad (\text{B.11})$$

B.2 Wechselwirkungen in der NMR

B.2.1 Darstellung durch kartesische Tensoren

In der Magnetresonanz gibt es verschiedene Wechselwirkungen, die unterschiedliche Ursachen und Wirkungen auf Kernspins haben. Einige von ihnen werden durch äußere Einflüsse hervorgerufen und folglich als externe Wechselwirkungen bezeichnet. Die übrigen sind die sog. internen Wechselwirkungen und haben ihren Ursprung in den speziellen intrinsischen Eigenschaften der Probe. Beide Wechselwirkungsarten werden durch ihre jeweiligen Hamilton-Operatoren \hat{H}^{ext} und \hat{H}^{int} beschrieben.

Der System-Hamiltonian setzt sich dann als Summe der externen und internen Bei-

träge zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{ext}} + \hat{H}^{\text{int}} \quad (\text{B.12})$$

Die externen Wechselwirkungen sind:

- Zeeman-Aufspaltung: \hat{H}^Z
- Radiofrequenzpulse: \hat{H}^{rf}

Die relevanten internen Wechselwirkungen sind:

- Chemische Verschiebung: \hat{H}^σ
- Dipolare Kopplung: \hat{H}^D
- Quadrupolare Kopplung: \hat{H}^Q
- J-Kopplung: \hat{H}^J

Mit diesen Definitionen kann Gl. B.12 als die Summe aller Wechselwirkungen geschrieben werden:

$$\hat{H} = \hat{H}^Z + \hat{H}^Q + \hat{H}^{\text{rf}} + \hat{H}^D + \hat{H}^\sigma + \hat{H}^J \quad (\text{B.13a})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i \hat{H}_i^Z + \sum_{i, I_i \geq 1} \hat{H}_i^Q + \sum_i \hat{H}_i^{\text{rf}} + \sum_{i \neq j} \hat{H}_{i,j}^D \\ &\quad + \sum_i \hat{H}_i^\sigma + \sum_{i \neq j} \hat{H}_{i,j}^J \end{aligned} \quad (\text{B.13b})$$

Die Hamilton-Operatoren sind bereits in einer groben Reihenfolge abnehmender Stärke sortiert.

Während die beiden externen Wechselwirkungen unabhängig von der räumlichen Orientierung der Spins sind, verhält es sich für die meisten internen Wechselwirkungen anders. Sie werden als anisotrop bezeichnet, d. h. ihre Stärke kann in die verschiedenen Raumrichtungen variieren.

Um diese Anisotropie zu beschreiben, kann der Ortsteil der entsprechenden Wechselwirkung als kartesischer Tensor zweiten Ranges ausgedrückt werden und bekommt

somit die allgemeine Form

$$\hat{H}^\lambda = \hat{\underline{I}}^T \cdot \underline{\underline{A}}^\lambda \cdot \underline{L}^\lambda = \begin{pmatrix} \hat{I}_1 & \hat{I}_2 & \hat{I}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11}^\lambda & A_{12}^\lambda & A_{13}^\lambda \\ A_{21}^\lambda & A_{22}^\lambda & A_{23}^\lambda \\ A_{31}^\lambda & A_{32}^\lambda & A_{33}^\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1^\lambda \\ L_2^\lambda \\ L_3^\lambda \end{pmatrix}. \quad (\text{B.14})$$

Diese Schreibweise beinhaltet den Spinoperator $\hat{\underline{I}}^T$, der aus mathematischen Gründen die Transponierte von $\hat{\underline{I}}$ ist, und den Tensor $\underline{\underline{A}}^\lambda$, welcher die Wechselwirkung λ beschreibt. Der Vektor \underline{L}^λ kann entweder der Spinoperator des gleichen Spins \hat{I} , eines anderen Spins \hat{S} oder der Vektor des externen Magnetfeldes \underline{B}_0 sein. In den beiden ersten Fällen wird von einer bilinearen Wechselwirkung und im letzteren Fall von einer linearen Wechselwirkung gesprochen.

Der Wechselwirkungstensor $\underline{\underline{A}}^\lambda$ in Gl. B.14 kann in drei kartesische irreduzible Tensoren der Ränge 0, 1 und 2 zerlegt werden:

$$\underline{\underline{A}}^\lambda = \frac{1}{3}a \cdot \underline{\underline{1}} + \begin{pmatrix} 0 & b & c \\ -b & 0 & d \\ -c & -d & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e & g & h \\ g & f & i \\ h & i & -e - f \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

Der von der Orientierung unabhängige Teil kann als die Spur $\text{Tr}(\underline{\underline{A}}^\lambda)$ des Tensors $\underline{\underline{A}}^\lambda$ ausgedrückt werden. Da in Gl. B.15 der zweite und der dritte Term per definitionem keine Spur besitzen, ist nur der erste Term nicht spurlos. Das bedeutet, dass $\text{Tr}(\underline{\underline{A}}^\lambda) = a$ ein Skalar ist und somit die isotrope Komponente der Wechselwirkung beschreibt. Die übrigen Terme sind eine antisymmetrische und eine symmetrische Matrix und stellen zusammen den anisotropen Anteil dar.

B.2.2 Zeeman-Effekt

Kernspins mit einer Spinquantenzahl I besitzen $2I+1$ Energielevel. Wenn kein externer Einfluss vorhanden ist, sind diese Zustände entartet und somit ununterscheidbar. Die Entartung wird aufgehoben, sobald ein externes Magnetfeld angelegt wird. Die Spins besetzen die Energieniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung. Dieser Effekt

wird Zeeman-Aufspaltung genannt.

Der Hamilton-Operator des Zeeman-Effekts ist definiert über den Ausdruck

$$\hat{H}^Z = -\gamma_I \hbar \underline{B}_0 \hat{I}_z \stackrel{\underline{B}_0 \parallel \underline{e}_z}{=} -\gamma_I \hbar B_0 \hat{I}_z = \omega_0 \hbar \hat{I}_z . \quad (\text{B.16})$$

Da der Hamiltonian ein Energieoperator ist, kann seine Stärke in Frequenzeinheiten über die wohlbekanntete Planck-Einstein-Beziehung

$$E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega \quad (\text{B.17})$$

angegeben werden, wobei $h = \hbar \cdot 2\pi$ das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Der Hamilton-Operator ist dann wie folgt definiert:

$$\omega \text{ [rad} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{E}{\hbar} = \frac{2\pi E}{h} \quad (\text{B.18a})$$

$$\hat{H}^Z \text{ [rad} \cdot \text{s}^{-1}] \equiv \frac{\hat{H}^Z[\text{J}]}{\hbar} = \frac{2\pi \hat{H}^Z[\text{J}]}{h} \quad (\text{B.18b})$$

\hat{H}^Z wird gewöhnlich in der Einheit $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} = 2\pi \cdot \text{Hz}$ für Kreisfrequenzen angegeben. Diese Konvention wird im Folgenden verwendet.

Wie in Gl. B.16 zu sehen ist, beinhaltet die Zeeman-Wechselwirkung keinen richtungsabhängigen Tensor und ist somit eine isotrope, lineare Wechselwirkung.

Das statische Magnetfeld besitzt nur eine z -Komponente ($\underline{B}_0 \parallel \underline{e}_z$). Demnach kann das Produkt $\underline{B}_0 \hat{I}$ auf den Vektorbetrag B_0 , multipliziert mit der z -Komponente des Spinoperators \hat{I}_z , reduziert werden, und der Hamilton-Operator wird proportional zum externen Magnetfeld. Der Skalierungsfaktor γ ist das gyromagnetische Verhältnis und in den meisten Fällen eine positive reelle Konstante, die von der Kernsorte abhängt. Die Larmor-Frequenz $\omega_0 = -\gamma B_0$ bezeichnet den energetischen Unterschied zwischen den Zeeman-Niveaus.

B.2.3 Radiofrequenzpulse

Um ein NMR-Experiment durchzuführen, muss der Gleichgewichtszustand des Spinsystems gestört werden. Dies wird durch Einstrahlen von Radiofrequenzfeldern in

der Transversalebene ($x + y$) senkrecht zur z -Achse des B_0 -Feldes erreicht. In einem NMR-Spektrometer ist eine Spule um die Probe gewickelt, welche bei Anlegen eines Wechselstroms ein Magnetfeld $B_1(t)$ senkrecht zu B_0 erzeugt. Dieses oszillierende B_1 -Feld kann über

$$\underline{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega_{\text{rf}}t + \phi) \underline{e}_{x,y} \quad (\text{B.19})$$

beschrieben werden. Die Einstrahlfrequenz ist gegeben durch ω_{rf} , ϕ ist die Phase und $\underline{e}_{x,y}$ ist ein Richtungsvektor in der Transversalebene.

Wenn die Frequenz des oszillierenden rf-Feldes gleich der Larmor-Frequenz ist, tritt Resonanz auf, und das B_1 -Feld wird im rotierenden Koordinatensystem zu einem statischen Feld mit einer expliziten Richtung während das externe B_0 -Magnetfeld nicht länger existiert. Der Hamiltonian für diese Resonanzbedingung lautet

$$\hat{H}^{\text{rf}} = -\gamma_I \hbar \underline{B}_1 \hat{I} = -\gamma_I \hbar B_1 \hat{I}_{x,y} = 2\omega_1 \hat{I}_{x,y}, \quad (\text{B.20})$$

mit ω_1 als die Stärke des rf-Feldes in Kreisfrequenzeinheiten.

B.2.4 Chemische Verschiebung

Im Idealfall ist das statische externe Magnetfeld homogen. Die lokale Feldstärke am Kernort kann jedoch variieren. Die Elektronen, die den Atomkern umgeben, induzieren zusätzliche Magnetfelder, was zu magnetischer Ab- bzw. Entschirmung in der Probe führt. Über den chemischen Abschirmungstensor $\underline{\sigma}$ kann die effektive Magnetfeldstärke definiert werden:

$$\underline{B}_{\text{eff}} = \underline{B}_0 - \underline{B}_{\text{ind}} = B_0(1 - \underline{\sigma}) \quad (\text{B.21})$$

Die Abschirmung selbst wird durch die Bewegung von Ladungen in der den Kern umgebenden Elektronenwolke hervorgerufen. Diese schwachen Ströme induzieren ihrerseits lokale Magnetfelder B_{ind} mit sehr kleiner Amplitude, welche zum viel stärkeren externen Magnetfeld parallel oder antiparallel ausgerichtet sind, es also verstärken oder abschwächen. Dieses Phänomen hängt im Besonderen mit der chemischen

Struktur der Probe zusammen und erhält daher die Bezeichnung chemische Verschiebung. Ihr Hamilton-Operator ist

$$\hat{H}^\sigma = \gamma_I \hat{I}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{B}_0. \quad (\text{B.22})$$

Der Wechselwirkungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ in kartesischer Tensorform (siehe Gl. B.15) kann in seinen isotropen und symmetrischen Anteil zerlegt werden, während der antisymmetrische Beitrag vernachlässigbar ist:

$$\underline{\underline{\sigma}}^{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{PAS}} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^{\text{PAS}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{\text{PAS}} \end{pmatrix} = \sigma_{\text{iso}} + \delta_\sigma \begin{pmatrix} -\frac{1+\eta_\sigma}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1-\eta_\sigma}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.23})$$

Das Hauptachsensystem PAS (engl. *principal axis system*) ist definiert als das Koordinatensystem, in dem der Wechselwirkungstensor über die Konvention $|\sigma_{zz}| \geq |\sigma_{xx}| \geq |\sigma_{yy}|$ eine Diagonalmatrix bildet. Die Tensorwerte sind in dieser Arbeit bezogen auf die isotrope Abschirmung σ_{iso} , die für die Tensorbehandlung als Nullpunkt definiert wird. Eine zweite Definition numeriert die Komponenten mit steigender Abschirmung zu $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$.

Anstelle der Abschirmung wird häufig die δ -Skala verwendet. Beide sind über die einfache Beziehung

$$\delta = -(\sigma + \sigma_{\text{iso}}) \quad (\text{B.24})$$

miteinander verknüpft. δ bezeichnet die chemische Verschiebung und wird durch die Resonanzfrequenz und die Referenzfrequenz definiert. Da es sich um eine Relation handelt, ist die chemische Verschiebung unabhängig von der Magnetfeldstärke:

$$\delta \text{ [ppm]} = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (\text{B.25})$$

In Gl. B.23 ist δ_σ der Anisotropieparameter, der die Stärke der Wechselwirkung widerspiegelt. Der Asymmetrieparameter η_σ beschreibt die räumliche Asymmetrie des elektrischen Feldes, das durch die Elektronen erzeugt wird. $\delta_{\text{iso}} = -\sigma_{\text{iso}}$ bezeichnet die isotrope chemische Verschiebung und ist laut Gl. B.15 ein Skalar. Alle drei

Parameter können im PAS definiert werden:

$$\delta_\sigma = |\sigma_{zz}^{\text{PAS}}| = |\delta_{\text{iso}} - \delta_{zz}^{\text{PAS}}| \quad (\text{B.26})$$

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy}^{\text{PAS}} - \sigma_{xx}^{\text{PAS}}}{\sigma_{zz}^{\text{PAS}}} = \frac{\delta_{xx}^{\text{PAS}} - \delta_{yy}^{\text{PAS}}}{\delta_{\text{iso}} - \delta_{zz}^{\text{PAS}}} \quad (\text{B.27})$$

$$\delta_{\text{iso}} = -\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\delta_{xx}^{\text{PAS}} + \delta_{yy}^{\text{PAS}} + \delta_{zz}^{\text{PAS}}) \quad (\text{B.28})$$

Da es sich bei $\underline{\underline{\sigma}}$ nicht um einen spurlosen Tensor handelt, hat die chemische Verschiebung sowohl eine isotrope als auch eine anisotropen Komponente. Deshalb wird die chemische Verschiebung in zwei separate Wechselwirkungen zerlegt: Die isotrope chemische Verschiebung und die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA = engl. *chemical shift anisotropy*).

Während die isotrope chemische Verschiebung immer wirksam bleibt, kann die CSA durch schnelle Molekularbewegungen ausgemittelt werden und tritt somit in der NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten nicht auf.

B.2.5 Dipolare Wechselwirkung

Alle Atomkerne mit einem Kernspin $I > 0$ können durch andere Spins in direkter Umgebung beeinflusst werden. Diese direkte Wechselwirkung zweier oder mehrerer Spins wird dipolare Wechselwirkung genannt. Da Überlappung vernachlässigt werden kann, ist die Wechselwirkung ausreichend als eine Kopplung von magnetischen Dipolmomenten beschrieben, was bedeutet, dass der Kernspin I vom Magnetfeld des zweiten Kernspins S beeinflusst wird:

$$\hat{H}^{\text{D}} = \underline{\underline{\hat{I}}}^{\text{T}} \cdot \underline{\underline{D}}_{IS} \cdot \underline{\underline{\hat{S}}} \quad (\text{B.29})$$

Wie bei der chemischen Verschiebung kann der Tensor der dipolaren Wechselwirkung $\underline{\underline{D}}_{IS}$ in seinem PAS als kartesischer Tensor geschrieben werden:

$$\underline{\underline{D}}_{IS}^{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} D_{xx}^{\text{PAS}} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy}^{\text{PAS}} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz}^{\text{PAS}} \end{pmatrix} = D_{IS} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.30})$$

D_{IS} ist die dipolare Kopplungskonstante und definiert als

$$D_{IS} = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3}, \quad (\text{B.31})$$

wobei μ_0 die Permeabilität im Vakuum ist und r_{IS} der Verbindungsvektor zwischen Spin I und Spin S . γ_I und γ_S sind die entsprechenden gyromagnetischen Verhältnisse der beiden koppelnden Kernsorten.

Wie in Gl. B.30 zu sehen ist, beschreibt $\underline{\underline{D}}^{\text{PAS}}$ einen spurlosen Tensor und hat demnach keine isotrope Komponente. Die Anisotropie der Wechselwirkung ist wieder über den Asymmetrieparameter definiert:

$$\eta_D = \frac{D_{yy}^{\text{PAS}} - D_{xx}^{\text{PAS}}}{D_{zz}^{\text{PAS}}} \quad (\text{B.32})$$

In den meisten Fällen gilt $\eta_D = 0$, was zur Folge hat, dass die z -Komponente der Wechselwirkung kollinear zur Verbindungsachse zwischen den Atomkernen liegt und um diese Achse rotationssymmetrisch ist.

Aus der Definition der dipolaren Kopplungskonstante in Gl. B.31 wird ersichtlich, dass die dipolare Wechselwirkung eine starke Abhängigkeit vom Kernabstand aufweist ($D \propto \frac{1}{r^3}$) und sehr schnell mit dem Abstand abfällt. Dies hat zur Folge, dass der Einflussbereich der dipolaren Wechselwirkung für Protonen beispielsweise auf wenige Å begrenzt ist.

B.2.6 Quadrupolare Wechselwirkung

Atomkerne mit einer Spinquantenzahl $I \geq 1$ besitzen ein Quadrupolmoment Q . Die dadurch ermöglichte quadrupolare Wechselwirkung ist eine Kopplung zwischen dem Kernspin und dem elektrischen Feldgradienten (EFG), welcher durch eine asymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen am Kern selbst erzeugt wird. Der Hamiltonian für die quadrupolare Wechselwirkung kann als

$$\hat{H}^Q = \underline{\hat{I}}^T \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\hat{I}} \quad (\text{B.33})$$

geschrieben werden, wobei der quadrupolare Wechselwirkungstensor $\underline{\underline{Q}}$ durch

$$\underline{\underline{Q}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \underline{\underline{V}} \quad (\text{B.34})$$

definiert ist. Der EFG $\underline{\underline{V}}$ ist ein Tensor der allgemeinen Form

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B.35})$$

und seine Tensorelemente V_{ij} sind beschrieben durch die Ableitungen des elektrischen Potentials \underline{V} :

$$V_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial i \partial j} \underline{V}(x, y, z), \quad \text{mit } i, j = \{x, y, z\} \quad (\text{B.36})$$

Im PAS der quadrupolaren Wechselwirkung ist der Tensor wieder diagonal und definiert als

$$\underline{\underline{Q}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B.37a})$$

$$= \frac{C_Q}{2I(2I-1)} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(\eta_Q + 1) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\eta_Q - 1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.37b})$$

In den letzten beiden Gleichungen gilt für die Tensorkomponenten die Konvention $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. C_Q stellt die quadrupolare Kopplungskonstante dar, und η_Q bezeichnet die Anisotropie der Wechselwirkung. Beide sind durch die Beziehungen

$$C_Q = \frac{eQeq}{h} = \frac{eQ}{h} V_{zz} \quad (\text{B.38})$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{B.39})$$

definiert.

Es muss hervorgehoben werden, dass die quadrupolare Kopplung eine rein aniso-

trope, bilineare Wechselwirkung ist. In erster Ordnung ist sie daher vom externen Magnetfeld unabhängig. Dies gilt jedoch nicht mehr für Quadrupolkopplungen höherer Ordnung.

B.2.7 Darstellung durch sphärische Tensoren

Kartesische Tensoren, wie sie in Abschnitt B.2.1 eingeführt worden sind, eignen sich nur bedingt für mathematische Berechnungen, da Transformationen des Koordinatensystems, die in der NMR sehr oft Anwendung finden, in komplizierten Matrixmultiplikationen münden. Dieses Problem kann umgangen werden, indem irreduzible sphärische Tensoren anstelle von kartesischen verwendet werden. Rotationen des Koordinatensystems können dann mit einfachen Linearkombinationen durchgeführt werden. Die allgemeine Form für einen solchen sphärischen Wechselwirkungstensor ist

$$\hat{H}^\lambda = C^\lambda \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m (R_{l,m}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{l,-m}^\lambda \quad (\text{B.40})$$

und stellt eine Summe von irreduziblen Tensorprodukten dar. m ist die Anzahl der unabhängigen Tensorelemente, und $l = 0, 1, 2$ bezeichnet die Ränge der Tensoren, welche erneut für die skalare, die antisymmetrische und die symmetrische Komponente des Hamiltonians stehen. Der Vorfaktor C^λ enthält die physikalischen Konstanten der Wechselwirkung. Die Tensorelemente $(R_{l,-m}^\lambda)^{\text{PAS}}$ und $\hat{T}_{l,m}^\lambda$ sind die Darstellungen für den Orts- bzw. Spinteil. Eine wichtige Eigenschaft der sphärischen Tensoren ist, dass diese beiden Komponenten voneinander getrennt sind. Koordinatentransformationen betreffen daher meistens nur den Ortsteil, während rf-Pulse nur den Spinteil beeinflussen.

B.3 Säkularnäherung

Normalerweise dominiert die Zeeman-Aufspaltung alle anderen Wechselwirkungen ($\hat{H}^Z \gg \hat{H}^{\text{int}}(t)$). Nur in ausgewählten Fällen mit sehr großen Quadrupolmomenten

ist die quadrupolare Wechselwirkung stärker. Trotzdem liegt es nahe, alle kleinen Wechselwirkungen als Störung der Zeeman-Aufspaltung zu betrachten. Diese Herangehensweise wird Säkularnäherung genannt. Für einen solchen störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung ist es notwendig, das Laborkoordinatensystem LAB in ein neues Koordinatensystem zu transformieren, welches mit der Larmor-Frequenz ω_0 rotiert. Diese Transformation kann durch die folgenden Beziehungen erreicht werden:

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}^{\text{rf}}(t) + \hat{H}^{\text{int}}(t) \quad (\text{B.41a})$$

$$\hat{\tilde{H}}(t) = \hat{U}(t)^\dagger \hat{H}'(t) \hat{U}(t) \quad (\text{B.41b})$$

$$\hat{\tilde{\rho}}(t) = \hat{U}(t)^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{U}(t) \quad (\text{B.41c})$$

Der Operator \hat{H}' ist die Summe aller Wechselwirkungen mit Ausnahme der Zeeman-Aufspaltung. Der neue Systemoperator ist definiert als $\hat{\tilde{H}}$ und beinhaltet den Propagator $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}^Z t}$, der die Rotation von \hat{H}' um \hat{H}^Z beschreibt. Wie der Hamiltonian wird auch die Dichtematrix $\hat{\tilde{\rho}}$ mit der Larmor-Frequenz rotiert. Mit der Anwendung der Liouville-von-Neumann-Gleichung erhält man wieder die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix:

$$\frac{d}{dt} \hat{\tilde{\rho}}(t) = -i[\hat{\tilde{H}}(t), \hat{\tilde{\rho}}(t)] \quad (\text{B.42})$$

Aufgrund der Annahmen, dass sich das Spinsystem in einem rotierenden Koordinatensystem befindet und dass die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix vernachlässigbar sind, treten Wechselwirkungen nur dann auf, wenn der jeweilige Tensor A^λ mit dem Zeeman-Hamiltonian kommutieren ($[\hat{H}^Z, A^\lambda] = 0$).

B.3.1 Anwendung der Säkularnäherung

Wie schon bei den kartesischen Tensoren angedeutet wurde ist der antisymmetrische Term im Allgemeinen nicht von Bedeutung und kann vernachlässigt werden. Hinzu kommt, dass der skalare Teil in Gl. B.40 ($l = 0$) unter einheitlichen Rotationen invariant ist und deshalb aus der Summe herausgezogen werden kann. Beide

Eigenschaften vereinfachen die Gleichung zu

$$\hat{H}^\lambda = C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{0,0}^\lambda + \sum_{m=-2}^2 (-1)^m (R_{2,-m}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{2,m}^\lambda \right]. \quad (\text{B.43})$$

In der Säkularnäherung wird der Hamiltonian einer Wechselwirkung mit der Larmor-Frequenz ω_0 um die z -Achse rotiert. Die Hamilton-Operatoren müssen demnach vom Laborkoordinatensystem LAB in das rotierende Koordinatensystem ROT überführt werden. Über die bereits eingeführte Gl. B.41b wird genau diese Rotation erreicht. Der Propagator $U(t) = e^{-i\hat{H}^z t} = e^{-i\omega_0 \hat{I}_z t}$ wirkt in diesem Fall nur im Spinraum, da es sich nicht um eine einfache Koordinatentransformation handelt, sondern um die Einführung einer Zeitabhängigkeit des Systems. Der Spinteil des Hamilton-Operators wird deshalb rotiert und nicht der Ortsteil:

$$\begin{aligned} \hat{H}^\lambda \equiv \tilde{\hat{H}}^\lambda &= C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{PAS}} e^{i\omega_0 \hat{I}_z t} \hat{T}_{0,0}^\lambda e^{-i\omega_0 \hat{I}_z t} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-2}^2 (-1)^m (R_{2,-m}^\lambda)^{\text{PAS}} e^{i\omega_0 \hat{I}_z t} \hat{T}_{2,m}^\lambda e^{-i\omega_0 \hat{I}_z t} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

Von nun an werden Hamilton-Operatoren im rotierenden Koordinatensystem mit der Definition $\hat{H} \equiv \tilde{\hat{H}}$ geschrieben.

Mit dieser Rotation wird eine zeitliche Modulation in die Gleichung eingebracht und der skalare Teil ist der Rotation gegenüber invariant:

$$\hat{H}^\lambda = C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{0,0}^\lambda + \sum_{m=-2}^2 (-1)^m (R_{2,-m}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{2,m}^\lambda e^{-im\omega_0 t} \right] \quad (\text{B.45})$$

Diese Gleichung kann unter der Annahme sehr großer Feldstärken mit der Hochfeldnäherung weiter vereinfacht werden, da dann alle Terme mit $m \neq 0$ vernachlässigt werden können. Damit fällt auch die zeitliche Modulation weg:

$$\hat{H}^\lambda = C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{0,0}^\lambda + (R_{2,0}^\lambda)^{\text{PAS}} \hat{T}_{2,0}^\lambda \right] \quad (\text{B.46})$$

In Tab. B.1 sind die Werte von C^λ , $(R_{l,0}^\lambda)^{\text{PAS}}$ und $\hat{T}_{l,0}^\lambda$ für die chemische Verschiebung, sowie die dipolare und die quadrupolare Kopplung gelistet.

Für die Hamilton-Operatoren \hat{H}^σ , \hat{H}^D und \hat{H}^Q ergeben sich dann die folgenden

λ	σ	D	Q
C^λ	γ_I	$-2\gamma_I\gamma_S\hbar$	$\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar}$
$(R_{0,0}^\lambda)^{\text{PAS}}$	δ_{iso}	0	0
$(R_{2,0}^\lambda)^{\text{PAS}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\delta_\sigma$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3}$	$eq\sqrt{\frac{3}{2}}$
$(T_{0,0}^\lambda)$	$B_0\hat{I}_z$	0	0
$(T_{2,0}^\lambda)$	$\sqrt{\frac{2}{3}}B_0\hat{I}_z$	$\sqrt{\frac{1}{6}}(3\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{I}\hat{S})$	$\sqrt{\frac{1}{6}}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1))$

Tab. B.1: Irreduzible Tensorkomponenten

Ausdrücke:

$$\hat{H}^\sigma = \gamma_I\delta_{\text{iso}}B_0\hat{I}_z + \gamma_I\delta_\sigma B_0\hat{I}_z \quad (\text{B.47})$$

$$\hat{H}^D = -\frac{\gamma_I\gamma_S\mu_0\hbar}{4\pi r_{IS}^3} (3\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{I}\hat{S}) \quad (\text{B.48})$$

$$\hat{H}^Q = \frac{eQeq}{4I(2I-1)\hbar} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1)) \quad (\text{B.49})$$

Die aufgestellten Gleichungen beziehen sich auf die Betrachtung eines einzelnen Spins, dessen Wechselwirkungstensor mit der z -Achse entlang des B_0 -Feldes ausgerichtet ist. In der NMR liegt die Anzahl der Moleküle in der Probe typischerweise bei Werten von bis zu 10^{21} , die ihrerseits mehrere Kernspins tragen können. Bei einer so großen Zahl nehmen die Moleküle in nicht kristallinen Festkörpern jede mögliche Orientierung im Magnetfeld ein. Für ein solches Pulver muss also die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen miteinbezogen werden. Der Ausdruck

$$P(\theta, \phi, \eta_\lambda) = \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1 + \eta_\lambda\sin^2(\theta)\cos(2\phi)) \quad (\text{B.50})$$

gibt die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkung λ mit dem Asymmetrieparameter η_λ wieder. Der Polarwinkel θ und der Azimutwinkel ϕ sind die Polarkoordinaten der z -Achse des PAS der Wechselwirkung im Laborkoordinatensystem LAB. Die Gleichungen für die orientierungsabhängigen Wechselwirkungen ergeben somit:

$$\hat{H}_{\text{iso}}^\sigma = \gamma_I\delta_{\text{iso}}B_0\hat{I}_z \quad (\text{B.51})$$

$$\hat{H}_{\text{CSA}}^\sigma = \gamma_I\delta_\sigma B_0\frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1 + \eta_\sigma\sin^2(\theta)\cos(2\phi)) \hat{I}_z \quad (\text{B.52})$$

$$\hat{H}^D = D_{IS} \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) (3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{I} \hat{S}) \quad (\text{B.53})$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^Q &= \frac{\pi C_Q}{4I(2I-1)} (3\cos^2(\theta) - 1 + \eta_Q \sin^2(\theta) \cos(2\phi)) \\ &\cdot (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1)) \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

Der isotrope und der anisotrope Anteil der chemischen Verschiebung wurden hier voneinander getrennt. In den eben definierten Gleichungen können die der Wechselwirkungsstärke entsprechenden orientierungsabhängigen Frequenzen eingesetzt werden:

$$\hat{H}_{\text{iso}}^\sigma = \omega_{\text{iso}} \hat{I}_z \quad (\text{B.55})$$

$$\hat{H}_{\text{CSA}}^\sigma = \omega_{\text{CSA}}(\theta, \phi) \hat{I}_z \quad (\text{B.56})$$

$$\hat{H}^D = \omega_D(\theta) (3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{I} \hat{S}) \quad (\text{B.57})$$

$$\hat{H}^Q = \omega_Q(\theta, \phi) \cdot \frac{1}{6} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1)) \quad (\text{B.58})$$

Wie bereits erwähnt besitzt die isotrope chemische Verschiebung keinen orientierungsabhängigen Anteil. Während die CSA und die quadrupolare Kopplung sowohl von θ als auch von ϕ abhängen, ändert sich die dipolare Kopplung auf Grund ihrer Achsensymmetrie ($\eta_D = 0$) nur mit dem Polarwinkel θ .

B.4 Gemittelte Hamilton-Operatoren

Da zum Lösen der Liouville-von-Neumann-Gleichung B.6 zeitunabhängige Hamiltonoperatoren verwendet werden müssen, ist es oft erforderlich, zeitlich gemittelte Hamilton-Operatoren zu bestimmen. In der sog. Magnus-Erweiterung wird der zeitunabhängige gemittelte Hamiltonian \hat{H}_{eff} als unendliche Summe von Operatoren betrachtet:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} \hat{H}_i \quad (\text{B.59})$$

In der Regel wird nur der erste und in manchen Fällen auch der zweite Term benötigt. Diese beiden sind über

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{t_c} \int_0^{\frac{1}{\omega_0}} \hat{H}(t) dt \quad (\text{B.60})$$

und

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2it_c} \int_0^{t_c} \int_0^{t'} [\hat{H}(t'), \hat{H}(t)] dt dt' \quad (\text{B.61})$$

gegeben, wobei $t_c = \frac{2\pi}{\omega_0}$ die Korrelationszeit der Zeeman-Wechselwirkung ist.

Der erste Term ergibt genau den Hamilton-Operator nach der Hochfeldnäherung (siehe Gl. B.46), und die Abhängigkeit von ω_0 fällt somit weg:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^\lambda &= C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{0,0}^\lambda \right. \\ &\quad \left. + \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_0}} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m (R_{2,-m}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{2,m}^\lambda e^{-im\omega_0 t} \right] \\ &= C^\lambda \left[(R_{0,0}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{0,0}^\lambda + (R_{2,0}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{2,0}^\lambda \right] \end{aligned} \quad (\text{B.62})$$

Der zweite Term behält seine Proportionalität zur Larmor-Frequenz:

$$\begin{aligned} \hat{H}_2^\lambda &= -\frac{i\omega_0}{4\pi} (C^\lambda)^2 \\ &\quad \cdot \left[\sum_{m=-2}^2 \sum_{m'=-2}^2 (-1)^{m+m'} \left[(R_{2,-m}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{2,m}^\lambda, (R_{2,-m'}^\lambda)^{\text{LAB}} \hat{T}_{2,m'}^\lambda \right] \right. \\ &\quad \left. \cdot \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_0}} \int_0^{t'} e^{-im\omega_0 t} e^{-im'\omega_0 t'} dt dt' \right] \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

Da das Experiment im Laborkoordinatensystem LAB durchgeführt wird, werden die Ortsteile in beiden Gleichungen in diesem System angegeben und nicht im Bezugssystem PAS der Wechselwirkung.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Vektormodell einer Monomereinheit	8
2.2	DSC-Kurve	19
2.3a	Arrhenius-Plot	22
2.3b	Angell-Plot	22
2.4a	Temperaturbereiche des Glasprozesses	24
2.4b	Diskontinuität der Stokes-Einstein-Gleichung	24
2.5a	<i>merging</i> -Szenario	26
2.5b	<i>splitting</i> -Szenario	26
2.6	Relaxationsmoden von Glasbildnern	27
3.1a	Präzession eines Kernspins	32
3.1b	Makroskopische Magnetisierung	32
3.2	Vektormodell eines rf-Pulses	33
3.3	Rotation am Magischen Winkel	35
3.4	MAS-Mittelung einer Wechselwirkung	35
3.5	Euler'sche Rotation	36
3.6	Vergleich von statischem und MAS-Spektrum	37
3.7a	Einpulsexperiment	38
3.7b	Hahn-Echo-Experiment	38
3.8	Vektormodell des Hahn-Echos	39
3.9	Kreuzpolarisationsexperiment	41
3.10	Kreuzpolarisationskurve	42

3.12	Schematischer Aufbau eines 2D-NMR-Experiments	44
3.13	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-HETCOR-Experiment und Beispielspektrum	45
3.14	Schematischer Aufbau eines DQ-SQ-Korrelationsexperiments	46
3.15	BaBa-Pulsblock und Beispielspektrum	47
4.1	Polymerisationsschema von <i>n</i> -Alkylmethacrylaten	52
4.2	Statische ^{13}C -NMR-Spektren von PEMA	55
4.3	Orientierungen des ^{13}C -CSA-Tensors relativ zur Hauptkette	56
4.4	Darstellung des ^{13}C -EMA	58
4.5	^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -EMA in CDCl_3	59
4.6	^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}C -EMA in CDCl_3	60
4.7	^{13}C -NMR-Spektrum von PEMA in CD_2Cl_2	64
4.8	Verschiedene Mischungsszenarien	66
4.9	Syntheschema der funktionalisierten PSSQ-Nanopartikel	67
4.10	Schrittweise ATRP	67
4.11	Syntheschemata der untersuchten Systeme	69
4.12	GPC-Elutionskurven	70
4.13	Tensorvergleich der Spektren 300 K und 380 K	74
4.14	Darstellung der Bewegungsmechanismen	76
4.15	Beispielspektren von PEMA	77
4.16	Arrhenius-Plot der Korrelationszeiten von PEMA	79
4.17	Schichtstruktur von s-PEMA innerhalb der Domänen	81
4.18	Reptation einer Polymerkette	83
4.19	Reorganisation einer Polymerkette	83
4.20	Beispielspektren der Bürstensysteme bei 400 K	87
4.21	Arrhenius-Plot der Korrelationszeiten der Bürstensysteme	88
4.22	Retraktion einer Polymerkette	92
4.23	Dynamik in den Bürstensystemen	93
4.24	Beispielspektren von PBMix	95
4.25	Arrhenius-Plot der Korrelationszeiten von PBMix	96
4.26	Dynamik in der PEMA-Mischung	98

5.1	Darstellungsvarianten von Verbundstoffen	106
5.2	TEM-Bilder von verschiedenen Silikaverbundstoffen	107
5.3	Reaktionsschema der Sol-Gel-Reaktion	109
5.4	Reaktionsschritte der Sol-Gel-Reaktion	110
5.5	Vergleich der Spektren aus ^1H -HR-MAS-NMR und ^1H -Lösungs-NMR	111
5.6	Rotor und Kapillare	113
5.7	^1H -HR-MAS-NMR-Spektrum der Reaktionsverfolgung	115
5.8	Zeitliche Änderung der Stoffmengen	116
5.9	Auftragung der Umsätze der Ethanolbildung	117
5.10	Chemische ^{29}Si -Verschiebungen unterschiedlicher Siliziumtetraeder . .	119
5.11	Siliziumtetraeder und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Silika	120
5.12	^1H -NMR-Spektren der Silika	121
5.13	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von in-situ Silika	123
5.14	^1H - ^1H DQ-SQ-Korrelationsspektren der Silika	124
5.15	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-HETCOR der Silika	125
5.16	^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von iNR15	126
5.17	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Korrelationsspektren der Verbundstoffe	127
A.1	Allgemeines Simulationsschema	137
A.2	Minimierung des nrms-Wertes	139
A.3	Sprungachsensysteme	141
A.4	Ablauf des Fit-Prozesses mit dem Simplex-Algorithmus.	145
A.5	Temperaturabhängige statische ^{207}Pb -CSA-Tensoren von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.	154
A.6	Gefittete Spektren von PEMA	155
A.7	Gefittete Spektren von PBCore	156
A.8	Gefittete Spektren von PBMid	156
A.9	Gefittete Spektren von PBShell	157
A.10	Gefittete Spektren von PBMix	157

TABELLENVERZEICHNIS

4.1	Stereoregularität von PEMA	65
4.2	Hergestellte Systeme	68
4.3	nrms-Werte der PEMA -Fits	78
4.4	Fehlerabweichungen der PEMA -Fits	80
4.5	Volumenanteile der markierten Kettensegmente	86
4.6	nrms-Werte der Bürstensysteme	87
4.7	Fit-Parameter der Bürstensysteme	89
4.8	Fehlerabweichungen der Fits der Bürstensysteme	90
4.9	nrms-Werte der PBMix -Fits	95
4.10	Fit-Parameter für PBMix	96
4.11	Fehlerabweichungen der PBMix -Fits	96
5.1	Umsätze der Ethanolbildung	117
5.2	Bezeichnungen der Silikamaterialien	118
5.3	Integrale der ²⁹ Si-NMR-Signale der Silika	120
5.4	Zusammensetzung der Verbundstoffe	127
A.1	Kalibrierte Ist-Temperaturen	144
A.2	Frequenzstartwerte	145
B.1	Irreduzible Tensorkomponenten	175

LITERATURVERZEICHNIS

- [Adam 90] A. Adam, H.-W. Spiess. On the Packing Behavior of Alkoxy-Substituted Stiff Macromolecules. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **11**(6), 249–259 (1990).
- [Andrew 58] E. R. Andrew, R. A. Newing. The Narrowing of Nuclear Magnetic Resonance Spectra by Molecular Rotation in Solids. *Proceedings of the Physical Society of London* **72**(468), 959–972 (1958).
- [Arbe 96] A. Arbe, U. Buchenau, L. Willner, D. Richter, B. Farago, J. Colmenero. Study of the dynamic structure factor in the beta relaxation regime of polybutadiene. *Physical review letters* **76**(11), 1872–1875 (1996).
- [Ballauff 89] M. Ballauff. Kettensteife Polymere – Struktur, Phasenverhalten und Eigenschaften. *Angewandte Chemie* **101**(3), 261–276 (March 1989).
- [Barlow 66] A. J. Barlow, J. Lamb, A. J. Matheson. Viscous Behaviour of Supercooled Liquids. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **292**(1430), 322–342 (1966).
- [Bauer Jr 00] W. Bauer Jr. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (June 2000).
- [Baumann 94] F. Baumann, M. Schmidt, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth. On the Preparation of Organosilicon micro-Spheres: A Polycondensation

- in micro-Emulsion? *Macromolecules* **27**(21), 6102–6105 (October 1994).
- [Bechinger 99] C. Bechinger, D. Rudhardt, P. Leiderer, R. Roth, S. Dietrich. Understanding depletion forces beyond entropy. *Physical review letters* **83**(19), 3960–3963 (1999).
- [Beckmann 00] P. A Beckmann, C. Dybowski. A thermometer for nonspinning solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **146**(2), 379–380 (2000).
- [Beiner 01] M. Beiner. Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: Crossover region and nanophase separation. *Macromolecular Rapid Communications* **22**(12), 869–895 (2001).
- [Beiner 03] M. Beiner, H. Huth. Nanophase separation and hindered glass transition in side-chain polymers. *Nature Materials* **2**(9), 595–599 (2003).
- [Bennett 95] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin. Heteronuclear Decoupling in Rotating Solids. *Journal of Chemical Physics* **103**(16), 6951–6958 (1995).
- [Bloch 46] F. Bloch, W. W. Hansen. The nuclear induction experiment. *Physical Review* (1946).
- [Bloom 55] A. Bloom, J. Shoolery. Effects of Perturbing Radiofrequency Fields on Nuclear Spin Coupling. *Physical Review* **97**(5), 1261–1265 (March 1955).
- [Bronnimann 88] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, G. E. Maciel. Proton NMR Study of Dehydration of the Silica Gel Surface. *Journal of the American Chemical Society* **110**(7), 2023–2026 (1988).
- [Brunet 91] F. Brunet, B. Cabane, M. Dubois, B. Perly. Sol-Gel Polymerization Studied Through Si-29 Nmr with Polarization Transfer. *Journal of Physical Chemistry* **95**(2), 945–951 (1991).
- [Caillerie 97] J.-B. d’Espinoise de la Caillerie, M. R. Aimeur, Y. E. Kortobi, A. P. Legrand. Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed by ^1H

- MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* **194**(2), 434–439 (October 1997).
- [Corbierre 05] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R. B. Lennox. Gold nanoparticle/polymer nanocomposites: Dispersion of nanoparticles as a function of capping agent molecular weight and grafting density. *Langmuir* **21**(13), 6063–6072 (2005).
- [Dehek 81] H. Dehek, A. Vrij. Preparation of Sterically Stabilized Silica Dispersions in Non-Aqueous Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **79**(1), 289–294 (1981).
- [Depla 11] A. Depla, D. Lesthaeghe, T. S. van Erp, A. Aerts, K. Houthoofd, F. Fan, C Li, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens. Si-29 NMR and UV-Raman Investigation of Initial Oligomerization Reaction Pathways in Acid-Catalyzed Silica Sol-Gel Chemistry. *Journal of Physical Chemistry C* **115**(9), 3562–3571 (2011).
- [Doi 78] M. Doi, S. F. Edwards. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .1. Brownian-Motion in Equilibrium State. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions Ii* **74**, 1789–1801 (1978).
- [Doi 81] M. Doi. Explanation for the 3.4 Power Law of Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **19**(5), 265–273 (1981).
- [Donth 01] E.-J. Donth. The glass transition. relaxation dynamics in liquids and disordered materials. Springer Verlag (2001).
- [Elias 08] H.-G. Elias. Makromoleküle: Band 4 - Anwendungen von Polymeren. Wiley-VCH Verlag GmbH (December 2008).
- [Emid 80] S. Emid, J. Smidt, A. Pines. Selective Double-Quantum Nmr in Solids. *Chemical Physics Letters* **73**(3), 496–499 (1980).
- [Emmerling 10] S. Emmerling. *Polymer Brushes - Wetting Properties and ζ^0 -Patterning*. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (August 2010).

- [Ernst 66a] R. R. Ernst. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Review of Scientific Instruments* **37**(1), 93 (1966).
- [Ernst 66b] R. R. Ernst, W. A. Anderson. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Review of Scientific Instruments* **37**(1), 93–+ (1966).
- [Eyring 58] H. Eyring, T. Ree, N. Hirai. The Viscosity of High Polymers - the Random Walk of a Group of Connected Segments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **44**(12), 1213–1217 (1958).
- [Flory 74] P. J. Flory. Foundations of Rotational Isomeric State Theory and General Methods for Generating Configurational Averages. *Macromolecules* **7**(3), 381–392 (1974).
- [Floudas 98] G. Floudas, P. Stepanek. Structure and dynamics of poly(n-decyl methacrylate) below and above the glass transition. *Macromolecules* **31**(20), 6951–6957 (1998).
- [Fox 50] T. G. Fox, P. J. Flory. 2nd-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene .1. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics* **21**(6), 581–591 (1950).
- [Fung 00] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev. An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. *Journal of Magnetic Resonance* **142**(1), 97–101 (2000).
- [Garwe 96] F. Garwe, A. Schonhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schroter, E.-J. Donth. Influence of cooperative alpha dynamics on local beta relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s. *Macromolecules* **29**(1), 247–253 (1996).
- [Gennes 71] P. G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in Presence of Fixed Obstacles. *Journal of Chemical Physics* **55**(2), 572–& (1971).
- [Gennes 75] P. G. de Gennes. Reptation of stars. *Journal de Physique* **36**(12), 1199–1203 (1975).

- [Gerlach 22] W. Gerlach, O. Stern. Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift Fur Physik* **9**, 353–355 (1922).
- [Goni 92] I. Goni, M. Gurruchaga, M. Valero, G. M. Guzman. Determination of the Tacticity of Polymethacrylates Obtained From Graft-Copolymers. *Polymer* **33**(14), 3089–3094 (1992).
- [Hahn 50] E. L. Hahn. Spin Echoes. *Physical Review* **80**(4), 580–594 (1950).
- [Hartmann 62] S. R. Hartmann, E. L. Hahn. Nuclear Double Resonance in Rotating Frame. *Physical Review* **128**(5), 2042–& (1962).
- [Havriliak 67] S. Havriliak, S. Negami. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **8**(4), 161–& (1967).
- [Hench 98] L. L. Hench. Sol-Gel Silica. Properties, Processing, and Technology Transfer. William Andrew (December 1998).
- [Heuer 96] A. Heuer, J. Leisen, S. C. Kuebler, H.-W. Spiess. Geometry and time scale of the complex rotational dynamics of amorphous polymers at the glass transition by multidimensional nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* **105**(16), 7088–7096 (1996).
- [Innocenzi 08] P. Innocenzi, Y. L. Zub, V. G. Kessler. Sol-Gel Methods for Materials Processing. Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation. Springer Verlag (July 2008).
- [Ishida 61] Y. Ishida, K. Yamafuji. Studies on Dielectric Behaviors in a Series of Polyalkyl-Methacrylates. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere* **178**(1), 97–& (1961).
- [Ishihara 12] A. Ishihara. Preparation of Amorphous Silica-Alumina Using the Sol-Gel Method and its Reactivity for a Matrix in Catalytic Cracking. *Catalysis Surveys From Asia* **16**(1), 36–47 (2012).
- [Jakuczek 08a] L. Jakuczek, J. S. Gutmann, C. Herrmann, D. Zuchowska. Modification of styrene-isoprene-styrene triblock copolymer with a core-shell filler. *Polimery* **53**, 888–892 (2008).

- [Jakuczek 08b] L. Jakuczek, J. S. Gutmann, B. Mueller, C. Rosenauer, D. Zuchowska. Well-defined core-shell structures based on silsesquioxane microgels: Grafting of polystyrene via ATRP and product characterization. *Polymer* **49**(4), 843–856 (2008).
- [Jeener 79] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst. Investigation of Exchange Processes by 2-Dimensional Nmr-Spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **71**(11), 4546–4553 (1979).
- [Johari 76] G. P. Johari. Glass-Transition and Secondary Relaxations in Molecular Liquids and Crystals. *Annals of the New York Academy of Sciences* **279**, 117–140 (1976).
- [Kahle 99] S. Kahle, K. Schroter, E. Hempel, E.-J. Donth. Calorimetric indications of a cooperativity onset in the crossover region of dynamic glass transition for benzoin isobutylether. *Journal of Chemical Physics* **111**(14), 6462–6470 (1999).
- [Kato 95] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. Polymerization of Methyl-Methacrylate with the Carbon-Tetrachloride Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium(Ii) Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **28**(5), 1721–1723 (1995).
- [Kilian 94] H. G. Kilian, M. Strauss, W. Hamm. Universal Properties in Filler-Loaded Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* **67**(1), 1–16 (1994).
- [Kimmich 91] R. Kimmich, M. Kopf, P. Callaghan. Components of Transverse Nmr Relaxation in Polymer Melts - Influence of Chain-End Dynamics. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **29**(8), 1025–1030 (1991).
- [Kohjiya 00] S. Kohjiya, Y. Ikeda. Reinforcement of natural rubber by silica generated in situ. *Proceedings of the Japan Academy Series B-Physical and Biological Sciences* **76**(3), 29–34 (2000).

- [Krevelen 76] D. W. Krevelen, P. J. Hoftyzer. Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure. Elsevier Science & Technology (1976).
- [Kudlik 98] A. Kudlik, C. Tschirwitz, T. Blochowicz, S. Benkhof, E. A. Rössler. Slow secondary relaxation in simple glass formers. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 406–411. Univ Bayreuth, Inst Phys, D-95440 Bayreuth, Germany (1998).
- [Kuebler 97] S. C. Kuebler, D. J. Schaefer, C. Boeffel, U. Pawelzik, H.-W. Spiess. 2D exchange NMR investigation of the alpha-relaxation in poly(ethyl methacrylate) as compared to poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **30**(21), 6597–6609 (1997).
- [Kulik 94a] A. S. Kulik, D. Radloff, H.-W. Spiess. Conformational Order in Molten Amorphous Poly(Ethyl Methacrylate). *Macromolecules* **27**(11), 3111–3113 (1994).
- [Kulik 94b] A. S. Kulik, H.-W. Spiess. Orientational distribution in stretched poly(methyl methacrylate) from ^{13}C NMR spectroscopy. *Macromolecular Chemistry and Physics* **195**(5), 1755–1762 (May 1994).
- [Lan 07] Q. Lan, L. F. Francis, F. S. Bates. Silica nanoparticle dispersions in homopolymer versus block copolymer. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **45**(16), 2284–2299 (2007).
- [Levitt 09] M. H. Levitt. Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Wiley-VCH Verlag GmbH (August 2009).
- [Lindenblatt 00] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, M. Schmidt. Synthesis of polystyrene-grafted polyorganosiloxane microgels and their compatibility with linear polystyrene chains. *Macromolecules* **33**(25), 9340–9347 (2000).
- [Lovell 81] R. Lovell, A. H. Windle. Determination of the local conformation of PMMA from wide-angle X-ray scattering. *Polymer* **22**(2), 175–184 (February 1981).

- [Loy 99] D. A. Loy, J. P. Carpenter, T. M. Alam, R. Shaltout, P. K. Dorhout, J. Greaves, J. H. Small, K. J. Shea. Cyclization phenomena in the sol-gel polymerization of alpha,omega-bis(triethoxysilyl) alkanes and incorporation of the cyclic structures into network silsesquioxane polymers. *Journal of the American Chemical Society* **121**(23), 5413–5425 (1999).
- [Macho 01] V. Macho, L. Brombacher, H.-W. Spiess. The NMR-WEBLAB: an internet approach to NMR lineshape analysis. *Applied Magnetic Resonance* **20**(3), 405–432 (2001).
- [Maciel 94] G. E. Maciel, C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, I. S. Chuang, D. R. Kinney, E. A. Keiter. Multinuclear Nmr-Spectroscopy Studies of Silica Surfaces. In *Colloid Chemistry of Silica*, pp. 269–282 (1994).
- [Marsmann 80] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge. Si-29 Nmr Measurements on Polysilanes .2. Isotetrasilanes. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **35**(12), 1541–1547 (1980).
- [Marutani 04] E. Marutani, S. Yamamoto, T. Ninjbadgar, Y. Tsujii, T. Fukuda, M. Takano. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles. *Polymer* **45**(7), 2231–2235 (2004).
- [Mehring 83] M. Mehring. Principles of high-resolution NMR in solids. Springer (1983).
- [Mitchell 80] G. R. Mitchell, R. Lovell, A. H. Windle. ACS Symposium Series, Volume 141. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C. (July 1980).
- [Mpoukouvalas 09] K. Mpoukouvalas, G. Floudas, G. Williams. Origin of the alpha, beta, (beta alpha), and SSlow"Dielectric Processes in Poly(ethyl methacrylate). *Macromolecules* **42**(13), 4690–4700 (2009).
- [Muntean 88] J. V. Muntean, L. M. Stock, R. E. Botto. Tetra-kis(Trimethylsilyl)Silane, a Suitable Chemical-Shift Standard

- for Solid-State Nmr-Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **76**(3), 540–542 (1988).
- [Nelder 65] J. A. Nelder, R. Mead. A Simplex-Method for Function Minimization. *Computer Journal* **7**(4), 308–313 (1965).
- [Ngai 06] K. L. Ngai, T. R. Gopalakrishnan, M. Beiner. Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: Change of intermolecular coupling with molecular structure, tacticity, molecular weight, copolymerization, crosslinking, and nanoconfinement. *Polymer* **47**(20), 7222–7230 (2006).
- [Ortiz-Serna 11] P. Ortiz-Serna, R. Diaz-Calleja, M. J. Sanchis, E. Riande, R. C. Nunes, A. F. Martins, L. Visconte. Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**(2), 598–604 (2011).
- [Paluch 03] M. Paluch, C. Roland, S. Pawlus, J. Ziolo, K. L. Ngai. Does the Arrhenius Temperature Dependence of the Johari-Goldstein Relaxation Persist above T_g? *Physical review letters* **91**(11) (September 2003).
- [Pathmamanohar 81] C. Pathmamanoharan, H. Dehek, A. Vrij. Phase-Separation in Mixtures of Organophilic Spherical Silica Particles and Polymer-Molecules in Good Solvents. *Colloid and Polymer Science* **259**(7), 769–771 (1981).
- [Paul 10] S. Paul, N. D. Kurur, P. K. Madhu. On the choice of heteronuclear dipolar decoupling scheme in solid-state NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **207**(1), 140–148 (2010).
- [Pearson 05] K. Pearson. The problem of the random walk. *Nature* **72**, 294–294 (1905).
- [Pethrick 82] R. A. Pethrick, R. W. Richards. Static and dynamic properties of the polymeric solid state. proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Glasgow, U.K., September 6-18, 1981. Springer (1982).

- [Pines 72] A. Pines, J. S. Waugh, M. G. Gibby. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy C-13 Chemical Shielding Anisotropy in Some Organic Solids. *Chemical Physics Letters* **15**(3), 373-& (1972).
- [Rössler 90] E. A. Rössler. Indications for a Change of Diffusion Mechanism in Supercooled Liquids. *Physical review letters* **65**(13), 1595–1598 (1990).
- [Rotaru 06] H. Rotaru, M. Baciut, H. Stan, S. Bran, H. Chezan, A. Iosif, M. Tomescu, S. G. Kim, A. Rotaru, G. Baciut. Silicone rubber mould cast polyethylmethacrylate-hydroxyapatite plate used for repairing a large skull defect. In *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, pp. 242–246. Iuliu Hatieganu Univ Med & Pharm, Dept Craniomaxillofacial Surg, Cluj Napoca 400029, Romania (2006).
- [Sakka 05] S. Sakka. Handbook of sol-gel science and technology. processing, characterization and applications. Springer (2005).
- [Schmidt-Rohr 92] K. Schmidt-Rohr, J. Clauss, H.-W. Spiess. Correlation of Structure, Mobility, and Morphological Information in Heterogeneous Polymer Materials by 2-Dimensional Wideline-Separation Nmr-Spectroscopy. *Macromolecules* **25**(12), 3273–3277 (1992).
- [Schmidt-Rohr 94a] K. Schmidt-Rohr, A. S. Kulik, H. W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, H.-W. Spiess. Molecular Nature of the Beta-Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate) Investigated by Multidimensional Nmr. *Macromolecules* **27**(17), 4733–4745 (1994).
- [Schmidt-Rohr 94b] K. Schmidt-Rohr, H.-W. Spiess. Multidimensional solid-state NMR and polymers. Academic Pr (1994).
- [Schmidt-Rohr 02] K. Schmidt-Rohr, E. R. DeAzevedo, T. J. Bonagamba. Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX): Efficient NMR Analysis of Slow Motions in Solids. *Encyclopedia of Magnetic Resonance* (2002).
- [Shaka 83] A. J. Shaka, J. Keeler, T. Frenkiel, R. Freeman. An Improved Sequence for Broad-Band Decoupling - Waltz-16. *Journal of Magnetic Resonance* **52**(2), 335–338 (1983).

- [Shu 08] J. Shu, Q. Chen, S. Zhang. Quantification of cross polarization with relaxation compensated reciprocity relation in NMR. *Chemical Physics Letters* **462**, 125–128 (2008).
- [Sindorf 83a] D. W. Sindorf, G. E. Maciel. Si-29 Nmr-Study of Dehydrated Rehydrated Silica-Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society* **105**(6), 1487–1493 (1983).
- [Sindorf 83b] D. W. Sindorf, G. E. Maciel. Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Study of Hydroxyl Sites on Dehydrated Silica-Gel Surfaces, Using Silylation as a Probe. *Journal of Physical Chemistry* **87**(26), 5516–5521 (1983).
- [Sperry 84] P. R. Sperry. Morphology and Mechanism in Latex Flocculated by Volume Restriction. *Journal of Colloid and Interface Science* **99**(1), 97–108 (1984).
- [Staudinger 29] H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, D. Russidis, O. Schweitzer, W. Kern. Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **474**(1), 145–275 (1929).
- [Tebben 11] L. Tebben, A. Studer. Nitroxide: Anwendungen in der Synthese und in der Polymerchemie. *Angewandte Chemie* **123**(22), 5138–5174 (April 2011).
- [Ute 95] K. Ute, N. Miyatake, K. Hatada. Glass-Transition Temperature and Melting Temperature of Uniform Isotactic and Syndiotactic Poly(Methyl Methacrylate)S From 13mer to 50mer. *Polymer* **36**(7), 1415–1419 (1995).
- [Vold 09] R. L. Vold, G. L. Hoatson. Effects of jump dynamics on solid state nuclear magnetic resonance line shapes and spin relaxation times. *Journal of Magnetic Resonance* **198**(1), 57–72 (2009).
- [Wang 95] J. S. Wang, K. Matyjaszewski. Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in the Presence of

- Transition-Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **117**(20), 5614–5615 (1995).
- [Warren 12] S. C. Warren, M. R. Perkins, A. M. Adams, M. Kamperman, A. A. Burns, H. Arora, E. Herz, T. Suteewong, H. Sai, Z. Li, J. Werner, J. Song, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, M. Graetzel, F. J. Di-Salvo, U. Wiesner. A silica sol-gel design strategy for nanostructured metallic materials. *Nature Materials* **11**(5), 460–467 (2012).
- [Watanabe 99] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progress in Polymer Science* **24**(9), 1253–1403 (1999).
- [Waugh 68] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlen. Approach to High-Resolution Nmr in Solids. *Physical review letters* **20**(5), 180–& (1968).
- [Williams 66] G. Williams. Dipole Relaxation in Polyethyl Methacrylate and Polyethyl Acrylate as a Function of Frequency Temperature and Pressure - Alpha Beta and Alphabetical Relaxations. *Transactions of the Faraday Society* **62**, 2091–& (1966).
- [Wind 01] M. Wind. *Festkörper-NMR-Spektroskopie: Anisotrope molekulare Dynamik polymerer Schmelzen und dendritischer Systeme*. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (December 2001).
- [Wind 03] M. Wind, R. Graf, A. Heuer, H.-W. Spiess. Structural relaxation of polymers at the glass transition: Conformational memory in poly(n-alkylmethacrylates). *Physical review letters* **91**(15), – (2003).
- [Wind 05a] M. Wind, L. Brombacher, A. Heuer, R. Graf, H.-W. Spiess. C-13 solid state NMR investigation of structural relaxation of the polymer backbone in poly (ethylmethacrylate). *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **27**, 132–139 (2005).
- [Wind 05b] M. Wind, R. Graf, S. Renker, H.-W. Spiess. Structural reasons for restricted backbone motion in poly(n-alkyl methacrylates): Degree of polymerization, tacticity and side-chain length. *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**(1), 142–156 (2005).

- [Wind 05c] M. Wind, R. Graf, S. Renker, H.-W. Spiess, W. Steffen. Structure of amorphous poly-(ethylmethacrylate): A wide-angle x-ray scattering study. *Journal of Chemical Physics* **122**(1), – (2005).
- [Wu 89] S. Wu. Chain Structure and Entanglement. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **27**(4), 723–741 (1989).
- [Xu 07] Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, H. Gao, H. Yuan, F. Deng. A new study on the kinetics of Stöber synthesis by in-situ liquid ^{29}Si NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **42**(1), 13–20 (February 2007).

