

**Festkörper-NMR-Spektroskopie:
Anisotrope molekulare Dynamik polymerer
Schmelzen und dendritischer Systeme**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Michael Wind
geboren in Lemgo

Mainz 2001

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2001

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	4
2.1 Molekulare Dynamik polymerer Schmelzen	4
2.1.1 <i>Kanonische Eigenschaften polymerer Glasbildner</i>	4
2.1.2 <i>Klassische und nicht-klassische Aspekte der Relaxationsprozesse in Polymerschmelzen</i>	10
2.1.3 <i>Der dynamische Glasübergang – Theorien und konformative Bewegungsmodelle</i>	14
2.2 NMR-Spektroskopie	17
2.2.1 <i>Einführung</i>	17
2.2.2 <i>Klassisches Vektorbild und quantenmechanische Beschreibung</i>	18
2.2.3 <i>Wechselwirkungen in der NMR</i>	23
2.2.4 <i>MAS – Manipulation im Ortsraum</i>	29
2.2.5 <i>NMR-Techniken – Manipulationen im Spinraum</i>	32
3 NMR-Methoden zur Untersuchung dynamischer Zeitskalen	35
3.1 Übersicht	35
3.2 Statische Methoden	37
3.2.1 <i>Eindimensionale Techniken</i>	38
3.2.2 <i>Das 2D Austauschexperiment</i>	39
3.3 Methoden unter MAS	47
3.3.1 <i>Austausch isotroper chemischer Verschiebungen – 2D Austausch NMR unter MAS</i>	47

3.3.2	<i>Die Wiedereinkopplung der CSA unter MAS – CODEX</i>	49
3.3.3	<i>Rotorkodierung des heteronuklear dipolar geordneten Zustandes – REPT-HDOR</i>	55
4	Molekulare Dynamik in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen	60
4.1	Poly(methacrylate): Systeme	62
4.1.1	<i>Bedeutung und ausgewählte Anwendungen</i>	62
4.1.2	<i>Synthetische Aspekte</i>	63
4.1.3	<i>Polymerphysikalische Charakterisierung</i>	65
4.2	Isotrope Strukturrelaxation des Polymerrückgrates	72
4.2.1	<i>Segmentelle Isotropisierung: Phänomenologie</i>	72
4.2.2	<i>Zeitskala der Hauptkettenisotropisierung</i>	77
4.2.3	<i>Geometrische Natur der Hauptkettenisotropisierung</i>	87
4.2.4	<i>Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung I: Polymerisationsgrad</i>	96
4.2.5	<i>Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung II: Taktizität</i>	104
4.2.6	<i>Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung III: Polymerphysikalische Längenskalen</i>	116
4.2.7	<i>Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung IV: Homologe Poly(methacrylate)</i>	123
4.3	Konformative Hauptkettendynamik	131
4.3.1	<i>Struktur von Poly(methacrylaten)</i>	131
4.3.2	<i>Konformativer Austausch in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen</i>	151
4.3.3	<i>Konformationsdynamik in Poly(methacrylaten) als Funktion von Taktizität und Seitenkettenlänge</i>	161
5	Eingeschränkte molekulare Dynamik in formstabilen Polyphenylen- Dendrimeren	171
5.1	Polyphenylen-Dendrimere: Systeme	172
5.1.1	<i>Begriffsbildung und Bedeutung</i>	172
5.1.2	<i>Synthetische Aspekte und Charakterisierung</i>	173
5.1.3	<i>Struktur und Dynamik</i>	175
5.2	Schnelle Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren	177
5.2.1	<i>REPT-HDOR: Aktivierung und Generationsabhängigkeit schneller Bewegungen</i>	177

5.2.2	<i>SLF-NMR: Dynamische Isolierung des Kerns in flüssigkristallinen Dendrimeren</i>	182
5.3	Langsame Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren	188
5.3.1	Statische ^{13}C -Austauschspektroskopie	188
5.3.2	Austausch-NMR unter MAS – CODEX	190
5.4	Bewegungsmodell für Polyphenylen-Dendrimere	208
6	Zusammenfassung	213
	Literaturverzeichnis	216
	Anhang	233
A	Experimentelle Angaben	233
B	CODEX-Korrelationsfunktionen	236
	Danksagung	239

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Die NMR- (*nuclear magnetic resonance*) Spektroskopie stellt eine große Fülle verschiedener Experimente für die Untersuchung der Struktur und Dynamik sowohl gelöster Substanzen als auch in der Schmelze oder im Festkörper selbst bereit. Seit der Entdeckung des kernmagnetischen Resonanzeffektes [Bloch 46], [Purcell 46] war es vor allem die Flüssig-NMR-Spektroskopie, welche, befruchtet durch die Einführung ein- und zweidimensionaler Fourier-Transformationstechniken durch Ernst in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, eine stürmische Entwicklung genommen hat. Für den synthetischen Chemiker ist die NMR-Spektroskopie in Lösung bei der Routineidentifikation der Struktur organischer Moleküle bis heute konkurrenzlos. Im Gegensatz dazu ist die Anwendung der NMR-Spektroskopie an Festkörpern bisher weit weniger verbreitet.

Der Grund erscheint einsichtig: In Lösung werden anisotrope Wechselwirkungen durch schnelle Bewegungen der Moleküle vollständig ausgemittelt, und es resultieren stark vereinfachte, hochaufgelöste Spektren mit scharfen Resonanzsignalen. Demgegenüber ist es im festen Zustand die Orientierungsabhängigkeit der verschiedenen NMR-Wechselwirkungen, die zu breiten, strukturarmen Linien führt, welche die chemische Verschiebungsinformation verdecken und eine Interpretation der Spektren erschweren. Analoges gilt für hochviskose Polymerschmelzen, wo die molekulare Dynamik, vor allem bei der Annäherung an den Glaspunkt, stark verlangsamt ist. In organischen Kohlenwasserstoffsystemen ist für die ^1H -Spektroskopie die allgegenwärtige homonukleare Kopplung der Protonen, für ^{13}C -Kerne die heteronukleare ^1H - ^{13}C -Kopplung bzw., in deren Abwesenheit, die Anisotropie der chemischen Verschiebung die dominierende Wechselwirkung. Als Standardverfahren zur Verschmälerung von Resonanzlinien in der Festkörper-NMR-Spektroskopie hat sich das

Konzept der Probenrotation am magischen Winkel (*magic angle spinning*, MAS) etabliert. Doch ist es ja gerade diese durch MAS ausgemittelte Orientierungsabhängigkeit, welche, im Falle der dipolaren Kopplung beispielsweise, Information über räumliche Konnektivitäten der koppelnden Kerne ermöglicht oder, aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung, Aussagen zur molekularen Dynamik enthält. Insbesondere in der jüngsten Vergangenheit wurden aber sogenannte Wiedereinkopplungssequenzen entwickelt, die eine selektive Wiedereinführung der gewünschten NMR-Wechselwirkung erlauben und so Orientierungsinformation auch unter MAS zugänglich machen. Gegenüber dem technischen Ansatz des MAS kann in der statischen Festkörper-NMR-Spektroskopie seltener magnetischer Kerne, wie dem ^{13}C -Isotop, in Ermangelung spektraler Auflösung ein Sensitivitätsgewinn über die gezielte Isotopenmarkierung definierter Molekülpositionen erreicht werden. Neben den bereits erwähnten Wiedereinkopplungsmethoden sind es die mehrdimensionalen Austauschtechniken, die dem Festkörper-NMR-Spektroskopiker eine Reihe von Experimenten an die Hand gegeben und ihm die Analyse von Reorientierungsprozessen über einen weiten Zeitbereich eröffnen: So kann man im statischen Fall oder für die selektive Wiedereinkopplung der chemischen Verschiebungsanisotropie unter MAS durch Korrelation der Orientierung desselben Segmentes zu zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten Informationen über Geometrie und Zeitskala der Bewegung erhalten.

Ziel dieser Arbeit ist die detaillierte Charakterisierung der Dynamik von Festkörpern ohne langreichweitige Ordnung am Beispiel polymerer Glasbildner, den Poly(methacrylaten), sowie in polyaromatischen Systemen, den Polyphenylen-Dendrimeren. Dazu sollen zunächst wesentliche Eigenschaften des dynamischen Glasübergangs unter besonderer Berücksichtigung der wechselseitigen Beziehung einzelner Relaxationsprozesse sowie von Ansätzen zu deren Beschreibung herausgearbeitet werden (*Kapitel 2.1*). In der Folge werden die Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie eingeführt (*Kapitel 2.2*), welche für ein Verständnis der NMR-spektroskopischen Techniken, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchung dynamischer Prozesse zur Anwendung kommen (*Kapitel 3*), unerlässlich sind. Der experimentellen Charakterisierung der anisotropen molekularen Dynamik in Poly(methacrylaten) bzw. Polyphenylen-Dendrimeren ist jeweils eine Einführung der untersuchten Systeme vorangestellt (*Kapitel 4.1* bzw. *5.1*). Die anisotrope Charakteristik molekularer Bewegungen in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen, namentlich die Existenz zweier zeitlich getrennter, glasbildender Relaxationsmoden der Polymerhauptkette, wird in *Kapitel 4.2* erschlossen werden. Der schnellere Prozeß ist dabei die wohlbekannte segmentelle α -Relaxation, während der langsamere Relaxationszweig, in dieser Arbeit erstmals quantifiziert,

als Isotropisierungsprozeß der Hauptkette vorgestellt wird. Zeitskala und Geometrie sind mittels ein- und zweidimensionaler ^{13}C NMR-Methoden zugänglich. Was ist die molekulare Ursache dieser Zeitskalenseparation, und welches ist der strukturelle Parameter, der sie kontrolliert? Um sich diesen Fragen nach den strukturellen Grundlagen der anisotropen Dynamik in der Poly(methacrylat)-Schmelze zu nähern, werden der Polymerisationsgrad, die Natur der Estergruppe sowie die relative Konfiguration des Polymerrückgrates variiert. In diesem Zusammenhang wird neben der Isotropisierungsdynamik für ein isotaktisches Poly(ethylmethacrylat) auch erstmalig dessen dynamischer α -Relaxationsprozeß durch dielektrische und mechanische Relaxationsspektroskopie charakterisiert werden. In *Kapitel 4.3* soll dann die konformative Struktur und Dynamik von Poly(methacrylaten) untersucht werden. Der Beschreibung der Konformation mit Hilfe moderner Mehrquanten-NMR-Techniken (*Abschnitt 4.3.1*) folgt dabei eine temperaturabhängige Analyse der intersegmentellen Ordnung in der polymeren Schmelze durch Weitwinkel-Röntgenstreuung (*Abschnitt 4.3.2*). Vor diesem Hintergrund wird die konformative Dynamik in der Poly(ethylmethacrylat)-Schmelze mit Hilfe der zweidimensionalen ^{13}C -Austauschspektroskopie unter MAS und ihre Bedeutung für die isotropen Strukturrelaxation diskutiert (*Abschnitt 4.3.3*). – Für die Polyphenylen-Dendrimere werden demgegenüber, vorgegeben durch das experimentelle Zeitfenster der verwendeten, modernen Wiedereinkopplungsmethoden unter MAS, zunächst die auf der NMR-Zeitskala schnellen (*Kapitel 5.2*), dann die langsameren Bewegungsprozesse der Phenylringe charakterisiert (*Kapitel 5.3*), um in der Folge (*Kapitel 5.4*) beide dynamische Studien in einem globalen Bewegungsmodell für diese Substanzklasse zu vereinen. Im Zentrum der Betrachtung steht dabei zunächst die Formstabilität einzelner Polyphenylen-Dendrimermoleküle, welche die Grundlage ihrer potentiellen Anwendung bildet. Es wird sich schnell abzeichnen, daß die Dynamik auf definierte Reorientierungen einzelner Phenylringe begrenzt zu sein scheint. Auch hier stellt sich dann unmittelbar, in Analogie zu den Poly(methacrylaten), die Frage nach den strukturellen Grundlagen, die zu dieser beobachteten, signifikanten Einschränkung der Bewegungsfreiheitsgrade führen. Generation, Morphologie, Verzweigungsgrad oder auch Kernbaustein sind die chemischen Parameter, deren Einfluß auf die molekulare Dynamik in Polyphenylen-Dendrimern in diesem Zusammenhang getestet werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Molekulare Dynamik polymerer Schmelzen

2.1.1 *Kanonische Eigenschaften polymerer Glasbildner*

Je nach Standpunkt ist der Glasübergang Ausgangs- oder Endpunkt polymerer Dynamik in der Schmelze. Als Glasübergang bezeichnet man dabei – zunächst in einer allgemeinen Formulierung – den Übergang einer unterkühlten Flüssigkeit aus dem viskoelastischen, flüssigen in den amorphen, festen Zustand. Der Glaszustand zeigt insofern flüssigkeitsähnliche Eigenschaften, als er einen Nicht-Gleichgewichtszustand abseits des globalen Systemminimums der Freien Energie darstellt, in welchem eine isotrope Struktur ohne Fernordnung vorliegt. Die Ausbildung eines Glaszustandes ist daher insbesondere für Substanzen mit unregelmäßiger Molekülstruktur gegenüber der Kristallisation bevorzugt. Dennoch können auch viele Flüssigkeiten wie beispielsweise Oxidschmelzen, niedermolekulare organische Verbindungen oder Metallschmelzen, welche an sich zur Kristallbildung neigen, durch spezielle Techniken wie Quenchen (schnelles Abkühlen), Gefriertrocknung oder Ausscheiden aus der Gasphase glasartiges Erstarren zeigen. In makromolekularen Schmelzen sind Transportvorgänge durch Verschlaufungen der langen Kettenmoleküle behindert, so daß sie fast sämtlich der Gruppe der Glasbildner zuzuordnen sind. Nur stereoreguläre Polymere zeigen in der Regel eine Tendenz zur (partiellen) Kristallisation. Dem Glasübergang kommt in der Polymerphysik eine herausragende Bedeutung zu [Plazek 96], [Donth 01]. Obwohl eine Vielzahl von Konzepten existiert, um sich dem Phänomen des hier bisher rein phänomenologisch beschriebenen Glasübergangs zu nähern, sind dessen molekulare Grundlagen im Detail bis heute unverstanden. Es hat sich dabei, wie es in obiger Diskussion rein intuitiv verfolgt wurde, letzt-

lich auch aus Gründen der experimentellen Zugänglichkeit als weitaus fruchtbarer herausgestellt, den Glasübergang von der Schmelze her und nicht aus dem Glaszustand heraus zu betrachten.

In Glasbildnern verlangsamen sich wie in jeder Substanz mit gewisser molekularer Unordnung thermische Fluktuation mit sinkender Temperatur drastisch, namentlich über mehr als 15 Größenordnungen von 10^{-12} s im Hochtemperaturbereich der Schmelze auf über 10^3 s im Glas. Die den Glasübergang beschreibende Glastemperatur T_g kann in einer dynamischen Definition als die Temperatur angegeben werden, bei welcher die charakteristische Relaxationszeit t eine Größe von 10^2 s [Böhmer 93] oder die Viskosität η einen Wert von $10^{12,3}$ Pa·s = $10^{13,2}$ Poise [Angell 85] erreicht. Fluktuationszeit t und Viskosität η sind über die mechanische Maxwell-Gleichung

$$\eta \approx G_g t \quad (2.1)$$

verknüpft, wobei G_g ein Glasmodul in der Größenordnung von 10^9 bis 10^{12} Pa bezeichnet. Molekulare Bewegungen sind unterhalb des kinetischen T_g auf einer gängigen experimentellen Zeitskala eingefroren, eine viskoelastische Antwort des erstarrten Systems ist nicht existent. Thermodynamische Koeffizienten wie die spezifische Wärme zeigen folglich im Glasübergangsbereich eine starke Temperaturabhängigkeit. Die schnelle Abnahme der Wärmekapazität beim Übergang von der Schmelze zum Glas in einem begrenzten Temperaturbereich wird für die Definition eines kalorischen T_g genutzt, welches im Idealfall der dynamischen Glastemperatur entspricht.¹ Obwohl keine scharfe Übergangstemperatur existiert, kann T_g aus einer geometrischen Konstruktion gleicher Flächen oder über den Wendepunkt in der DSC-Kurve (*differential scanning microscopy*), der temperaturabhängigen Auftragung der Wärmekapazität, angegeben werden. Der thermische Glasübergang ist zwar reversibel in dem Sinne, daß durch Heizen und Abkühlen Glas und Schmelze wechselseitig ineinander überführt werden können, er ist aber im thermodynamischen Sinne nicht reversibel, als das Durchlaufen eines Heizen-Kühlen-Heizen Zyklus um T_g mit einer Entropieproduktion verknüpft ist. Die DSC-Kurve zeigt ein Hystereseverhalten. Diese sogenannte Nichtlinearität, Relaxationszeiten sind nicht ausschließlich von der aktuellen Temperatur abhängig, sondern auch Funkti-

¹ Als thermischer Glasübergang wird der *Übergang* eines flüssigen Gleichgewichtszustandes in einen starren Ungleichgewichtszustand bezeichnet. Demgegenüber wird dem Begriff des dynamischen Glasüberganges der *Prozeß* dieses Überganges, anschaulich dem Frequenzzweig im Arrheniusdiagramm, zugeordnet.

on der thermischen Vorgeschichte, ist ein erstes, einheitliches Kennzeichen der Gruppe der Glasbildner.

Eine zweite intrinsische Eigenschaft polymerer Glasbildner ist die gegenüber dem Arrhenius-Verhalten stärkere Temperaturabhängigkeit intensiver Variablen wie der Viskosität η oder der Relaxationszeit t . Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit wurde zur Klassifizierung von Glasbildnern über einen einzigen Parameter, die Fragilität m , herangezogen [Angell 85], [Hodge 96]. m wird zumeist als eine Eigenschaft des Glasübergangs selbst angegeben und ist dementsprechend als die aktuelle Steigung von $\eta(T)$ bzw. $t(T)$ bei T_g in einem Aktivierungsdiagramm definiert [Angell 91].

$$m(T_g) = -\frac{d \log_{10} \eta}{d \ln T} ; \quad T = T_g \quad (2.2)$$

Läßt sich die Temperaturabhängigkeit starker Glasbildner (früher: kurze Gläser) wie beispielsweise einiger oxidischer Netzwerke [Jülich 91] durch ein Arrhenius-Verhalten annähern, so werden solche mit stärkerer Abweichung von der Monoexponentialität als fragil (früher: lange Gläser) bezeichnet. In einem Angell-Plot, einer Auftragung der reduzierten Viskosität $\eta/\eta(T_g)$ bzw. Relaxationszeit $t/t(T_g)$ als Funktion der normierten Temperatur T/T_g , wird diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit veranschaulicht (*Abbildung 2.1a*). Wird dabei die Fragilität selbst in die Normalisierung einbezogen, kollabieren die dynamischen Glasprozesse verschiedener Substanzen z. T. in einem Masterplot, wodurch sich eine vielversprechende Möglichkeit für eine universelle Beschreibung der dynamischen Eigenschaften verschiedener *Klassen* von Glasbildnern auftut [Rössler 96]. Die beim Abkühlen der Schmelze kontinuierlich zunehmende, hohe scheinbare Aktivierungsenergie des Glasprozesses, welche schließlich um mindestens eine Größenordnung über typischen Werten von Konformationsumlagerungen liegt, wird in der Regel auf kooperative Bewegungsmechanismen zurückgeführt. Die Dynamik räumlich benachbarter Moleküle oder Segmente ist aufgrund chemischer Anbindung und hoher Packungsdichten korreliert.

Das Temperaturverhalten fragiler Glasbildner wird in einem Temperaturbereich von T_g bis z. T. 100 K oberhalb T_g durch die von Williams, Landel und Ferry [Williams 55] eingeführte WLF-Gleichung

$$\lg \frac{t(T)}{t(T_0)} = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.3)$$

oder auch durch die *Vogel-Fulcher(-Tammann)* (VFT) Beziehung [Vogel 21], [Fulcher 25], [Tammann 26]

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_\infty}\right) \quad (2.4)$$

oftmals gut wiedergegeben. Beide empirischen Gleichungen, welche ursprünglich speziell für die Wiedergabe des Temperaturverhaltens von Relaxationszeiten bzw. Viskositäten verwendet wurden, können unter der Annahme einer gleichen Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen über die Umrechnungen $C_2 = T_0 - T_\infty$ bzw. $C_1 C_2 = b \cdot lge$ ineinander überführt werden. Sowohl die WLF- als auch die VFT-Gleichung beschreiben graphisch asymptotisch divergierende Hyperbeln, deren Grenzwerte für t bzw. $\eta \rightarrow \infty$ durch $T = T_\infty$ bzw. bei $T = T_0 - C_2$, für $T \rightarrow \infty$ durch η_∞ bzw. $t_\infty \approx 0$ gegeben sind und damit außerhalb des experimentell zugänglichen Meßfensters liegen. Eine typische Wahl der Referenztemperatur T_0 der WLF-Gleichung ist T_g selbst, wobei die Konstanten $C_1 = 17,44$ und $C_2 = 51,6$ K unter diesen Bedingungen ursprünglich als universell angesehen wurden [Ferry 80]. Tatsächlich sind diese aber ebenso Materialkonstanten wie die Parameter A und B der VFT-Gleichung. Werden WLF-Parameter bezüglich einer Referenztemperatur $T_0 \neq T_g$ angegeben, so können diese vor dem Hintergrund der Vergleichbarkeit zu anderen Polymeren über die Beziehungen

$$C_1^g = C_1^0 \cdot C_2^0 / (C_2^0 + T_g - T_0) \quad (2.5a)$$

$$C_2^g = C_2^0 + T_g - T_0 \quad (2.5b)$$

auf ihre jeweilige Glastemperatur bezogen werden [Ferry 80].

Der dynamische Glasprozeß kann über einen größeren Temperaturbereich zumeist nicht durch einen einheitlichen WLF- bzw. VFT-Parametersatz beschrieben werden. Tatsächlich findet man in der Schmelze oftmals drei Bereiche unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit [Laughlin 72], [Schönhals 93]. Die Hochtemperaturregion A der Schmelze zeigt dabei Arrhenius-Verhalten mit einer Vogel-Temperatur $T_\infty(A) = 0$. Bei niedrigeren Temperaturen können typischerweise zwei mehr oder weniger klar getrennte WLF-Abschnitte, ein Hochtemperatur α -, $\alpha\beta$ - oder Williams-Götze-Prozeß [Williams 66], [Götze 92] in der warmen Schmelze sowie der eigentliche kooperative α -Glasprozeß in der kalten Schmelze, unterschieden werden (*Abbildung 2.1b, oben*). Für die zugehörigen Vogel-Temperaturen gilt:

$T_{\infty}(A) = 0 < T_{\infty}(\alpha) < T_{\infty}(a)$. Die verschiedenen dynamischen Regime sind durch charakteristische Temperaturen, die Barlowsche Arrhenius-Temperatur T_A [Barlow 66], die Übergangstemperatur T_c („*crossing over*“) [Donth 01] sowie die Glasstemperatur T_g begrenzt (*Abbildung 2.1b, unten*). Eine Unterscheidung von α - und a -Prozeß manifestiert sich in einem Wechsel der Temperaturabhängigkeit einiger kinetischer Flüssigkeitseigenschaften bei T_c [Fischer 92]. So zeigt beispielsweise das über die Stokes-Einstein-Beziehung beschriebene Verhältnis aus Relaxationszeit (z. B. aus Lichtstreuung) und Viskosität einen Vorzeichenwechsel bei T_c [Rössler 90]. Ferner liegt die Kooperativitätsgröße N , welche das auf das Volumen einer molekularen Einheit normierte CRR-Volumen (s. unten) darstellt, für den $\alpha\beta$ -Prozeß unabhängig von der Temperatur in der Größenordnung $N_a \approx 1$, während sie im α -Zweig bei sinkender Temperatur mit $N_{\alpha} \propto (T_c - T)^2$ auf $N_{\alpha} \approx 100$ bei T_g ansteigt [Kahle 99]. Ein einziger WLF-Parametersatz scheint demgegenüber mit Einschränkungen unabhängig von der gewählten experimentellen Methode geeignet, die Temperaturabhängigkeit von η bzw. t innerhalb *eines* dieser Bereiche zu beschreiben. So führen beispielsweise rheologische, dielektrische und kalorimetrische Messungen des α -Prozesses eines gegebenen Polymers zwar auf unterschiedliche Frequenzgrenzwerte, innerhalb experimenteller Fehlergrenzen aber auf die gleichen Vogel-Temperaturen T_{∞} [Beiner 96].

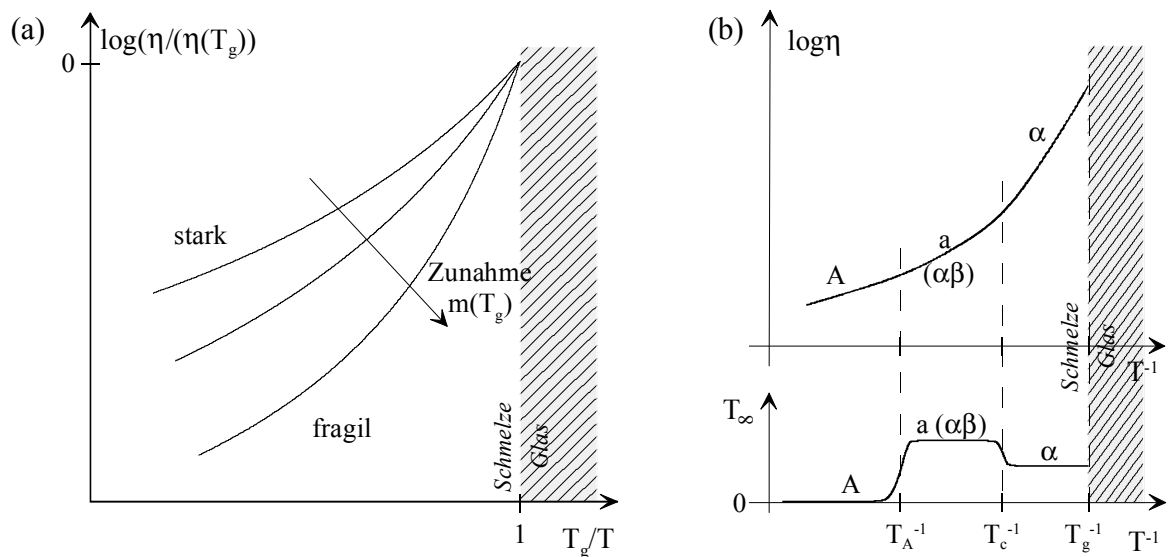


Abbildung 2.1. Aktivierungsdiagramme – Nicht-Arrhenius Verhalten der Temperaturabhängigkeit von Viskosität η und Relaxationszeit t polymerer Glasbildner. (a) Angell-Plot zur Unterscheidung starker und fragiler Glasbildner in einer doppelt reduzierten Darstellung von η bzw. t und T . (b) Die Teilbereiche des (kontinuierlichen (s. u.)) Glasprozesses A (Arrhenius-Bereich,) a bzw. $\alpha\beta$ (Hochtemperatur a- bzw. $\alpha\beta$ -Prozeß) und α (kooperativer α -Prozeß) sind durch unterschiedliche thermische Aktivierung charakterisiert – die VFT-Temperatur T_{∞} ist verschieden – und werden durch die charakteristischen Temperaturen T_A , T_c und T_g begrenzt.

Neben dem Nicht-Arrhenius Verhalten sind nicht-exponentielle Antwortfunktionen in der Zeitdomäne auf schwache äußere mechanische, elektrische, thermische oder optische Störungen eine weitere kanonische Eigenschaft von Glasbildnern. Die Relaxationsfunktionen lassen sich dabei oftmals durch eine gestreckte Exponentialfunktion der Form

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp \left\{ - \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right\} \quad 0 \leq \beta_{\text{KWW}} \leq 1 \quad (2.6)$$

wiedergeben, die in Anlehnung an ihre ersten Anwender auch als Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion bezeichnet wird [Kohlrausch 47], [Williams 70]. Der gestreckte Exponent β_{KWW} ist ein Maß für die Nicht-Exponentialität, für $\beta_{\text{KWW}} = 1$ erhält man monoexponentielles (Debye-) Verhalten. Die Auffassung der KWW-Funktion als eine Überlagerung von Debye-Funktionen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten führt auf eine asymmetrische Relaxationszeitenverteilung (*Abbildung 2.2a*), welche neben β_{KWW} durch die typische Relaxationszeit t_0 beschrieben ist. Die mittlere Korrelationszeit $\langle t \rangle_{\text{KWW}}$ ist als das erste Moment dieser Verteilung gegeben durch

$$\langle t \rangle_{\text{KWW}} = \frac{t_0}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma(\beta_{\text{KWW}}^{-1}) \quad (2.7)$$

Die dekadische Breite Δ der zugehörigen Korrelationszeitenverteilung ergibt sich als Funktion des β_{KWW} -Parameters gemäß $\Delta \approx 1,14 \cdot (0,93 \beta_{\text{KWW}}^{-1} + 0,06)$ [Böhmer 94]. Existiert für die KWW-Funktion keine analytische Formel in der Frequenzdomäne, so läßt sich für die empirische Havriliak-Negami (HN) Funktion [Havriliak 66] kein geschlossener Ausdruck in der Zeitdomäne finden. Für die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon^*(\omega)$ zur Beschreibung von Relaxationsprozessen in der Frequenzdomäne lautet letztere:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega t_0)^\alpha)^\gamma} \quad (2.8)$$

t_{NH} ist eine typische Relaxationszeit, ϵ_∞ die Dielektrizitätskonstante und $\Delta\epsilon$ die dielektrische Relaxationsstärke. Die Exponenten α und γ geben die jeweilige Steigung der zugehörigen Relaxationszeitenverteilung wieder (*Abbildung 2.2b*). Der Sonderfall $\gamma = \beta = 1$ führt

auf Debye-Relaxation (*Abbildung 2.2c*), die Fourier-Transformierte entspricht dann einem monoexponentiellen Abfall in der Zeitdomäne. Die symmetrische Verteilung für $\gamma = 1$ heißt Cole-Funktion, für $\alpha = 1$ Cole-Davidson-Funktion. Kann über eine experimentelle Technik eine mögliche Asymmetrie der Korrelationszeitenverteilung ohnehin nicht abgefragt werden, bietet sich die Beschreibung über eine log-Gauss Funktion der Form

$$G''(\omega) \propto \exp\left[-\frac{[\ln(\omega - \omega_{\max})]^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.9)$$

an (*Abbildung 2.2d*).

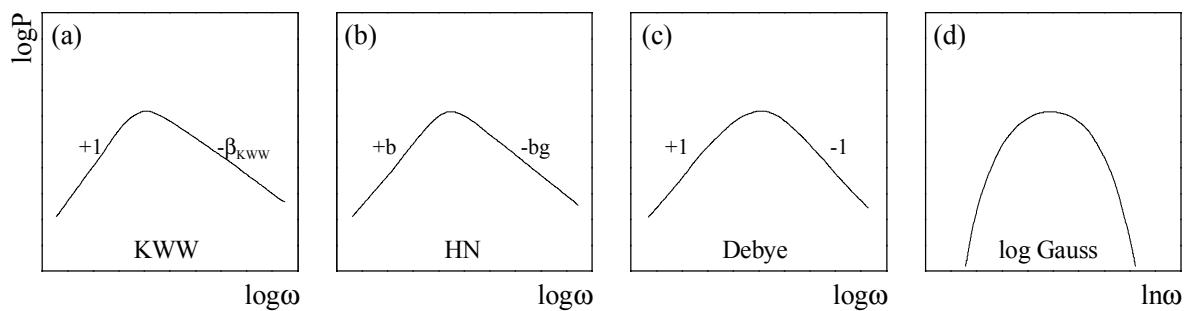


Abbildung 2.2. Relaxationszeitenverteilung ($t = \omega^{-1}$) für verschiedene Modelle. (a) Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion; (b) Havriliak-Negami (HN) Gleichung; (c) Debye monoexponentieller Abfall; (d) logarithmische Gauss Funktion.

2.1.2 Klassische und nicht-klassische Aspekte der Relaxationsprozesse in Polymerschmelzen

Neben dem nach klassischem Verständnis aus $\{A, a, \alpha\}$ gebildeten dynamischen Glasprozeß, der Primärrelaxation, existieren in unterkühlten Flüssigkeiten höherfrequente Sekundärrelaxationsmechanismen, welche unbeeinflusst von T_g auch in der erstarrten Schmelze auftreten. Diese schnelleren Prozesse werden bei gegebener Temperatur mit zunehmender Frequenz in alphabetischer Folge durch griechische Buchstaben benannt. An den langsamen Glasprozeß (α), der in der Regel auf Reorientierungen von Hauptkettenabschnitten zurückgeführt wird, schließt sich entsprechend der schnellere β -Prozeß an. Letzterer wird seinerseits als eine lokale Bewegung, etwa von Seitenketten oder Seitenkettensegmenten, interpretiert (*Abbildung 2.3a*). Die lokale, nicht-kooperative β -Relaxation ist aber nicht auf Seitenketten-

polymere beschränkt, scheint vielmehr ein universelles Charakteristikum sämtlicher Glasbildner zu sein [Johari 72]. Die Temperaturabhängigkeit dieser auch als Johari-Goldstein-Prozeß β_{JG} bezeichneten Relaxationsmode zeigt in der Regel lineares Arrhenius-Verhalten. Der „elementare“ β -Relaxationsprozeß wird vor dem Hintergrund seines nicht-kooperativen Charakters mit einem reinen Debye-Prozeß assoziiert, so daß die zumeist gegenüber der α -Relaxation ausgeprägtere Abweichung vom exponentiellen Relaxationsverhalten auf eine Verteilung lokaler Aktivierungsenergien zurückgeführt wird, welche in der Unordnung des amorphen Zustandes begründet ist.

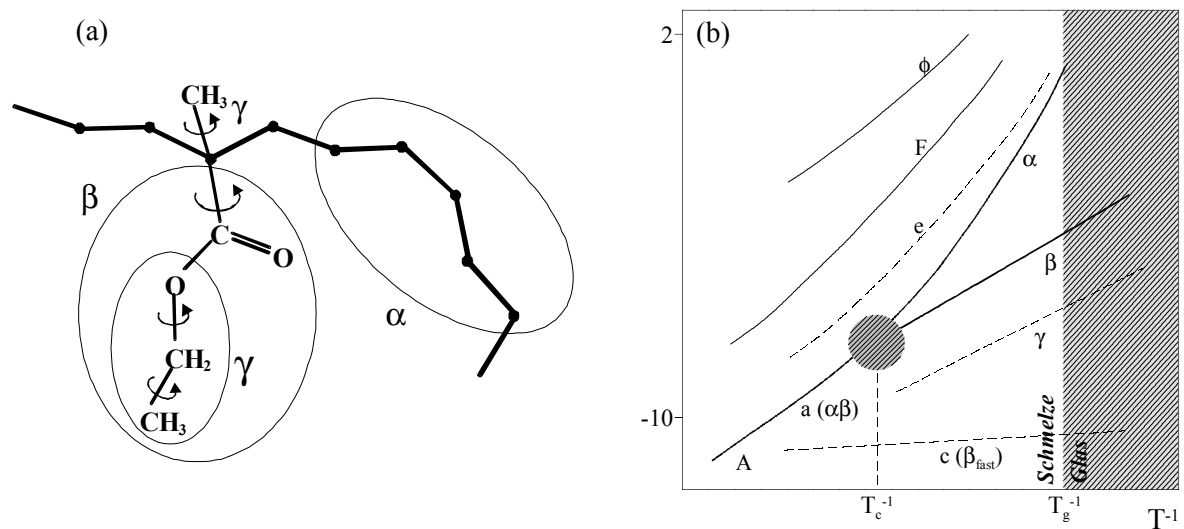


Abbildung 2.3. (a) Exemplarische Identifizierung der dynamischen Prozesse in Schmelzen makromolekularer Glasbildner mit verschiedenen Bewegungstypen in Polymeren anhand von PEMA. α -Prozeß: kooperative Hauptkettenbewegung; β -Prozeß: lokale Reorientierungen der Seitenkette; γ -Prozeß: lokale Rotation einzelner Seitenkettensegmente. – (b) Typisches, schematisches Arrhenius-Diagramm eines Polymers. Neben den Primär- und Sekundärrelaxationen $\{a, \alpha\}$ und β finden sich weitere, zum einen schnellere Prozesse wie Segmentrotationen γ oder der schnelle β -Prozeß c bzw. β_{fast} zum anderen langsamere Relaxationszweige wie Entanglementübergänge e , Fließübergänge F und Fischer Moden ϕ .

Anhand der Aktivierungsenergie des β -Gesamtprozesses ϵ_β lassen sich einige seiner charakteristischen Eigenschaften aufzeigen. So fand Heijboer [Heijboer 82] durch Extrapolation der maximalen Frequenz des Scherverlustmoduls hin zu hohen Temperaturen unabhängig von der exakten molekularen Natur des betrachteten Glasbildners eine einheitliche Grenzfrequenz $\log(v_{max}/Hz)_{T \rightarrow \infty} = 13,0 \pm 1,0$, welche der Vibrationsfrequenz monomerer Einheiten oder einzelner Teilchen in kondensierten Systemen entspricht. Insbesondere für niedermolekulare Glasbildner ist ϵ_β mit der Glasstemperatur direkt über die Beziehung $\epsilon_\beta / k_B \approx 24T_g$ ver-

knüpft [Kudlik 98]. Eine Variation des Freien Volumens V_f sollte wenig Einfluß auf die nicht-kooperative β -Dynamik haben ($\epsilon_\beta = \text{konst.}$), während eine Erhöhung von V_f zu einer Erhöhung der Mobilität hinsichtlich des glasbildenden Prozesses $\{a, \alpha\}$ führt. Dieser Zusammenhang konnte experimentell anhand der homologen Serie der Poly(n-alkylmethacrylate) verifiziert werden: Durch Druckabsenkung [Williams 66], Verringerung des Polymerisationsgrades unter $M_w = 10 \text{ kg mol}^{-1}$ [Reissig 99] oder auch Verlängerung der n-Alkylseitenkette [Garwe 96] kann V_f erhöht werden, was zu einer Hochfrequenzverschiebung des $\{a, \alpha\}$ -Zweiges bei nahezu unveränderter β -Relaxation führt. *Abbildung 2.3b* zeigt schematisch den die Lage der einzelnen Relaxationszweige in einem Arrheniusdiagramm, dessen Topologie für die meisten Glasbildner unabhängig von ihrem molekularen Aufbau typisch ist [Johari 70], [Johari 71].

Bei einer Temperatur deutlich oberhalb T_g , der *splitting*-, *onset*- oder *crossing-over*-Temperatur T_c [Donth 96] gehen nicht nur die primären Relaxationsprozesse a und α ineinander über (s. oben), auch sind β -Relaxation und $\{a, \alpha\}$ -Glasprozeß oberhalb T_c ununterscheidbar. Der Übergangsbereich um T_c (Kreis in *Abbildung 2.3b*) ist in jüngster Vergangenheit durch Relaxationsmessungen mit linearer Antwortfunktion [Beiner 01] und dynamischer Neutronenstreuung [Arbe 96] untersucht worden, wobei für die Datenauswertung im Bereich von T_c aufgrund von α - und β -Relaxationsintensitäten vergleichbarer Amplitude und Frequenz auf Näherungen zurückgegriffen werden muß, die eine Trennung der einzelnen Relaxationsbeiträge erlauben [Donth 99]. In Zusammenschau von Arbeiten der letzten Dekade zum dynamischen Verhalten von Glasbildnern, die insbesondere auf dielektrischen und kalorimetrischen Messungen beruhen, scheinen sich für den Übergangsbereich zwei, zunächst formale, Szenarien abzuzeichnen [Donth 01]. Im *splitting*-Szenario (Szenario I) verschwindet die dielektrische Intensität der α -Relaxation etwa eine Dekade oberhalb eines *kontinuierlichen* $a\beta$ -Zweiges („ α -onset“, *Abbildung 2.4a*). Demgegenüber zeigt das sogenannte *merging*-Szenario (Szenario II), welches in der voranstehenden Diskussion stillschweigend als das einzig existente angenommen wurde, ein quasi-kontinuierliches $a\alpha$ -Band, während die schwache β -Relaxationsintensität keine Aussage über den genauen Verlauf des β -Zweiges im Übergangsbereich zuläßt (*Abbildung 2.4b*). Zwar scheint das Szenario II [Murthy 89], [Schönhals 97] insgesamt verbreiteter zu sein als Szenario I, doch wird letzteres neben den Poly(n-alkylmethacrylaten) [Beiner 01] auch für verschiedene Epoxyresine gefunden [Corezzi 01] und ist für Toluol [Kudlik 97] oder Polybutadien [Arbe 96] angedeutet. Die Existenz dieser generalisierten Schemata zur Darstellung des Übergangsbereiches, ihre Beziehung untereinander sowie ihre molekulare Grundlage ist Gegenstand aktueller, kontroverser Diskussion.

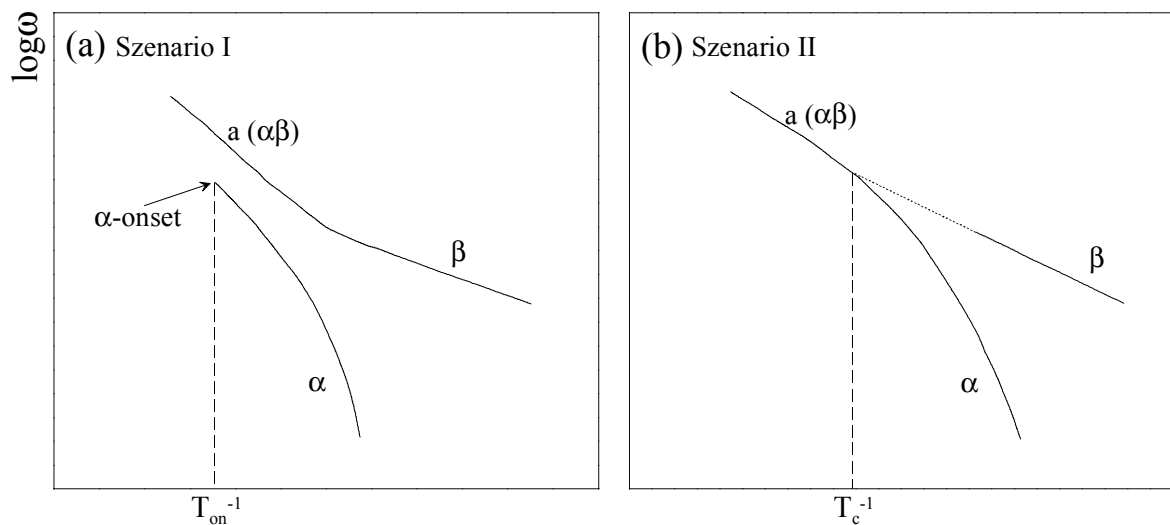


Abbildung 2.4. Übergangsbereich der Relaxationsprozesse α , a und β in polymeren Schmelzen. (a) splitting-Szenario (I): Die dielektrische α -Intensität verschwindet oberhalb eines **kontinuierlichen $\{a\beta\}$ -Zweiges**. – (b) merging-Szenario (II): Die dielektrische β -Intensität ist bei T_c gering, β kann nur auf den **kontinuierlichen $\{a\alpha\}$ -Zweig** extrapoliert werden.

Neben der mit dem $\{a,\alpha\}$ -Glasübergang verknüpften Relaxationsmode β existieren weitere Hochfrequenzprozesse, die mit dem dynamischen Glasprozeß in keiner direkten Beziehung stehen. γ -Relaxationen werden mechanistisch als Rotationen einzelner Segmente interpretiert. Im Falle des Poly(ethylmethacrylates) beispielsweise (Abbildung 2.3a) konnte bei tiefen Temperaturen die Existenz von Rotationen sowohl der α -Methylgruppe ($t_c(100 \text{ K}) \approx 100 \text{ ms}$, [Gabrys 87]) als auch der alkyliischen CH_2 - bzw. CH_3 - Seitengruppen ($t_c(50 \text{ K}) \approx 160 \text{ ms}$, [Baas 91], [Floudas 92]) verifiziert werden. Ferner ist die diskutierte (langsame) β -Relaxation von dem aus der Modenkopplungstheorie (s. unten) hervorgehenden, schnelleren β_{fast} - oder c-Prozeß zu unterscheiden (Abbildung 2.3b) [Götze 92]. – In unterkühlten Flüssigkeiten finden sich aber auch Relaxationsprozesse, die deutlich langsamer sind als die α -Relaxation. So wiesen Fischer et al. bei Temperaturen von etwa $T_g + 40 \text{ K}$ langreichweitige Dichtefluktuationen über außergewöhnliche Intensität („Cluster“) durch dynamische Lichtstreuung [Fischer 93] und durch dynamische Röntgenstreuung [Patowski 00] als ein allgemeines Charakteristikum von Glasbildnern nach. Diese ultralangsamten „Fischer Moden“ ϕ sind durch Korrelationslängen von bis zu 200 nm und Korrelationszeiten von 10^5 bis $10^8 t_\alpha$ gekennzeichnet (Abbildung 2.3b). Eine weitere charakteristische Zeitskala t_F mit $t_\phi < t_F < t_\alpha$ ist dem sogenannten Fließ- oder terminalen Übergang F zugeordnet, wie er sich in rheologischen Messungen hochmolekularer Polymere mit $M_w > M_e$ (M_e : Verschlaufungslänge) im Nieder-

frequenzbereich des Speichermoduls $G'(\omega)$ zeigt. Fließübergang und α -Prozeß sind in Abhängigkeit vom Molekulargewicht durch das sogenannte Verschlaufungsplateau $G_N^0 \approx 10^6$ MPa auf einer logarithmischen Zeitskala ($\Delta \log \omega$) getrennt. Im Limit hoher Polymerisationsgrade gilt für t_F :

$$t_F = t_\alpha \cdot N^{3,4 \pm 0,2} \quad (2.10)$$

In einer stark vereinfachten, anschaulichen Vorstellung kann t_F mit einer Relaxation des mittleren Kettenendenabstandes assoziiert werden. Ein wichtiger Aspekt ist, daß t_F bei einer Beschreibung durch die VFT-Gleichung eine Vogeltemperatur $t_\infty(F)$ liefert, die unterhalb derjenigen des α -Prozesses liegt. Die Glasprozesse F und α schneiden sich bei niedrigen Temperaturen und Frequenzen [Pfandl 84], [Beiner 97]. Weitere Zeitskalen, namentlich die dem Rouse-Modell entnommene Rouse-Zeit t_R oder auch die aus deGennes Reptationsmodell abgeleitete Verschlaufungszeit t_e , werden in *Kapitel 4.2.6* eingeführt.

2.1.3 Der dynamische Glasübergang – Theorien und konformative Bewegungsmodelle

Die in einer unüberschaubaren Zahl von Arbeiten ausgebreitete Vielfalt der komplexen Phänomenologie des dynamischen Glasüberganges durch einfache theoretische Konzepte zu bündeln, dies ist das Ziel verschiedener Theorien, wie sie sich in den Übersichtsdarstellungen von [Richert 94], [Ediger 96], [Sillescu 99] oder [Donth 01] finden. Keiner der Ansätze kann aber bis heute alle Aspekte der komplexen Glasübergangsdynamik richtig erfassen. Klassische thermodynamische Beschreibungen wie Bueches Theorie des Freien Volumens [Bueche 53] oder die Adam-Gibbs-Theorie [Adam 65] kooperativ reorientierender Bereiche (CRR, *cooperative rearranging regions*) postulieren einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei $\sim T_K < T_g$ (Kauzmann-Temperatur). Demgegenüber tritt bei Götzes Modenkopplungstheorie [Götze 92], welche von Teilchendichte-Korrelationsfunktionen ausgeht, ein dynamischer Übergang bei einer kritischen Temperatur $T_c \approx 1,2 T_g$. T_c trennt das nicht-ergodische, glasförmige Regime bei Temperaturen unterhalb T_c von dem ergodischen, flüssigen Regime oberhalb T_c ab. Zwar konnten neben der Existenz von T_c auch zahlreiche experimentell gefundene Charakteristika des α -Prozesses ($T > T_c$) durch die Modenkopplungstheorie richtig wiedergegeben werden, ihre Anwendung bleibt aber strikt auf Temperaturen oberhalb T_c beschränkt, ihre Übertragbarkeit auf komplexe Glasbildner umstritten.

Neben der Modellerfassung makroskopischer Eigenschaften polymerer Gläser ist es das Ziel einer Vielzahl von Untersuchungen, die Dynamik der Polymerkette auf molekularer Ebene zu verstehen. Die isolierte Drehung um eine einzelne Bindung ist bereits anschaulich unwahrscheinlich, da sie eine Rotation der gesamten verbleibenden Polymerkette beinhalten würde. Statt dessen werden verschiedene Mechanismen konzertierter Konformationsumlagerungen benachbarter Bindungen einer Kettensequenz wie Kinken- [Pechold 68] und Kurbelwellenbewegungen [Schatzki 65] oder Sprünge auf einem Diamantgitter [Valeur 75a, b] diskutiert. Eine Zusammenstellung findet sich bei [Helfand 71] oder in [Monnerie 91]. Aus diesen und weiteren Bewegungsmodellen wurden Orientierungs-Autokorrelationsfunktionen abgeleitet [Hall 82], um die vorgeschlagenen Modelle mit experimentellen Daten zu verknüpfen, wie sie aus Dielektrik, Lichtstreuung, Fluoreszenzdepolarisation oder NMR-Spektroskopie erhältlich sind. Für eine Vielzahl von Polymeren wie Poly(vinylmethylether), Poly(propylenoxid) und Poly(ethylenoxid), Polybutadien oder Polyisobutylen [Dejean de la Batie 89a, b] können so ^{13}C - T_1 -Relaxationsmessungen im Hochtemperaturbereich der Schmelze ($T_1 \approx 10^{-8} - 10^{-10}$ s) unter der Annahme einer Überlagerung von Konformationsumlagerungen und Kleinwinkelfluktuationsen interpretiert werden. Eine solche bimodale Natur der Dynamik oberhalb T_g wird auch in Molekular-Dynamik Simulationen Brownscher Bewegung in der Polyethylen-Schmelze gefunden [Takeuchi 91a, b], wobei die mit Kleinwinkelfluktuationsen einhergehenden Sprungprozesse mit Konformationsumlagerungen assoziiert werden. Eine direkte experimentelle Identifikation der Primärrelaxation als Zeitskala konformativer Umlagerungen einerseits sowie von Großwinkelsprüngen als geometrische Basis der Konformationsumlagerungen andererseits gelang demgegenüber in der Schmelze nahe T_g erst durch hochauflösende zweidimensionale ^{13}C -Festkörper-NMR [Zemke 91], [Zemke 94b]. Die Bewegungsgeometrie der Dynamik einer Reihe amorpher Polymere zeigt – an dieser Stelle verkürzt dargestellt – in mehrdimensionalen NMR-Untersuchungen keine definierten Sprungwinkel [Schmidt-Rohr 94a].

Einige weitere grundlegende Aspekte der konformativen Struktur und Dynamik von Polymeren und ihren Schmelzen können anhand von Florys RIS-Modell („*rotational isomeric state*“, [Flory 69]) diskutiert werden. Dieses beschreibt die Makrokonformation isolierter Ketten als statistisches Ensemble von Mikrokonformationen einzelner Bindungen. Dabei wird angenommen, daß eine Bindung nur in einer begrenzten Anzahl einiger weniger Mikrokonformationen vorliegt. Für aliphatische Ketten werden diese Minima der potentiellen Energie mit der trans- und den zwei gauche Konformationen t, g und $\bar{g}$ identifiziert (Abbildung 2.5). Konformationsumlagerungen gehen demnach im RIS Modell in Form von Großwinkelsprüngen mit definiertem Torsionswinkel bei festen Bindungslängen und –winkeln ein, wobei die

lokale Struktur durch Berücksichtigung unterschiedlicher energetischer Rotationsbarrieren einfließt und die konformative Gesamtenergie additiv aus den Einzelbeiträgen jeder Bindung resultiert. Konformationsumlagerungen unpolarer Ketten werden durch den Raumbedarf der Kettenglieder und –substituenten dirigiert, so daß beispielsweise die Flexibilität des Polymerückgrates ausgehend vom Polyethylen hin zu mono- und disubstituierten Vinylpolymeren abnimmt. Um aus dem RIS Modell resultierende, molekulare Parameter wie den Trägheitsradius oder den mittleren Kettenendenabstand an experimentelle Größen aus Licht- oder Neutronenstreuung [Fischer 91] bzw. auch Viskositätsmessungen [Elias 90] anzupassen, können die statistischen Gewichte der einzelnen Konformere variiert oder verfeinerte Modelle mit einer erhöhten Anzahl an Mikrokonformationen eingeführt werden. Konformationsverteilungen können auch Molekular-Dynamik Simulationen entnommen werden, wie sie beispielsweise für Polyethylen [Yoon 93], Polyisobutylene [Vacatello 92] oder Poly(methylmethacrylat) [Vacatello 86] durchgeführt wurden.

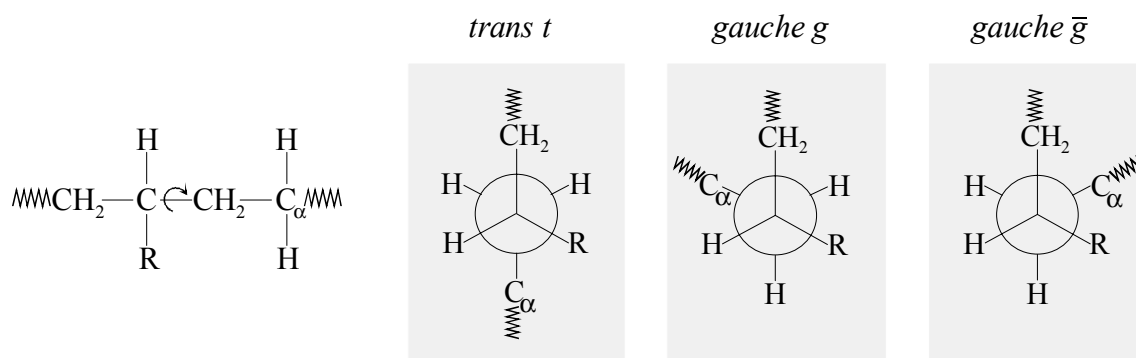


Abbildung 2.5. Mögliche Mikrokonformationen eines monosubstituierten Vinylpolymers nach Flory [Flory 69a]: *trans t*, *gauche g* und *gauche $\bar{g}$* .

Das RIS Modell erlaubt auch Voraussagen über den Einfluß der Konfiguration auf die konformative Struktur. Anschaulich werden durch die regelmäßige Aneinanderreihung immer gleicher konfigurativer Abschnitte bestimmte Mikrokonformationen begünstigt, so daß monotaktische Polymere mit einheitlicher Makrokonformation resultieren, die zur Kristallisation bzw. zur Ausbildung kristalliner Bereiche neigen. Ist in vielen Kristallen syndiotaktischer Polymere mit apolarem Rückgrat wie s-Poly(vinylchlorid) [Hobson 93a] oder s-Poly(acrylnitril) [Hobson 93b] die (helikale) *all-trans* Konformation (tt)_n bevorzugt (aber: s-Polypropylen ($ttgg$)_n [Bunn 81], [Sozzani 93]), so finden sich in der Kristallstruktur isotaktischer Polymere – in *trans*-Anordnung zeigen sämtliche Substituenten relativ zur C-C-Bindungsebene des Polymerrückgrates in die gleiche Richtung – helikale (tg)_n-

Mischkonformationen (i-Polypropylen: [Bunn 82], i-Polystyrol: [D'Orazio 00]; aber: i-PMMA: (tt)_n [Kusanagi 94]). Beim Übergang vom Glas zur Schmelze nimmt anschaulich der relative Einfluß intermolekularer Packungseffekte zugunsten intramolekularer Wechselwirkungen ab, helikale Abschnitte oder Bereiche definierter konformativer Sequenz treten bezüglich ihrer Länge und Häufigkeit nur noch räumlich und zeitlich begrenzt auf.

2.2 NMR-Spektroskopie

2.2.1 Einführung

Das Phänomen der magnetischen Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR), 1945 von Bloch und Purcell entdeckt [Bloch 46], [Purcell 46], beruht auf der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes von Kernen, die einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen, mit einem elektromagnetischen Radiofrequenzfeld in Gegenwart eines starken äußeren Magnetfeldes. Die erfolgreiche Entwicklung des Kernresonanzeffektes von einer wissenschaftlichen Kuriosität zu einer leistungsstarken spektroskopischen Methode war durch die Breite seines Anwendungspotentials vorgezeichnet. So ist das magnetogyrische Verhältnis γ , welches als Proportionalitätskonstante das magnetische Moment $\underline{\mu}_i$ eines Atomkerns mit seinem Drehimpuls $\underline{I}$ verknüpft

$$\underline{\mu}_i = \gamma \underline{I} \quad (2.11)$$

eine kernspezifische Größe. Das macht die NMR-Spektroskopie zu einer element- bzw. isotopelektiven Methode. Darüber hinaus ist es die Wechselwirkung mit lokalen Feldern, die in der NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten zur Aufklärung der chemischen Struktur eingesetzt wird [Ernst 87], während die Festkörper-NMR-Spektroskopie Informationen über makroskopische Strukturen, Ordnungsphänomene oder molekulare Dynamik liefert [Schmidt-Rohr 94a]. Neben diesen intrinsischen Eigenschaften der Methode selbst war es in der technischen Umsetzung insbesondere der Wechsel von einem schrittweisen Abtasten des Spektrums mittels einer monochromatischen Hochfrequenzstörung (*continuous wave*, CW) zur heute gebräuchlichen FT- (*fourier transform*) NMR, welcher die Entwicklung einer großen Anzahl neuer Methoden ermöglichte und initialisierte. FT-NMR beruht allgemein auf der Störung des

Systems durch eine δ -Anregung und der anschließenden Beobachtung der zeitabhängigen Antwortfunktion $f(t)$, welche durch FT in das Spektrum $F(\omega)$ überführt werden kann.

$$f(t) \xrightarrow{\text{FT}} F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.12)$$

In den folgenden Abschnitten sollen ausgewählte Aspekte der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie anhand von Spin-1/2-Kernen vorgestellt werden. Können dabei eine Vielzahl von Aspekten wie die Wirkung einer Abfolge von Hochfrequenzimpulsen oder von Relaxationsphänomenen noch im klassischen Vektorbild erklärt werden, so ist beispielsweise für die theoretische Beschreibung gekoppelter Spinsysteme ein quantenmechanischer Ansatz erforderlich. Eine verallgemeinerte Darstellung der NMR-Wechselwirkungen durch Koppungstensoren zeigt direkt die Möglichkeit einer gezielten Manipulation von in Festkörpern relevanten Wechselwirkungen durch mechanische Rotation der Probe bzw. durch bestimmte Pulsfolgen auf. Ausführliche Darstellungen der theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie finden sich in [Abragam 61] und [Ernst 87], während für spezifische Festkörperanwendungen auf die NMR-Monographien von Mehring [Mehring 83] und Slichter [Slichter 90], bezüglich der NMR-Spektroskopie an Polymeren auf die Bücher von McBrierty und Parker [McBrierty 93] sowie von Schmidt-Rohr und Spieß [Schmidt-Rohr 94a] verwiesen sei.

2.2.2 Klassisches Vektorbild und Quantenmechanische Beschreibung

Der phänomenologische Ansatz betrachtet die makroskopische Magnetisierung, gegeben über ein Ensemble magnetischer Dipole, welche um ein magnetisches Feld $\underline{B}_0$ präzedieren. Im thermischen Gleichgewicht ist das resultierende magnetische Gesamtdipolmoment parallel oder antiparallel zu $\underline{B}_0$ ausgerichtet, wobei ein geringfügig höherer Anteil an Spins in Richtung des angelegten Feldes zeigt. Der exakte Betrag dieser Energieaufspaltung ist Funktion von B_0 und γ und kann über seine Präzessionsfrequenz im Laborkoordinatensystem, die Larmorfrequenz ω_0 , ausgedrückt werden.

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (2.13)$$

Während im Gleichgewicht keine zeitliche Evolution dieses Zustandes erfolgt, führt Einstrahlung hochfrequenter RF-Impulse (*radio frequency*) unter einem Feld $\underline{B}_1$ zu einer ge-

zielten Störung des Systems. Im Bild des Magnetisierungsvektors kann diese Störung anstelle des durch das $\underline{B}_0$ -Feld festgelegten Laborkoordinatensystems durch ein mit der Larmorfrequenz ω_0 rotierendes Koordinatensystem beschrieben werden. Ein mit derselben Frequenz ω_0 oszillierendes, senkrecht zu $\underline{B}_0$ eingestrahltes Feld $\underline{B}_1$ wirkt in diesem Bezugssystem als statisches Magnetfeld und führt zu einer Präzession der Magnetisierung um die $\underline{B}_1$ -Feldrichtung. Der Puls ist dabei durch seine Dauer t_{Puls} , seine Leistung B_1 , d. h. durch seinen Flip-Winkel θ (Gleichung 2.14), und schließlich durch seine Phase bzw. – äquivalent – durch seine Richtung charakterisiert.

$$\theta = |\omega_1| t_{\text{Puls}} = \gamma B_1 t_{\text{Puls}} \quad (2.14)$$

Ein Hochfrequenzimpuls in x-Richtung bewirkt in einer linkshändigen Konvention eine Auslenkung der Magnetisierung in der yz-Ebene um θ (Abbildung 2.6a). Tatsächlich erfolgt allgemein eine Auslenkung oder Präzession der Magnetisierung für Kerne mit positivem magnetogyrischen Verhältnis in mathematisch negativer Richtung [Schmidt-Rohr 94a]. Das meßbare Signal ist der transversalen Magnetisierung in der xy-Ebene proportional, wird also nach einem 90°-Impuls maximal. Nach der Anregung durch einen RF-Impuls präzedieren die einzelnen Spins in der xy-Ebene des rotierenden Koordinatensystems mit Frequenzen, die der Differenz zwischen ω_0 und den individuellen, durch interne Wechselwirkungen beeinflussten Resonanzfrequenzen entsprechen (Abbildung 2.6b). Dabei nimmt die xy-Ebene präzedierende Magnetisierung durch eine Entropie-getriebene Dephasierung der einzelnen Spins, makroskopisch als T_2 -Relaxation (Spin-Spin-, Entropie-, transversale Relaxation) detektierbar, ab. Als meßbares Signal wird eine von der zeitlich veränderlichen transversalen Magnetisierung induzierte Spannung detektiert, die in Festkörpern mit einer im wesentlichen über T_2 gegebenen Zeitkonstante abfällt und daher als freier Induktionsabfall (*free induction decay*, FID) bezeichnet wird. Darüber hinaus ist das gestörte System bestrebt, in seinen Gleichgewichtszustand mit einer parallelen Ausrichtung des Magnetisierungsvektors in Richtung des $\underline{B}_0$ -Feldes zurückzukehren. Der zugehörige Relaxationsprozeß wird als T_1 -Relaxation (Spin-Gitter-, Energie-, longitudinale Relaxation) bezeichnet und hängt von kurzlebigen Spin-Spin-Wechselwirkungen und von der molekularen Mobilität ab. Da im Festkörper die T_1 -Relaxation in der Regel deutlich langsamer als die transversale Magnetisierung verläuft, bestimmt T_1 die Repititionsrate der Datenakkumulation. Die Blochschen Gleichungen beschreiben die exponentielle Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 sowie den exponentiellen Zerfall der xy-Komponenten mittels der phänomenologischen Relaxationsraten T_1^{-1} und T_2^{-1} [Abragam 61].

$$\frac{d}{dt} \underline{\mathbf{M}}(t) = \gamma \underline{\mathbf{M}}(t) \times \underline{\mathbf{B}}(t) - \mathbf{R}[\underline{\mathbf{M}}(t) - \underline{\mathbf{M}}(0)], \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Mit der Lösung:

$$\underline{\mathbf{M}}(t) = \begin{bmatrix} (M_x(0) \cos(\omega_0 t) - M_y(0) \sin(\omega_0 t)) e^{-t/T_2} \\ (M_x(0) \sin(\omega_0 t) + M_y(0) \cos(\omega_0 t)) e^{-t/T_2} \\ M_z(0) + (1 - e^{-t/T_1})(M_0 - M_z(0)) \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

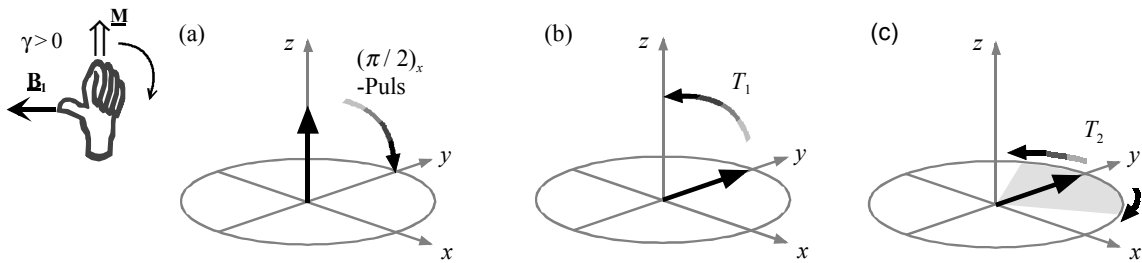


Abbildung 2.6. (a) Effekt eines $(\pi/2)_x$ -Pulses auf die Magnetisierung im Vektorbild: (b) T_1 -Relaxation – Wiederaufbau der Ausgangsmagnetisierung und (c) T_2 -Relaxation – Dephasierung der Kernspins mit unterschiedlichen individuellen Resonanzfrequenzen.

Quantenmechanisch werden die verschiedenen Wechselwirkungen eines Kerns durch ihre Hamiltonoperatoren beschrieben. Die verschiedenen, im Festkörper relevanten Wechselwirkungen sind in der ungefähren Reihenfolge abnehmender Stärke gegeben durch die Zeeman-Wechselwirkung ($\hat{H}_z$), die Quadrupolwechselwirkung ($\hat{H}_Q$), die Wirkung von Hochfrequenzimpulsen ($\hat{H}_{\text{RF}}$), die chemische Verschiebung ($\hat{H}_{\text{CS}}$) und schließlich die dipolare Kopplung ($\hat{H}_D$) gegeben.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_z + \hat{\mathbf{H}}_Q + \hat{\mathbf{H}}_{\text{RF}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{CS}} + \hat{\mathbf{H}}_D \quad (2.17)$$

Auf die verschiedenen Wechselwirkungen wird im Anschluß an die nachstehende Einführung einiger quantenmechanischer Grundbegriffe noch ausführlicher eingegangen (Abschnitt 2.2.3). Für die theoretische Darstellung von Vielteilchenwechselwirkungen und ihrer

zeitlichen Entwicklung wurde das Konzept des Dichteoperators eingeführt [Ernst 87]. Über den statistische Dichteoperator $\hat{\rho}$ wird ein Spinensemble durch Kombination von Elementen aus Quantenmechanik und statistischer Mechanik beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht ist $d\hat{\rho}/dt = 0$, das Spinsystem läßt sich über die Boltzmann Spin-Dichtematrix erfassen [Abragam 61]:

$$\hat{\rho}_B = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right), \quad \text{mit } Z = \text{Tr} \left\{ \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) \right\} \quad (2.18)$$

Da typische Wechselwirkungsenergien für Temperaturen oberhalb 1 K auch bei hohen Magnetfeldern nicht in der Größenordnung der thermischen Energie liegen, kann $\hat{\rho}_B$ durch TAYLOR-Reihenentwicklung unter Vernachlässigung höherer, nicht-linearer Glieder vereinfacht werden zu:

$$\hat{\rho}_B \approx \hat{1} + \frac{-\hat{H}}{kT} \approx \hat{1} + \frac{-\hat{H}_Z}{kT} \quad (2.19)$$

Die erste Vereinfachung wird als Hochtemperaturnäherung, die zweite als Hochfeldnäherung bezeichnet. Bei heute gebräuchlichen Feldstärken supraleitender Magnete ($B_0 \sim 5 \text{ T} - 20 \text{ T}$) sind mit Ausnahme von Kernen mit ausgesprochen starker Quadrupolwechselwirkung interne Wechselwirkungen gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung vernachlässigbar. Es ist daher ausreichend, die übrigen Beiträge in Störungsrechnung 1. Ordnung zu berücksichtigen. Man erhält so für die internen Wechselwirkungen auf den Säkularanteil reduzierte Hamiltonoperatoren mit $[\hat{H}_Z, \hat{H}_{\text{int}}] = 0$. Dieser Fall trifft für die in dieser Arbeit untersuchten Kerne ^{13}C und ^1H zu. Zeitliche Entwicklungen können mit Hilfe der LIOUVILLE-VON-NEUMANN-Gleichung berechnet werden, welche die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators beschreibt.

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (2.20)$$

Ist $\hat{H}$ zeitunabhängig, wird sie durch

$$\hat{\rho}(t) = e^{(-i\hat{H}t)} \hat{\rho}_0 e^{(i\hat{H}t)} \quad (2.21)$$

gelöst. Bei der zeitabhängigen Berechnung von Spinsystemen hat sich die Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen durch Kopplungstensoren als vorteilhaft erwiesen, da hier die allen Wechselwirkungen gemeinsame Winkelabhängigkeit besonders gut zum Ausdruck kommt. Allgemein können die jeweiligen Hamiltonoperatoren durch ein bilineares Produkt der Form

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{I}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{A}}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.22)$$

beschrieben werden. $\hat{\mathbf{I}}$ ist der Kernspinoperator, $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ ein karthesischer Tensor 2. Stufe, über den $\hat{\mathbf{I}}$ mit dem von der Natur der Wechselwirkung abhängigen Operator $\hat{\mathbf{S}}$ koppelt. Die Anisotropie der Wechselwirkungen, welche auf die charakteristischen Festkörperspektren führt, spiegelt sich direkt in den Eigenschaften der Tensoren wieder. Jeder karthesische Tensor 2. Stufe kann in eine Summe aus drei irreduziblen Tensoren vom Rang 0, 1 und 2 zerlegt werden [Spiess 78].

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \frac{1}{3} \text{Tr}\{\underline{\underline{\mathbf{A}}}\} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \begin{pmatrix} 0 & b & c \\ -b & 0 & d \\ -c & -d & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e & g & h \\ g & f & i \\ h & i & -e-f \end{pmatrix} = \underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(0)} + \underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(1)} + \underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(2)} \quad (2.23)$$

Der isotrope Anteil $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(0)}$, welcher gerade der Spur des karthesischen Tensors $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ entspricht, ist orientierungsunabhängig und kann daher auch in Flüssigspektren beobachtet werden. Er ist lediglich für die chemische Verschiebung und die in Flüssigkeiten relevante indirekte Spin-Spin- oder J-Kopplung von Null verschieden, was dipolare oder quadrupolare Kopplungen auf der anderen Seite zu festkörperspezifischen Eigenschaften macht. Bedeutung und Eigenschaften des spurlosen antisymmetrischen Anteils $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(1)}$ sowie des ebenfalls spurlosen symmetrischen Anteils $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(2)}$ sollen in *Abschnitt 2.2.3* anhand der chemischen Verschiebungswchselwirkung diskutiert werden.

Grundsätzlich ist die Darstellung der Spinwechselwirkungshamiltonians in Form sphärischer Tensoroperatoren günstig, die als Matrizen angegeben werden können. In sphärischer Darstellung können deren besonders einfache Transformationseigenschaften bezüglich Rotationen – sphärische Tensorkomponenten transformieren wie Kugelflächenfunktionen – zur Berechnung der Zeitabhängigkeit des Dichteoperators gemäß *Gleichung 2.21* ausgenutzt werden. So ist zur vollständigen Beschreibung von $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ in der irreduziblen Tensordarstellung lediglich die Angabe der Komponenten A_{kq} seiner Anteile $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(0)}$, $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(1)}$ und $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(2)}$ nötig. Anstelle kom-

plexer Matrixmultiplikationen müssen nur noch einfache Linearkombinationen gebildet werden, und *Gleichung 2.22* vereinfacht sich zu:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{I}} \cdot \underline{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q A_{kq} \hat{\mathbf{T}}_{k-q} \quad (2.24)$$

Rotationen im realen Raum beispielsweise durch *magic-angle-spinning* (*Kapitel 2.2.4*) sind selektiv mit einer Änderung des Ortsanteils A_{kq} , Rotationen im Spinraum durch Radiofrequenzimpulse (*Kapitel 2.2.5*) ausschließlich mit einer Variation des Spinanteils $\hat{\mathbf{T}}_{k-q}$ verknüpft.

2.2.3 Wechselwirkungen in der NMR

Externe Wechselwirkungen. In Gegenwart eines stationären äußeren Magnetfeldes B_0 spalten die $2I+1$ energieeentarteten Zustände eines magnetischen Kernspins I mit $\Delta E = h/2\pi \cdot \omega_L = h/2\pi \cdot \gamma B_0$ auf (Zeeman-Effekt). Für die Besetzung der Zeeman-Niveaus wird im thermischen Gleichgewicht eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Die Richtung des äußeren Magnetfeldes legt die z -Achse fest, wobei dann nur die z -Komponente $\hat{H}_z$ des zur Zeeman-Wechselwirkung gehörigen Hamiltonoperators von Null verschieden ist.

$$\hat{H}_z = -\omega_0 \hat{I}_z = -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (2.25)$$

$\hat{H}_z$ ist, wie in der Literatur üblich, in Frequenzeinheiten angegeben ($\hat{H} \equiv \hat{H}/\hbar$). In Analogie zu *Gleichung 2.25* lautet der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung mit einem zusätzlich eingestrahlten B_1 -Hochfrequenzfeld:

$$\hat{H}_z = -\omega_{\text{RF}} \hat{I}_z = -\gamma B_1 \hat{I}_z \quad (2.26)$$

Liegt die Größenordnung der Wechselwirkung mit dem B_0 -Feld in Abhängigkeit von Magnetfeldstärke und Art des betrachteten Nuklids im MHz-Bereich ($B_0 = 7,05 \text{ T}$: $\Delta E(^1\text{H}) = \omega_0/2\pi = 300,13 \text{ MHz}$, $\Delta E(^{13}\text{C}) = \omega_0/2\pi = 75,49 \text{ MHz}$), so sind B_1 -Wechselwirkungen nach *Gleichung 2.14* bei typischen Pulslängen von $4 \mu\text{s}$ bei $\omega_1/2\pi = 63 \text{ kHz}$ zu finden.

Quadrupolwechselwirkung. Kern-Quadrupolmomente treten bei Kernen mit einem Spin $I > \frac{1}{2}$ auf. Anschaulich ist das Quadrupolmoment Q ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung des Kerns von einer kugelsymmetrischen Verteilung. Q tritt mit dem elektrischen Feldgradienten ($e \cdot q$) am Kernort, der durch die Elektronenverteilung in chemischen Bindungen erzeugt wird, in Wechselwirkung. Die Quadrupolwechselwirkung wird durch den Quadrupolkopplungstensor $\underline{Q}$ beschrieben.

$$\underline{Q} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \underline{V} \quad (2.27)$$

$\underline{V}$ ist der elektrische Feldgradiententensor, e die Elementarladung. Da $\underline{V}$ spurlos ist, resultiert aus der Quadrupolwechselwirkung in erster Ordnung keine isotrope Frequenzverschiebung. Der quadrupolare Hamiltonoperator ist bilinear im Kernspinoperator.

$$\hat{H}_Q = \underline{\hat{I}} \cdot \underline{Q} \cdot \underline{\hat{I}} \quad (2.28)$$

Die zugehörige Säkularform lautet:

$$\hat{H}_Q^{**} = \frac{eQeq}{2I(2I-1)\hbar} \frac{1}{2} [(3 \cos^2 \theta - 1 - \sin^2 \theta \cos 2\varphi)] \frac{1}{2} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (2.29)$$

Die Stärke der Quadrupolwechselwirkung liegt für an Kohlenstoff gebundene Deuteronen, welche ein relativ kleines elektrisches Quadrupolmoment besitzen ($I = 1$), in der Größenordnung von $2\pi \cdot 125$ kHz und ist damit größer als alle übrigen internen Wechselwirkungen. Bei Kernen mit großem Quadrupolmoment erreicht sie die Größenordnung der Zeeman-Wechselwirkung oder übertrifft diese gegebenenfalls sogar. Da die Z-Achse des Hauptachsensystems des axialsymmetrischen elektrischen Feldgradiententensors mit der C-²H-Bindungsachse zusammenfällt, ist die Resonanzfrequenz lediglich Funktion eines Polarwinkels und enthält damit direkt Information über die segmentelle Orientierung.

Chemische Verschiebung. Die Elektronenhülle bewirkt eine Abschirmung des Atomkerns, so daß dieser ein vom statischen B_0 -Feld leicht verschiedenes, effektives Magnetfeld $\underline{B}_{\text{eff}} = \underline{B}_0 - \underline{\sigma} \cdot \underline{B}_0$ erfährt. Der Abschirmungstensor oder chemische Verschiebungstensors $\underline{\sigma}$ ist von der lokalen Elektronenverteilung am betrachteten Kern abhängig und damit Funktion der Zahl der Hüllenelektronen, der Hybridisierung und der chemischen Umgebung des Kerns. In

Analogie zur Zeeman-Wechselwirkung hängt die chemische Verschiebungswechselwirkung linear sowohl vom Spinoperator $\hat{\mathbf{I}}$ als auch vom äußeren Magnetfeld $\underline{\mathbf{B}}_0$ ab.

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{CS}} = \gamma \hat{\mathbf{I}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\mathbf{B}}_0 \quad (2.30)$$

$\underline{\underline{\sigma}}$ ist ein allgemeiner Tensor 2. Stufe. Sein antisymmetrischer Anteil führt zu Verschiebungseffekten höherer Ordnung, die in der Hochfeldnäherung keinen Frequenzbeitrag liefern und somit im NMR-Spektrum nicht beobachtbar sind. Der relevante, symmetrisierte Abschirmungstensor kann durch Transformation in ein molekülfestes Hauptachsensystem (*principal axis system*, PAS) diagonalisiert werden (*Gleichung 2.31*). In diesem Koordinatensystem ist nun eine Beschreibung von $\underline{\underline{\sigma}}$ durch die drei Parameter eines sphärischen Ellipsoides, namentlich durch den isotropen Anteil σ_{iso} sowie über die Anisotropie δ_{CS} und die Asymmetrie η_{CS} , möglich.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sigma_{\text{iso}} + \delta_{\text{CS}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1 + \eta_{\text{CS}}) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1 - \eta_{\text{CS}}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{Tr}\{\underline{\underline{\sigma}}\} = \frac{1}{3} (\sigma_{\text{xx}}^{\text{PAS}} + \sigma_{\text{yy}}^{\text{PAS}} + \sigma_{\text{zz}}^{\text{PAS}}) \quad (2.32)$$

$$\delta_{\text{CS}} = \sigma_{\text{zz}}^{\text{PAS}} - \sigma_{\text{iso}} \quad (2.33)$$

$$\eta_{\text{CS}} = \frac{\sigma_{\text{yy}}^{\text{PAS}} - \sigma_{\text{xx}}^{\text{PAS}}}{\sigma_{\text{zz}}^{\text{PAS}} + \sigma_{\text{iso}}} \quad (2.34)$$

Die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} wird häufig auf die Larmorfrequenz des untersuchten Kernspins normiert und auf einer ppm-Skala ($\omega_{0,i} \cdot 10^{-6}$) angegeben, um eine Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Magnetfeldes zu umgehen. Die Stärke der chemischen Verschiebung hängt vom betrachteten Nuklid ab und beträgt in Protonensystemen in der Regel weniger als 10 ppm, während beispielsweise in Kohlenstoffsystemen Verschiebungen bis zu 300 ppm gemessen werden. Da isotrope chemische Verschiebungen darüber hinaus von der chemischen Umgebung, d. h. von der Natur der Nachbaratome und der Bindungsverhältnisse, bestimmt werden, finden sie Anwendung in der Strukturaufklärung, speziell in der NMR-Spektroskopie in Lösung. Der verbleibende, symmetrische Anteil ist Funktion von δ_{CS} und η_{CS} und wird als chemische Verschiebungsanisotropie (*chemical shift anisotropy*, CSA)

bezeichnet. Während η_{CS} die Abweichung von der axialsymmetrischen Wechselwirkung beschreibt, ist δ_{CS} ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung selbst. In Flüssigkeiten mittelt sich die CSA aufgrund schneller isotroper Molekülbewegungen zu Null ($\delta_{CS} = 0$). In Festkörpern hingegen führen anisotrope Frequenzverschiebungen ω_{CS} gegen die isotrope Resonanzfrequenz ω_{iso} zu Linienverbreiterungen ($\delta_{CS} \neq 0$). Da orthogonale Transformation vom *Gleichung 2.30* unter Berücksichtigung der Definitionen aus den *Gleichungen 2.31 bis 2.34* den Säkularanteil

$$\hat{H}_{CS}^{**} = \gamma(\sigma_{iso} + \frac{1}{2}\delta[(3\cos^2\theta - 1) - \eta\sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi])\hat{I}_z \quad (2.35)$$

liefert, folgt für die Anisotropie der chemischen Verschiebung in Frequenzeinheiten:

$$\omega_{CS} = \omega - \omega_{iso} = \frac{1}{2}\delta_{CS}(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi) \quad (2.36)$$

θ und φ bezeichnen dabei die Polarkoordinaten des $\underline{B}_0$ -Feldes im Hauptachsensystem des chemischen Verschiebungstensors. Die Symmetrie des Hauptachsensystems ist durch die lokale Struktur vorgegeben. So steht bei Molekülfragmenten mit π - bzw. sp^2 -Elektronen wie Phenylringen oder Carboxylgruppen die am stärksten abgeschirmte Komponente (σ_{ZZ}^{PAS}) senkrecht zu der zugehörigen Orbital- bzw. Segment-Symmetrieebene. Die Resonanzfrequenzen, die sich für Magnetfeldorientierungen parallel zu einer der Hauptachsen ergeben, werden als Hauptachsenfrequenzen $\omega_{\{X,Y,Z\}}$ bezeichnet. Mit der Konvention [Spiess 78]

$$|\sigma_{ZZ}^{PAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{XX}^{PAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{YY}^{PAS} - \sigma_{iso}| \quad (2.37)$$

folgt $|\omega_Z| \geq |\omega_X| \geq |\omega_Y|$. Zudem kann der Asymmetrieparameter nur die Werte $0 \leq \eta_{CS} \leq 1$ annehmen. In ungeordneten Festkörpern, allgemein als Pulver bezeichnet, resultiert das Gesamtspektrum durch Gewichtung der einzelnen Resonanzfrequenzen mit ihrer Orientierungsverteilung. Für $\eta = 0$ existiert eine analytische Lösung.

$$S(\omega_{CS}) = \frac{1}{\sqrt{6\delta}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{CS} + \frac{1}{2}\delta}} \quad (2.38)$$

In *Abbildung 2.7* wird die Orientierungsabhängigkeit von ^{13}C -Resonanzfrequenzen als Funktion von η_{CS} anhand der zugehörigen 1D Spektren veranschaulicht. Aus den gezeigten, idealisierten Pulverspektren, denen als einzige Wechselwirkung hier die chemische Verschiebung zugrunde liegen soll, können direkt die zu den Tensorhauptachsen-Orientierungen korrespondierenden Resonanzfrequenzen und damit δ_{CS} und η_{CS} abgeleitet werden. Eine ausgezeichnete Orientierung der isotropen Orientierungsverteilung ist grundsätzlich die Ausrichtung, in welcher die Y-Hauptachse parallel zum B_0 -Feld liegt. Bei der Hauptachsenfrequenz ω_Y tritt eine Singularität auf. Die Lage von ω_Y variiert mit η_{CS} zwischen $\omega_Y = -\frac{1}{2} \delta_{\text{CS}}$ ($\eta_{\text{CS}} = 0$) und $\omega_Y = 0$ ($\eta_{\text{CS}} = 1$). Demgegenüber liefert die parallele Orientierung der Z-Hauptachse zum äußeren Magnetfeld den geringsten Beitrag zur isotropen Orientierungsverteilung, bei $\omega_Z = +\delta$ findet sich unabhängig von η_{CS} die Abbruchkante des Spektrums. Eine dritte Singularität ω_X tritt für $\eta_{\text{CS}} \neq 0$ bei einer senkrechten Orientierung von Y- und Z-Achse zum B_0 -Feld auf. Diese variiert zwischen $\omega_X = -\frac{1}{2}\delta_{\text{CS}}$ für $\eta_{\text{CS}} = 0$ und $\omega_X = -\delta_{\text{CS}}$ für $\eta_{\text{CS}} = 1$. Eine Überlagerung verschiedener Wechselwirkungen führt zu einer Verbreiterung der charakteristischen, spektralen Konturen.

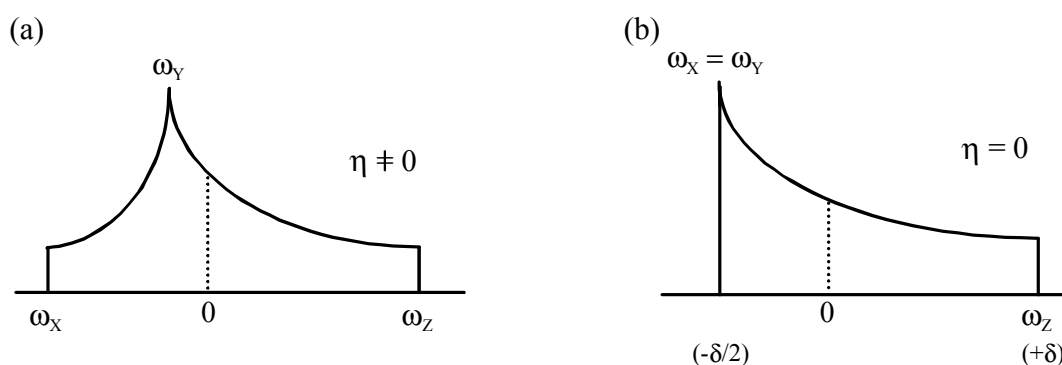


Abbildung 2.7. Schematisierte Darstellung der chemischen Verschiebungsanisotropie in ^{13}C 1D Pulverspektren für (a) einen asymmetrischen Fall sowie (b) einen axialsymmetrischen Tensor ($\eta = 0$, Pake-Spektrum). Die Hauptachsenfrequenzen können wie gekennzeichnet abgelesen werden.

Die Größenordnung der CSA liegt in einem statischen Magnetfeld von 7,05 T beispielsweise für ein Carboxylkohlenstoffatom bei ungefähr 7 kHz und ist damit in Abwesenheit heteronuklearer dipolarer Kopplungen für ^{13}C -Kerne die dominierende Wechselwirkung. Die chemische Verschiebungswechselwirkung zeigt hier also ausreichende Sensitivität bezüglich segmenteller Reorientierungen, um zur Untersuchung von dynamischen Ordnungsphänomenen sowohl durch statische als auch durch MAS NMR-Methoden herangezogen zu wer-

den. Demgegenüber ist die chemische Verschiebungswchselwirkungen aliphatischer Kohlenstoffe (< 5 kHz) oder von Protonen (~ 1 kHz) deutlich geringer.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Aufgrund des zu vernachlässigenden Überlapps der einzelnen Kernwellenfunktionen kann die direkte Wechselwirkung eines Spinpaares i und j als dipolare Kopplung ihrer magnetischen Momente durch den Raum beschrieben werden. Die Kopplung wird über das sekundäre Feld, welches durch den benachbarten Dipol induziert wird, vermittelt. Der Hamiltonoperator dieser Zweiteilchenwechselwirkung ist bilinear im Spinoperator:

$$\hat{\mathbf{H}}_D = \hat{\mathbf{I}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (2.39)$$

Der dipolare Kopplungstensor $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ ist spurlos und symmetrisch. Seine Komponenten d_{ij} können in Abhängigkeit von der dipolaren Kopplungskonstante $D_{ij}/2\pi$ sowie vom Abstand r_{ij} der wechselwirkenden Kerne ausgedrückt werden.

$$d_{ij} = -D_{ij} \left(\frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - 1 \right), \text{ mit } D_{ij} = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \quad (2.40)$$

Die Stärke der dipolaren Kopplung hängt vom Kern-Kern-Abstand r_{ij} , von der Größe der Dipolmomente, gegeben durch das gyromagnetische Verhältnis γ_i , aber auch von der Orientierung der Kern-Kern-Verbindungsachse zum äußeren Magnetfeld θ_{ij} ab. Dabei werden homonukleare Kopplungen $\hat{\mathbf{H}}_{D,II}$ zwischen gleichen Kernen I und heteronukleare Kopplungen $\hat{\mathbf{H}}_{D,IJ}$ zwischen verschiedenen Kernsorten I und S unterschieden. Die Säkularanteile der zugehörigen Hamiltonoperatoren lauten [Schmidt-Rohr 94a]:

$$\hat{\mathbf{H}}_{D,II}^{**} = -\frac{\mu_0 \hbar \gamma_I^2}{4\pi r^3} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (3\hat{I}_z\hat{J}_z - \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}) \quad (2.41)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{D,IJ}^{**} = -\frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_J}{4\pi r^3} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) 2\hat{I}_z\hat{S}_z \quad (2.42)$$

μ_0 bezeichnet die Permeabilität des Vakuums. In (organischen) Festkörpern ist die homonukleare dipolare Kopplung aufgrund des hohen gyromagnetischen Verhältnisses γ_H sowie wegen der im allgemeinen hohen Protonendichte die dominierende Wechselwirkung.

Für die Dipolwechselwirkung zweier benachbarter Protonen in einem für CH₂-Gruppen typischen Abstand von 0,18 nm beträgt die zugehörige Aufspaltung im Spektrum etwa 21 kHz. Da die Protonen im statischen Fall keine isolierten Paarwechselwirkungen, sondern ein Spinbad homonuklearer Kopplungen spüren, sind statische ¹H-Festkörperspektren in der Regel breit und unstrukturiert. Im Gegensatz zu dieser als homogen bezeichneten Art der Linienverbreiterung geht die heterogene Linienverbreiterung auf eine Überlagerung der Resonanzfrequenzen von Kernen mit unterschiedlichen Umgebungen oder Orientierungen zurück. Während die heteronukleare ¹H-¹³C-Kopplung ebenfalls einen Beitrag zur Linienbreite leistet, ist die Auflösungsreduktion aufgrund homonuklearer ¹³C-¹³C-Kopplungen in nicht-angereicherten Proben vor dem Hintergrund der geringen natürlichen Häufigkeit des ¹³C-Isotops vernachlässigbar.

Auf der einen Seite ist die dipolare Kopplung aufgrund des mit ihr verknüpften Auflösungsverlustes eine oft störende Wechselwirkung, die es zu unterdrücken gilt (*Abschnitt 2.2.5*), um beispielsweise Zugang zu chemischer Verschiebungsinformation zu erhalten. Zum anderen ermöglicht die dipolare Kopplung, wenn man sie denn auf Paarwechselwirkungen isolierter Spinpaare reduzieren kann, Aussagen über Kernkonnektivitäten auf Längenskalen in einem Bereich bis zu etwa 0,5 nm. In *Abschnitt 3.3.3* werden experimentelle Multiquanten NMR-Methoden vorgestellt, über welche heteronukleare ¹H-¹³C-Kopplungsstärken bestimmt werden können. Die Analyse einer definierten Reduktion dipolarer Kopplungen bietet darüber hinaus Zugang zu dynamischen Prozessen in Festkörpern auf molekularer Ebene.

Vergleichende Gegenüberstellung der Wechselwirkungen. Ein Vergleich der Säkularanteile der quadrupolare, der dipolaren und der chemischen Verschiebungswechselwirkungen, ausgedrückt in den *Gleichungen 2.29, 2.35, 2.41 und 2.42*, zeigt am Einzelfall die in *Gleichung 2.24* eingeführte Aufspaltung der Kopplungsterme nach Orts- und Spinanteil. Die übereinstimmenden Ortsabhängigkeit der einzelnen Wechselwirkung kommt dabei eine zentrale Bedeutung zu, da die Ausmittlung der *verschiedenen* Kopplungsmechanismen durch *eine gemeinsame* Technik, die mechanische Rotation am magischen Winkel, erfolgen kann.

2.2.4 MAS – Manipulation im Ortsraum

Die Orientierungsverteilungen von Resonanzfrequenzen, die auf den anisotropen Anteil der NMR-Wechselwirkungen zurückgehen, sind in den meisten Fällen proportional zum 2. Legendre-Polynom $P(\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$. $P(\theta)$ hat für den „magischen Winkel“ $\beta_M = 54,7^\circ$ eine Nullstelle. Durch Probenrotation um β_M (*magic angle spinning*, MAS) [Andrew 58],

[Lowe 59] mit Drehfrequenzen, welche ausreichend hoch gegenüber der Kopplungsstärke sind, können zugehörige anisotrope Beiträge vollständig ausgemittelt werden.

Eine erfolgreiche theoretische Beschreibung des MAS gelingt in der irreduziblen Tensorarstellung. Durch MAS wird der Ortsanteil A_{kq} des Hamiltonoperators für chemische Verschiebung und dipolare Kopplung in der *LIIOVILLE-VON-NEUMANN-Gleichung 2.20* zeitabhängig. Die Beschreibung der zeitlichen Evolution unter einer einzigen Wechselwirkung kann bei schneller Probenrotation durch einen gemittelten Hamiltonian $\bar{H}_{\lambda, \text{MAS}}$ erfolgen, welcher durch das Mittel Nullter Ordnung einer Magnus-Reihe gegeben ist.

$$\bar{H}_{\lambda, \text{MAS}}^{(0)} = \frac{1}{t} \int_0^t \hat{H}_{\lambda}(t) dt = \hat{T}_{00} A_{00}^{\text{LAB}} + \hat{T}_{20} \frac{1}{t} \int_0^t A_{20}^{\text{LAB}} (\omega_R t) dt \quad (2.43)$$

Eine explizite Berechnung des gemittelten Hamiltonoperators setzt die Kenntnis des Ortsanteils A_{20}^{LAB} im Laborkoordinatensystem voraus. Durch schrittweise Transformation der Eulerwinkel α , β und γ wird der betrachtete Wechselwirkungstensor, welcher üblicherweise über seine PAS-Koordinaten definiert ist, zunächst ins Rotor- und von dort ins Laborkoordinatensystem überführt. Wenn mehr als eine Wechselwirkung vorliegt, muß für die Spezifizierung der einzelnen Tensororientierungen eine zusätzliche Koordinatentransformation für die Überführung vom PAS ins Rotorkoordinatensystem eingefügt werden. *Abbildung 2.8* visualisiert diese Mittelung der NMR-Wechselwirkungen durch MAS.

Für die chemische Verschiebung erhält man den zeitabhängigen gemittelten Hamiltonian:

$$\bar{H}_{\text{CS}, \text{MAS}}(t) = (\omega_{\text{iso}} t + \Phi_{\text{CSA}}(t)) \hat{I}_z \frac{1}{t} \quad (2.44)$$

Die integrierte Phase Φ_{CSA} ist Funktion der Anisotropie δ_{CS} , der Asymmetrie η_{CS} und der Eulerwinkel (α, β, γ) , über welche der Wechselwirkungstensor in das Rotorkoordinatensystem gedreht werden kann.

$$\Phi_{\text{CSA}}(t) = \frac{C_1}{\omega_R} \{ \sin(\gamma + \omega_R t) - \sin \gamma \} + \frac{C_2}{2\omega_R} \{ \sin(2\gamma + 2\omega_R t) - \sin 2\gamma \} \quad (2.45)$$

$$-\frac{S_1}{\omega_R} \{\cos(\gamma + \omega_R t) - \cos \gamma\} - \frac{S_1}{2\omega_R} \{\cos(2\gamma + 2\omega_R t) - \cos 2\gamma\},$$

$$\text{und } C_1 = -\frac{\delta_{CS}}{\sqrt{2}} \sin 2\beta \left(1 + \frac{\eta_{CS}}{3} \cos 2\alpha\right), \quad (2.46)$$

$$C_2 = \frac{\delta_{CS}}{2} \sin^2 \beta - \frac{\delta_{CS} \eta_{CS}}{6} (1 + \cos^2 \beta) \cos 2\alpha \quad (2.47)$$

$$S_1 = \frac{\sqrt{2} \delta_{CS} \eta_{CS}}{3} \sin \beta \cdot \sin 2\alpha, \quad (2.48)$$

$$S_2 = \frac{\delta_{CS} \eta_{CS}}{3} \cos \beta \cdot \sin 2\alpha. \quad (2.49)$$

Die Behandlung der heteronuklearen Kopplung ist der Beschreibung der CSA nach den *Gleichungen 2.45 bis 2.49* für den Fall $\eta_D = 0$ im wesentlichen analog.

$$\bar{\mathbf{H}}_{D,MAS}^{ij}(t) = \Phi_{D_{ij}}(t) 2\hat{I}_z \hat{S}_z \frac{1}{t}, \quad \text{mit} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{D_{ij}}(t) = & \frac{D_{ij}}{\omega_R} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\beta \{\sin(\gamma + \omega_R t) - \sin \gamma\} \\ & - \frac{D_{ij}}{\omega_R} \frac{1}{4} \sin^2 \beta \{\sin(2\gamma + 2\omega_R t) - \sin 2\gamma\} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Da der gemittelte Hamiltonoperator zeitlich konstant ist, kann die Evolution des Ausgangszustandes $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_x$ unter einer Wechselwirkung λ durch den Produktoperatorformalismus beschrieben werden [Sorensen 83].

$$\hat{I}_x \xrightarrow{\hat{H}_{\lambda,MAS}(t)t} \hat{I}_x \cos \Phi_\lambda + \hat{W} \sin \Phi_\lambda, \quad \text{mit} \quad (2.52)$$

$$\Phi_{CSA} = \omega_{iso} t + \Phi_{CS}, \quad \hat{W} = \hat{I}_y,$$

$$\Phi_{D,heter} = \Phi_{D_{ij}}, \quad \hat{W} = 2\hat{I}_y \hat{S}_z.$$

Die Wirkung von MAS auf andere, nicht explizit aufgeführte Wechselwirkungen führt auf ähnliche Zusammenhänge [Saalwächter 00a]. Die skizzierte, einheitliche Beschreibung

von CSA und dipolarer Kopplung bildet die Grundlage für die Entwicklung sogenannter Wiedereinkopplungssequenzen in der NMR, in welchen zunächst über MAS ausgemittelte Wechselwirkungen durch spezifische π -Pulsfolgen selektiv wieder eingeführt und dann detektiert werden können (*Kapitel 3.3.2 und 3.3.3*).

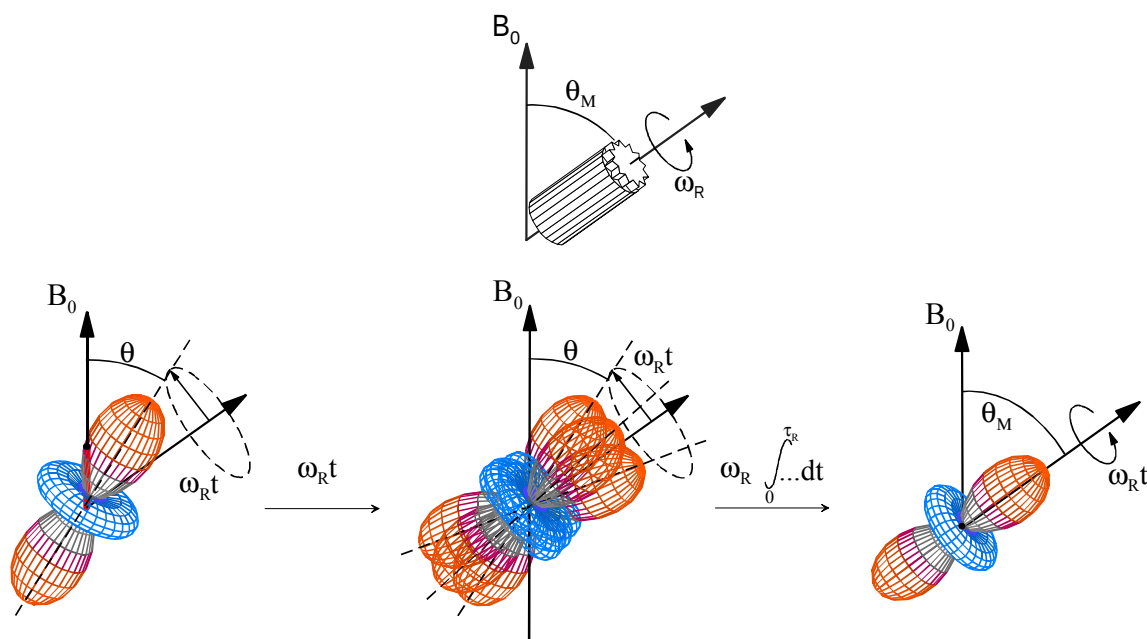


Abbildung 2.8. Prinzip der MAS-Ausmittlung solcher NMR-Wechselwirkungen, die proportional zum 2. Legendre Polynom $P_2(\cos\theta)$ sind.

2.2.5 NMR-Techniken – Manipulationen im Spinraum

In diesem Abschnitt sollen mit der heteronuklearen dipolaren Entkopplung, der Kreuzpolarisation sowie den Echo Methoden grundlegende NMR-Techniken eingeführt werden, die dann als elementare Bausteine in die Pulsfolgen spezieller NMR-Experimente zur Untersuchung dynamischer Prozesse eingehen (*Kapitel 3*). *Abbildung 2.9* zeigt eine Impulsfolge, welche die eingeführten Methoden beinhaltet.

Dipolare Entkopplung. Ziel verschiedener Entkopplungstechniken ist die Ausmittlung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Bedeutung der Unterdrückung homonuklearer Kopplungen durch Manipulation des Spinanteils über Multipulsfolgen [Waugh 68] ist heute durch die mechanische Probenrotation am magischen Winkel unter hohen Drehfrequenzen weitgehend zurückgedrängt [Schnell 99]. Ist bei Kernen geringer natürlicher Häufigkeit ($< 1\%$ bei ^{13}C) bzw. bei einem geringem statistischen Isotopenanreicherungsgrad die homonukle-

are dipolare Kopplung noch weitgehend vernachlässigbar, so führen heteronukleare Kopplungen zwischen dem beobachteten, seltenen Kern S, z. B. ^{13}C , und einem häufigeren Nuklid I, in der Regel ^1H , zu Linienverbreiterungen. Letztere können im Gegensatz zum homonuklearen Fall bereits durch eine kontinuierliche Einstrahlung von Radiofrequenzfeldern konstanter Phase mit der Larmorfrequenz des häufigeren, nicht detektierten Kerns zurückgedrängt werden (*dipolar decoupling*, DD). Für den überwiegend auftretenden Fall der ^1H - ^{13}C -Kopplung führt diese kontinuierliche Einstrahlung zu einer ständigen Inversion des lokalen Magnetfeldes des ^1H -Spins, welches auf die ^{13}C -Spins einwirkt. Ist dann die dem Hochfrequenzfeld $B_{1,\text{H}}$ entsprechende Frequenz $\omega_1 = \gamma_{\text{H}} B_{1,\text{H}}$ größer als die heteronukleare dipolare Kopplung, verschwindet der zeitliche Mittelwert von $\hat{H}_{\text{D}}^{\text{IS}}$. Homonukleare dipolare Kopplungen der Protonen werden durch die kontinuierliche Einstrahlung nicht ausgemittelt, sondern skalieren mit dem Faktor $-1/2$ [Schmidt-Rohr 94a].

Kreuzpolarisation. Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP) ist ein Doppelresonanzverfahren, welches über die heteronukleare Dipolkopplung die Energie und die Relaxationseigenschaften eines häufigeren Kerns I für eine Erhöhung der Sensitivität bei der Detektion seltener Nuklide nutzt [Hartmann 62], [Pines 72]. Im Beispiel von ^{13}C -Kernen in Gegenwart dipolar gekoppelter Protonen wird zunächst transversale Protonenmagnetisierung erzeugt, deren Dephasierung durch ein starkes B_1 -Feld in Magnetisierungsrichtung unterbunden wird (*spin lock*). ^1H - ^{13}C -Polarisationstransfer ist unter Energieerhalt dann möglich, wenn die Energieniveaus beider Kernsorten durch gleichzeitige Einstrahlung der Hochfrequenzfelder B_1 und B_S mit ihren jeweiligen Larmorfrequenzen $\omega_{\text{L,I}}$ bzw. $\omega_{\text{L,S}}$ angeglichen werden. Die Feldstärken beider B_1 -Felder müssen der Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma_{\text{S}} \cdot B_{\text{S}} = \gamma_{\text{I}} \cdot B_{\text{I}} \pm n \cdot \omega_{\text{R}}, \quad \text{für } I = S = 1/2 \quad (2.53)$$

genügen. Für den statischen Fall gilt $n = 0$, unter MAS wird n üblicherweise zu $n = +1$ bzw. -1 gewählt. Die maximale Signalintensität wird durch den Faktor $\gamma_{\text{S}}/\gamma_{\text{I}}$ bestimmt, für ein ^1H - ^{13}C -Spinpaar ergibt sich bei natürlicher Häufigkeit beider Kerne eine Vervierfachung der Signalintensität. Ein darüber hinausgehender Intensitätsgewinn begründet sich in der höheren möglichen Repititionsrate des Experimentes, da diese jetzt durch die gegenüber Kohlenstoffatomen zumeist deutlich verkürzte T_1 -Relaxationsdauer der Protonen vorgegeben ist. ^1H -Spindiffusion beschleunigt zusätzlich die Gleichverteilung der Ausgangsmagnetisierung. Die Kinetik des Energietransfers bestimmt die Länge der optimalen CP-Kontaktzeit t_{CP} . Die ^{13}C -Magnetisierung $M(t_{\text{CP}})$ durchläuft ein Maximum, da sie zunächst mit der Zeitkonstante T_{CH}

exponentiell anwächst, durch Relaxation mit $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ und $T_{1\rho}({}^{13}\text{C})$ aus dem Lock-Feld aber reduziert wird ($T_{1\rho}({}^1\text{H}) \ll T_{1\rho}({}^{13}\text{C})$). Die Verwendung einer Rampe der CP-Leistung [Metz 94] gleicht insbesondere bei längeren Messungen Abweichungen von der Hartmann-Hahn-Bedingung durch Spektrometerdrift aus.

Echo-Techniken. Um bei der Aufnahme von Spektren mit großen Linienbreiten bzw. schnell abklingenden Zeitsignalen Totzeiten der Empfängerspule und des Verstärkers zu umgehen, finden sogenannte Spin-Echo Sequenzen Anwendung, die eine Umkehr zeitlicher Entwicklungen der Magnetisierung über die Abfolge zweier Pulse ermöglichen. Eine Anwendung ist auch die Bestimmung von T_2 -Zeiten. Das Hahn-Echo [Hahn 50], bestehend aus einem 90° -Puls und einem 180° -Puls im zeitlichen Abstand t_Δ , ermöglicht eine Refokussierung des Zeitsignals bei $2t_\Delta$ für solche Wechselwirkungen, die linear vom Spinoperator abhängen. Werden also chemische Verschiebung und heteronukleare dipolare Kopplungen durch ein Hahn-Echo refokussiert, so gelingt die Refokussierung der Hamiltonoperatoren, die wie die Quadrupolwechselwirkung und die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung quadratisch in den Spinoperator eingehen, durch eine Folge zweier um 90° phasenverschobener $\pi/2$ -Pulse (*solid echo*).

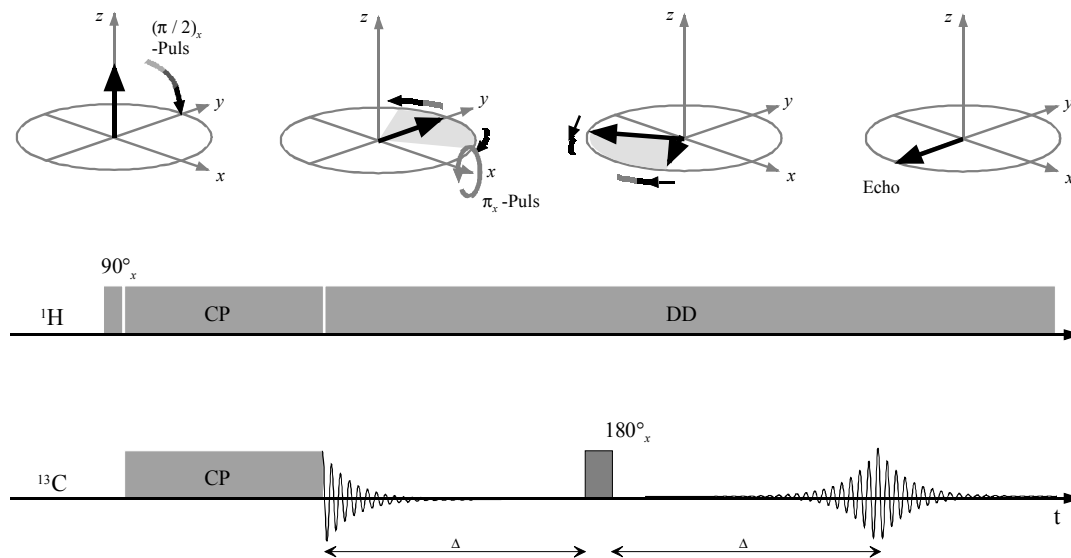


Abbildung 2.9. Kreuzpolarisation (CP), heteronukleare Entkopplung (DD) und Hahn-Echo am Beispiel der Pulsfolge eines eindimensionalen ${}^{13}\text{C}$ -Experimentes. Oben: Gang der Magnetisierung im Vektorbild.

Kapitel 3

NMR-Techniken zur Untersuchung dynamischer Prozesse

3.1 Übersicht

Festkörper-NMR-Methoden sind vor allem aufgrund der im voranstehenden Kapitel eingeführten Orientierungsabhängigkeit der verschiedenen NMR-Wechselwirkungen zur Untersuchung dynamischer Prozesse geeignet. Die gezielte Isotopenmarkierung ausgezeichneter Molekülpositionen führt in statischen Spektren zu einer selektiven Verstärkung relevanter bzw. Unterdrückung störender Signale und eröffnet so die Möglichkeit, den Einfluß molekularer Dynamik auf einzelne anisotropieverbreiterte Resonanzlinien zu beobachten. Wird spektrale Auflösung demgegenüber durch MAS realisiert, so kann für die Untersuchung von Bewegungsprozessen die durch die Probenrotation zunächst ausgemittelte Anisotropie der chemischen Verschiebung oder dipolaren Kopplung selektiv durch geeignete Impulssequenzen wiedereingeführt werden. Während eine Detektion der Orientierungsabhängigkeit der NMR-Resonanzfrequenz mit segmentellen Reorientierungen, d. h. mit Rotationsbewegungen verknüpft ist, können konformative Umlagerungen in der NMR durch ihren Einfluß auf die isotrope chemische Verschiebung beobachtet werden. Durch die Kombination verschiedener NMR Techniken sind insgesamt Längen- und Zeitskalen über jeweils mehr als zehn Dekaden experimentell zugänglich (*Abbildung 3.1*). Neben Linienformänderungen eindimensionaler Spektren oder Relaxationsparametern, die zur Charakterisierung schneller Rotationen mit Korrelationszeiten im Bereich $t_c \ll \delta^{-1}$ bzw. $t_c \approx \delta^{-1}$ geeignet sind, bieten sich zweidimensio-

nale Verfahren an, um die zeitliche Entwicklung der orientierungsabhängigen Resonanzfrequenz zu verfolgen. Durch 2D Experimente sind sehr langsame Bewegungen mit Korrelationszeiten im Bereich $\delta^{-1} < t_c < T_1$ zugänglich. Im einfachsten Fall kann neben der Zeitkonstante auch die Geometrie der Bewegung direkt aus einem 2D Austauschspektrum abgelesen werden. Der Einsatz definierter Magnetfeldgradienten, in deren Gegenwart die Resonanzfrequenz eine Ortsabhängigkeit zeigt, bietet ferner die Möglichkeit zur NMR-spektroskopischen Untersuchung translatorischer Dynamik. Neben der Zeitskala verschiedener molekularer Bewegungsmechanismen sind durch Festkörper-NMR-Spektroskopie auch charakteristische Längenskalen homogener oder heterogener komplexer Systeme über einen weiten Bereich zugänglich. Ist beispielsweise die dipolare Kopplung als eine kurzreichweitige Paarwechselwirkung geeignet, in MQ-Experimenten Kernkonnektivitäten im Bereich einiger Å abzufragen, so ermöglicht NMR-Imaging eine makroskopische Ortsauflösung.

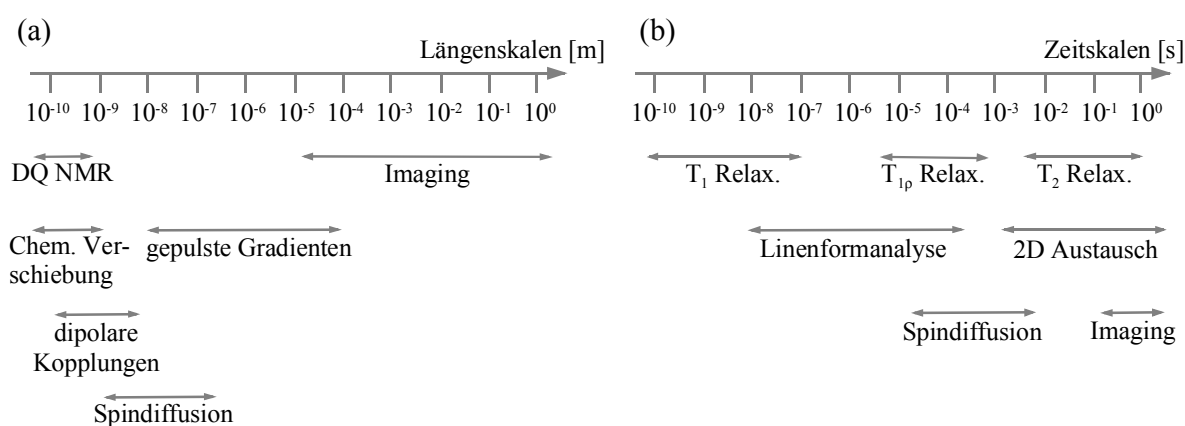


Abbildung 3.1. Bestimmung von molekularen (a) Längens- und (b) Zeitskalen durch ausgewählte Festkörper-NMR-Methoden [Spiess 97].

In dieser Arbeit wird eine große Bandbreite verschiedener NMR Methoden zur Untersuchung der Dynamik komplexer Systeme angewendet. Während sich der molekularen Dynamik in Poly(methacrylat)-Schmelzen durch klassische, statische (Kapitel 3.2.1, 3.2.2) und MAS (Kapitel 3.3.1) ^{13}C -NMR-Techniken genähert werden soll, kommen bei der Entwicklung eines Bewegungsmodells für Polyphenylen-Dendrimere vor allem moderne Wiedereinkopplungsmethoden unter MAS (Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) zum Einsatz. Im verbleibenden Rest dieses Kapitels sollen die Grundlagen, welche für ein tiefergehendes Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit *wichtigsten* Techniken unabdingbar sind, kurz vorgestellt werden. Die Ergebnisdarstellungen der Kapitel 4 und 5 sind aber für den fachkundigen Leser auch für sich genommen verständlich. Dort finden sich dann auch anwendungsbezogene und weiter-

führende Anmerkungen zu NMR Techniken, die lediglich punktuell für spezifische Fragestellungen angewendet wurden und angesichts der gebotenen Kürze der Darstellung daher hier nicht explizit angeführt werden. Desweiteren sind dort die notwendigen Grundlagen alternativer, ebenfalls genutzter Methoden wie dielektrischer und mechanischer Relaxationsspektroskopie oder WAXS Messungen angegeben.

3.2 Statische Methoden

3.2.1 Eindimensionale Techniken

Molekulare Dynamik führt zu signifikanten Linienformänderungen statischer, eindimensionaler Pulverspektren, wenn die Korrelationszeit der Bewegung vergleichbar oder schneller als die inverse Linienbreite ist. Es werden formal drei dynamische Regime unterschieden.

In 1D Spektren, die durch eine Einteilchen- oder Paarwechselwirkung dominiert werden, erhält man für den Fall schneller Dynamik ($t_c \ll \delta^{-1}$, sogenannter schneller Grenzfall) gemittelte Linienformen. Kugelsymmetrische Bewegungen wie Tetraedersprünge oder isotrope Reorientierungen führen dabei auf eine einzelne, schmale Linie bei der isotropen Resonanzfrequenz. Demgegenüber zeigen sich unter anisotropen schnellen Bewegungen charakteristische Linienformen mit Resonanzfrequenzen [Spiess 85], [Jelinski 86].

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \frac{1}{2} \bar{\delta} (3 \cos^2 \theta - 1 - \bar{\eta} \cdot \sin^2 \theta \cos(2\varphi)), \quad (3.1)$$

wobei die gemittelten Parameter $\bar{\delta}$ und $\bar{\eta}$ durch die Symmetrie der Bewegung vorgegeben sind (vgl. auch *Gleichung 2.36*). Für einfache Reorientierungsprozesse kann die Natur der Bewegung direkt identifiziert werden [Spiess 83], [Schmidt-Rohr 94a]. *Abbildung 3.2* zeigt einige ausgewählte Beispiele.

Schnelle Bewegungen können ferner durch ihren Einfluß auf Relaxationszeiten untersucht werden. So läßt sich die Spin-Relaxation, verursacht durch zeitlich fluktuierende Magnetfelder oder elektrische Feldgradienten, durch die spektrale Dichte $J(\omega)$, mit $J(\omega) = t_c / (1 + \omega^2 t_c^2)$, dieser fluktuierenden Felder ausdrücken. Bei Spiess [Spiess 78, S 117] finden sich entsprechende Beziehungen für T_1^{-1} bzw. T_2^{-1} für verschiedene NMR Wechselwirkungen und

anisotrope Molekülbewegungen. Korrelationszeiten der Bewegung können dann direkt angegeben werden, wenn die Relaxation durch die Rotationsdynamik bestimmt wird.

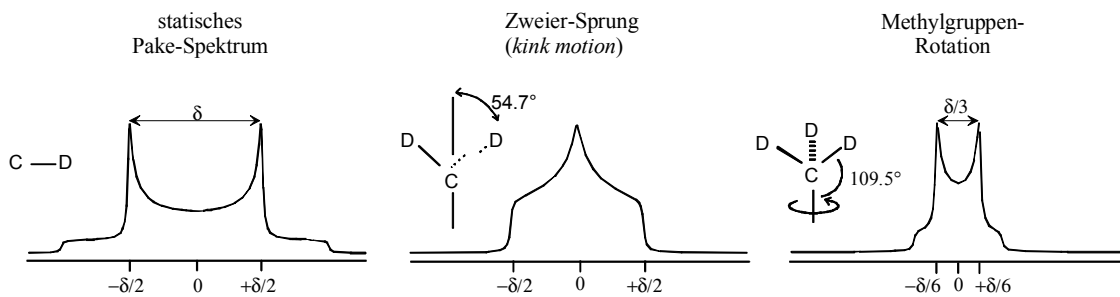
Langsame Bewegungen mit Korrelationszeiten in der Größenordnung $t_c \approx \delta^{-1}$ (intermediärer Bereich) führen zu charakteristischen Änderungen der Linienform von Breitlinienspektren. Für die ^2H -Quadrupol- wie auch für die chemische ^{13}C -Verschiebungswechselwirkung ist eine Untersuchung des Spin-Echosignals $S_E(t, \Delta)$ als Funktion des Echoimpulsabstandes Δ gebräuchlich [Spiess 81]. Der Zerfall des Echosignals kann dabei auch als Summe komplex konjugierter Exponentialfunktionen geschrieben werden

$$S_E(t, \Delta) = \langle \cos[\Phi(0, \Delta) - \Phi(\Delta, t)] \rangle = \frac{1}{2} [G(t, \Delta) + G^*(t, \Delta)] , \text{ mit} \quad (3.3a)$$

$$\Phi(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \omega(t') dt' , \text{ und} \quad (3.3b)$$

$$G(t, \Delta) = \langle \exp[i(\Phi(0, \Delta) - \Phi(\Delta, t))] \rangle , \quad (3.3c)$$

(a) ^2H -Quadrupolwechselwirkung



(b) ^{13}C anisotrope chemische Verschiebung

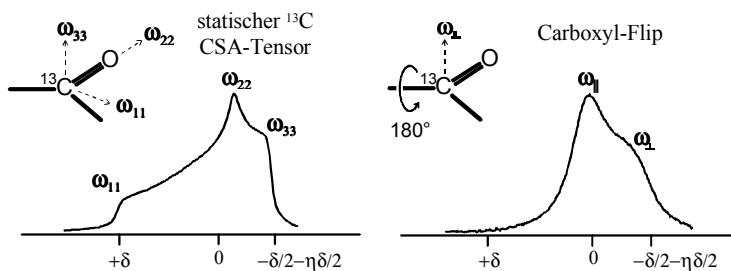


Abbildung 3.2. Einfluß schneller anisotroper Bewegungsprozesse auf die Linienform eindimensionaler Spektren am Beispiel (a) der ^2H -Quadrupolkopplung und (b) der chemischen ^{13}C -Verschiebung.

wobei unter der Annahme eines Markov-Prozesses für $\omega(t)$ die zeitliche Änderung des komplexen Zeitsignals $G(t)$ durch die Mastergleichung

$$\frac{d\bar{G}(t)}{dt} = (\tilde{\Pi} + i\tilde{\omega})\bar{G}(t) \quad (3.4)$$

gegeben ist. Dabei ist $\tilde{\omega}$ eine Matrix, welche die durch *Gleichung 3.1* gegebenen Frequenzen als Diagonalelemente enthält, $\tilde{\Pi}$ ist eine $n \times n$ Matrix für einen n -Positionensprung. Lösungen $G(t)$ der *Mastergleichung 3.4* werden in *Abschnitt 4.2.3* für das Hahn-Echo sowie für das 2D Austauschexperiment diskutiert werden. Über einen Vergleich der Linienformen experimenteller und berechneter Spektren sind prinzipiell Korrelationszeit und Geometrie der Dynamik zugänglich.

Langsame Bewegungen ($t_c \gg \delta^{-1}$) haben keinen Einfluß auf die Linienform eindimensionaler Festkörperspektren. Dieser daher als starrer Grenzfall bezeichnete dynamische Bereich ist aber durch zweidimensionale NMR Techniken experimentell zugänglich.

3.2.2 Das 2D Austauschexperiment

Die Dreipulsfolge, einfachste Realisierungsmöglichkeit eines 2D Austauschexperimentes, wurde vor mehr als drei Jahrzehnten von Jeener und Broekaert [Jeener 67] zur Untersuchung homonuklearer dipolar gekoppelter Spins eingeführt. Im Festkörper zunächst auf die Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen angewendet, eröffnete die Dreipulsfolge durch Echo-Experimente den Zugang zu sehr langsamen Korrelationszeiten im Bereich einiger Sekunden [Spiess 80], während in statischen 2D Spektren die Geometrie einfacher Bewegungsprozesse direkt abgelesen werden konnte [Schmidt 86], [Schmidt 88]. Später wurde dann auch die Anisotropie der chemischen ^{13}C -Verschiebung genutzt [Hagemeyer 89], um über dieses Experiment die Geometrie und die Zeitskala langsamer Reorientierungen zu detektieren. In *Abbildung 3.3* ist sowohl die klassische, in der ^2H -NMR verwendete Impulsfolge, als auch die, für Aufnahme von ^{13}C -Spektren genutzte, erweiterte Variante inklusive Kreuzpolarisation und Breitbandentkopplung dargestellt. In der Praxis wird, um Totzeitproblemen der Empfängerspule zu entgehen, vor der eigentlichen Akquisition ein Echoimpuls eingeführt (Vierpulsfolge). Um den Fall $t_1 \rightarrow 0$ zu realisieren, kann ferner in der Evolutionszeit ein zusätzlicher Echoimpuls verwendet werden (Fünfpulsfolge) [Schaefer 95]. In sämtlichen zweidimensionalen Experimenten, die auf dieser Impulsfolge basieren, werden die orientierungsabhängigen

Frequenzen $\omega(t_1)$ und $\omega(t_2)$ zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 miteinander korreliert, wobei in der Frequenzdomäne die Information über Segmentorientierungen direkt enthalten ist. So resultiert ein 2D Austauschspektrum, wenn man die Evolutionszeit t_1 bei fester Mischzeit t_m inkrementiert und das mit der Ausgangsfrequenz ω_1 amplitudenmodulierte Zeitsignal für jedes t_1 detektiert. Man erhält einen zweidimensionalen Datensatz:

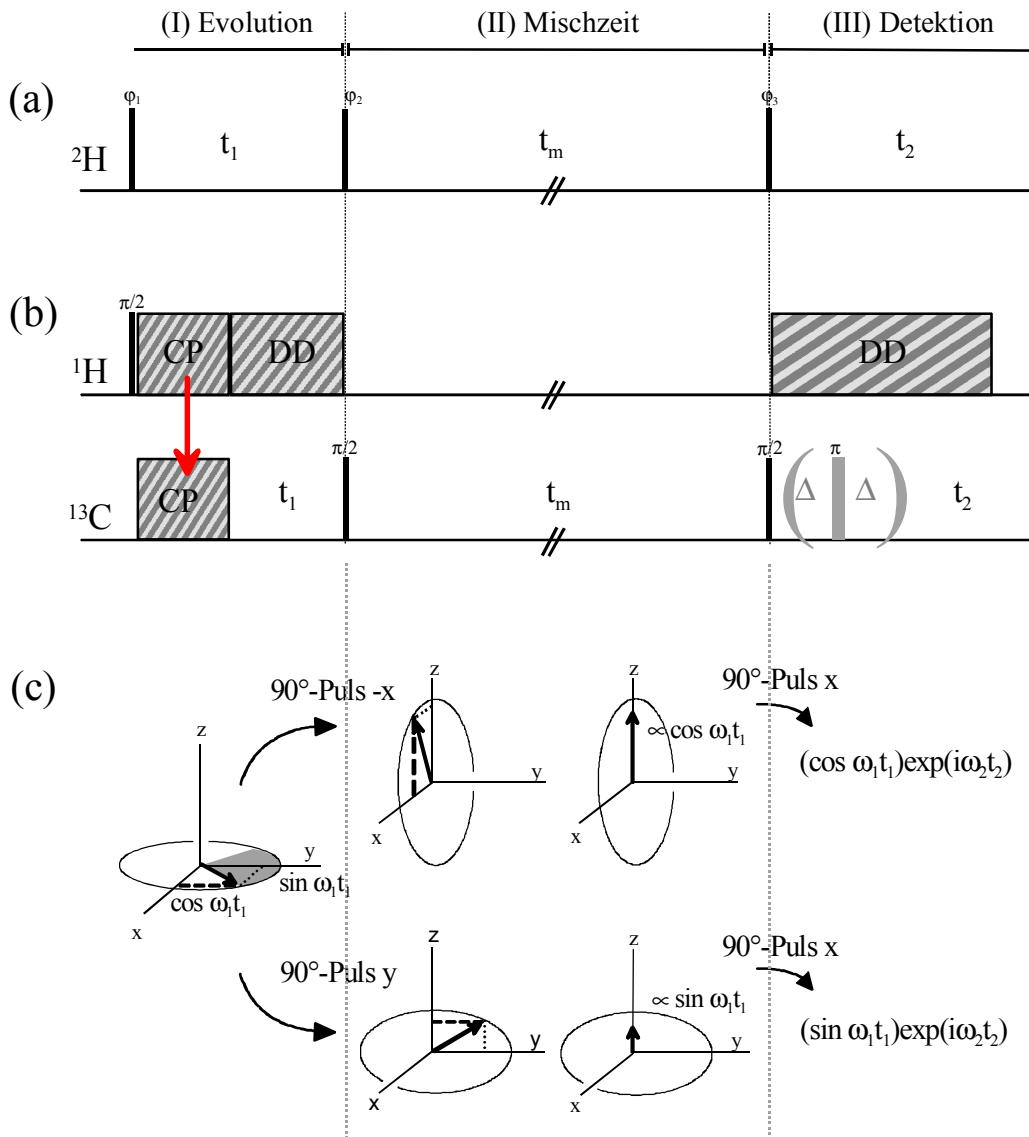


Abbildung 3.3. Die Dreipulsfolge zur Akquisition zweidimensionaler Austauschspektren. (a) Klassische Impulsfolge für die Deuteronen NMR. (b) Erweiterte Impulsfolge für ^{13}C -Kerne unter Einbeziehung von Kreuzpolarisation und heteronuklearer Entkopplung (sowie – angedeutet – durch Hinzufügen eines π -Impulses in der Detektionsphase ($\rightarrow$ 4-Pulsfolge)). (c) Vektordiagramm zu (b) zur Erzeugung des unterschiedlich modulierten, komplexen Zeitsignals (sin- bzw. cos-Komponente) in Abhängigkeit von der relativen Phase des zweiten Impulses.

$$S_2(t_1, t_2; t_m) = \langle \exp(i\omega_1 t) \exp(i\omega_2 t) \rangle, \quad (3.5)$$

der durch zwei aufeinanderfolgende Fourier-Transformationen über die direkte und die indirekte Dimension in ein Frequenzspektrum $S(\omega_1, \omega_2)$ überführt wird.

Wie bereits in der oben stehenden Einführung angeklungen ist, kann das 2D Austauschspektrum in verschiedene Abschnitte, namentlich Evolution, Mischzeit und Detektion, eingeteilt werden (*Abbildung 3.3a*). Ein wesentlicher Aspekt der Dreipulsfolge ist dabei die Ausbildung und Detektion unterschiedlicher Echofunktionen in Abhängigkeit von der relativen Phase der ersten beiden Impulse. Für ^{13}C -Kerne ($I = 1/2$), deren Austauschverhalten in dieser Arbeit untersucht wird und auf die sich die nachstehende Diskussion konzentriert, kann die unterschiedliche Wirkung der Impulsphasen im Vektorbild veranschaulicht werden (*Abbildung 3.3c*). In der Präparationszeit, welche der Impulsfolge vorangeht und die im wesentlichen der Repititionsrate des Experimentes entspricht, baut sich die Gleichgewichtsmagnetisierung infolge der T_1 -Relaxation auf. Nach einem 90° -Impuls entwickelt sich die Magnetisierung während der Evolutionszeit t_1 unter dem Einfluß der anisotropen chemischen Verschiebung (^{13}C) bzw. der Quadrupolwechselwirkung (^2H). In Abhängigkeit von der Impulsphase des zweiten Impulses wird dann entweder die sin- oder die cos-Komponente der Magnetisierung abgespeichert. Wenn in t_m Frequenzänderungen aufgrund von Reorientierungen stattfinden, zerfallen transversale Magnetisierungsanteile unter T_2 -Relaxation ($T_2 \ll T_1$). Der dritte Impuls erzeugt wiederum transversale Magnetisierung, dessen Signalamplitude mit der Ausgangsfrequenz moduliert ist. Die Entstehung des Zeitsignals kann aus der Zeitentwicklung der Dichtematrix für die zugehörige Wechselwirkung hergeleitet werden (vgl. *Gleichung 2.20*), was für die ^2H -Quadrupolkopplung ausführlich in [Schaefer 92] dargelegt ist. Es resultieren – hier ohne explizite Herleitung angegeben – die kosinus- bzw. sinusmodulierten Zeitsignale $F^{\cos}$ bzw. $F^{\sin}$:

$$F^{\cos}(t_1, t_2, t_m) = \langle \cos(\omega_1 t_1) \cdot \cos(\omega_2 t_2) \rangle, \quad (3.6a)$$

$$F^{\sin}(t_1, t_2, t_m) = \langle \sin(\omega_1 t_1) \cdot \sin(\omega_2 t_2) \rangle. \quad (3.6b)$$

Durch einfache trigonometrische Umformungen wird die Echobildung in der Detektionsphase ersichtlich.

$$\cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_2) = \frac{1}{2} [\cos(\omega_1 t_1 - \omega_2 t_2) + \cos(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)] \quad (3.7a)$$

$$\sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) = \frac{1}{2} [\cos(\omega_1 t_1 - \omega_2 t_2) - \cos(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)] \quad (3.7b)$$

Der erste Summand wird für alle $\omega_1 = \omega_2$ maximal zum Zeitpunkt $t_2 = t_1$, der zweite Term beschreibt ein virtuelles Echo zum Zeitpunkt $t_2 = -t_1$. Betragen die optimalen Flipwinkel der Impulse für die chemische Verschiebungswechselwirkung 90° , so weichen die Impulslängen für die quadrupolare ^2H -Kopplung von 90° ab und werden in der Praxis häufig zu $\varphi_1 = 90^\circ$, $\varphi_2 = \varphi_3 = 54,7^\circ$ gewählt [Schaefer 92].

Um die Orientierungsabhängigkeit der ^{13}C -Resonanzfrequenz detektieren zu können, müssen störende heteronukleare Wechselwirkungen durch Breitbandentkopplung während der Evolutions- und der Detektionszeit unterdrückt werden. Bezüglich der Detektion müssen darüber hinaus rein absorptive Spektren aufgenommen werden, da sich insbesondere bei isotropen Reorientierungsverteilungen die spektrale Intensität über die gesamte 2D Frequenzebene erstrecken kann. In der direkten wie auch in der indirekten Dimension wird dazu ein komplexes Zeitsignal benötigt. Um dieses zu erhalten, können sin- und cos-Datensatz getrennt akquiriert, prozessiert und schließlich addiert werden (States-Haberkorn-Verfahren) [States 82], oder aber man mißt in der indirekten Dimension abwechselnd das sin- und das cos-modulierte Signal (*time proportional phase increment*, TPPI [Redfield 75]). Finden beide Verfahren in der Deuteronen NMR Anwendung, so bietet sich für ^{13}C -Spektren infolge ihrer geringeren spektralen Breite die *off-resonante* Aufnahme eines reinen cos-Datensatzes an [Hagemeyer 89].

Die Bedeutung des 2D Austauschexperimentes liegt in der Untersuchung dynamischer Prozesse bezüglich ihrer Geometrie und ihrer Zeitskala durch Frequenzänderungen auf der Zeitskala von t_m . Limitiert ist die experimentell zugängliche Zeitskala durch den Zerfall der in t_m evolvierenden Spinzustände mit den Relaxationszeiten T_1 bzw. T_{1Z} . Mit $T_1 \gg T_2$ können folglich sehr viel langsamere Prozesse als durch eindimensionale Verfahren untersucht werden. In der klassischen Anwendung ist die 2D Austauschmethode zu kurzen Zeiten hin durch die Bedingung eingeschränkt, daß sich die beobachteten Frequenzen während der Evolutions- und der Detektionszeit nicht ändern. Damit sind Korrelationszeiten in einem Bereich $T_2 < t_c < T_1$ zugänglich, was sowohl für Deuteronen, als auch für ^{13}C -Kerne einem Bereich von $1 \text{ ms} < t_c < 10 \text{ s}$ entspricht. Durch Berücksichtigung von Bewegungen während t_1 und t_2 kann aber auch der dynamische Übergangsbereich (*intermediate motional regime*, IMR, $10^{-6} \text{ s} < t_c < 10^{-3} \text{ s}$) untersucht werden (s. unten) [Kaufmann 90], [Schaefer 92]. Innerhalb der durch t_m vorgegebenen Grenzen des dynamisch zugänglichen Zeitbereiches soll in der Folge die Ableitung

der Geometrie und Zeitskala von Bewegungsprozessen anhand der charakteristischen Linienformen des 2D Austauschexperimentes vorgestellt werden.

Bis heute ist das klassische 2D Austauschexperiment zur Bestimmung der Geometrie molekularer Bewegungsprozesse in seiner Anwendungsbreite und seiner Anschaulichkeit unerreicht, da segmentelle Reorientierungen in der Frequenzdomäne durch charakteristische 2D Austauschmuster visualisiert werden können. In Abwesenheit molekularer Dynamik ändert sich die beobachtete Resonanzfrequenz während der Mischzeit nicht, die spektrale Intensität ist auf die Diagonale beschränkt ($\omega_1 = \omega_2$). Das resultierende reine Diagonalspektrum besitzt die Linienform des zugehörigen 1D Spektrums. Reorientierungen während t_m führen zum Auftreten von Außerdiagonalintensität ($\omega_1 \neq \omega_2$), deren Verteilung von der Natur der Bewegung, deren Zeitskala sowie vom Asymmetrieparameter der zugrunde liegenden Wechselwirkung abhängt. Für den einfachsten Fall diskreter Reorientierungen mit festem Sprungwinkel $\Delta\beta$ treten aus der Austauschintensität, welche über die zweidimensionale Frequenzebene ausgebreitet ist, charakteristische Singularitäten hervor, die aus elliptischen Strukturen und parallel zu den Frequenzachsen verlaufenden geraden Linien, sogenannten „Ridges“, bestehen. Die Frequenzkoordinaten ω_1 und ω_2 können in Form der Lissajou-Parameterdarstellung einer Ellipse geschrieben werden. Das Verhältnis der Halbachsen einer Ellipse a und b ist dabei mit dem Sprungwinkel $\Delta\beta$ über

$$\frac{a}{b} = \frac{\left| \frac{3}{4} \delta \sqrt{2} \cos(\Delta\beta) \right|}{\left| \frac{3}{4} \delta \sqrt{2} \sin(\Delta\beta) \right|} = |\tan(\Delta\beta)| \quad (3.8)$$

verknüpft. *Abbildung 3.4* zeigt ein simuliertes 2D ^2H -Austauschspektrum, welches durch Überlagerung einer starren ($\Delta\beta = 0$) und einer mobilen ($\Delta\beta \neq 0$) Komponente erzeugt wird. Können axialsymmetrische Spektren noch analytisch berechnet werden [Schmidt-Rohr 94a], so resultieren für $\eta \neq 0$ komplexe Austauschmuster, aus denen für diskrete Sprungprozesse $\Delta\beta$ noch immer direkt durch einen Vergleich von Experiment und Simulation abgelesen werden kann [Hagemeyer 89], [Wefing 88a]. Molekulare Bewegungen in ungeordneten Systemen, wie beispielsweise in polymeren Schmelzen, zeigen aber häufig ein weit weniger definiertes Austauschverhalten und führen bei beliebigem η auf eine unstrukturiert verbreiterte Außerdiagonalintensität. Für den Fall $\eta = 0$ kann das Gesamtspektrum grundsätzlich mit Hilfe einer charakteristischen Reorientierungswinkelverteilung $R(\beta)$ (*reorientation angle distributi-*

on, RAD) berechnet werden, die im Intervall $\Delta\beta = [0^\circ, 90^\circ]$ festgelegt ist und die als Wichtungsfaktor jedem Subspektrum mit diskretem Sprungwinkel voransteht.

$$S_2(\omega_1, \omega_2; t_m) = \int_{0^\circ}^{90^\circ} R(\beta) S_\beta(\omega_1, \omega_2; t_m) \quad (3.9)$$

Jeder Schnitt entlang einer beliebigen Frequenzachse ω_1 enthält die volle Information des 2D Austauschexperimentes [Hagemeyer 89], so daß prinzipiell eine modellfreie Bestimmung von $R(\beta)$ möglich ist. In der Praxis erfolgt eine Interpretation der experimentellen Spektren aber durch Vergleich mit Simulationen, die auf Reorientierungswinkelverteilungen für verschiedene Bewegungsmodelle zurückgehen. Ein gängiges Bewegungsmodell, insbesondere bei der Beschreibung der molekularen Dynamik in amorphen Polymeren oberhalb T_g , ist die isotrope Rotationsdiffusion. Diese läßt sich als isotrope Reorientierung eines Segmentes auf einer Kugeloberfläche (β, ϕ) in seine Nachbarposition beschreiben [Sillescu 71], [Wefing 88b]. Die zugehörige RAD ist als Lösung der Rotationsdiffusions-Gleichung für die Wahrscheinlichkeit $P(\beta, \phi; t_m)$ gegeben, zum Zeitpunkt t_m ein Polarwinkelpaar (β, ϕ) auf der Kugeloberfläche zu finden.

$$\frac{\partial P(\beta, \phi; t)}{\partial t} = D_r \Delta_\beta P(\beta, \phi; t) \quad (3.10)$$

Δ_β ist der vom Polarwinkel β abhängige Teil des Laplace-Operators. Diffusionskonstante D_r und Korrelationszeit t_c sind für die isotrope Rotationsdiffusion über $t_c = (6 \cdot D_r)^{-1}$ verknüpft. *Abbildung 3.5* zeigt exemplarisch einen axialsymmetrischen ^{13}C -Tensor, dessen Tensorwert $\sigma_{||}$ (s. auch *Abbildung 2.7*) der isotropen Rotationsdiffusion, beschrieben durch den Quotienten aus Misch- und Korrelationszeit, t_m/t_c , unterliegen soll. Weitere, häufig angewendete Bewegungsmodelle sind die eingeschränkte Diffusion auf einem Konus oder Zufalls-sprünge. Ein mögliches physikalisches Szenario für das Auftreten von Sprüngen beliebiger Amplitude mag dabei auf Dichtefluktuationen zurückgeführt werden, die ein ansonsten starres System durchlaufen und die Struktur an bestimmten Orten zeitweilig so aufweiten, daß isotrope Reorientierungsprozesse auftreten können. Die zugehörige Reorientierungswinkelverteilung des Zufallssprung-Modells besteht aus einem nicht-mobilen Anteil bei $R(\beta, t_m) = 0$ und einer breiten $(\sin\beta)$ -Komponente der Segmente, welche von der isotropen Reorientierungsbewegung erfaßt werden.

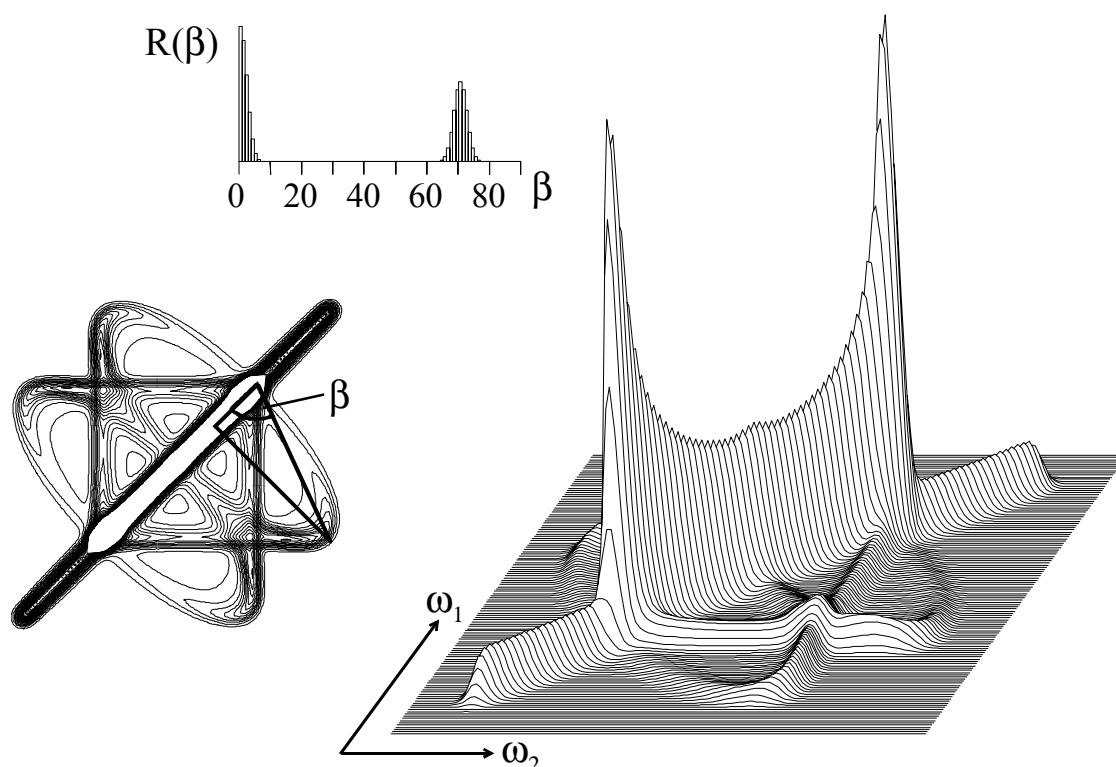
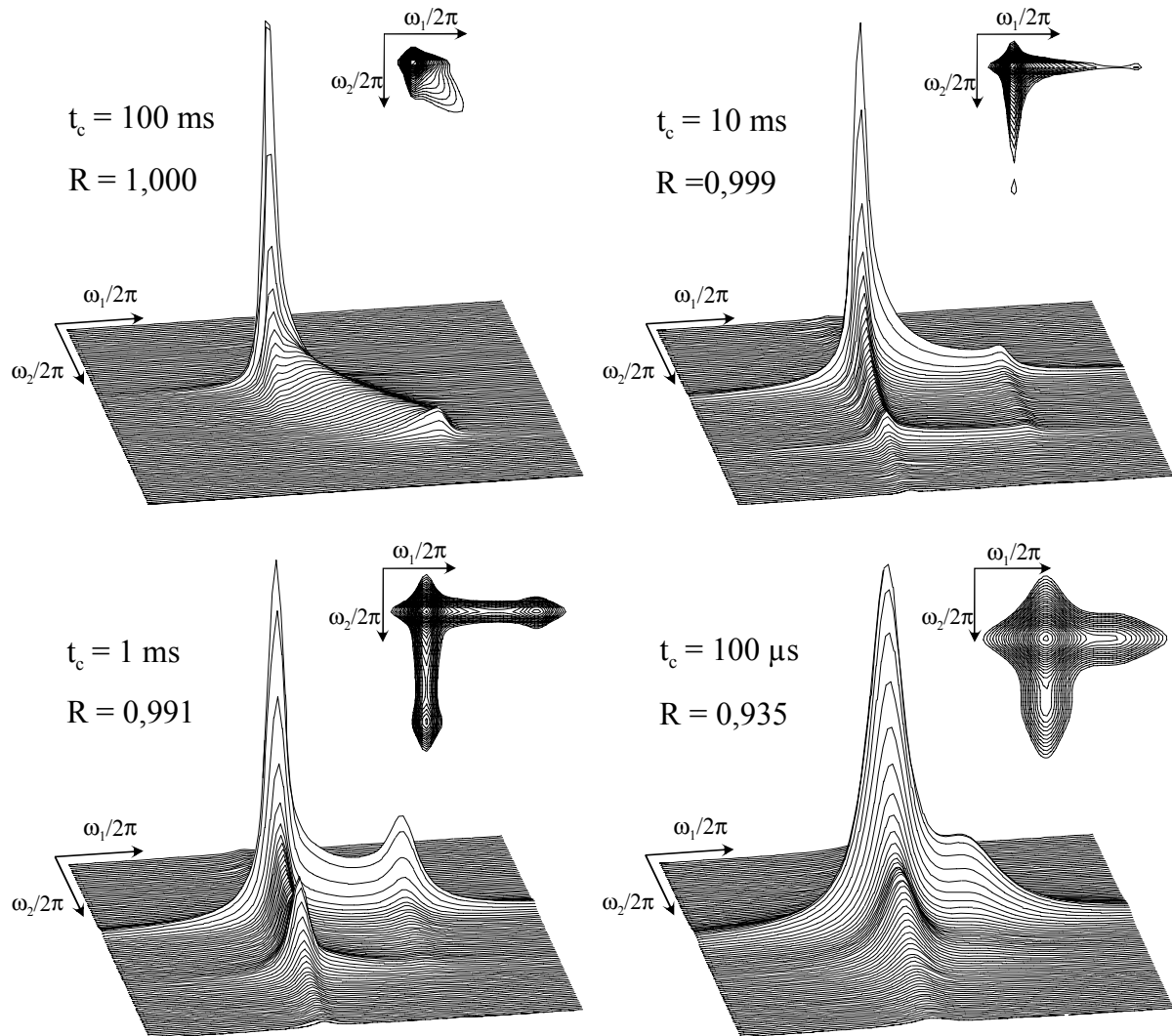


Abbildung 3.4. Simulation eines 2D ^2H -Austauschspektrums für einen gaußverteilten Reorientierungswinkel von 71° (bzw. 109° , Tetraedersprung) in Konturliniendarstellung und als „stacked plot“. Die Reorientierungswinkelverteilung $R(\beta)$ ist ebenfalls angegeben.

Insgesamt ist die skizzierte Analyse zweidimensionaler Austauschspektren über einen Vergleich simulierter und experimenteller Spektren dadurch erschwert, daß verschiedene, oftmals korrelationszeitenverteilte Reorientierungsprozesse überlagert sind. Dabei sind die Reorientierungswinkelverteilungen für verschiedene Bewegungsmodelle oder deren Überlagerung häufig so ähnlich, daß sie in experimentellen Spektren selbst durch eine Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Austauschintensität nicht unterschieden werden können. Insbesondere Kleinwinkelfluktuationen führen auf Austauschintensitäten nahe der Diagonalen, so daß das 2D Austauschexperiment hier lediglich geringe Sensitivität zeigt. Es bietet sich zum einen die 2D Echotechnik als komplementäres Experiment an, bei welcher bei konstanter Evolutionszeit $t_1 = t_p$ das Echosignal bei $t_2 = t_p$ als Funktion von t_m ausgewertet wird. Zum anderen können mit Hilfe der CODEX Methode, einer 1D MAS Variante des 2D Austauschexperimentes (Kapitel 3.3.2), Kleinwinkelreorientierungen charakterisiert werden.

Die Korrelationszeit t_c des beobachteten Bewegungsprozesses kann aus dem Verhältnis der Diagonalintensität zur Außerdiagonalintensität abgeschätzt werden. Für eine genauere Analyse muß eine Serie von 2D Spektren als Funktion der Mischzeit aufgenommen werden. Unter der Prämisse, daß keine Frequenzänderungen innerhalb der gegenüber t_m kurzen Evolu-

tions- und Detektionszeit auftreten, ist t_c als mittlere Rotationskorrelationszeit einer Zweizeiten-Autokorrelationsfunktion gegeben. Das Frequenzsignal eines 2D Spektrums $S(\omega_1, \omega_2; t_m)$ kann direkt mit der kombinierten Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\omega_1, \omega_2; t_m)$ identifiziert werden, ein Segment mit der Frequenz ω_1 vor t_m und mit der Frequenz ω_2 nach t_m zu finden [Wefing 88a]. Liegen die Korrelationszeiten im IMR, d. h. treten schnelle Prozesse im Bereich einiger ms oder schneller bzw. weite Korrelationszeitenverteilungen auf, so ist die Beschreibung des Spektrums über eine Zweizeiten-Verteilungsfunktion unzureichend, das Spektrum wird nun durch eine Vielzeiten-Korrelationsfunktion wiedergegeben [Kaufmann 90]. Die Betrachtung des exponentiellen 2D Zeitsignals aus *Gleichung 3.5* schließt dabei an Überlegungen zum eindimensionalen Fall an (*Kapitel 3.2.1*). Simulationen zweidimensionaler, mit der 4-Pulsfolge aufgenommenener Austauschspektren, die auf der Lösung der *Mastergleichung 3.4* beruhen, werden in *Abschnitt 4.2.3* diskutiert.



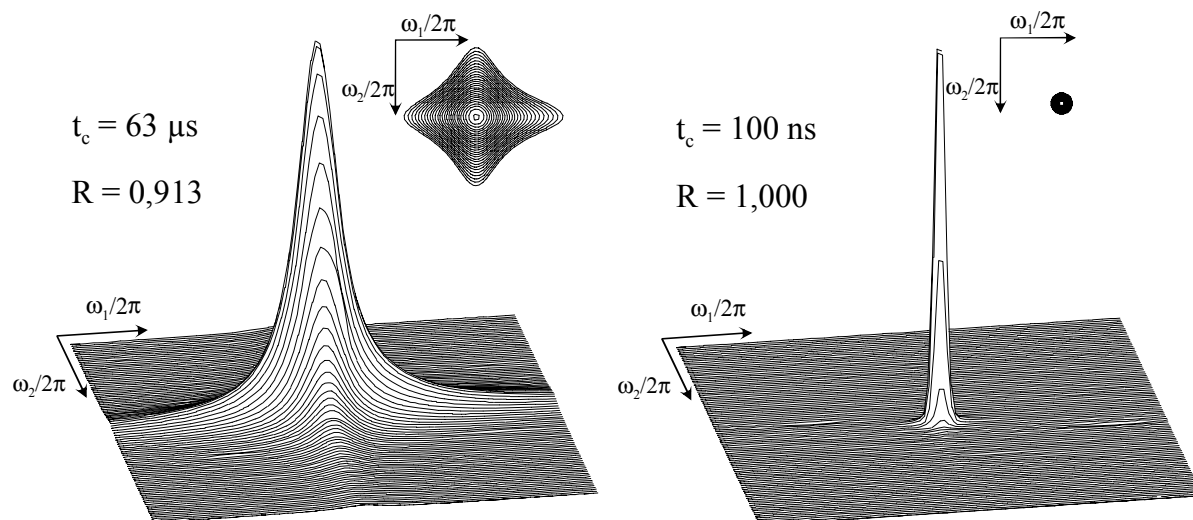


Abbildung 3.5. Simulierte 2D ^{13}C -Austauschspektren („stacked plot“ und (vergrößert) Konturliniendarstellung) eines axialsymmetrischen ^{13}C -Tensors ($\eta = 0$, $\delta_{\text{CS}} = 3 \text{ kHz}$) für das Bewegungsmodell der isotropen Rotationsdiffusion auf der Grundlage der 4-Pulsfolge (Abbildung 3.3b), dargestellt als Funktion der Korrelationszeit des diffusiven Prozesses inklusive des IMR bei einer Mischzeit von $t_m = 10 \text{ ms}$ und einer Echozeit von $\Delta = 100 \mu\text{s}$. Die Spektren sind auf eine gleiche absolute Höhe normiert, wobei die tatsächliche Signalintensität, wie es durch den Reduktionsfaktor $R = I(\Delta, t_m) / I(0, t_m)$ reflektiert wird (hier: $t_m = 5 \text{ ms}$, $\Delta = 60 \mu\text{s}$), im IMR stark zurückgeht. Zeigen die Spektren für $t_c \geq 10 \text{ ms}$ im wesentlichen die gleichen spektralen Charakteristika wie solche spektralen Simulationen, die Bewegungen auf den experimentellen Zeitskalen t_1 und Δ nicht mit einbeziehen, so treten für kürzere Korrelationszeiten deutliche Abweichungen auf. Bevor das Spektrum für $t_c \leq 1 \mu\text{s}$ in einer isotropen Linie kollabiert, beobachtet man eine für Austauschpektren des IMR typische spektrale Verbreiterung und Asymmetrie. Eine ähnliche Serie simulierter 2D ^2H -Austauschspektren verschiedener dynamischer Zustände finden sich für das Bewegungsmodell der isotropen Rotationsdiffusion bei [Kaufmann 90].

3.3 Methoden unter MAS

3.3.1 Austausch isotroper chemischer Verschiebungen – 2D Austausch-NMR unter MAS

Für den bisher behandelten, statischen Fall (Kapitel 3.2.2) wurde das Auftreten von Austauschintensität auf segmentelle Reorientierungen und die damit einhergehende Änderung des anisotropen Anteils der NMR-Frequenz zurückgeführt. Unter genügend schnellem MAS werden gerade diese anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt, in 2D MAS Austauschspektren resultiert Außerdiagonalintensität aus einer Änderung der isotropen chemischen Verschiebung. Die isotrope chemische Verschiebung ist über die lokale elektronische Umgebung des beobachteten Kerns sensitiv auf dynamische Änderungen der molekularen Struktur. Geht in Lösung der Austausch chemischer Verschiebungen auf chemische Modifikationen, d. h. auf

Änderungen der Bindungsstruktur zurück, so ist der daher sogenannte „chemische Austausch“ im Festkörper oftmals statt mit einem Wechsel der chemischen Konfiguration mit Konformationumlagerungen verknüpft. In ersten Festkörper-NMR-Anwendungen zum chemischen Austausch konnten Titman et al. die Wasserstoffverschiebung in Tropolon oder die Cope-Umlagerung des Bullvalens nachweisen [Titman 92]. Unter MAS-Bedingungen werden isotrope chemische ^{13}C -Verschiebungen verschiedener Konformationen infolge des γ -gauche Effektes spektral separiert, so daß konformative Dynamik als chemischer Austausch zwischen den Signalpositionen detektiert werden kann. Auf diesem Wege gelang beispielsweise der Nachweis konformativer Umlagerungen in verschiedenen amorphen Polymeren oberhalb ihrer jeweiligen Glasstemperatur [Zemke 91], [Zemke 94a,b] oder die Beobachtung der diffusiven Bewegung von Polyethylenketten aus kristallinen *all-trans* Bereichen in amorphe Bereiche mit einem signifikanten Anteil an gauche-Konformationen [Schmidt-Rohr 91]. Die Akquisition eines 2D Spektrums zur Beobachtung des chemischen Austausches unter MAS kann in Analogie zum statischen Fall mit der (erweiterten) Dreipulsfolge erfolgen (vgl. *Abbildung 3.3*).¹

Ist chemischer Austausch auf der Zeitskala der Evolutions- und Detektionszeit vernachlässigbar, so kann das Zeitsignal $S(t_1, t_2; t_m)$ eines 2D MAS NMR Experimentes für den langsamen Austausch zweier isotroper chemischer Verschiebungen mit den Positionen N und M durch

$$S(t_1, t_2; t_m) = \sum_M \sum_N S_{MN}(t_1, t_2) \cdot P_{MN}(t_m) \quad (3.11a)$$

$$= - \sum_M \sum_N e^{(i\omega_{\text{iso},M} - T_2^{-1})t_2} \left[e^{\tilde{L}t_m} \right]_{MN} \cdot P_{0M} e^{(i\omega_{\text{iso},N} - T_2^{-1})t_2} \quad (3.11b)$$

beschrieben werden [Jeener 79], [Ernst 87], [Tomaselli 93]. P_{0N} ist die relative Population im Gleichgewicht. Die dynamische Matrix $\tilde{L} = \tilde{K} - \tilde{R}$ setzt sich aus der Austauschmatrix $\tilde{K}$ und der Relaxationsmatrix $\tilde{R}$ zusammen, wobei in letztere sowohl T_1 -Relaxation (Diagonalelemente) als auch die Kreuzrelaxation (Außerdiagonalelemente) eingehen. Zweidimensionale Fourier-Transformation liefert für die Frequenzkoordinaten $(\omega_1, \omega_2) = (\omega_N, \omega_M)$ die Signalintensität:

¹ Das 2D MAS-Seitenbandenexperiment [Hagemeyer 89], in welchem in einem Kompromiß zwischen spektraler Auflösung und Orientierungsinformation die Intensität absorptiver und daher rotorsynchronisiert akquirierter

$$I_{MN}(t_m) = [e^{\tilde{L}t_m}]_{MN} \cdot P_{0N} \quad (3.12)$$

Der Austausch zwischen zwei isotropen Signalen kann noch analytisch berechnet werden, und man erhält für den Quotienten aus Austauschintensität $I_{\text{Austausch}}$ und Gesamtintensität I_{ges} des zugehörigen 2D Spektrums ($\beta = 1$) [Ernst 87]:

$$\frac{I_{\text{Austausch}}}{I_{\text{ges}}} = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\left(\frac{t_m}{t_{c,KWW}}\right)^\beta} \right), \text{ mit } \langle t_{c,KWW} \rangle = \frac{t_{c,KWW}}{\beta} \Gamma(\beta^{-1}) \quad (3.13)$$

Da in amorphen Polymeren oftmals chemischer Austausch zwischen homogen verbreiterten Linien, die jeweils aus einer Überlagerung isotroper chemischer Verschiebungen verschiedener, ähnlicher Konformationen zurückgehen, stattfindet, wird die Zunahme der Austauschintensität als Funktion der Mischzeit nicht durch einen monoexponentiellen Fit, sondern durch eine Verteilung von Korrelationszeiten, d. h. über einen KWW-Fit mit der mittleren Korrelationszeit $\langle t_{c,KWW} \rangle$ beschrieben. Für $t \rightarrow \infty$ nähert sich die relative Austauschintensität dem Grenzwert $1/2$.

3.3.2 Die Wiedereinkopplung der CSA unter MAS – CODEX

CODEX (centerband-only detection of exchange) ist eine moderne 1D MAS Variante des statischen 2D Austauschexperimentes, welche die Untersuchung langsamer segmenteller Reorientierungen ($k = 0,2 \text{ s}^{-1} - 2000 \text{ s}^{-1}$) in Festkörpern mit hoher spektraler Sensitivität und Auflösung ermöglicht [deAzevedo 99], [deAzevedo 00]. So kann für jede Molekülposition, die als isolierte Resonanzlinie im NMR Spektrum auftritt, aus einer kurzen Serie eindimensionaler ^{13}C MAS Spektren die zugehörige Korrelationsfunktion, die Korrelationszeit sowie der Reorientierungswinkel der Bewegung bestimmt werden. Ferner ist, wenn sämtliche Moleküle in den dynamischen Prozeß involviert sind, eine Angabe der Zahl äquivalenter Reorientierungspositionen möglich.

Die Untersuchung der langsamen Dynamik definierter Molekülpositionen durch klassische Austauschtechniken wie dem statischen 2D Austauschexperiment [Schmidt-Rohr 94a]

CSA-Seitenbanden genutzt wird, um Natur und Zeitskala eines Bewegungsprozesses zu identifizieren, wird hier nicht behandelt.

oder der EIS-Methode (*exchange induced sidebands*) [Yang 87] beruht auf der starken Anisotropieverbreiterung der zugehörigen Resonanzlinie bzw., äquivalent, auf starken Seitenbandintensitäten, wobei Limitierungen in der spektralen Auflösung oftmals durch gezielte Isotopenmarkierung überwunden werden. Die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA), die auch im CODEX Experiment für eine Untersuchung langsamer Reorientierungen während einer Mischzeit t_m genutzt wird, wird unter schnellem MAS ausgemittelt (*Kapitel 2.2.4*). Tatsächlich kann die CSA aber durch Wiedereinkopplungssequenzen vor bzw. nach t_m , bestehend aus einer Abfolge von π -Impulsen im Abstand einer halben Rotorperiode, am Ende der zweiten π -Impulsfolge zu einem stimulierten Echo refokussiert werden. Ändert sich infolge von Bewegungsprozessen während t_m die Orientierung des chemischen Verschiebungstensors, so kommt es zu einem charakteristischen Signalverlust, der Funktion der Korrelationszeit t_c und der Geometrie der Bewegung ist. Für $t_m \gg t_R$ muß über eine Triggerung sichergestellt werden, daß t_m ein exaktes Vielfaches der Rotorperiode ist, da die CSA sonst auch in Abwesenheit von Reorientierungsprozessen nicht vollständig refokussiert werden würde.

Für eine theoretische Beschreibung des CODEX-Experimentes ist eine Betrachtung des umrahmten Teils der in *Abbildung 3.6a* dargestellten CODEX-Impulssequenz hinreichend. Unter MAS und dem Einfluß der chemischen Verschiebungswechselwirkung evolviert die durch Kreuzpolarisation erzeugte ^{13}C -Magnetisierung $\hat{I}_x$ und erwirbt eine Phase Φ_{CS} (*Gleichung 2.45*), die sich aus einem isotropen Anteil $\omega_{\text{iso}} \cdot t$ und einem anisotropen Anteil Φ_{CSA} zusammensetzt. Infolge der Vorzeicheninversion von $\omega_{\text{iso}} \cdot t$ durch einen π -Impuls heben sich die isotropen Beiträge aus den beiden Hälften einer Rotorperiode, die durch MAS nicht beeinflußt werden, gerade auf. Der anisotrope Anteil Φ_{CSA} ist demgegenüber als Funktion von δ_{CS} und η_{CS} gegeben und verschwindet für ganzzahlige Vielfache der Rotorperiode Nt_r ($\Phi_{\text{CSA}}(Nt_r) = 0$, *Gleichung 2.45*). Daher und aus Symmetriegründen haben die Phasen in den beiden Hälften einer Rotorperiode zwar den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen ($\Phi_{\text{CSA}}(0; \frac{1}{2}t_r) = -\Phi_{\text{CSA}}(\frac{1}{2}t_r; t_r)$). Diese Vorzeicheninversion von Φ_{CSA} unter MAS wird aber durch einen π -Impuls nach genau einer halben Rotorperiode kompensiert, so daß sich die Anteile aus beiden Hälften der Rotorperiode addieren (*Abbildung 3.6a*, unten). Infolge dieser „Gegenrotation“ im Spinraum mittelt sich der gesamte Wechselwirkungshamiltonian der chemischen Verschiebung nicht zu Null (*Gleichung 2.52*). Dieses Prinzip der Wiedereinkopplung (*recoupling*) durch $(t_r/2)$ -synchronisierte π -Impulse wurde ursprünglich von Gullion und Schaefer in Form des REDOR-Experimentes (*rotational echo, double resonance*) zur Messung heteronuklearer Dipolkopplungen vorgestellt und spielt seitdem eine zentrale Rolle als

Baustein zahlreicher abgeleiteter homo- und heteronuklearer Multiquantenexperimente [Tycko 90], [Feike 96], [Saalwächter 00, 01].

Die Evolution der transversalen Magnetisierung $\hat{I}_x$ während $N/2$ -Rotorperioden, d.h. während einer π -Impulsfolge kann mit Hilfe des Produktoperatorformalismus ausgedrückt werden:

$$\hat{I}_x \xrightarrow{\frac{N}{2}\bar{\Phi}_{\text{CSA}} \hat{I}_z} \hat{I}_x \cos \frac{N}{2}\bar{\Phi}_{\text{CSA}} + \hat{I}_y \sin \frac{N}{2}\bar{\Phi}_{\text{CSA}}, \quad (3.14)$$

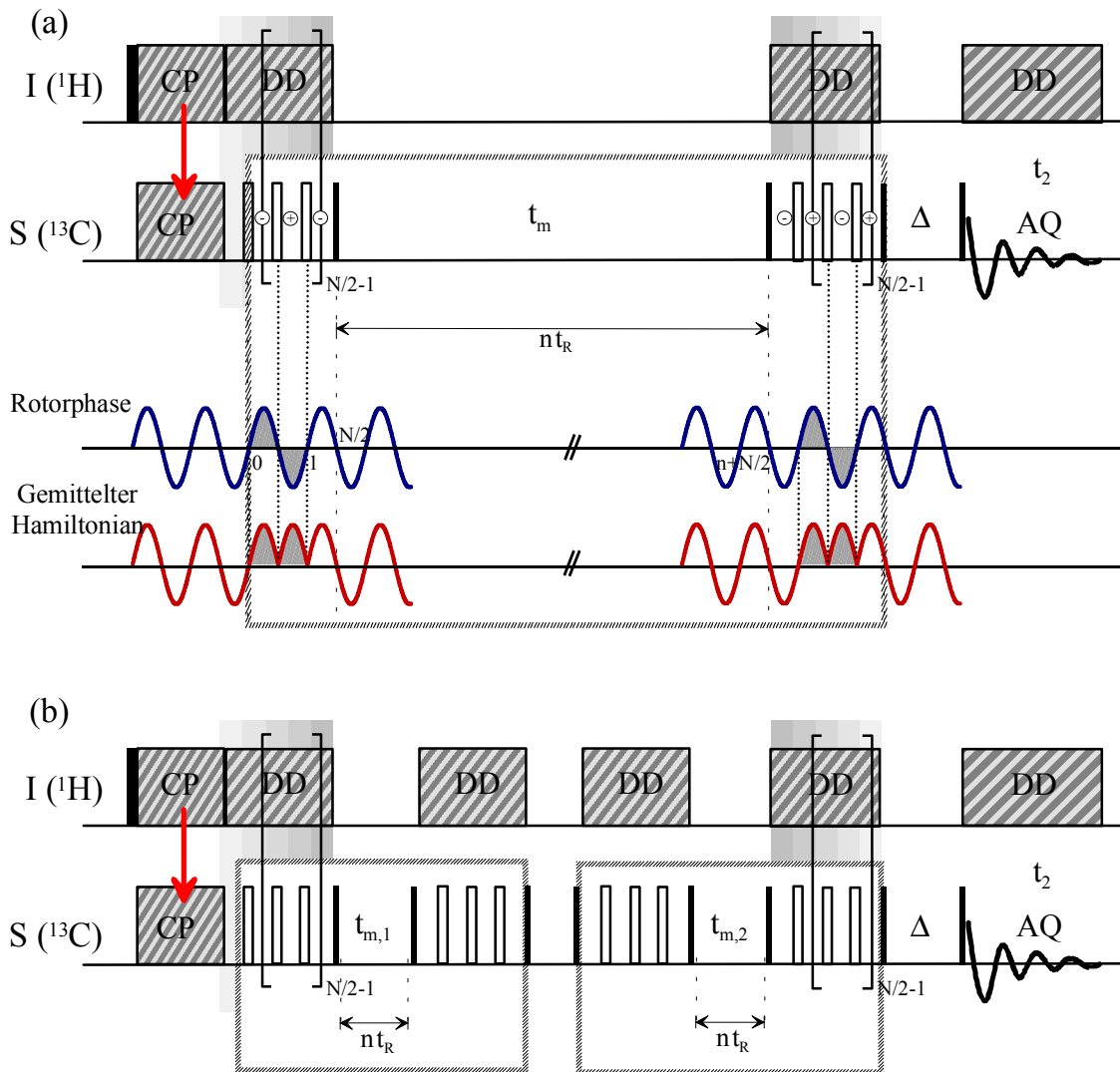


Abbildung 3.6. CODEX-Impulsfolgen. (a) Zwei-Zeiten-CODEX. Unten: Prinzip von Wiedereinkopplungsimpulssequenzen; (b) Vier-Zeiten-CODEX. Die relativen Phasen der π -Impulse sind gemäß dem (xy-4)-Schema gesetzt [Gullion 90]. Weitere experimentelle Details finden sich in Anhang A sowie bei [Fischbach 00].

wobei die in dieser Zeit erworbene, integrierte CSA-Phase $\bar{\Phi}_{\text{CSA}}$ nach *Gleichung 2.45* durch

$$\bar{\Phi}_{\text{CSA}} = 2 \Phi_{\text{CSA}} \left(0; \frac{t_{\text{R}}}{2}\right) = 4 \frac{S_1}{\omega_{\text{R}}} \cos \gamma - 4 \frac{C_1}{\omega_{\text{R}}} \sin \gamma \quad (3.15)$$

gegeben ist. Treten Reorientierungen während t_{m} auf, so unterscheiden sich die Phasen nach der ersten ($\bar{\Phi}_{\text{CSA},1}$) und der zweiten π -Impulsfolge ($\bar{\Phi}_{\text{CSA},2}$). Das gesamte stimulierte Echosignal wird über einen entsprechenden Phasenzyklus [deAzevedo 00] durch alternierende Speicherung der $\hat{I}_{\text{x}}$ -Komponente (cos-cos-Anteil) und der $\hat{I}_{\text{y}}$ -Komponente (sin-sin-Anteil) akquiriert.

$$S_{\text{Echo}} = \left\langle \cos \frac{N}{2} \bar{\Phi}_{\text{CSA},1} \cos \frac{N}{2} \bar{\Phi}_{\text{CSA},2} + \sin \frac{N}{2} \bar{\Phi}_{\text{CSA},1} \sin \frac{N}{2} \bar{\Phi}_{\text{CSA},2} \right\rangle \quad (3.16)$$

Ein komplettes refokussiertes Echo ($S_{\text{Echo}} = 1$) wird nur für die Abwesenheit von Reorientierungsprozessen während t_{m} beobachtet ($\sin^2 x + \cos^2 x = 1$). Ein reines CODEX Austauschspektrum, welches ausschließlich Signale austauschender Molekülpositionen enthält, wird daher als Differenz zwischen einem CODEX-Spektrum, in welchem segmentelle Reorientierungen während t_{m} zu einer Dephasierung der Intensität führen, und einem Referenzspektrum mit infinitesimal kurzer Mischzeit, während der keine Reorientierungen stattfinden, erhalten. Exemplarisch sind in *Abbildung 3.7a* reine Austauschintensitäten von Poly(methylmethacrylat), PMMA, in Zusammenschau mit dem zugehörigen Referenzspektrum gezeigt. Um T_1 -Relaxationseffekte zu minimieren, wird die Summe aus Misch- und z-Filterzeit Δ konstant gehalten. Die normalisierte CODEX-Austauschintensität

$$E_{t_{\text{m}}, \delta N t_{\text{r}}} = \frac{S_{0, \delta N t_{\text{r}}} - S_{t_{\text{m}}, \delta N t_{\text{r}}}}{S_{0, \delta N t_{\text{r}}}} \quad (3.17)$$

ist von t_{m} , aber auch von der Wiedereinkopplungszeit $N t_{\text{r}}$ sowie vom Anisotropieparameter δ_{CS} abhängig. Während für definierte Reorientierungsprozesse in kristallinen Substanzen oder einfachen Molekülen die Korrelationsfunktion $E(t_{\text{m}})$ häufig durch einen monoexponentiellen Fit wiedergegeben werden kann (z. B. DMS, *Abbildung 3.7b*), müssen in komplexen amorphen Systemen wie PMMA zumeist Korrelationszeitenverteilungen ange-

nommen werden, die Anpassung der t_m -Abhängigkeit erfolgt dann über die KWW-Funktion (Gleichung 3.13). Die Ratenkonstante k_c ergibt sich für einen dynamischen Prozeß mit M äquivalenten Reorientierungspositionen zu:

$$k = \frac{1}{M \cdot t_c} \quad (3.18)$$

Bei langen Mischzeiten $t_m \gg t_c$ erreicht die Austauschintensität einen Grenzwert

$$E_\infty = f_m \cdot \frac{M-1}{M}, \quad (3.19)$$

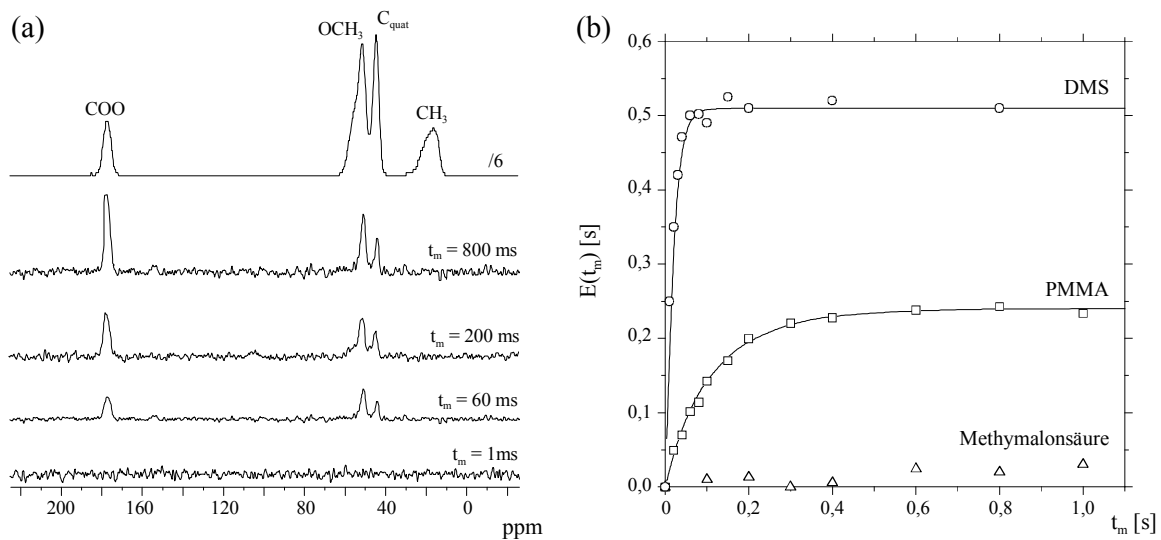


Abbildung 3.7. (a) CODEx-Spektren von PMMA als Funktion der Mischzeit t_m , aufgenommen bei $T = 290$ K und $t_R^{-1} = 10$ kHz. Oben: Skaliertes Referenzspektrum. (b) Normalisierte reine CODEx-Austauschintensität $E(t_m)$ für den Carboxylkohlenstoff von PMMA, für DMS und für Methylnalonsäure als Funktion von t_m ($T = 290$ K). Der Fit für PMMA ist eine gestreckte Exponentialfunktion (Gleichung 3.13) mit $E_\infty = 0,24$, $\beta = 0,89$ und $t_{c,KWW} = 104$ ms, für DMS eine reine Exponentialfunktion mit $E_\infty = 0,51$ und $t_c = 16,9$ ms. Methylnalonsäure zeigt bei längeren Mischzeiten Spindiffusion.²

² Die Daten reproduzieren Ergebnisse einer persönlichen Mitteilung von Prof. Klaus Schmidt-Rohr, die dann später in [deAzevedo 99] veröffentlicht wurden. Diese Konsistenzüberprüfung war im Rahmen einer erstmaligen Implementierung der zu jener Zeit vollkommen neuen CODEx-Technik auf unseren Spektrometern unumgänglich.

der neben M auch Information über den mobilen Anteil des beobachteten Molekülfragmentes enthält. Da sowohl über multidimensionale NMR-Methoden [Schmidt-Rohr 94b], als auch durch das Vier-Zeiten CODEX-Experiment (s. unten) [deAzevedo 00] die Reorientierung der Carboxylfunktion in PMMA als 180° -Reorientierung zwischen zwei austauschenden Positionen identifiziert wurde ($M = 2$), entspricht eine finale Austauschintensität $E_\infty = 0,23$ einem mobilen Anteil von 46 % (*Abbildung 3.7b*).

Die Abhängigkeit der normalisierten CODEX-Austauschintensität von der Wiedereinkopplungszeit Nt_r beinhaltet Information über den Reorientierungswinkel der beobachteten Bewegung. Grundsätzlich führen kleinere Sprungamplituden erst mit längeren Wiedereinkopplungszeiten auf eine signifikante Dephasierung der Austauschintensität. Dabei kann für axialsymmetrische Reorientierungen ($\eta_{CS} = 0$) gezeigt werden [deAzevedo 99], daß der funktionale Zusammenhang von Austauschintensität und dem *Produkt* aus Nt_r und δ_{CS} zu Masterkurven führt, die allein vom Reorientierungswinkel abhängig sind.

Durch eine Bestimmung von E_∞ allein können gemäß *Gleichung 3.19* f_m und M nicht unabhängig voneinander angegeben werden. Die Zahl austauschender Molekülpositionen M ist aber über das Vier-Zeiten CODEX-Experiment zugänglich, welches aus zwei aufeinanderfolgende reguläre (Zwei-Zeiten) CODEX-Sequenzen aufgebaut ist (*Abbildung 3.6b*). Die erste CODEX-Folge dient als ein dynamischer Filter zur Selektion mobiler Anteile, deren Austauschverhalten dann über das zweite CODEX abgefragt werden kann. Insgesamt müssen dazu vier getrennte Vier-Zeiten Experimente $D_{4t}(t_{m,1}, t_{m,2})$ mit verschiedenen Mischzeitenkombinationen, namentlich 1. $(0,0)$, 2. $(t_{m,1}, 0)$, 3. $(0, \infty)$ und 4. $(t_{m,1}, \infty)$, aufgenommen werden.³ Über eine geeignete z-Filterzeit Δ wird dabei die Summe der Zeiten $t_{m,1} + t_{m,2} + \Delta$, in denen die Magnetisierung auf Z gespeichert ist, zur Minimierung von T_1 -Relaxationseffekten als konstant gewählt. Sämtliche Spektren werden auf die Referenzintensität

$$D_{4t}(t_{m,1}, t_{m,2}) = \frac{S_{t_{m,1}, t_{m,2}}}{S_{0,0}} \quad (3.20)$$

normiert ($D_{4t}(0,0) = 1$). Während die Differenz der (normierten) Spektren $D_{4t}(0,0)$ und $D_{4t}(t_{m,1}, 0)$ auf ein Spektrum mobiler Segmente ohne Austausch während $t_{m,2}$ führt, resultiert

³ Experimentell werden Mischzeiten „ $t_m = 0$ “ so kurz gewählt, daß lediglich vernachlässigbarer Austausch stattfindet, während Mischzeiten „ $t_m = \infty$ “ im Plateauwert E_∞ des 2-Zeiten-CODEX Experimentes liegen.

aus der Differenz der Spektren $D_{4t}(0, \infty)$ und $D_{4t}(t_{m,1}, \infty)$ ein reines CODEX-Spektrum mobiler Segmente. Es kann gezeigt werden [deAzevedo 00], daß der zugehörige Differenzenquotient direkt mit M verknüpft ist über:

$$\frac{1}{M} = \frac{\Delta D_{4t}(t_{m,1}, \infty)}{\Delta D_{4t}(t_{m,1}, 0)} = \frac{D_{4t}(0, \infty) - D_{4t}(t_{m,1}, \infty)}{D(0, 0) - D(t_{m,1}, 0)} \quad (3.21)$$

3.3.3 Rotorkodierung des heteronuklear dipolar geordneten Zustandes – REPT-HDOR

Die Impulsfolge des REPT-HDOR Experimentes (*recoupled polarisation-transfer heteronuclear dipolar order rotor-encoding*), obschon kein Multiquantenexperiment im eigentlichen Sinne, ist sehr wohl aus den charakteristischen Bausteinen eines solchen aufgebaut (Abbildung 3.8a,b). Diese Variante einer ganzen Klasse heteronuklearer Wiedereinkopplungstechniken [Saalwächter 01] ist ein zweidimensionales NMR Experiment, in welchem die unter sehr schnellem MAS (≥ 25 kHz) heteronuklear entkoppelte, spektral aufgelöste chemische ^{13}C -Verschiebung mit einer indirekten Dimension korreliert wird, in der dipolare ^1H - ^{13}C -Kopplungsinformation in Form von Rotationsseitenbandenmustern kodiert ist. Allen REPT-Techniken gemeinsam ist die Erzeugung einer heteronuklearen Mehrspinkohärenz durch einen Transfer der Protonenmagnetisierung auf die andere Kernsorte, hier ^{13}C . Da die dipolare Kopplungsstärke sowohl Funktion des internuklearen C-H-Abstandes als auch der Dynamik auf der sehr kurzen, experimentellen Zeitskala ist, kann für wohldefinierte molekulare Fragmente wie CH , CH_2 oder CH_3 mit bekanntem Kern-Kern-Abstand dynamische Information über eine Anpassung numerischer Simulationen an die Seitenbandenspektren direkt extrahiert werden.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Methode sind einige Vorbemerkungen zu den Grundlagen von Mehrquantensequenzen unerlässlich. Unter sehr schnellem MAS ist das Zeitsignal eines Einpuls experimentes durch Zweispeinkorrelationen dominiert [Gottwald 95]. Zwei Spin- $1/2$ -Kerne beispielsweise können nun unter dem ausschließlichen Einfluß der Zeeman- und der chemischen Verschiebungswechselwirkung einen Nichtgleichgewichtszustand annehmen, der als kohärente Überlagerung der Zustände mit vorzeicheninvertierter magnetischer Spinquantenzahl $M = \pm 1/2$ zu verstehen ist und der daher als *Einquantenkohärenz* ($\Delta M = \pm 1$) bezeichnet wird. Demgegenüber führt der Einfluß einer störenden Wechselwirkung wie der dipolaren Kopplung zu einer Überlagerung von Zuständen, zwischen denen gleichzeitig eine gleichgerichtete Änderung von M beider Spins erfolgen kann ($\Delta M = \pm 2$, *Doppelquanten-*

Bei einer beliebigen Inkrementierung der Evolutionszeit $\Delta t_1 \ll t_R$ ist die Rotorphase γ zum Zeitpunkt des Eintritts in die Rekonversionsphase gegenüber dem Beginn der Anregungssequenz verschoben (*Abbildung 3.9a*). Da diese ursprüngliche Rotorphase γ mit der Phasenänderung $\omega_R t_1$ durch die Probenrotation am magischen Winkel über

$$\overline{\Phi}_{t_1} = 2 \Phi_{D_{SL}}(t_1; t_R/2 + t_1) = \frac{-D_{SL}}{\omega_R} 2\sqrt{2} \sin 2\beta \sin(\omega_R t_1 + \gamma) \quad (3.22)$$

verknüpft ist, wird der gemittelte Hamilton-Operator der Rekonversion $\hat{H}_{Rek}$ durch die Rotation kodiert. Die dadurch induzierte t_1 -Abhängigkeit führt zu einer Amplitudenmodulation des akquirierten Signals, welches für eine DQ-Kohärenz eines einzelnen Spinpaares gegeben ist durch:

$$S_{MQ}(t_1) = \left\langle \sin N_{Anr} \overline{\Phi}_0 \sin N_{Rek} \overline{\Phi}_{t_1} \right\rangle \quad (3.23)$$

Durch Fourier-Transformation des t_1 -Signals erhält man Rotationsseitenbanden bei Frequenzen, die ganzzahligen Vielfachen der Rotorfrequenz entsprechen. Der skizzierte Mechanismus, der zum Auftreten von Rotationsseitenbanden führt, ist unabhängig von der Ordnung der sich in t_1 entwickelnden Kohärenz und wird als Rotorkodierung der Rekonversionsphase (*reconversion rotor encoding*, RRE) bezeichnet [Friedrich 98]. Einsetzen von *Gleichung 3.22* in *3.23* zeigt unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\sin(x \sin(\omega_R t_1 + \gamma)) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(x) \sin((2n+1)\omega_R t_1 + (2n+1)\gamma), \quad (3.24)$$

daß die Seitenbanden eines einzelnen Spinpaares aufgrund der sin-Abhängigkeit symmetrisch sowie aufgrund des $(2n+1)$ -Vorfaktors ungerader Ordnung sind. Die Seitenbandenintensitäten I_n können durch eine analytische Berechnung des Pulvermittels über die Rotorphase explizit angegeben werden [De Paul 00]:

$$I_{2n+1} = \frac{1}{2} \int_{\beta=0}^{\pi} J_{2n+1}\left(N_{Anr} \frac{D_{SL}}{\omega_R} 2\sqrt{2} \sin 2\beta\right) J_{2n+1}\left(N_{Rek} \frac{D_{SL}}{\omega_R} 2\sqrt{2} \sin 2\beta\right) \sin n\beta d\beta \quad (3.25)$$

Dieses Integral über ein Produkt aus sogenannten BESSEL Funktionen, $J_n(x)$, ist über Computersimulationen zugänglich. Da die Intensität der Rotationsseitenbanden dabei von dem Quotienten $N \cdot D_{SL} / \omega_R$ (hier: $N = N_{\text{Rek}} = N_{\text{Anr}}$) abhängig ist, kann bei gegebener Rotationsfrequenz mittels eines berechneten Seitenbandenmusters folglich direkt die dipolare Kopplungskonstante D_{SL} eines SL-Spinpaares angegeben werden. Desweiteren ermöglicht eine definierte Reduktion von D_{SL} beispielsweise gegenüber dem starren Zustand oder als Funktion der Temperatur die Identifikation und Charakterisierung sehr schneller dynamischer Prozesse auf der experimentellen Zeitskala ($t_c = \geq 10^5$ Hz). *Abbildung 3.9b* zeigt Rotationsseitenbandenmuster für verschiedene Werte von $N \cdot D_{SL} / \omega_R$. Die Seitenbandenintensitäten $I_n(n \cdot \nu_R)$ geben eindeutig nicht, wie es für Einquanten Spektren beobachtet wird, die Anisotropie der dipolaren Wechselwirkung wieder, sondern können durch Verlängerung der Wiedereinkopplungszeit hin zu höheren Frequenzen $\nu = n \cdot \nu_R$, d. h. zu höheren Ordnungen n , „gepumpt“ werden.

Das Auftreten symmetrischer Seitenbandenmuster in der indirekten Dimension des REPT-HDOR-Experimentes kann vollständig durch den RRE-Mechanismus beschrieben werden, da während t_1 ein dipolar geordneter Zustand $\propto \hat{I}_z \hat{S}_z$ vorliegt, dessen Spinanteil keiner zeitlichen Evolution in t_1 unterliegt. Für die Anregung dieser longitudinalen dipolaren Zweispinordnung wird Protonenmagnetisierung verwendet, die unter schnellem MAS zunehmend ineffizientere ^1H - ^{13}C -Kreuzpolarisation wird überflüssig. So entwickelt sich die durch den ^1H -90°-Impuls (ϕ_1) erzeugte Protonenmagnetisierung $\hat{I}_y$ unter MAS und unter dem Einfluß der heteronuklearen dipolaren Kopplung zunächst gemäß *Gleichung 2.52*. Durch die Abfolge von π -Impulsen im Abstand einer halben Rotorperiode wird während t_{Anr} eine Antiphasenkohärenz $2\hat{I}_x \hat{S}_z$ angeregt, die sich über den Konversionsimpuls ϕ_2 schließlich nach $2\hat{I}_z \hat{S}_z$ überführen läßt. Die mittels des Rekonversionsimpulses ϕ_3 erzeugte Antiphasenkohärenz, welche gegenüber der Anti-Pasenkohärenz in t_{Anr} vertauschte Spinidentitäten besitzt ($\propto \hat{I}_z \hat{S}_x$), entwickelt sich unter dem Einfluß der heteronuklearen dipolaren Kopplung sowie unter der Rekonversionsimpulsfolge zurück in rotormodulierte longitudinale Magnetisierung, die durch einen 90°-Impuls ausgelesen wird. Da die Rotationsseitenbandenmuster für das REPT-HDOR-Experiment symmetrisch um eine Nullfrequenz ohne spektralen Aufseht angeordnet sind, ist keine phasensensitive Detektion notwendig. Die daher mögliche Beschränkung auf die Akquisition eines reinen cos-Datensatzes in t_1 – die sin-Komponente ist Null, trägt also nicht zum Signal bei – halbiert die Dauer des Experimentes gegenüber verwandten REPT-Techniken [Saalwächter 00].

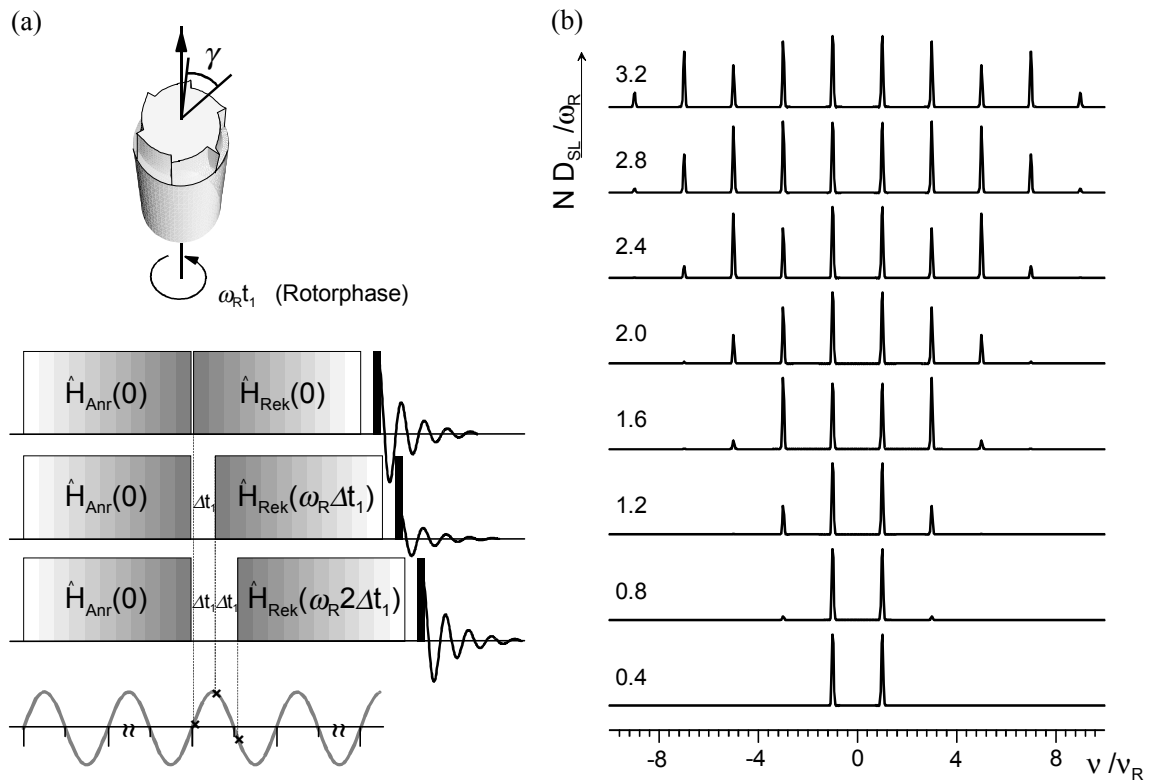


Abbildung 3.9. (a) Prinzip des RRE-Mechanismus (s. Text), der in der MQ MAS Spektroskopie im allgemeinen und beim REPT-HDOR Experiment im speziellen zum Auftreten von Rotationsseitenbanden führt. (b) Heteronukleare REPT-HDOR Seitenbandenmuster, wie sie durch eine Fourier-Transformation des pulvergemitelten t_1 -Zeitsignals aus Gleichung 3.23 hervorgehen, als Funktion des dimensionslosen Parameters $N \cdot D_{\text{SL}} / \omega_R$.

Kapitel 4

Molekulare Dynamik in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen

Die Zeitskala des dynamischen Glasübergangs polymerer Systeme wurde in der Vergangenheit durch eine Vielzahl experimenteller Techniken wie dielektrischer und mechanischer Relaxationsspektroskopie, Photonenkorrelationsspektroskopie oder Kalorimetrie untersucht [Ferry 80], [McCrum 91], [Donth 01]. Die fortschreitende Entwicklung mehrdimensionaler NMR-Techniken ermöglichte demgegenüber den Zugang zu geometrischer und zeitlicher Information innerhalb eines Experimentes bzw. einer Gruppe von (NMR-) Experimenten [Schmidt-Rohr 94a]. So können frühe ^2H 2D Austausch-NMR-Untersuchungen an Polystyrol (PS) [Kaufmann 90], [Pschorn 91], Polypropylen (PP) [Schaefer 90] oder cis-1,4 Polyisopren (PIP) [Schaefer 92] über einen Temperaturbereich von T_g bis $T_g + 20$ K unter der Annahme diffusiver Bewegungsprozesse interpretiert werden. Die langsame, lokale Reorientierung der C- ^2H -Bindung ist an die kooperative Bewegung der α -Relaxation gekoppelt: Die Temperaturabhängigkeit der extrahierten Diffusionsraten korrespondiert mit Daten aus dielektrischer (PS, PIP), mechanischer (PP, PS) oder Photonenkorrelationsspektroskopie (PP, PS), wobei die polymerspezifischen WLF-Kurven im Hochfrequenzbereich ($10^6 - 10^8$ Hz) durch ^{13}C T_1 -Relaxationszeiten fortgeführt werden. Erst durch eine experimentelle Erweiterung hin zu 3D ^2H -Austausch [Leisen 94] bzw. zu 3D ^{13}C -DICO (*difference correlated*) NMR-Experimenten [Kuebler 96] wurde der Nachweis einer Überlagerung von Kleinwinkellibrationen (t_D) und Großwinkelsprüngen (t_S) am Beispiel des PS in der kalten Schmelze kurz oberhalb T_g möglich, da Sprungprozesse in 2D Austauschspektren nicht detektiert werden können, wenn die

Zeitskalen beider Bewegungstypen dicht zusammenliegen ($t_s/t_D \leq 50$) [Wefing 88a]. Eine differenzierte Analyse der Zeitskala wie auch der Amplitude schnellerer Kleinwinkel- ($< 0,1^\circ$) sowie langsamerer Großwinkelreorientierungen ($10^\circ \pm 5^\circ$) gelang anhand von Poly(vinylacetat) durch 2D NMR-Echoexperimente [Tracht 98], [Tracht 99] (*Abbildung 4.1a*). Die Abweichungen zu Ergebnissen aus dielektrischer Spektroskopie [Fytas 85a] oder ^2H -NMR [Zemke 94a,b] liegen in einem Bereich, wie dieser selbst bei Messungen an ein und derselben Probe aufgrund der Anwendung verschiedener experimenteller Techniken beobachtet wird [Beiner 96]. Großwinkelsprünge werden mit Konformationsumlagerungen assoziiert (*Abbildung 4.1b*), denen eine Schlüsselrolle innerhalb des dynamischen Glasübergangs zukommt [McCrum 91]. Ihr expliziter experimenteller Nachweis als ein integraler Bestandteil der α -Relaxation erfolgte erstmalig durch die Anwendung eines ^{13}C 2D Austausch-NMR-Technik unter MAS [Zemke 91], [Zemke 94b], welche sich seitdem als Methode zur quantitativen Bestimmung der konformativen Dynamik amorpher Polymere etabliert hat [Kaji 01a]. Es entsteht das Bild eines universellen α -Prozesses, auf dessen Zeitskala sowohl makroskopische Relaxation als auch lokale Bewegungsmoden der NMR zusammenfallen.

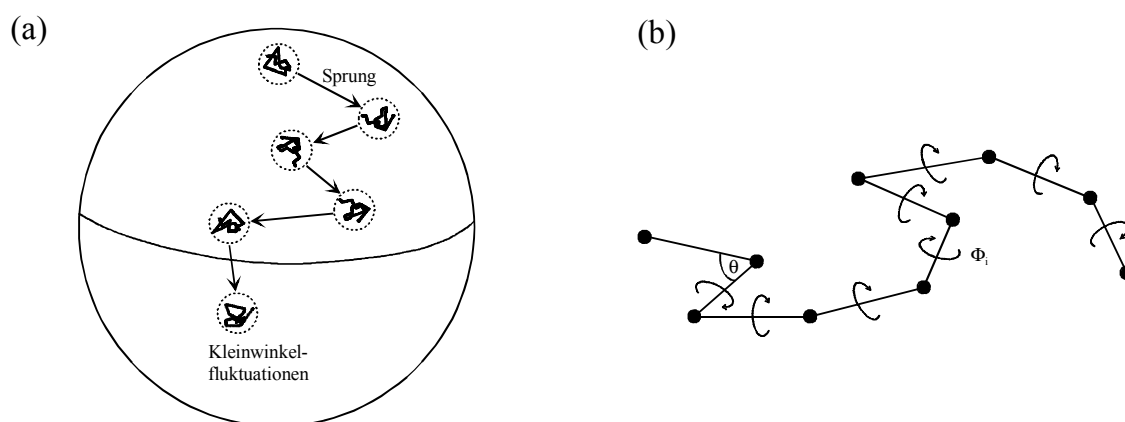


Abbildung 4.1. (a) Schematisierung der Vorstellung der komplexen segmentellen Dynamik in amorphen Polymersystemen. Räumlich eingeschränkte Kleinwinkelfluktuationen, welche auch als diffusive Rotationsbewegungen aufgefaßt werden können, sind überlagert von gelegentlichen Reorientierungen mit größerer Amplitude [Tracht 99]. (b) Konformationsumlagerungen des Polymerrückgrates [Zemke 94b]. Die Gesamtheit dieser molekularen Prozesse in (a) und (b) wird in der α -Relaxation zusammengefaßt, wie sie makroskopisch aus rheologischen und dielektrischen Relaxationsmessungen, über PCS oder Kalorimetrie zugänglich ist.

Ist diese einheitliche Beschreibung der segmentellen Relaxation auf andere Polymere unabhängig von ihrer exakten molekularen Struktur übertragbar? 1D und 2D ^{13}C -NMR-Experimente zeigen in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen eine hohe Anisotropie der moleku-

laren Dynamik auf der Zeitskala der α -Relaxation [Kulik 94a,b]. Desweiteren können über 3D DICO-NMR Korrelationen molekularer Orientierungen der Hauptkette nachgewiesen werden, deren Sprungbewegungen geometrisch eingeschränkt sind und deren Lebensdauer die mittlere Korrelationszeit der α -Relaxation, wie sie aus ^2H 2D Austausch-NMR zugänglich ist [Kuebler 97], übertrifft [Kuebler 96]. Die experimentellen Befunde implizieren die Existenz einer gegenüber der segmentellen Relaxation deutlich verlangsamten Zeitskala in der PEMA-Schmelze. Die quantitative Erfassung dieser separierten Zeitskala, die, wie wir sehen werden, die konformative Isotropisierung der Polymerkette beschreibt, ist der Inhalt des nachstehenden, zentralen Kapitels dieser Arbeit.

Nach einer Vorstellung der Bedeutung (4.1.1) und Synthese (4.1.2) der behandelten Poly((ethyl)methacrylate) werden einige ihrer polymerphysikalischen Charakteristika unter besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit der Glastemperaturen von Polymerisationsgrad, Taktizität oder Seitenkettenlänge diskutiert (4.1.3). Die Separation der Hauptkettenisotropisierung von der $\alpha(\beta)$ -Relaxation in PEMA-Schmelzen wird bezüglich ihrer Phänomenologie (4.2.1), ihrer Zeitskala (4.2.2) und ihrer Geometrie (4.2.3) durch statische 1D ^{13}C -NMR und 2D ^{13}C -Austausch-NMR eingeführt. Der Frage nach ihren molekularen Grundlagen wird durch Variation struktureller Parameter wie Molekulargewicht (4.2.4), Taktizität (4.2.5) oder Natur der Estergruppe (4.2.7) unter besonderer Berücksichtigung der zugehörigen Längenskala (4.2.4 und 4.2.6) nachgegangen. Die Abschnitte 4.3.1 bzw. 4.3.2 zeigen einen experimentellen Zugang zu intramolekularer, konformativer Struktur im PEMA-Glaszustand durch 2D DQ-Techniken bzw. zu intersegmenteller Ordnung in der PEMA-Schmelze durch WAXS auf, bevor in 4.3.3 unabhängig von den voranstehenden Messungen zur Identifikation der Isotropisierung der Hauptkette die Zeitskala konformativer Umlagerungen für PEMA und PMMA über 1D ^{13}C -NMR und 2D ^{13}C -Austausch-NMR, jeweils unter langsamem MAS, bestimmt wird.

4.1 Poly(methacrylate): Systeme

4.1.1 Bedeutung und ausgewählte Anwendungen

Poly(n-alkylmethacrylate) (PnAMA) werden seit 1935 großtechnisch hergestellt. Das Monomer gewinnt man aus Aceton und Cyanwasserstoff. Methacrylate werden in Substanz, Emulsion, Suspension oder Lösung polymerisiert [Elias 92]. Es resultieren amorphe, glasklare

Polymere hoher Hydrolyse- und photochemischer Stabilität. Poly(methacrylate) mit kurzen n-Alkylseitenketten zählen nach anwendungstechnischer Klassifizierung zu den thermoplastischen Kunststoffen. Aufgrund der gegenüber seinen Homologen deutlich erhöhten Glasstemperatur von etwa 100 °C besitzt Poly(methylmethacrylat) (PMMA) die größte Anwendungsbreite und damit das höchste Produktionsvolumen. Bekannt ist PMMA unter dem Warenzeichen Plexiglas® der Fa. Degussa/Röhm. Dabei ist es die Eigenschaftskombination hoher Lichtdurchlässigkeit bis ins nahe UV und brillantem Oberflächenglanz verbunden mit ausgezeichneter Witterungs- und Alterungsbeständigkeit, die eine vielfältige Verwendung als Verglasungen in der Bau- und Leuchtenindustrie, als Isolatoren in der Elektroindustrie oder als Lichtleiter und Linsen in der Optik ermöglichen. Als moderne Produktentwicklungen seien exemplarisch extrem schlagzähe Copolymere mit Styrol und Butadienkautschuken sowie der Einsatz des reinen Kunststoffes in der Digital Versatile Disc (DVD) Technologie genannt [Feldmann 95]. Höhere Methacrylsäureester dienen als Copolymere mit PMMA der Verbesserung der Viskositätseigenschaften von Mineralölen. Mischpolymerisate mit Acrylnitrilen zeigen gegenüber den Komponenten erhöhte Zug- und Biegefestigkeit und finden beispielsweise Verwendung in der orthopädischen Medizin oder bei der Herstellung explosionsgeschützter Verglasungen [Vieweg 75]. PEMA wird emulgiert Klebstoffen, Anstrichen oder Imprägnierungen zugesetzt [Franck 88]. Eine wesentliche Einschränkung ihrer Anwendung erfahren Poly(methacrylate) neben ihrer thermischen Instabilität bei Temperaturen größer etwa 180°C durch die lohnintensive Monomersynthese.

4.1.2 Synthetische Aspekte

Monomersynthese. Die klassische, technisch auch heute noch verbreitete Monomersynthese geht von Aceton und HCN aus, deren dehydratisiertes Eliminierungsprodukt, Acetonitril, verseift und mit Methanol zum n-Alkylmethacrylat verestert wird. Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten isotoopenmarkierten PMMA- und PEMA-Proben erfolgte analog.¹ Das an der Carboxylgruppe ¹³C-markierte Monomer wird dabei durch Einsatz von Na¹³CN erhalten, während die seitenkettendeuterierten Methacrylate aus der Veresterung des jeweiligen volldeuterierten Alkohols hervorgehen. Demgegenüber wurden sowohl der Butyl- als

¹ Die isotoopenmarkierten Monomere wurden von Frau Uta Pawelzik synthetisiert und radikalisch polymerisiert. Die anionische Synthese kurzkettiger ataktischer Poly(ethylmethacrylate) wurde von Dipl.-Chem. Sabine Renker durchgeführt.

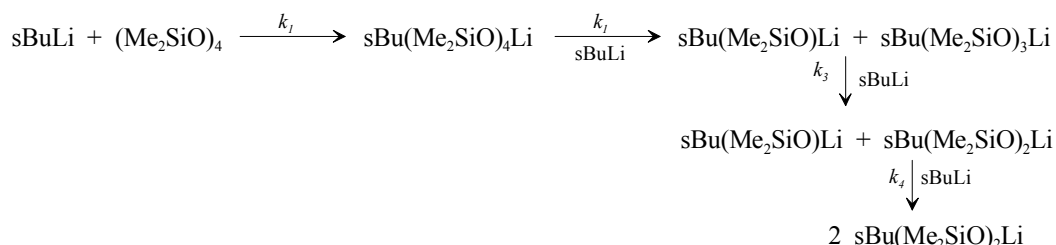
auch der Hexyl(methacrylsäureester) durch Umsetzung des Natriumsalzes der Methacrylsäure mit Tributyl- bzw. Trihexylphosphat synthetisiert [Wind 01c].

Ataktische Poly(methacrylate). Durch Einsatz einer entsprechenden Mischung aus markiertem und unmarkiertem Monomer werden aus der radikalischen Polymerisation in Toluol (PMMA, PEMA) bzw. Chlorbenzol (PBMA, PHMA) Produkte mit lediglich 20%iger statistischer ^{13}C -COOR-Markierung gewonnen, was eine homonukleare dipolare Verbreiterung von ^{13}C -Spektren vermeidet und Spindiffusionseffekte minimiert [Schmidt-Rohr 94]. Die Initiatorkonzentration reguliert das Molekulargewicht der Polymere. Führt die radikalische Polymerisation über Kettenverzweigungs- und Abbruchreaktionen zu Produktgemischen mit breiter Molekulargewichtsverteilung, so können über anionische Polymerisation Makromoleküle definierter Kettenlänge, Topologie oder gar Taktizität maßgeschneidert synthetisiert werden. Um gering verteilte, kurzkettige Poly(methacrylate) zu erhalten, wird das Monomer anionisch mit Diphenylhexyllithium (DPHLi) in THF polymerisiert [Baskaran 99].

Isotaktisches Poly(ethylmethacrylat). In der von Szwarc Mitte der 50er Jahre entwickelten, klassischen „lebenden“ anionischen Polymerisation erfolgt Kettenwachstum durch nucleophile Addition eines Alkalimetall-Oligomer-Ionenpaares an freie Monomereinheiten [Szwarc 56], [Young 84]. Im Fall der Methacrylate gilt diese Nucleophilie auch deren polarer Carbonylfunktion und ihrem aciden α -Wasserstoff, so daß bei Einsatz herkömmlicher organometallischer Initiatoren wie den Konstitutionsisomeren des Butyllithium zum Teil dominierende Nebenreaktionen auftreten, die eine Polymerisation verhindern. Die Reaktivität der anionischen Spezies muß daher durch Koordination mit σ - oder μ -Liganden kontrolliert werden, die die Tendenz von Lithiumorganylen zur Bildung von $(\text{LiR})_n$ -Clustern ($n = 4; 6$) in unpolaren Medien nutzen. Zwar werden durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Lewisbasen in der Koordinationssphäre der Lithiumenolat-Ionenpaare deren Stabilität erhöht und ihre Reaktivität insbesondere bezüglich Sekundärreaktionen herabgesetzt, eine Kontrolle der Stereochemie erfolgt jedoch nicht. In Analogie zur Ligand-freien anionischen Polymerisation in THF (s. o.) entstehen hoch syndiotaktische Poly(methacrylate) [Hatada 00].

Es ist seit langem bekannt, daß die Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol ohne weitere Additive zu PMMA mit relativ hohem Anteil isotaktischer Triaden ($mm \sim 60\%$), aber auch zu extrem breiten Molekulargewichtsverteilungen führt [Tsunurata 66]. Die Herstellung isotaktischer Poly(methacrylate) der höheren Homologen gelang demgegenüber erst in der allerjüngsten Vergangenheit. Die von Hatada et. al. eingeführte isotaktische Methacrylat-Polymerisation über den Grignard $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ in Gegenwart von Trialkylaluminium-Verbindungen führt zu Makromolekülen definierter Kettenlänge, ist aber sehr langsam

und zur Synthese hoher Molekulargewichte mit $M_w > 10000 \text{ g mol}^{-1}$ daher ungeeignet (PMMA: [Hatada 85], PEMA: [Janco 00]). Die innerhalb dieser Arbeit genutzte Synthese von i-PEMA geht auf Jérôme et. al. zurück, der über die isotaktische Methacrylat-Polymerisation in Toluol unter moderaten Bedingungen ($T = 0 \text{ °C}$) in Gegenwart von Lithiumsinolaten berichtet (PMMA: [Zundel 98a], PEMA, PBMA: [Zune 99]). Mechanistisch wird dabei zunächst *in situ* der Sinolat-Ligand $s\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{Li}$ aus dem Initiator sec-Butyllithium ($s\text{BuLi}$) und Octamethylcyclotetrasiloxan $((\text{Me}_2\text{SiO})_4)$ in einer Kette von Resubstitutionsreaktionen gebildet (Schema 4.1). Bei hohem Ligand/Initiator-Verhältnis $R = [s\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{Li}] / [s\text{BuLi}] > 21$ konnte durch ^7Li NMR in Lösung $\{s\text{BuLi}, s\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{Li}\}$ als die einzige reaktive Spezies identifiziert werden [Zundel 98b], notwendige Voraussetzung für die Entstehung eng verteilter Polymere.



Schema 4.1. Reaktion von $s\text{BuLi}$ mit $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$.

4.1.3 Polymerphysikalische Charakterisierung

Kalorische Glasübergangstemperaturen. Die Glasübergangstemperaturen wurden durch Differenzkalorimetrie (DSC) bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} bestimmt (Tabelle 4.1). Als DSC T_g -Daten wurden dabei die Temperaturen der halben Höhe der Glasstufe angegeben. Die Wärmekapazitätsänderung während dieses thermischen Übergangs zweiter Ordnung im DSC-Thermogramm hat dann gerade die Hälfte ihres Wertes erreicht. Zeigen die kalorischen Glasübergangstemperaturen von Poly(methacrylaten) einer Seitenkettenlänge mit vergleichbarem Molekulargewichten und Polydispersitäten unabhängig von Grad und Art der Isotopenmarkierung hohe Übereinstimmung, so differieren sie deutlich in Abhängigkeit von Molekulargewicht, Länge der Ester-Seitengruppe und Taktizität. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der molekularen Masse kann dabei für eine Vielzahl von Polymeren durch die Fox-Flory-Gleichung [Fox 50] beschrieben werden.

$$T_g = T_g^\infty - K \cdot M_n^{-1} \quad (4.1)$$

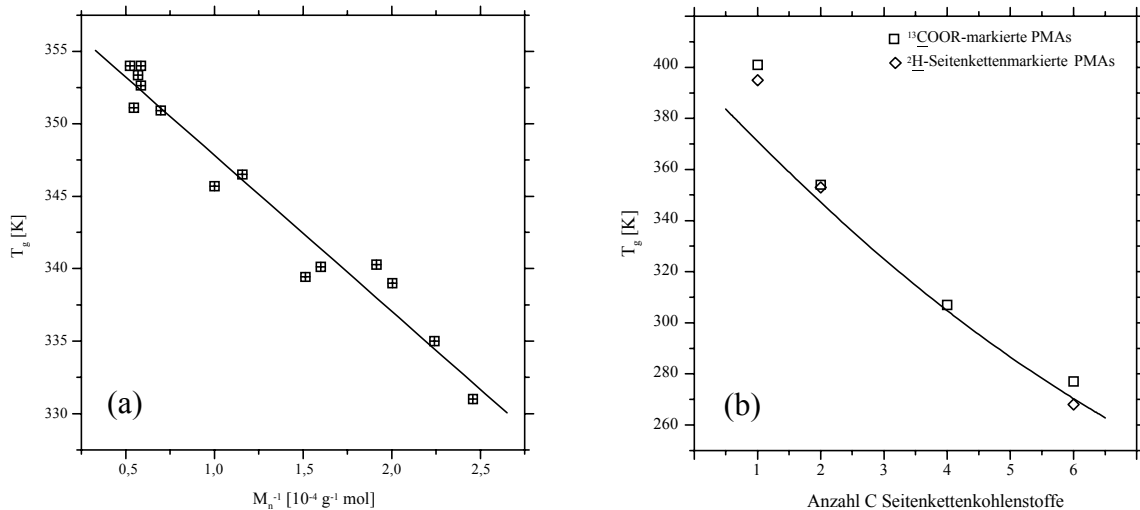


Abbildung 4.2. (a) Molekulargewichtsabhängigkeit des Glasübergangs für radikalisch polymerisierte *a*-PEMA-Proben ($rr = 0,80 \pm 0,02$) gemäß Gleichung (4.1). Die entsprechenden Fox-Flory-Parameter finden sich im Text. (b) Glasübergang als Funktion der Zahl *C* der Seitenkettenkohlenstoffe radikalisch polymerisierter Poly(methacrylate) mit hoher molekularer Masse. Die ausgezogene Linie basiert auf DSC-Literaturdaten [Floudas 98].

K ist eine polymerspezifische Konstante, M_n ist das Zahlenmittel des Molekulargewichtes. Qualitativ nähert sich T_g mit steigender Kettenlänge einem Maximalwert an, wobei bei niedriger molekularer Masse bereits kleinere Kettenverkürzungen mit einer deutlichen Absenkung der Glasübergangstemperatur verknüpft sind. Das zugrundeliegende Modell basiert auf der Vorstellung einer für kurze Ketten erhöhten Anzahl freier Kettenenden pro Volumenelement der Probe, wobei deren größere Mobilität durch eine Absenkung von T_g reflektiert wird. Es existieren eine Reihe systematischer Untersuchungen der Molekulargewichtsabhängigkeit von Poly(methylmethacrylaten) verschiedener Taktizität, welche die Fox-Flory-Gleichung bestätigen. Entsprechende Arbeiten zu den höheren Homologen der PMA-Serie fehlen dagegen. Exemplarisch seien an dieser Stelle Daten für *s*-PMMA ($K = 9,38 \cdot 10^4$, $T_g^\infty = 396 \text{ K}$), *i*-PMMA ($K = 4,34 \cdot 10^4$, $T_g^\infty = 323 \text{ K}$) [Ute 95] sowie *a*-PMMA ($K = 2,95 \cdot 10^5$, $T_g^\infty = 387 \text{ K}$) aufgeführt [Thompson 66]. Vergleichbare Angaben finden sich auch bei Beevers und White [Beevers 60]. Die Molekulargewichtsabhängigkeit des Glasübergangs ist für die isotaktischen Proben schwächer ausgeprägt, sämtliche Kurven schneiden sich bei niedrigen molekularen Massen im Bereich von fünf bis acht Monomereinheiten. Im Rahmen dieser Arbeit vermessene, radikalisch polymerisierte Poly(ethylmethacrylate) mit Molekulargewichten M_w von 7500 g mol^{-1} bis $800000 \text{ g mol}^{-1}$ können trotz relativ hoher Polydispersitäten M_w / M_n von 1,3 bis 1,9 durch die Fox-Flory-Gleichung beschrieben werden (Abbildung 4.2a), wenn sie die glei-

che Taktizität besitzen.² Der Temperaturgrenzwert $T_g^\infty = 353,2 \text{ K}$ wird bei $M_n^\infty \approx 50000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\approx 6 \text{ Me}$) erreicht, der Fox-Flory-Parameter $K = 1,08 \cdot 10^5 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$ liegt im Wertebereich von PMMA-Proben vergleichbarer Taktizität.

Im Limit hoher Molekulargewichte nimmt bei gegebener Taktizität die Glasstemperatur der Poly(methacrylat) mit zunehmender Länge der Seitengruppe ab. Für die niederen Homologen der PMA-Serie findet man dabei eine größere Reduktion der Glasstemperatur. Auf der Basis einer systematischen DSC-Untersuchung kann der Zusammenhang zwischen T_g und der Anzahl C der Seitenkettenkohlenstoffe für Poly(methacrylate) mit $C < 13$ gemäß $T_g / \text{K} = 397 - 27,12 C + 0,996 C^2$ beschrieben werden [Floudas 98]. Ferner verhalten sich die Glasstemperaturen von binären, statistischen Copolymeren verschiedener Poly(n-alkylmethacrylate) wie fiktive Homopolymere mit gebrochenen C -Werten [Zeeb 97]. Insgesamt kann diese Phänomenologie im Bild der internen Plastifizierung erklärt werden [Mark (Hrsg.) 89], wobei – ähnlich der molekularen Grundlage der Fox-Flory-Gleichung – mit erhöhter effektiver Zahl an Methylengruppen freies Volumen und Seitenkettenbeweglichkeit zunehmen, so daß T_g herabgesetzt wird. *Abbildung 4.2b* veranschaulicht den diskutierten Seitengruppeneffekt auf T_g für die radikalisch polymerisierten isotope markierten Poly(methacrylate) dieser Arbeit mit hohem Molekulargewicht. Ein verwandter Parameter, der ursächlich mit der Skalierung von T_g mit der Seitengruppenlänge verknüpft ist, ist die Packungsdichte der Polymerketten. So nimmt die Dichte bei 25 °C von $1,17 \text{ g cm}^{-3}$ bei PMMA über $1,08 \text{ g cm}^{-3}$ beim Propylderivat hin zu $0,92 \text{ g cm}^{-3}$ für das Octylpolymer ab [Elias 92]. Entsprechend findet man eine monotone Erniedrigung von T_g .

Der Einfluß der Taktizität auf den Glasübergang wurde für PMMA in der Vergangenheit ausführlich untersucht [Allen 85], [Denny 86], [Vieweg 75]. Syndiotaktische Poly(methacrylate) weisen gegenüber ataktischen und insbesondere isotaktischen Polymeren eine deutlich erhöhte Glasstemperatur auf. Im Grenzfall hoher Molekulargewichte werden T_g -Differenzen von $\sim 85 \text{ K}$ zwischen s- und i-PMMA [Ute 95], von $\sim 65 \text{ K}$ zwischen s- und a-PMMA ($rr \approx 0,80$) erreicht [Thompson 66]. Dieser T_g -Unterschied von $\sim 65 \text{ K}$ wird bezüglich der hoch isotaktischen und nicht-ideal ataktischen PEMA-Proben dieser Arbeit ebenfalls beobachtet. Die molekularen Grundlagen der Taktizitätseffekte auf den kalorischen Glasübergang sind bisher weitgehend unverstanden [Beiner 01] und wurden im Zusammenhang mit einer

² Der Glasübergang der bereits in früheren Arbeiten der Gruppe [Kulik 94a,b], [Schmidt-Rohr 94], [Kuebler 97] untersuchten, ^{13}C -markierten PEMA-Probe ($M_w = 120\,000 \text{ g mol}^{-1}$) ist aufgrund ihres erhöhten Anteils an meso-Triaden zu tieferem T_g verschoben ($T_g = 338 \text{ K}$).

statistischen Beschreibung des Glasübergangs innerhalb der Gibbs-DiMarzio Theorie lediglich andiskutiert [Thompson 66].

Eine detailliertere Diskussion des Einflusses makroskopischer Parameter wie Molekulargewicht oder Taktizität auf die molekularen Bewegungsformen in Poly(methacrylaten) und damit auf den Glasübergang erfolgt in kommenden Abschnitten dieses Kapitels.

Polymer		M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	M_w / M_n	T_g [K]
a-PMMA (radik.)	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}\underline{C}OOCH_3)]_n$ ^[i]	61'200	122'000	2,02	401
	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}COOC\underline{D}_3)]_n$ ^[i]	48'800	94'500	1,94	395
	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}COOCH_3)]_n$ ^[i]	68'300	124'500	1,83	398
a-PEMA (radik.)	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}\underline{C}OOC_2H_5)]_n$	5'110	7'560	1,48	331
		9'863	15'860	1,61	339
		54'500 ^[i]	120'000 ^[i]	2,20 ^[i]	338 ^[i]
		436'200	668'900	1,53	354
	$[-CH_2-C(CH_3)(COOC_2\underline{D}_5)]_n$	117'100	170'000	1,46	353
	$[-CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)]_n$	9'800	16'900	1,86	340
a-PEMA (anion.)	$[-CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)]_n$	—	456*	—	266
		1'310	1'500 (1254*)	1,14	323
		6'120	6'538	1,07	343
i-PEMA (anion.)	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}\underline{C}OOC_2H_5)]_n$	41'700	47'200	1,13	290
	$[-CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)]_n$	47'900	57'100	1,19	291
a-PBMA (radik.)	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}\underline{C}OOC_4H_9)]_n$	125'700	230'300	1,83	307
a-PHMA (radik.)	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}\underline{C}OOC_6H_{13})]_n$	129'800	278'800	2,15	277
	$[-CH_2-C(CH_3)(^{13}COOC_6\underline{D}_{13})]_n$	96'300	216'200	2,24	268

*Molekulargewicht bestimmt durch MALDI-TOF; [i] [Schmidt-Rohr 94a]

Tabelle 4.1: Molekulargewichte, Polydispersitäten und kalorische Glastemperaturen der untersuchten Poly(n-alkylmethacrylate) PMMA, PEMA, PBMA und PHMA.

Konfigurationsstatistik. Grundsätzlich ist in disubstituierten Vinylpolymeren des Typs $[-CH_2-CR_1R_2]_n$ die Umgebung der Substituenten R durch eine ungerade Anzahl von Monomereinheiten (Triaden, Pentaden, usw.) charakterisiert, da sich R am pseudoasymmetrischen Zentrum selbst befindet. Dabei werden Sequenzen mit gleicher Abfolge der relativen Konfiguration einer Monomereinheit als meso (*m*, isotaktisch) bezeichnet, solche mit alternierender Konfiguration als racemisch (*r*, syndiotaktisch). In einem heterotaktischen Polymer wechseln *m*- und *r*-Diaden periodisch, es resultieren *mr*-Triaden [Young 91]. Die NMR-Konfigurationsanalyse nutzt dann den Einfluß der Taktizität auf die lokale elektronische Umgebung des betrachteten Kerns und damit auf die chemische Verschiebung seiner Resonanzfrequenz.

Polymer	Triaden			Pentaden					
	mr	rr	mm	mrrm	mrrr (rrrm)	rrrr	mrrm + rrmr	mmrr + rmmr	mmmm + rmmr
a-PMMA (radik.)	0,36 ± 0,02	0,61 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,03 ± 0,01
a-PEMA (radik.)	0,34 ± 0,02	0,63 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,03 ± 0,01
a-PEMA (anion.)	0,28	0,71	0,02	0,02	0,20	0,49	0,07	0,20	0,01
i-PEMA (anion.)	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,85 ± 0,02
a-PBMA (radik.)	0,33	0,66	0,02	0,03	0,21	0,42	0,07	0,25	0,02
a-PHMA (radik.)	0,36 ± 0,01	0,61 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,02 ± 0,01

*Molekulargewicht bestimmt durch MALDI-TOF.

Tabelle 4.2: Konfigurationsstatistik der untersuchten Poly(methacrylate). Die Angabe der Abweichungen ergeben sich durch die Zusammenfassung mehrerer Polymere eines Poly(methacrylates) (nahezu) gleicher Taktizität.

Die relative Konfiguration der vermessenen Poly(methacrylate) wurde entsprechend durch hochaufgelöste ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht. Bei Raumtemperatur und einer ^{13}C -Resonanzfrequenz von $2\pi \cdot 125,76$ MHz zeigten in Chloroform- d_1 aufgenommene Spektren hinreichende Auflösung. Für eine Analyse der Triadenstatistik der als ataktisch beschriebenen Polymere werden die chemischen Verschiebungen der quaternären Hauptkettenkohlenstoffe im Bereich von 46 ppm bis 47,5 ppm genutzt, während die relativen Konfigu-

rationen der Pentaden aus einer Auswertung der Carbonylkohlenstoffsignale zwischen 177 ppm und 177,5 ppm hervorgehen [Goni 92], [Gurruchaga 92]. In *Tabelle 4.2* findet sich eine Zusammenstellung der Konfigurationsstatistik aller untersuchten Poly(methacrylat)-Proben. – Eine potentiell denkbare Taktizitätsanalyse auf Basis der Protonenresonanzen ist insbesondere bei ataktischen Poly(methacrylaten) durch Signalüberlapp – beispielsweise der methylichen Wasserstoffe von Haupt- und Seitenkette – erschwert [Schilling 95].

Quelle	Polymer	a-PMMA (radik.)	a-PEMA (radik.)	a-PEMA (anion.)	i-PEMA (anion.)	a-PBMA (radik.)	a-PHMA (radik.)
[diese Arbeit]		0,22 (0,34 / 0,61 / 0,05)	0,21 (0,33 / 0,62 / 0,04)	0,16 (0,27 / 0,71 / 0,03)	0,96 (0,08 / 0,00 / 0,92)	0,19 (0,31 / 0,66 / 0,03)	0,22 (0,34 / 0,61 / 0,05)
[Goni 92]		0,20	0,19	–	–	0,14	–
[Pham 84]		0,22	0,20	–	–	0,17	–

Tabelle 4.3: Bernoulli-Wahrscheinlichkeiten P_m und daraus errechnete Triadenverhältnisse ($mr / rr / mm$) der Poly(methacrylate) dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturdaten analog synthetisierter Polymere.

Die radikalisch polymerisierten Poly(methacrylate) erweisen sich dabei als nicht-ideal ataktisch mit hohem Anteil syndiotaktischer Triaden ($(rr + 0,5 mr)_{\text{radik.}} = 0,80 \pm 0,02$), wobei die Syndiotaktizität durch anionische Polymerisation noch erhöht werden kann (a-PEMA: $(rr + 0,5 mr)_{\text{anion.}} = 0,85$). Die Taktizität der untersuchten Proben ist darüber hinaus durch eine Bernoulli-Statistik charakterisiert, deren Kenngröße als Wahrscheinlichkeit P_m der Bildung einer meso-Diade innerhalb eines Kettenwachstumsschrittes gegeben ist. Dabei folgen aus einer Betrachtung der Triaden und der Pentaden korrespondierende Bernoulli-Parameter P_m , die wesentliche Übereinstimmung zu Literaturangaben zeigen (*Tabelle 4.3*) [Goni 92], [Pham 84]. Die durchschnittliche Anzahl syndiotaktisch bzw. isotaktisch verknüpfter Monomereinheiten $\langle n_r \rangle$ bzw. $\langle n_m \rangle$, die einen Block entsprechender Taktizität bilden, können gemäß $\langle n_r \rangle = 1 + 2 rr/mr$ bzw. $\langle n_m \rangle = 1 + 2 mm/mr$ berechnet werden [Bovey 82]. Nach dieser anschaulichen, strukturellen Beschreibung der Taktizität erstrecken sich in den untersuchten ataktischen Polymeren syndiotaktische Sequenzen über durchschnittlich fünf Monomereinheiten, während isotaktische Sequenzen auf eine Diade beschränkt bleiben.

Im Gegensatz zu den ataktischen Poly(methacrylaten) besitzt das synthetisierte i-PEMA einen isotaktischen Anteil von $mm + 0,5 mr = 0,95$, was einer mittleren Blocklänge $\langle n_m \rangle$ von etwa 30 Monomereinheiten entspricht. Da eine detaillierte Konfigurationsanalyse isotaktischer Poly(methacrylate) in der Literatur bisher fehlt, ihr in der weiteren Diskussion

der Dynamik in Poly(methacrylaten) aber eine entscheidende Rolle zukommt, seien in *Tabelle 4.4* die chemischen Verschiebungen stereoregulärer Sequenzen und deren relative Anteile für die unmarkierte i-PEMA-Probe zusammengestellt. Das wahlweise aus dem quaternären oder dem α -methylischen ^{13}C -Signal abgeleitete Triadenverhältnis wird durch die Pentaden des Carbonylkohlenstoffs reflektiert. Die Resonanzfrequenzen sind gegenüber denen der a-PMA-Serie leicht verschoben (*Abbildung 4.2*).

^{13}C -Kern	n-Aden	δ [ppm]	Experimenteller Anteil	Berechneter Anteil ($P_m = 0.96$)
$(\text{CH}_3)_\alpha$	(I) <i>rr</i>	16,84	0,02	0,00
	(II) <i>mr</i> (<i>rm</i>)	18,74	0,06	0,08
	(III) <i>mm</i>	21,80	0,93	0,92
C_α	(I) <i>rr</i>	44,70	0,02	0,00
	(II) <i>mr</i> (<i>rm</i>)	45,07	0,06	0,08
	(III) <i>mm</i>	45,60	0,92	0,92
$\text{C}=\text{O}$	(I) <i>rmrm</i> + <i>mrmm</i>	176,05	0,05	0,07
	(II) <i>mmmr</i> + <i>rmmm</i>	176,17	0,08	0,07
	(III) <i>mmmm</i>	176,24	0,85	0,85

Tabelle 4.4. Chemische Verschiebungen stereoregulärer Sequenzen von unmarkiertem i-PEMA.

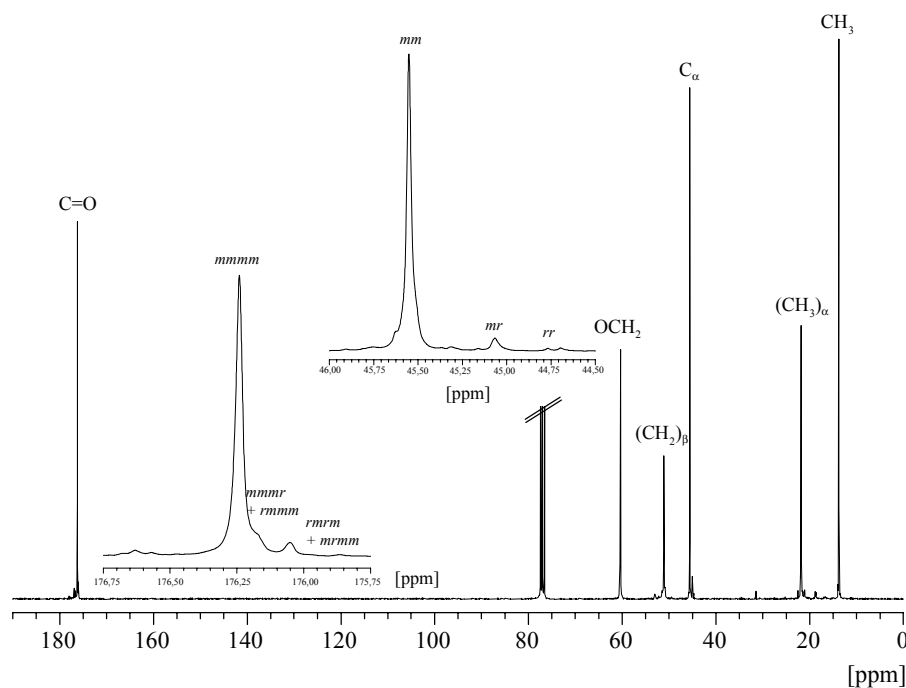


Abbildung 4.3. Hochaufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum von i-PEMA in d_1 -Chloroform, aufgenommen mit 8000 Aquisitionsschritten bei 125,74 MHz und 300 K.

4.2 Isotrope Strukturrelaxation des Polymerrückgrates

4.2.1 Segmentelle Isotropisierung: Phänomenologie

Abbildung 4.4a zeigt statische 1D ^{13}C -NMR-Spektren von PEMA, welches am Carboxylkohlenstoff statistisch zu 20% ^{13}C -angereichert ist. Dabei ist lediglich das Signal der COOEt-Gruppe dargestellt, das für Poly(methacrylate) spektral von den aliphatischen Komponenten getrennt ist und so eine Analyse der Seitengruppenbewegung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermöglicht. Bei Raumtemperatur wird zunächst ein nahezu ideales Pulverspektrum eines asymmetrischen chemischen Verschiebungstensors (CST) mit den Hauptwerten $\omega_{11} = 269$ ppm, $\omega_{22} = 150$ ppm und $\omega_{33} = 113$ ppm gefunden. Die Dynamik des Systems befindet sich im langsamen Grenzfall ($t_c \gg \delta_{\text{CS}}^{-1}$) und kann demnach durch Austauschspektroskopie untersucht werden [Kulik 94b], [Kuebler 97]. Bei einer Temperaturerhöhung werden signifikante Änderungen der Linienform beobachtet, welche Reorientierungsprozesse implizieren, deren Rate die Breite ($\omega_{11} - \omega_{33}$) des Pulverspektrums übersteigt. Die Linienform bei $T = 394$ K ($T_g + 56$ K) entspricht schließlich einem axialsymmetrischen CST mit $\omega_{\perp} = 197$ ppm und $\omega_{\parallel} = 137$ ppm. Die Bewegung der Carboxylgruppe ist uniaxial und durch eine hohe Anisotropie charakterisiert ($\delta_{\text{CS}} = 40$ ppm).

Um zu entscheiden, ob die Dynamik, wie sie über die Carboxylgruppe wiedergegeben wird, nun Seitengruppenbewegung oder anisotrope Hauptkettendynamik reflektiert, muß die relative Lage des CSA-Hauptachsensystems zur Geometrie der Hauptkette bekannt sein. In Carboxylgruppen steht aus Symmetriegründen einer dieser Hauptwerte senkrecht zur OCO-Ebene. Dabei handelt es sich im allgemeinen um die am stärksten abgeschirmte Komponente des Verschiebungstensors (ω_{33}) [Veeman 84], was durch statische, winkelabhängige ^{13}C -NMR-Untersuchungen an verrecktem PMMA bestätigt werden konnte [Kulik 94c]. Da weiterhin die sterisch ausladende, dennoch aber flache Seitengruppe unabhängig von der Taktizität des PMMA eine senkrechte Anordnung zur lokalen Kettenachse favorisiert (Abbildung 4.5, links), um sterischen Überlapp mit α -Methylgruppen benachbarter Segmente zu vermeiden, ist ω_{33} darüber hinaus parallel zur lokalen Kettenachse ausgerichtet. 2D Austauschexperimente, in denen über Spindiffusion die relative Orientierung zwischen Methoxy- und Carboxyltensoren untersucht wird, bestätigen die relative Orientierung von ω_{33} senkrecht zur Ebene der Seitengruppe [Dabbagh 94]. Die beiden verbleibenden Hauptwerte des Tensors liegen dann zwangsläufig in der Ebene der Carboxylgruppe, wobei für die ω_{22} -Komponente mit 10° [Dabbagh 94] bzw. 3° [Schmidt-Rohr 94b] die in Estern allgemein geringe Abweichung

von der C=O-Doppelbindung beobachtet wird. Diese anhand des PMMA diskutierte Orientierung der $^{13}\text{C=O}$ -Hauptwerte liegt auch sämtlichen Simulationen zwei- [Kulik 94b], [Kuebler 97] und dreidimensionaler [Kuebler 96] NMR-Experimente an PEMA zugrunde und wird in dieser Arbeit auf alle untersuchten Poly(methacrylate) übertragen.

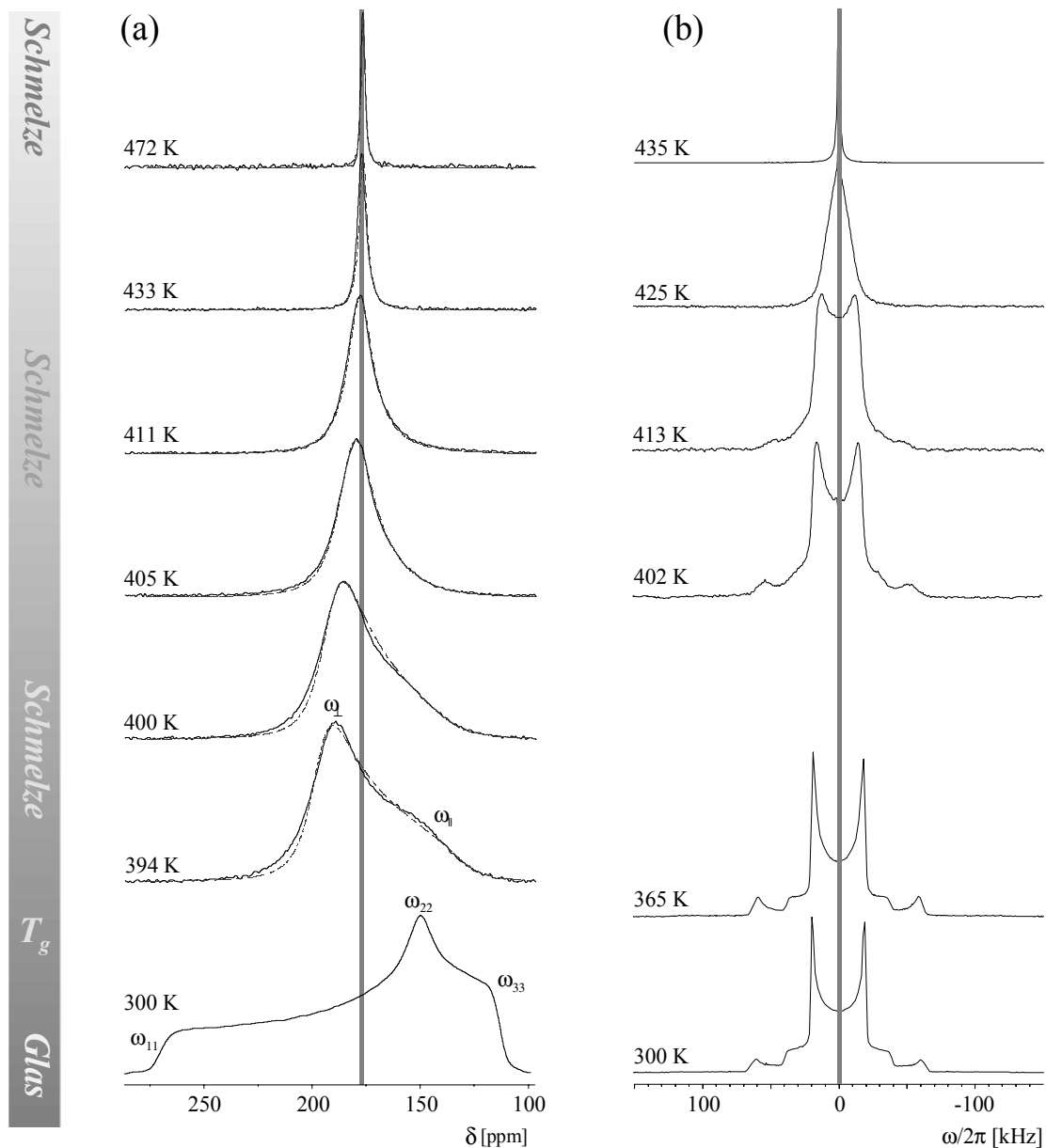


Abbildung 4.4. (a) Experimentelle und simulierte 1D ^{13}C CP NMR-Spektren der Carboxylgruppe in PEMA ($M_w = 120\,000$ g/mol, $T_g = 338$ K) als Funktion der Temperatur. Ausgezogene Linie: Experiment. Gestrichelte Linie: Simulation („Random Jump“ Modell). (b) 1D ^2H -NMR-Spektren von vollständig Hauptketten-deutertem PEMA ($M_w = 105\,700$ g/mol, $T_g = 345$ K) oberhalb des Glasübergangs (reproduziert aus [Kuebler 97]).

Grundsätzlich sind die senkrecht zur Hauptkette angeordneten Seitengruppen in einer stark asymmetrischen Umgebung von Atomen benachbarter Ketten platziert. Ihre Bewegung, der β -Prozeß, wird durch multidimensionale NMR an PEMA als 180° -Reorientierungen der Seitengruppe identifiziert, denen aufgrund der Asymmetrie des Estersubstituenten eine eingeschränkte Rotation („Rocking“) um die lokale Kettenachse überlagert ist [Kulik 94b] (*Abbildung 4.5*, links). Mit dem Übergang zur Schmelze nimmt die Amplitude der uniaxialen Hauptkettenreorientierung des β -Prozesses weiter zu. Der einsetzende α -Prozeß konnte durch DICO-NMR-Spektroskopie als eine Überlagerung von Kleinwinkellibrationen und eingeschränkten Großwinkelsprüngen identifiziert werden [Kuebler 96] (*Abbildung 4.5*, Mitte). Diese Anisotropie der Dynamik wird durch den bewegungsgemittelten axialsymmetrischen ^{13}C -Tensor insofern wiedergegeben, als $\omega_{\parallel}$ gegenüber ω_{33} des Raumtemperaturspektrums wenig verändert ist, während ω_{11} und ω_{22} zu $\omega_{\perp}$ gemittelt werden. Im idealen Fall, in welchem ω_{33} senkrecht zu der als ein starrer Körper rotierenden Kette liegt, würde ein Tensor mit $\omega_{\parallel} = \omega_{33}$ und $\omega_{\perp} = 0,5 \cdot (\omega_{11} + \omega_{22})$ resultieren. Dieser wird vermutlich aufgrund konformativer Fehlordnungen auch bei der geringsten Temperatur ($T = 394 \text{ K}$) nicht eingenommen (vgl. auch i-PEMA, *Kapitel 4.2.5*). – Durch ^2H -NMR-Spektroskopie an vollständig Hauptketten-deutertem PEMA kann nun die Hauptkettendynamik direkt abgefragt werden (*Abbildung 4.4b*), wobei aufgrund der Uniaxialität des EFG-Tensors der $\text{C}-^2\text{H}$ -Bindung diese Messungen für sich genommen keine Unterscheidung von Bewegungen senkrecht und parallel zur Kettenachse erlauben [Kuebler 97]. Da eine Linienformanalyse insbesondere des kaum bewegungsverschmälerten Spektrums bei $T = 402 \text{ K}$ lediglich langsame Reorientierungen des Polymerrückgrates mit einer Korrelationszeitenverteilung auf einer μs - bzw. ms -Zeitskala impliziert, ergibt sich in Zusammenschau mit dem axialsymmetrischen ^{13}C -Tensor das Bild einer anisotropen Bewegung der Hauptkette. Dabei verlaufen Bewegungen senkrecht zur Kettenachse um mindestens 2 Größenordnungen schneller als Reorientierungen der Kettenachse selbst [Kulik 94a]. Die uniaxiale Mittelung des Carboxyltensors scheint darüber hinaus vor allem durch den schnellen Flip-Prozeß der Seitengruppe hervorgerufen zu werden. α - und β -Prozeß sind dynamisch entkoppelt.

Phänomenologisch kommt es ausgehend von dieser Vermittlung der Bewegungsprozesse senkrecht zur lokalen Kettenachse mit steigender Temperatur zu einer weiteren Linienverschmälerung, die sowohl in 1D ^{13}C - als auch in ^2H -Spektren für $T \geq 435 \text{ K}$ ($T^* = T / T_g \approx 1,3$) auf eine dann zunehmend bewegungsverschmälerte isotrope Linie führen. Da die durch den axialsymmetrischen Tensor wiedergegebene Anisotropie der Hauptkettenbewegung auf der dynamischen Vermittlung der Rotation um die lokale Kettenachse bzw. auf der Reorientierung der Seitengruppe beruht, reflektiert eine fortschreitende Linienverschmälerung dann

direkt einen Korrelationsverlust segmenteller Orientierungen parallel zum Polymerrückgrat. Visualisiert das 1D NMR-Experiment hier also die Anisotropie der Hauptkettendynamik auf deren charakteristischer Zeitskala, der α -Relaxation, so spiegelt der Übergang zum schnellen Grenzfall ($t_c \ll \delta_{CS}^{-1}$), wo das Signal in einer isotropen Linie kollabiert, direkt die Isotropisierung der Hauptkettenbewegung auf einer langsameren Zeitskala wider.³ Die Zeitskala dieser Isotropisierungsdynamik sollte prinzipiell durch spektrale Simulationen der NMR-Linienform zugänglich sein. Tatsächlich impliziert eine qualitative Linienformanalyse bereits, daß die Isotropisierung der Hauptkettendynamik durch ein Bewegungsmodell gegebener Sprunggeometrie und mit der Temperatur steigender Korrelationsrate bzw. Ratenverteilung beschrieben werden kann [Sillescu 71], [Spiess 78]. Sprungprozesse mit definiertem Reorientierungswinkel führen dabei intrinsisch auf keine vollständige dynamische Mittelung, wie sie hier beobachtet wird. Demgegenüber konnte das Modell der isotropen Rotationsdiffusion in einem Temperaturbereich von T_g bis etwa $T_g + 20$ K erfolgreich herangezogen werden, um multidimensionale NMR-Untersuchungen der α -Relaxation für eine Vielzahl von Polymeren wie Polystyrol [Wefing 88], [Pschorn 91], Polypropylen [Schaefer 90], 1,4-Polyisopren [Schaefer 92] oder auch Poly(vinylacetat) [Schmidt-Rohr 91] geometrisch zu interpretieren. Bei höheren Temperaturen aber konnten ^2H -NMR-Spektren des Polyisopren besser durch eine Kombination von isotroper Rotationsdiffusion und isotropen zufälligen Sprüngen angepaßt werden ($T_g + 30$ K), während bei weiterer Temperaturerhöhung das reine Sprungmodell günstiger wird ($T_g + 40$ K). Späterer NMR-Untersuchungen an Polystyrol [Leisen 94] oder Poly(vinylacetat) [Tracht 99] zeigen, daß auch direkt oberhalb T_g eine Überlagerung von Kleinwinkelfluktuationen mit Großwinkelsprüngen vorliegt. Tatsächlich können die hier weit oberhalb T_g beobachtete 1D Linienformveränderungen des PEMA durch die Annahme isotroper Zufallssprünge mit einer thermisch aktivierten Sprungrate gut simuliert werden (*Abbildung 4.4a*). Eine rein diffusive Bewegung würde gegenüber dem Zufallssprung für relativ langsame molekulare Reorientierungen ($t_c \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) tendenziell zu einer leicht ausgeprägteren Schulter im Hochfrequenzbereich des Spektrums des uniaxialen Tensors führen [Sillescu 71]. Die spektralen Formänderungen der beobachteten Signale sind für verschiedene physikalische Modelle aber gering, so daß eine Unterscheidung allein auf Basis der 1D Daten nicht möglich ist. Alternative Sprungmodelle können aber durch 2D Austausch-NMR-Untersuchungen ein-

³ Es muß an dieser Stelle betont werden, daß in komplexen polymeren Systemen eine Separation molekularer Zeitskalen, welchen unterschiedliche dynamische Prozesse zugeordnet werden, immer eine Verschiebung des relativen Gewichtes eines zugrundeliegenden Bewegungsprozesses beinhaltet. Übertrieben formuliert verläuft jeder Bewegungsprozeß auf jeder Zeitskala, nur ist sein Anteil gegebenenfalls vernachlässigbar, zu berücksichtigen oder auch dominant.

deutig ausgeschlossen werden (Kapitel 4.2.3). Abbildung 4.5 (rechts) illustriert die Isotropisierung der Hauptkette durch Sprünge zufälliger Amplitude anhand der Kettenstruktur bzw. auf der Frequenzkugel.

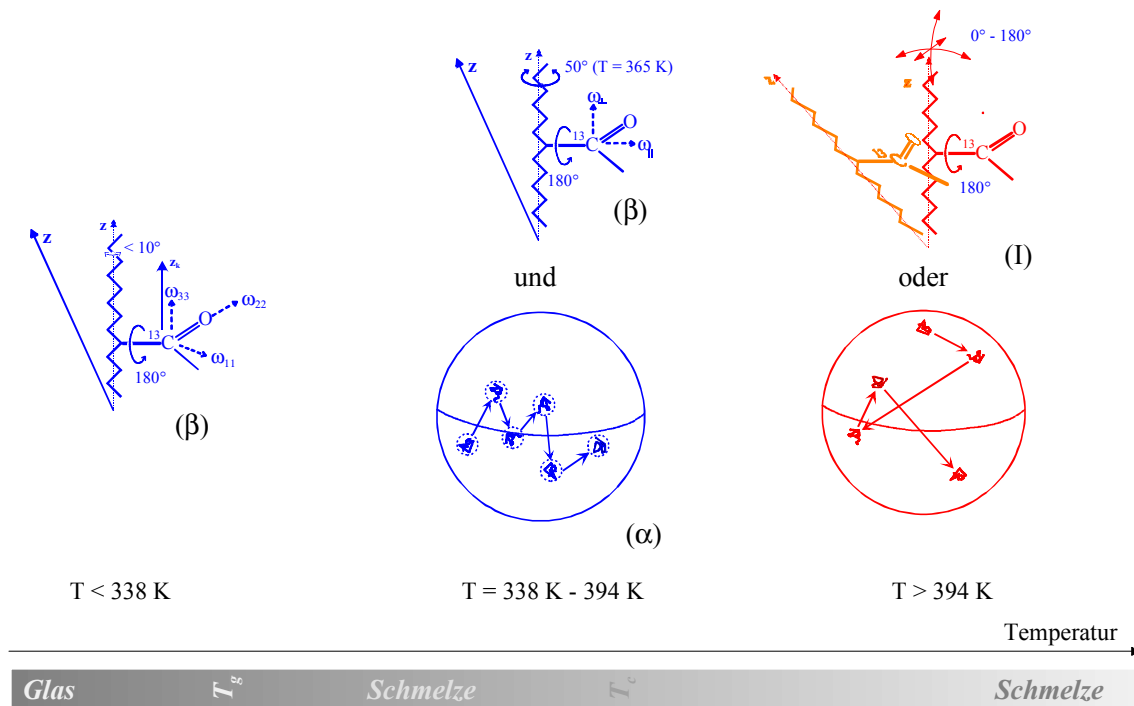


Abbildung 4.5: Veranschaulichung molekularer Relaxationsmechanismen in PEMA als Funktion der Temperatur. Links – Glas ($T < 338$ K): Bewegungen sind auf 180°-Flips der Esterseitentengruppe kombiniert mit Reorientierungen um die lokale Kettenachse beschränkt (β -Prozeß) [Kulik 94b]; Mitte – Schmelze ($T = 338$ K – 394 K): Überlagerung von β -Prozeß [Kulik 94b] und segmenteller α -Relaxation (Kleinwinkellibrationen + eingeschränkte Großwinkelsprünge, nachgewiesen für $T \leq T_g + 20$ K) [Kuebler 96], die oberhalb $T_c \approx 395$ K ununterscheidbar sind ($\alpha\beta$ -Zweig); Rechts – Schmelze ($T > 394$ K): Isotropisierung (I) der Hauptkette durch Zufallssprünge beliebiger Amplitude („Random Jump“).

Das beobachtete anisotrope dynamische Verhalten der Hauptkette in der PEMA Schmelze unterscheidet sich signifikant von dem anderer amorpher Polymere oberhalb T_g , welche eine isotrope segmentelle Dynamik über den gesamten Bereich an Sprungraten von 10^{-2} bis 10^{10} Hz zeigen [Schaefer 90], [Pschorn 91]. Desweiteren werden weder in Polystyrol (PS) [Spiess 83] noch in Poly(vinylacetat) (PVC) [Schmidt-Rohr 91] anisotrope Seitengruppenbewegungen in der Schmelze beobachtet. So werden in deuteriertem PS- d_5 durch ^2H -NMR im Glaszustand detektierte langsame 180°-Reorientierungen der Phenylseitengruppe auch oberhalb T_g nachgewiesen, was eine schnelle Rotation der aromatischen Seitengruppe um eine Achse senkrecht zu einem im wesentlichen starren Polymerrückgrat ausschließt.

Demgegenüber zeigen mehrdimensionale ^{13}C -NMR-Spektren am Carboxylkohlenstoff der PVAc-Seitengruppe diffusive spektrale Charakteristika, die auf eine isotrope Diffusionsdynamik der Polymerkette zurückgehen [Schmidt-Rohr 91], [Schmidt-Rohr 94a].

4.2.2 Zeitskala der Hauptkettenisotropisierung

Die experimentell zugängliche Temperaturspanne, in der die Isotropisierungszeiten bestimmt werden können, ist durch die uniaxiale Mittelung der Hauptkettendynamik ($T = 394\text{ K}$) sowie durch die Zersetzungstemperatur des Polymers ($T > 470\text{ K}$) vorgegeben. Zufalls-sprünge mit einer Rate, die die Breite des uniaxialen Pulverspektrums übertreffen, führen zu Linienformänderungen ($\delta_{\text{CS}}^{-1} \approx 10^{-4}\text{ s}$). Mit Hilfe der Simulation können so hinzu höheren Temperaturen letztlich Korrelationszeiten über etwa zwei Dekaden von 10^{-4} s bis 10^{-6} s bestimmt werden. In *Abbildung 4.6* ist die Temperaturabhängigkeit der Hauptkettenisotropisierung von PEMA in Zusammenschau mit α - und β -Relaxationsdaten der Literatur illustriert. Die langsamere Relaxationszweig der Isotropisierungsdynamik ist gegenüber dem α -Relaxationsprozeß um etwa einen Faktor 40 verlangsamt, beide Prozesse verlaufen im Arrheniusdiagramm zunächst parallel. Während für die Beschreibung der komplexen α -Relaxationsdynamik oberhalb von T_g durch Überlagerung verschiedener Bewegungsprozesse eine Verteilung von Korrelationszeiten angenommen werden muß (s. unten), ist die hier selektiv beobachtete Isotropisierungsdynamik bereits über eine einzige Korrelationszeit t_1 bestimmt. Im Gegenteil ist eine Korrelationszeitenverteilung (log-Gauss) mit einer dekadischen Breite Δ (FWHM) größer $\Delta \geq 0,8$ nicht mit den beobachteten Daten vereinbar, da Reorientierungen eines signifikanten Teils der Moleküle dann bereits im Temperaturbereich der uniaxialen Mittelung ($T = 394\text{ K}$) auf einer schnellen Zeitskala $< 10^{-5}\text{ s}$ stattfinden würden. Tatsächlich wird der daraus resultierende, isotrope Peak in den entsprechenden 1D Spektren nicht beobachtet. Der Aspekt einer Verteilung von Korrelationszeiten wird im Zusammenhang mit der Molekulargewichtsabhängigkeit der Isotropisierungsdynamik wieder aufgegriffen werden (*Kapitel 4.2.4*). – Die höchste Übereinstimmung von Simulation und Experiment ergibt sich für einen mittleren Isotropisierungsbereich des zugänglichen Temperaturfensters. Die Wiedergabe der Linienform des axialsymmetrischen Tensors selbst ist nicht über einen einzigen Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle = \delta_{\text{CS}} / (\omega_{33} - \omega_{\text{iso}})$ [Kulik 94a] möglich, sondern erfolgt über Verteilung des Anisotropieparameters $\delta_{\text{CS}} = (40 \pm 4)\text{ ppm}$, deren Annahme sowohl durch intermolekulare Packungseffekte als auch durch die konformative und konfigurative Uneinheitlichkeit der Polymerketten selbst begründet werden kann. Der Ordnungsparameter ist eine statistisch über die makroskopische Probe verteilte Größe. Demgegenüber ist für zunehmend höhere

Temperaturen die schließlich homogene Linienbreite Δ durch die Sprungrate dominiert ($\Delta \approx \delta_{CS}^2 \cdot t_c$), eine schmale Verteilung von δ_{CS} hat lediglich marginalen Einfluß. Das System nähert sich einer intrinsischen Linienverbreiterung, die alternativ durch Extrapolation der statischen Linienbreiten oder direkt aus entsprechenden MAS-Spektren bestimmt werden kann ($\Delta \approx 1 \cdot 10^2$ Hz) und welche in der Linienformanpassung für alle betrachteten Temperaturen berücksichtigt werden muß. Diese Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung kann auf strukturelle und Magnetfeldinhomogenitäten zurückgeführt werden.

Die Isotropisierungsdynamik ist durch eine gegenüber dem linearen Arrhenius-Verhalten stärkere Temperaturabhängigkeit charakterisiert (*Abbildung 4.6*), die durch eine WLF-Funktion (*Gleichung 2.3*) beschrieben werden kann. Definiert man in Analogie zu dielektrischen Messungen ein dynamisches T_g als die Temperatur, bei welcher die Korrelationszeit einen Wert von $t_l = 100$ s annimmt, so erhält man, referenziert auf die Glastemperatur $T_0 = T_g = 338$ K, die WLF-Parameter $C_1^g = 10,6$ und $C_2^g = 52,6$ K.

Experimentellen Zugang zur molekularen Dynamik in der PEMA-Schmelze bieten neben der NMR zum einen weitere Relaxationsmethoden wie Dielektrische Spektroskopie [Ishida 61], [Garwe 96], [Reissig 99], Mechanische Spektroskopie [Ferry 57], [Beiner 94], [Beiner 99] oder Wärmekapazitätsmessungen [Donth 96b], [Hempel 99]. Desweiteren wurden dynamische Streumethoden wie Photonenkorrelationsspektroskopie [Patterson 80], [Fytas 82], [Fytas 83], [Fytas 85b] sowie (prinzipiell) Neutronenstreuung [Richter 92] genutzt. *Abbildung 4.6* stellt exemplarisch aus diesen zum Teil korrespondierenden und daher redundanten Literaturdaten⁴ charakteristische mittlere Korrelationszeiten der α - und β -Relaxation der in dieser Arbeit untersuchten Isotropisierungsdynamik gegenüber.

Dielektrische Relaxationsspektroskopie detektiert dabei Änderungen des elektrischen Dipolmomentes [Ishida 61], die auf Bewegungen der Carboxylseitengruppe zurückgehen. Sie ist damit in Analogie zur ^{13}C -NMR des Carboxylkohlenstoffs [Kulik 94b] vor allem sensitiv auf den β -Relaxationsprozeß ($T < 394$ K), was auch durch die weitgehende Übereinstimmung der jeweiligen Korrelationszeiten illustriert wird. Neuere dielektrische Messungen der Dynamik in Poly(methacrylaten) offenbarten zwei unabhängige Relaxationsmoden (Havriliak-Negami-Funktionen [Havriliak 66]) unterhalb einer Temperatur von 370 K, wobei der langsamere Prozeß der α -, der schnellere der β -Relaxation zugeordnet wurde [Garwe 96].

⁴ So wird auch über mechanische [Beiner 94], [Beiner 99] und kalorimetrische Messungen [Hempel 99] an PEMA eine Aufspaltung von α - und β -Prozeß bei einer reduzierten Temperatur von $T / T_g \approx 0,85$ ($T_\beta \approx 395$ K) beobachtet. Die erhaltenen Korrelationszeiten stimmen aber mit den bereits über dielektrische Spektroskopie [Garwe 96] bestimmten Werten überein und werden daher nicht gesondert aufgeführt.

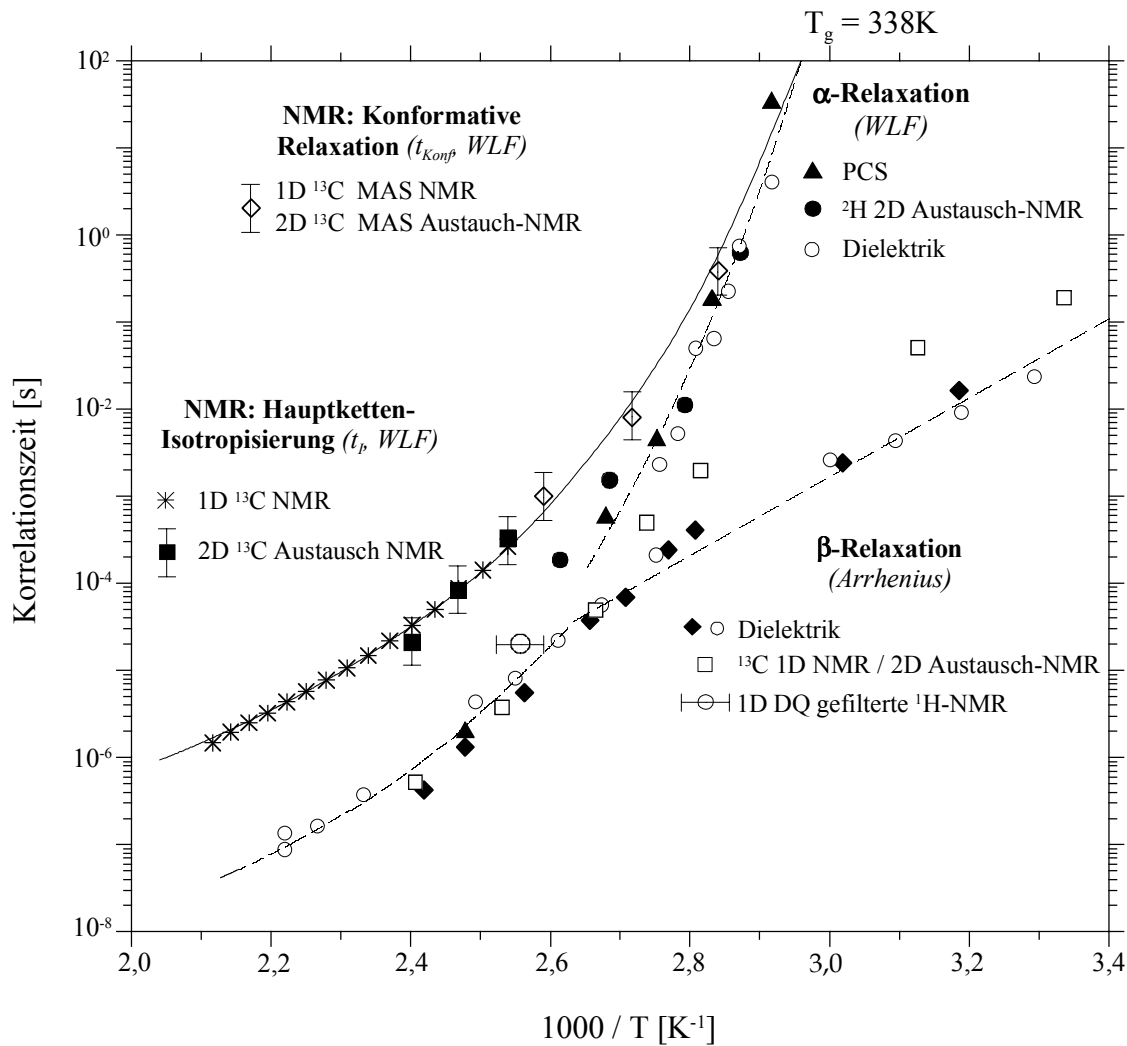


Abbildung 4.6. Arrhenius-Darstellung der Separation dynamischer Zeitskalen in *a*-PEMA Schmelzen. Alle Daten wurden auf eine einheitliche Glasübergangstemperatur von $T_g = 338$ K skaliert. Die Korrelationszeiten t_i der Isotropisierung der Hauptkette wurden innerhalb dieser Arbeit durch 1D ^{13}C -NMR (*) und 2D ^{13}C -Austausch-NMR (■) bestimmt (Ausgezogene Linie: WLF-Anpassung). Sie liegen etwa um einen Faktor $4 \cdot 10^1$ über den mittleren Korrelationszeiten der $\{\alpha\beta\}$ -Relaxation aus DQ gefilterter ^1H -NMR (○) [diese Arbeit], PCS (▲) [Patterson 80], dielektrischen Messungen (○) [Garwe 96]. ((●) 2D Austausch ^2H -NMR [Kuebler 97]). Die Beobachtung des β -Prozesses erfolgte durch ein- und zweidimensionale ^{13}C -NMR (□) [Kulik 94b] sowie durch dielektrische Spektroskopie (○) [Garwe 96] bzw. (◆) [Ishida 61]. Die konformative Relaxation in *a*-PEMA (◇) fällt mit (der WLF-Extrapolation) der Hauptkettenisotropisierung auf einer gemeinsamen Zeitskala zusammen (Kapitel 4.3). Die segmentelle α -Relaxation ist in Form der gestrichelten Linie durch einen typischen WLF-Fit ($C_1^g = 15,5$; $C_2^g = 65$ K) aus ^2H 2D Austausch-NMR-Daten [Kuebler 97] veranschaulicht. $\alpha\beta$ - und β -Relaxationszweig sind ebenfalls angedeutet.

Demgegenüber beruht das Phänomen der Lichtstreuung auf lokalen Fluktuationen eines dielektrischen Tensors, die dann gemittelt über ein makroskopisches Volumen molekulare Dynamik reflektieren. Da die mittleren Korrelationszeiten durch den langsamen Anteil ihrer

Verteilung dominiert sind [Patterson 80], wird der zumeist gestreckt exponentielle Abfall der zugehörigen Dichte-Dichte PCS-Autokorrelationsfunktionen mit dem α -Prozeß verknüpft. In einer anderen Arbeit konnten α - und β -Prozeß in Gegenwart hoher Drücke separiert werden [Fytas 83], wobei die Verteilung der mittleren Zeitkonstante des α -Prozesses eine temperaturunabhängige Breite von mehr als drei Dekaden ausweist [Fytas 82]. Demgegenüber zeigen 2D ^2H -NMR-Untersuchungen eine leichte Reduktion der Verteilungsbreite mit steigender Temperatur von Dekaden $2,4 \pm 0,3$ bei $T_g + 20$ K auf $1,8 \pm 0,2$ Dekaden bei $T_g + 45$ K [Kuebler 97].

Während der β -Prozeß durch eine lineare Temperaturabhängigkeit in der Arrheniusauftragung von *Abbildung 4.6* gekennzeichnet ist, können die mittleren Korrelationszeiten der α -Relaxation aus ^2H -NMR, PCS bzw. mechanische Spektroskopie mit Hilfe der WLF-Gleichung (*Gleichung 2.3*) angepaßt werden. Die relativ zu T_g stärkere Krümmung des Isotropisierungszweiges im Vergleich zur segmentellen Relaxation äußert sich in einer Reduktion von C_1^g , während C_2^g nahezu unverändert bleibt. *Tabelle 4.5.* faßt die WLF-Daten für Isotropisierung und α -Relaxation in ataktischen hochmolekularen PEMA-Schmelzen zusammen. Auffällig ist, daß sich beide Relaxationsprozesse, sowohl segmentelle als auch Isotropisierungsdynamik, bei geringeren Temperaturen annähern, um sich – unter der Annahme $t_l(T_g) = t_\alpha(T_g) = 100\text{s}$ – formal bei T_g zu schneiden bzw. zu verschmelzen. Eine Diskussion möglicher molekularer Ursachen wird nach Einführung der Zeitskala konformativer Umlagerungen in *Abschnitt 4.3* erfolgen. Es sei aber bereits an dieser Stelle darauf verwiesen, daß sowohl Fließ- F [Plazek 71], [Pfandl 84], [Beiner 97], als auch Entanglementübergänge e [Donth 92], [Ngai 95] (*Abbildung 2.3b*) den in den Glasbereich extrapolierten α -Relaxationszweig im Arrheniusdiagramm bei Temperaturen $T < T_g$ schneiden. Boyer spricht auf der Basis rheologischer Messungen bereits 1966 von einer „Multiplizität des Glasübergangs“ hochmolekularer Polymere [Boyer 66]. Auch in solchen Flüssigkristallen, in denen Rotationen um die Längsachse ihrer zigarrenförmigen Moleküle sehr viel schneller verlaufen als Reorientierungen senkrecht dazu, finden sich zwei unabhängige Glasübergänge, die diesen Bewegungsmoden zugeordnet werden können und deren WLF-Kurven sich bei $T < T_g$ schneiden [Kresse 90]. Betrachtet man auch die Isotropisierung der Hauptkette in der PEMA-Schmelze als einen der α -Relaxationsmode „überlagerten Glasprozeß“ – beide Komponenten gehen auf Bewegungen ein und desselben Moleküls zurück – ist eine Annäherung von t_l und t_α für $T \rightarrow T_g$ zunächst nicht ungewöhnlich.

Es verbleibt anzumerken, daß ein Einbezug der Relaxationsdaten aus ^2H -NMR [Kuebler 97] nicht sinnvoll erscheint. Zwar wird auch hier durch Deuterierung der PEMA-

Hauptkette zunächst ausschließlich die Dynamik der Kette selbst detektiert, Bewegungen senkrecht und parallel zur Hauptkette können aber in der ^2H -NMR aufgrund der Axialsymmetrie des EFG-Tensors der C- ^2H -Bindung nicht unterschieden werden. ^2H -NMR Spektren reflektieren die herkömmliche α -Relaxation und sind für eine Detektion der Isotropisierung der Kettendynamik ungeeignet.

Dynamischer Prozeß	C_1^g	C_2^g [K]	T_g [K]	T-Bereich [K]	Methode	Referenz
Isotropisierung	10,6	52,6	338	394 - 472	^{13}C 1D / 2D NMR	[diese Arbeit]
	15,5	65	345	348 – 380	^2H 2D NMR	[Kuebler 97]
α -Relaxation	21,4	65,5	335	343 - 380	PCS	[Fytas 85b]
	17,6	65,5	335	353 – 428	Mechanik	[Ferry 57]

Tabelle 4.5. WLF-Parameter gemäß $\log(t/t(T_0)) = -C_1^0 \cdot (T - T_0) / (C_2^0 + (T - T_0))$ für Isotropisierungsdynamik und α -Relaxation in ataktischen PEMA-Schmelzen. Eine Umrechnung der Literaturdaten von einer Referenztemperatur T_0 auf T_g erfolgt gegebenenfalls mit Hilfe von Gleichung 2.5.

Da die Zeitskala der Dynamik makromolekularer Schmelzen im Detail Funktion polymerspezifischer Parameter wie Molekulargewicht, Taktizität oder Restmonomergehalt ist, erschien es erstrebenswert, die beobachtete Zeitskalenseparation von Hauptkettenisotropisierung und α -Relaxation zu manifestieren, indem die segmentelle Dynamik durch alternative Methoden an *derselben* Probe vermessen wurde. Dynamisch-mechanische und dielektrische Messungen wurden daher auch am ^{13}C -markiertem PEMA ($M_w = 120\,000\text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 338\text{ K}$) durchgeführt und bestätigten im wesentlichen bestehende Literaturdaten. Darüber hinaus dienten diese Messungen der Überprüfung der genutzten experimentellen Anlagen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse, um auf dieser Basis dann einen neuen, bisher unveröffentlichten Datensatz für isotaktisches PEMA zusammenzustellen. Eine ausführlichere Diskussion der für a-PEMA bzw. i-PEMA erhaltenen Ergebnisse findet sich in *Kapitel 4.2.5*.

Im Gegensatz zu dem für eine Vielzahl von Polymeren gefundenen Glasübergangsszenario erfolgt die Isotropisierung des Polymerrückgrates in PEMA offensichtlich nicht durch diffusive Kleinwinkelfluktuationen und eingeschränkte Sprünge größerer Amplitude [Tracht 99], die dann auf einer gemeinsamen Zeitskala, der α -Relaxation, zusammenfallen. Ein vollständiger Korrelationsverlust der Hauptkettendynamik scheint hier vielmehr durch einen Zufallssprung beschrieben werden zu können, dessen Korrelationsrate von der seg-

mentellen Relaxation separiert ist. Es ist wünschenswert, diese Trennung der Zeitskalen über einen unabhängigen experimentellen Ansatz zu bestätigen.

So kann neben der Anisotropie der chemischen ^{13}C -Verschiebung auch die dipolare Wechselwirkung zwischen Protonen genutzt werden, um die Dynamik makromolekularer Systeme zu untersuchen, da molekulare Bewegungen zu einer Reduktion der dipolaren homonuklearen Kopplungsstärke führen. Eine elegante Möglichkeit zur Bestimmung dipolarer Kopplungen bietet sich durch die Anwendung hochauflösender Doppel-Quanten (DQ) MAS NMR-Techniken [Graf 98], da hier lediglich dipolar gekoppelte ^1H -Spinpaare zur spektralen Intensität beitragen. Die DQ-Kohärenzen dipolar gekoppelter Protonen werden dabei durch zwei 90° RF-Impulse im Abstand einer halben Rotorperiode während einer Anregungszeit $t_{\text{Präp}}$ erzeugt. Sie entwickeln sich während einer Evolutionszeit t_1 unter den lokalen Wechselwirkungen, um in der Folge mit einer der Anregungssequenz entsprechenden Pulsfolge in kernmagnetische Polarisierung umgewandelt zu werden (*Abbildung 4.7a*). Für kurze Anregungszeiten reflektiert die Intensität einer beobachteten DQ-Kohärenz direkt die Stärke der dipolaren Kopplung.

Um selektiv die Dynamik des Polymerrückgrates abzufragen, wurde an dieser Stelle ein in der Seitenkette vollständig deuteriertes PEMA ($T_g = 353\text{ K}$, $M_w = 170\,000\text{ g mol}^{-1}$) vermessen. Auch bei erhöhter Temperatur sind die verbleibenden chemischen Verschiebungen der Protonen von CH_2 - und CH_3 -Gruppe der Hauptkette unter schnellem MAS ($\nu_R = 25\text{ kHz}$) spektral nicht aufgelöst.⁵ Die dipolare Kopplung wird dabei durch die Beiträge innerhalb einer Methylen- bzw. Methylgruppe dominiert. Um die Reduktion der beobachtbaren, gewichteten mittleren dipolaren Kopplung der Methyl- und Methylenprotonen aufgrund von Bewegungen der PEMA-Kette temperaturabhängig zu verfolgen, wurden eindimensionale DQ gefilterte Spektren ($t_1 = 0$) bei einer kurzen Anregungszeit $t_{\text{Präp}} = 20\text{ }\mu\text{s}$, vorgegeben durch die Rotorfrequenz ($t_{\text{Präp}} = \frac{1}{2} t_R$), mit Hilfe der sogenannten Fünfpulsfolge [Gottwald 95] aufgenommen. Absolute Werte der DQ-Intensität I_{DQ} sind durch Vergleich mit einem analogen Referenzexperiment möglich, in welchem experimentelle Artefakte wie Relaxationseffekte während der Wiedereinkopplungssequenz oder die Temperaturabhängigkeit der Spektrometer-Hardware kompensiert werden, indem eine Selektion der Kohärenzen nach ihrer Quantenordnung hier entfällt und statt dessen die angeregte Gesamtintensität als longitudinale Magne-

⁵ Da auch der Übergang zu höherem magnetischen Feld ($B_0 = 16,4\text{ T}$) hier zu keiner signifikanten Auflösungssteigerung führt, wurden die DQ gefilterten ^1H MAS Spektren, wie sämtliche statischen NMR-Spektren dieser Arbeit auch, bei einer Protonenresonanzfrequenz von 300 MHz ($B_0 = 7,0\text{ T}$) aufgenommen.

tisierung refokussiert und detektiert wird. I_{DQ} kann gemäß *Gleichung (4.2)* als eine Funktion der Präparations- und Rekonversionszeit, $t_{Präp}$ und t_{Rek} , geschrieben werden,

$$I_{DQ} = \left\langle \sin \left\{ \omega_{ij}(t) \cdot t_{Präp} \right\} \cdot \left\{ \omega_{ij}(t') \cdot t_{Rek} \right\} \right\rangle_{t', t''} \quad (4.2)$$

wobei ω_{ij} die Anregungseffizienz der Wiedereinkopplungssequenz sowie die dipolare Kopplung und die Winkelabhängigkeit des betrachteten Moleküls zusammenfaßt. t' und t'' benennen die Zeiten der Anregungs- bzw. Rekonversionsphase. Da für die hier verwendeten kurzen Anregungszeiten die trigonometrischen Argumente klein gegen 1 sind, kann I_{DQ} über eine Linearisierung des Sinus als integrale Korrelation der dipolaren Kopplung eines Spinsystems während t' und t'' geschrieben werden (*Gleichung 4.3*).

$$I_{DQ} \equiv \int_0^{t_{Präp}} dt' \int_{t_{Präp}}^{2 \cdot t_{Präp}} dt'' \left\langle \omega_{ij}(t') \cdot \omega_{ij}(t'') \right\rangle \quad (4.3)$$

Die Korrelationszeit der beobachteten Dynamik t_c liegt in der Größenordnung der Anregungszeit und damit im sogenannten „Intermediate Motional Regime“ ($t_c \approx t_{Präp}$). Molekulare Dynamik auf der Zeitskala der Pulssequenz muß daher in der Zeitabhängigkeit von *Gleichung 4.3* berücksichtigt werden. Dies erfolgt über einen Korrelationsterm $K_I(t)$, in welchen die Winkelabhängigkeit des DQ-Anregungsschemas eingeht und der als Funktion der Elemente $d_{2,m}^{(2)}$ der Wignerschen Rotationsmatrix zweiten Grades geschrieben werden kann [Dollase 01]. Man erhält:

$$I_{DQ} \approx \left\langle F_{DQ}^2 \right\rangle D_{ij}^2(r) K_I(t_{Präp}) \quad (4.4)$$

$\langle F_{DQ}^2 \rangle$ beschreibt die orientierungsgemittelte Wiedereinkopplungseffizienz der Pulsfolge, $D_{ij}^2(r)$ den abstandsabhängigen Anteil der dipolaren Kopplung zweier Kernspins i und j .

Abbildung 4.7b zeigt eine Abnahme von $K_I(t)$ als Funktion der Zeit auf einer logarithmischen Zeitskala. Der Korrelationsverlust scheint dabei auf die segmentelle Relaxation der PEMA Hauptkette zurückzugehen. So ist die normierte DQ-Intensität bei $T = 394$ K auf $I_{e,DQ} = I_{0,DQ} / e$ abgefallen. Die experimentelle Zeitskala ist dabei durch die Anregungsdauer vorgegeben ($t_{Anr} = 2 \cdot 10^{-5}$ s). Normiert auf eine einheitliche Glastemperatur $T_g = 338$ K, liegt das

resultierende Zeit-Temperatur-Wertepaar ($2 \cdot 10^{-5}$ s, 379 K) in der zugehörigen Arrheniusdarstellung des Gesamtrelaxationsverhaltens (*Abbildung 4.6*) im Bereich des α -Relaxationszweiges und ist damit von der Isotropisierungsdynamik zeitlich deutlich abgetrennt: Während sämtliche segmentelle Reorientierungen unabhängig von ihrer geometrischen Natur zu einer Reduktion der DQ-Intensität führen, erfolgt keine vollständige Bewegungsmitteilung der Hauptkettendynamik auf der Zeitskala der α -Relaxation. Die in der statischen ^{13}C -NMR-Spektroskopie detektierte chemische Verschiebungsanisotropie wird vor allem durch Bewegungen senkrecht zur Carbonylebene, d. h. parallel zur lokalen Kettenachse beeinflusst, während Reorientierungsprozesse in dieser Ebene selbst nicht detektiert werden. Dynamik in Richtung des lokalen Vektors des PEMA-Rückgrates verläuft aber um etwa 2 Größenordnungen langsamer. Die Wahl der Seitenkette als Sonde zur Beobachtung der Isotropisierung der Hauptkettendynamik stellt sich rückblickend also, anders ausgedrückt, als eine besonders geeignete dar: Während die eingeschränkten Reorientierungen der Hauptkette bereits zu einer signifikanten Reduktion der dipolaren Kopplungsstärke zwischen den Hauptkettenprotonen führt, ist die parallele Ausrichtung der Seitengruppen zur lokalen Kettenachse gegenüber dieser segmentellen Hauptkettendynamik zunächst bemerkenswert stabil.⁶ Erst seltenere Ereignisse, Sprünge mit beliebiger, größerer Amplitude, führen hier zu einem weiteren Korrelationsverlust. Isotropisierung und α -Relaxation der Hauptkette sind zeitlich separiert und können durch ihrer Natur nach vollkommen unterschiedliche NMR-Experimente, namentlich durch statische ^{13}C -NMR und DQ gefilterte ^1H -NMR unter MAS, abgefragt werden.

Um die Korrelationsfunktion $K_I(t)$ explizit angeben zu können, kann die experimentelle Temperaturskala durch Annahme des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips [Ferry 80] in eine Zeitskala überführt werden. Dabei wird für die hier betrachtete Bewegung impliziert, daß der dynamische Einfluß von Temperatur und experimenteller Zeitskala derart korrespondiert, daß die Variation eines dieser beiden Parameter redundant ist, da er aus dem anderen hervorgeht. Für eine temperaturunabhängige Darstellung der Zeitabhängigkeit ist dabei deren Normierung auf eine charakteristische Zeitskala des Polymers erforderlich. Wird die Zeit in Einheiten der Isotropisierungszeit t_i dargestellt, ist ein zeitliches Intervall von mehr als sechs Größenordnungen abgedeckt, was den durch eine experimentelle Variation der Anregungszeit zugänglichen Bereich bei weitem übertrifft. Der betrachtete Ordnungsparameter K_I geht im starren Grenzfall ($t \rightarrow \infty$), d. h. im Glaszustand gegen 1. Eine entsprechende Skalierung der gemessenen absoluten DQ-Intensität eliminiert die temperaturunabhängigen Faktoren $\langle F_{\text{DQ}}^2 \rangle$

⁶ Der aus der Linienform der 1D ^{13}C -Spektren der Carboxylfunktion abgeleitete Ordnungsgrad (s. unten) wird lediglich von $\langle P_2 \rangle = 1$ im Glas auf $\langle P_2 \rangle = 0,7$ bei $T = 394$ K reduziert [Kulik 94a].

und $D_{ij}^2(r)$ aus *Gleichung 4.4* und erlaubt eine direkte Beobachtung des Korrelationsverlustes. Die erhaltene Korrelationsfunktion $K_I = f(t/t_I)$ ($t = t_{\text{Präp}} = 2 \cdot 10^{-5}$ s) kann durch eine KWW Funktion der Form $\exp(-(t / t_c)^\beta)$ mit einem gestreckten Exponenten $\beta = 0,45 \pm 0,03$ beschrieben werden. Die Breite Δ der zugehörigen Korrelationszeitenverteilung von mehr als 2 Dekaden bestätigt Ergebnisse aus 2D ^2H -Austausch-NMR ($\Delta = 1,8 - 2,4$) [Kuebler 96] oder PCS ($\Delta \approx 3$) [Fytas 82].

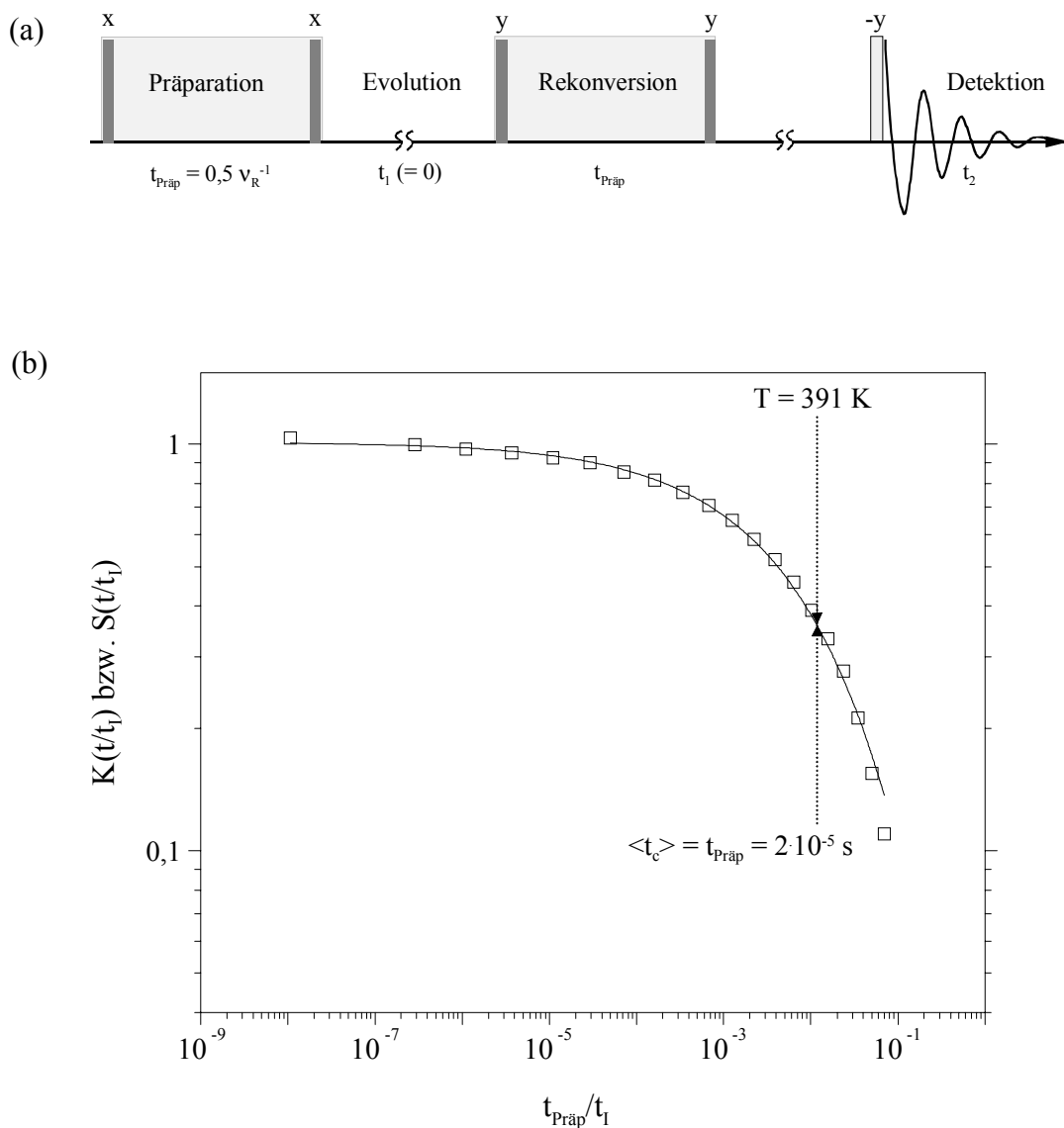


Abbildung 4.7. (a) Experimentelles Schema (5-Pulsfolge), welches zur Aufnahme der hochaufgelösten ^1H DQ gefilterten Spektren verwendet wurde ($t_I = 0$; $t_{\text{Präp}} = 0,5 \cdot \text{v}_R^{-1} = 20 \text{ } \mu\text{s}$). (b) Isotropisierung der Polymerhauptkette in Seitenketten-deutertem PEMA ($M_w = 170\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 353 \text{ K}$), detektiert über DQ gefilterte ^1H -NMR (große Symbole). Die bekannte Temperaturabhängigkeit der Isotropisierungszeit $t_I(T)$ ermöglicht eine Beobachtung der Zeitabhängigkeit des lokalen Ordnungsparameters $S(t/t_I)$ bzw. der Korrelationsverlustfunktion $K(t/t_I)$ über mehr als sechs Größenordnungen.

Die dipolare homonukleare Kopplung der Hauptkettenprotonen unterscheidet nicht, durch welche Art der Hauptkettendynamik, α -Relaxation oder Isotropisierungsdynamik, sie reduziert wird. Beide Bewegungsmechanismen sind wirksam und führen überlagert zu der beobachteten Korrelationsverlustfunktion $K_I(t)$. Isotropisierungsdynamik und α -Relaxation sind hier nur deshalb nicht unterscheidbar, weil ihre Korrelationszeiten um lediglich einen Faktor 40 getrennt sind, so daß ein denkbare, horizontales Plateau, welches die nach der α -Relaxation verbleibende Restordnung beschreibt und beide Prozesse separiert, nicht beobachtet wird. Betrachtet man aber einmal ausschließlich den Hochtemperaturbereich der Schmelze ($T > 390$ K), d. h. nach Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips den Teil der Korrelationsfunktion, in welchem dipolare Kopplungen bereits deutlich reduziert sind, so kann $K_I(t)$ hier durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit zunehmend größerem β -Exponenten beschrieben werden ($T \geq 394$ K, $\beta = 0,78 \pm 0,05$). Anschaulich geht $K_I(t)$ in der doppelt-logarithmischen Darstellung in *Abbildung 4.7b* zunehmend in eine Gerade über. Die Verteilung der Korrelationszeiten wird geringer, und die Reduktion der dipolaren Kopplungsstärke geht dann vor allem auf die Isotropisierungsdynamik der Hauptkette zurück, die ja bereits durch eine, wohldefinierte Korrelationszeit beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu dem soeben für PEMA skizzierten Szenario konnten Graf et al. durch DQ gefilterte ^1H -NMR-Messungen zeigen [Graf 98], daß in Polybutadienschmelzen die dynamischen Regime der segmentellen Relaxation und solcher Bewegungsmoden, die aus deGennes Reptationsmodell [deGennes 71] abgeleitet werden können (*Kapitel 4.2.6*), auf einer logarithmischen Zeitskala getrennt sind. $K_I(t)$ zeigt dort entsprechend zwischen den dynamischen Regimen ein ausgeprägtes Plateau.

Allein auf der Basis der 1D ^{13}C CP Spektren liegt eine alternative, rein phänomenologische Interpretation der oberhalb T_g stark anisotropen Kettenbewegung nahe, die auf der Einführung eines dynamischen, lokalen Ordnungsparameters beruht [Kulik 94a]. In Anlehnung an die Beschreibung der makroskopischen uniaxialen Ordnung in flüssigkristallinen Phasen [Demus 98] kann hier die mesoskopische Ordnung der räumlich insgesamt isotropen Polymerschmelze mit Hilfe des Zweiten Legendre-Polynoms $\langle P_2 \rangle$ ausgedrückt werden, welches die Lage des Normalenvektors $\mathbf{z}_k$ der Carboxylebene relativ zur Ausrichtung $\mathbf{Z}$ eines ausgedehnten Kettenstückes beschreibt. $\langle P_2 \rangle$ kann dann durch Anpassung eines axialsymmetrischen CST direkt aus der Linienform der 1D ^{13}C -Spektren in *Abbildung 4.4* extrahiert werden:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle [3 \cos^2(\mathbf{z}_k, \mathbf{Z}) - 1] \rangle = \frac{\omega_{II}(T) - \omega_{iso}}{\omega_{33} - \omega_{iso}} \quad (4.5)$$

Auch wenn das Konzept des dynamischen Ordnungsparameters insgesamt geeignet erscheint, die Anisotropie der Kettendynamik auf der Zeitskala der α -Relaxation wiederzugeben, ist diese Form der Auswertung vor dem Hintergrund der Verifizierung des Zufallsprungmodells durch ein- und zweidimensionale NMR – wie sie im folgenden Abschnitt dargestellt werden soll – überholt.

4.2.3 Geometrische Natur der Isotropisierung

Mikroskopische Reorientierungsprozesse in amorphen Polymersystemen sind durch ihre Zeitskala und ihre Geometrie charakterisiert. Während Korrelationszeiten molekularer Bewegungsmechanismen über eine breite Palette von Experimenten bestimmt werden können, ist geometrische Information vor allem durch (mehrdimensionale) NMR-Spektroskopie zugänglich. Die im voranstehenden Kapitel angeführte Linienformanalyse von 1D ^{13}C CP Spektren implizierte bereits, daß die Isotropisierung der PEMA-Hauptkette auf Sprünge beliebiger Amplitude zurückgeht. In der Folge soll neben dem 1D ^{13}C Hahn-Echo vor allem das 2D ^{13}C -Austauschexperiment herangezogen werden, um die geometrische Natur der Hauptkettendynamik zu untersuchen. Da die Extraktion der dynamischen und geometrischen Information dabei auf der Anpassung numerischer Simulationen an experimentelle Spektren beruht, werden die für ein rudimentäres Verständnis der theoretischen Rechnungen nötigen mathematischen Grundlagen in der nachstehenden Diskussion ebenfalls skizziert.⁷

In der 2D Austausch-NMR-Spektroskopie werden Reorientierungen während einer Mischzeit t_m durch Messung der NMR-Resonanzfrequenz zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 bzw. t_2 vor bzw. nach t_m als Änderung in der Resonanzfrequenz von ω_1 nach ω_2 detektiert (Kapitel 3.2.2). Es resultieren charakteristische zweidimensionale Austauschmuster (ω_1 , ω_2), deren Analyse eine Separation von geometrischer und dynamischer Information der betrachteten Reorientierungsprozesse ermöglicht [Schmidt-Rohr 94a]. Die 2D Austauschintensität ist dabei als die kombinierte Wahrscheinlichkeitsdichte $S_{2|0}(\omega_1, \omega_2, t_m)$ gegeben, eine Frequenz ω_1 während der Evolutionszeit t_1 und eine Frequenz ω_2 während der Detektionszeit t_2 zu messen [Wefing 88a]. Die dynamische Evolution von $S_{2|0}$ als Funktion der Mischzeit t_m ist durch numerische Simulationen zugänglich, in welchen die polymere Kettendynamik durch Standardbewegungsmodelle wie isotroper Rotationsdiffusion oder isotropen Reorientierungen der

⁷ Die verwendeten, kombinierten Fortran/Wave-Simulationsprogramme wurden von Dr. Lothar Brombacher am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz programmiert.

Gesamtkette in Kombination mit diskreten, lokalen Sprungprozessen wiedergegeben wird [Wefing 88b]. Die numerischen Rechnungen gehen dabei von nichtfluktuierenden Komponenten des Kopplungstensors aus, so daß der chemische Anisotropieparameter $\delta_{CS} = 40$ ppm ($2\pi \cdot 3,0$ kHz bei 7,0 T) ebenso wie der Asymmetrieparameter $\eta = 0$ (axialsymmetrischer Tensor) als konstant angenommen werden. Spindiffusion und Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxation seien vernachlässigbar. Da die Sprungraten der Isotropisierungsdynamik unter der Annahme eines isotropen Zufallssprungmodells offenbar im sogenannten „Intermediate Motional Regime“ IMR liegen ($10^{-6} \text{ s} < t_1 < 10^{-3} \text{ s}$, *Kapitel 4.2.2*), können Bewegungen während t_1 und t_2 an dieser Stelle nicht vernachlässigt werden [Kaufmann 90]. Diesem Aspekt kommt hier auch deshalb besondere Bedeutung zu, als nicht mittlere Zeitkonstanten einer breiten Korrelationszeitenverteilung, sondern wohldefinierte Sprungzeiten detektiert werden (*Kapitel 4.2.1*). Das komplexe Zeitsignal $G_{\pm}^*$ des 2D Austauschexperimentes folgt unter der Annahme von Pulsen infinitesimaler Länge in seiner Beschreibung der zeitlichen Evolution der komplexen Austauschmatrix ($\tilde{\Pi} \pm i\tilde{\omega}$) während der Evolutionszeit t_1 , der Mischzeit t_m , der Echozeit Δ sowie der Detektionszeit t_2 , d. h. der sukzessiven zeitlichen Abfolge der in *Abbildung 4.8* schematisierten Pulsfolge selbst (*Gleichung 4.6*) [Schaefer 92]. Die Einführung einer Echozeit Δ dient der Umgehung experimenteller Totzeitprobleme [Schmidt 88].⁸

$$G_{\pm}^*(t_1, t_2, \Delta, t_m) = \langle 1 | \exp[(\tilde{\Pi} \pm i\tilde{\omega})t_2] \exp[(\tilde{\Pi} \pm i\tilde{\omega})\Delta] \exp[(\tilde{\Pi} \mp i\tilde{\omega})\Delta] \tilde{P}_{|1\rangle}(t_m) \exp[(\tilde{\Pi} \pm i\tilde{\omega})t_1] \tilde{P}_{|0\rangle} | 1 \rangle \quad (4.6)$$

Grundsätzlich kann die Zeitabhängigkeit molekularer Reorientierungen hier durch einen stationären Markov-Prozeß $\Omega(t)$ beschrieben werden, wobei Ω die Orientierung des Kopplungstensors gegenüber dem Laborkoordinatensystem angibt [Kaufmann 90]. Ω wird über die NMR-Frequenz $\omega(\Omega)$ abgefragt. *Gleichung (4.6)* faßt die Berechnung des zugehöri-

⁸ Die C_{2v} -Symmetrie zweidimensionaler ^2H -NMR-Spektren wird für isotrope Reorientierungen auf der über Δ gegebenen Zeitskala des Experimentes, d. h. im IMR, beim Übergang von 3-Puls- zur 4-Pulsfolge auf eine C_2 -Symmetrie reduziert [Schaefer 92]. In 2D ^{13}C -Austauschspektren, die aufgrund eines möglichen Einquantenübergangs des ^{13}C Spin $\frac{1}{2}$ -Systems gegenüber zweien des ^2H Spin 1-Systems auch unter der 4-Pulsfolge lediglich C_2 -Symmetrie aufweisen, kann diese Symmetrie bezüglich der Hauptdiagonalen durch *isotrope* Zufalls-sprünge grundsätzlich aufgehoben werden. Für die hier gezeigten 2D ^{13}C -Spektren ist dieser Effekt vernachlässigbar, da die extrahierten Sprungraten erst für Temperaturen $T \geq 420$ K in den Bereich der in allen Fällen gewählten Echozeit $\Delta = 10 \mu\text{s}$ kommen. Hier ist die 2D Linienform aber bereits derart verschmälert, daß einer möglichen Asymmetrie keine Bedeutung zukommt. Es bleibt zu erwähnen, daß asymmetrische Linienformen unter Verwendung geeigneter, experimentell hier nicht gewählter Δ/t_c -Wertepaare durch die hier verwendete Simulation zum „Random Jump“-Modell prinzipiell wiedergegeben werden (vgl. *Kapitel 3.2.2*).

gen Zeitsignals in einer komplexen Matrixschreibweise für zusammen. Bezüglich Einzelheiten der Notation sei auf die Originalliteratur verwiesen [Kaufmann 90], [Schaefer 92]. Entscheidend ist an dieser Stelle, daß die Matricelemente $(\Pi)_{ij}$ der Austauschmatrix $\tilde{\Pi}$ des Markov-Prozesses $\Omega(t)$ für $j \neq k$ die Wahrscheinlichkeit für einen Wechsel der Orientierung von Ω_j nach Ω_k pro Zeitintervall, d. h. die Sprungrate selbst, angeben.

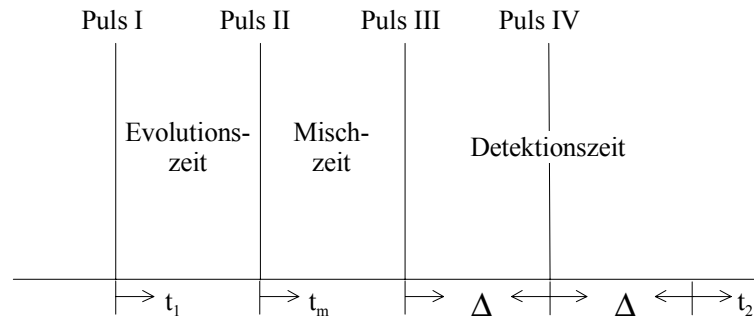


Abbildung 4.8. Schematisierung der Pulssequenz(en) des 2D Austausch Experimentes und ihrer zugehörigen experimentellen Zeitspannen t_1 , t_m , Δ und t_2 . Der Einbezug des Pulses IV zur Überwindung von Totzeitproblemen beschreibt den Übergang von der 3-Puls- zur 4-Pulsfolge.

Abbildung 4.9a zeigt experimentelle und berechnete 2D ^{13}C -Austausch-NMR-Spektren für eine Mischzeit von $t_m = 2$ ms bei $T = 394$ K, die mit einer 4-Pulsfolge aufgenommen wurden ($\Delta = 10$ μs). Elliptische Austauschfiguren, wie sie durch diskrete Reorientierungsprozesse um wohldefinierte Sprungwinkel hervorgerufen werden, sind nicht sichtbar. Die 2D Linienform deutet im Gegenteil darauf hin, daß der detektierte Bewegungsprozeß auf eine kontinuierliche Verteilung $P(\theta)$ von Reorientierungswinkeln konstanter Wahrscheinlichkeit, d. h. auf isotrope Zufallssprünge zurückgeführt werden kann. So impliziert die beobachtete spektrale Intensität nahe der Diagonalen diffusive Kleinwinkelbewegungen der Hauptkette, während die breite, strukturlose spektrale Intensitätsverteilung, welche sich über die gesamte 2D Austauschebene erstreckt, Großwinkelreorientierungen variabler Amplitude reflektieren. Die 2D Konturliniendarstellung visualisiert die kastenförmige Intensitätsverteilung des resultierenden isotropen Austauschspektrums in der (ω_1, ω_2) -Frequenzebene. Jeder Schnitt in Richtung der beiden Frequenzachsen, hier veranschaulicht durch die Summenprojektionen in jeder Dimension, zeigt diejenige Linienform des axialsymmetrischen Tensors, wie sie auch durch das 1D ^{13}C -NMR-Experiment bei gleicher Temperatur erhalten wird. Auf einer zunächst durch $t_m \gg t_1$ gegebenen Zeitskala zeigt ein gegebenes Kettensegment die gleiche Anisotropie der Hauptkettenbewegung wie zum Zeitpunkt $t = 0$ (1D Fall). Die relative Orientie-

rung dieses Kettensegmentes ist aber aufgrund zwischenzeitlicher Sprungprozesse mit seiner Ausgangslage vollständig unkorreliert, und es resultiert isotroper Austausch.

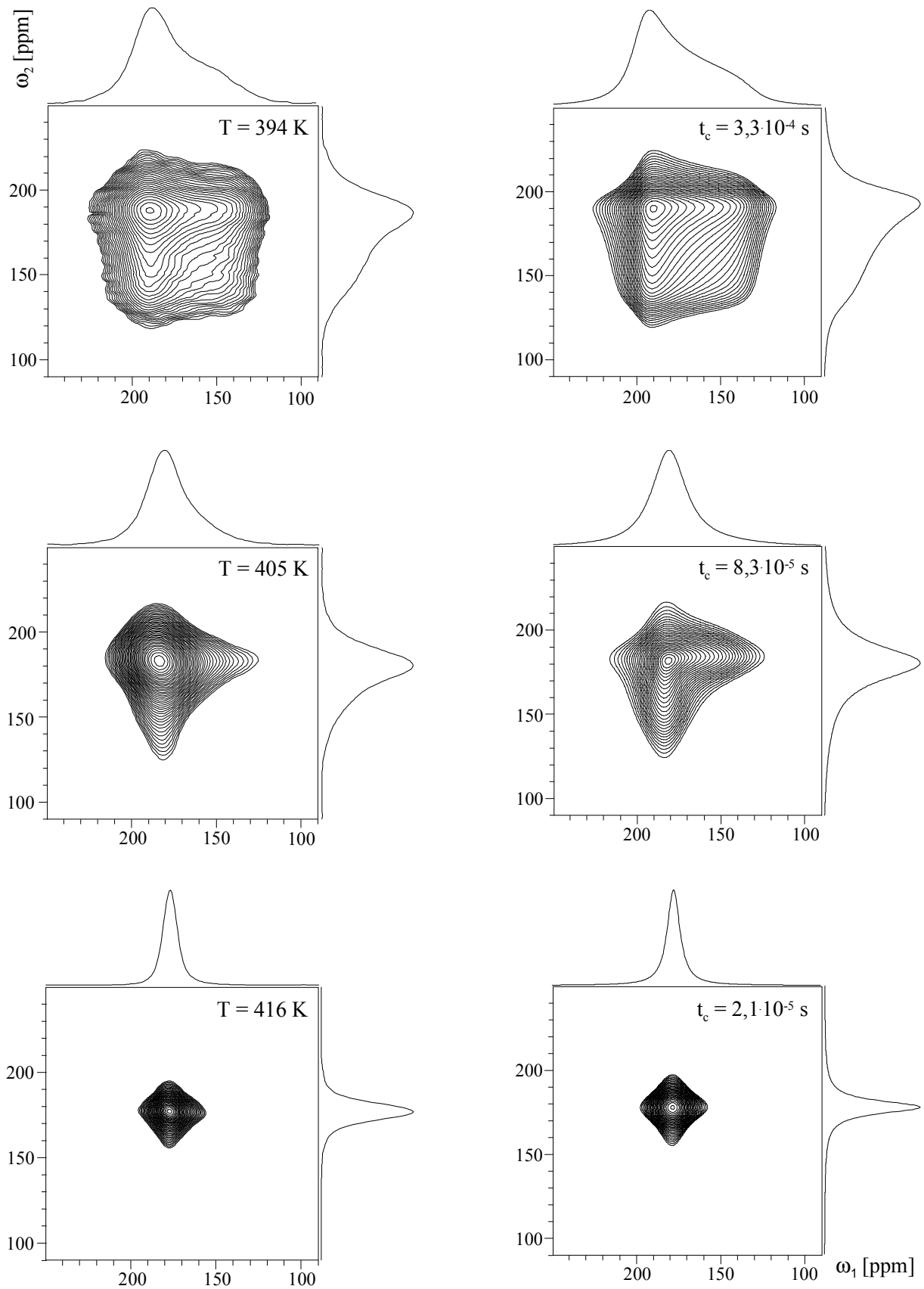


Abbildung 4.9. Isotropisierung der Hauptkettendynamik in PEMA als Funktion der Temperatur, detektiert durch statische 2D ^{13}C -Austausch-NMR. Linke Spalte: Experimentelle Spektren (Mischzeit $t_m = 2\text{ ms}$); Rechte Spalte: Zugehörige Simulationen, die unter der Annahme eines Zufallssprungmodells mit einer einzigen Korrelationszeit t_l berechnet wurden. Sämtliche Spektren sind als Konturliniengraphik mit den zugehörigen Summenprojektionen in beiden Frequenzdimensionen dargestellt, wobei der Austausch bis auf 5% der maximalen spektralen Intensität eingezeichnet ist. Die Spektren für verschiedene Temperaturen sind auf die gleiche absolute Intensität normiert und reflektieren damit keine relativen Intensitätsverhältnisse.

Der anhand von der ^2H -NMR-Spektroskopie entwickelte theoretische Unterbau zur Beschreibung des 2D Austauschexperimentes kann auf die ^{13}C -NMR-Spektroskopie übertragen werden [Schmidt-Rohr 94a,b]. Die nach Gleichung 4.6 berechneten Zeitdaten werden durch eine analytische 2D Fourier-Transformation in den Frequenzraum überführt [Ernst 87], [Mehring 83]. Tatsächlich führt eine spektrale Simulation unter der Annahme eines isotropen Zufallssprungmodells bei $T = 394\text{ K}$ auf ein isotropes Austauschmuster, dessen spektrale Struktur mit dem Experiment übereinstimmt. In Analogie zum 1D Experiment gelingt eine erfolgreiche Anpassung der experimentellen 2D Austauschdaten dabei lediglich unter der Annahme einer diskreten, nicht verteilten Korrelationszeit $t_l(T = 394\text{ K}) = 3,3 \cdot 10^{-3}\text{ s}$ (1D ^{13}C -NMR: $2,6 \cdot 10^{-3}\text{ s}$). t_l liegt damit bereits bei dieser tiefsten über das Zufallssprungmodell zugänglichen Temperatur des axialsymmetrischen Tensors mindestens eine Größenordnung unterhalb der durch die Summe aus t_m , t_l und t_2 gegebenen Zeitspanne, in welcher Reorientierungen stattfinden können. Im Detail kann beispielsweise die zeitliche Evolution während t_l an dieser Stelle nicht vernachlässigt werden, da sie sich bei der verwendeten Inkrementierung in 96 Abschnitte und einer Dwell-Zeit in der direkten Dimension von $\text{dw}(t_2) = 4\text{ }\mu\text{s}$ auf bis zu $96 \cdot \text{dw}(t_1) = 96 \cdot (4 \cdot \text{dw}(t_2)) \approx 1,5\text{ ms}$ beläuft und damit in der Größenordnung kurzer Mischzeiten liegt. Da sich somit auch bei kürzesten experimentell zugänglichen Mischzeiten im Bereich einiger hundert μs isotrope Austauschmuster zeigen, wird auf deren explizite Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Der Übergang des diskutierten isotropen Austauschmusters ($t_m = 2\text{ ms}$) mit steigender Temperatur hin zur isotropen Linienform des schnellen Grenzfalles kann anschaulich durch reine Mustererkennung als eine Verschmälerung des detektierten Signals beschrieben werden, die mit einer Drehung des ursprünglichen Kastenspektrums um 45° einhergeht. Auch die spektralen Charakteristika der Hochtemperaturspektren bei $T = 405\text{ K}$ und $T = 416\text{ K}$ werden durch die Simulationen auf der Grundlage des Zufallssprungmodells gut wiedergegeben (Abbildung 4.9b, c).

In dem von Kulik et al. [Kulik 94a] eingeführten Bild wird die Anisotropie der Hauptkettendynamik durch einen dynamischen, lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ beschrieben (Kapitel 4.2.2), der ausgehend von einem ungewöhnlich hohen, sonst lediglich für flüssigkri-

stalline Materialien aufgefundenen Wert von $\langle P_2 \rangle = 0,7$ mit der steigender Temperatur abnimmt. Eine folgerichtige Interpretation des isotropen 2D Austauschspektrums bei $T = 394$ K würde $\langle P_2 \rangle$ als vor und nach t_m identisch annehmen, die Hauptkette springt zwischen analogen Ordnungszuständen. Werden Linienformänderungen mit steigender Temperatur unter der Annahme einer gleichzeitigen Reduktion des dynamischen Ordnungsparameters $\langle P_2 \rangle$ für den eindimensionalen Fall zufriedenstellend angepaßt [Kulik 94a], so offenbart sich das Versagen dieses empirischen Interpretationsansatzes in der zweidimensionalen Austauschspektroskopie. Tatsächlich führt die Annahme eines mit der Temperatur abnehmenden Ordnungsparameters bzw. Anisotropieparameters ($\langle P_2 \rangle = \delta / (\omega_{33} - \omega_{iso})$) bei konstanter Sprungrate $t_1 = t_l(T = 394$ K) lediglich zu einer Skalierung des ursprünglichen isotropen Kastenspektrums, ohne daß eine Ausbildung der charakteristischen experimentellen 2D Strukturen beim Übergang ($T = 405$ K) zu einer bereits nahezu isotropen Hochtemperaturlinie ($T = 416$ K) beobachtet werden.

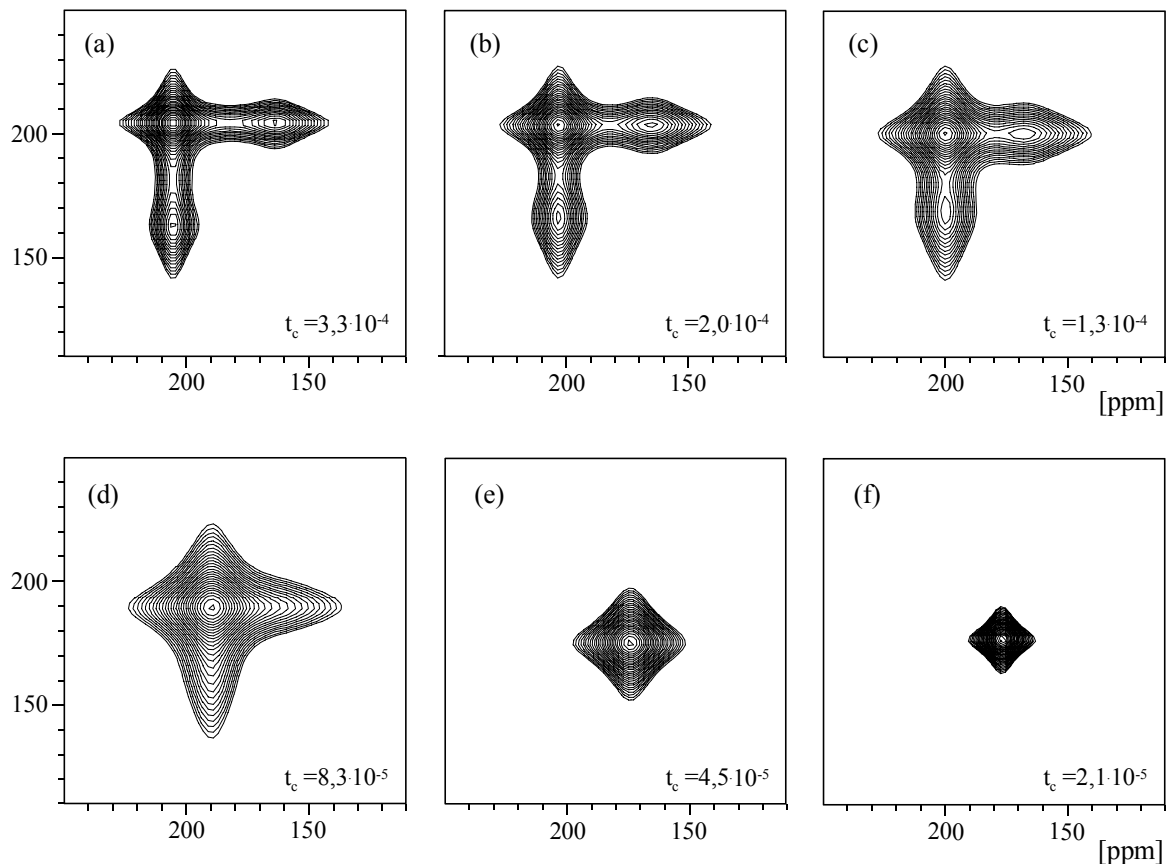


Abbildung 4.10. Simulation statischer ^{13}C -Austauschspektren eines axialsymmetrischen Tensors für Korrelationszeiten t_c im IMR auf der Grundlage des Bewegungsmodells der isotropen Rotationsdiffusion. Insbesondere das experimentell beobachtete Kastenspektrum des isotropen Austauschs (Abbildung 4.9a) kann für keine Korrelationszeit wiedergegeben werden.

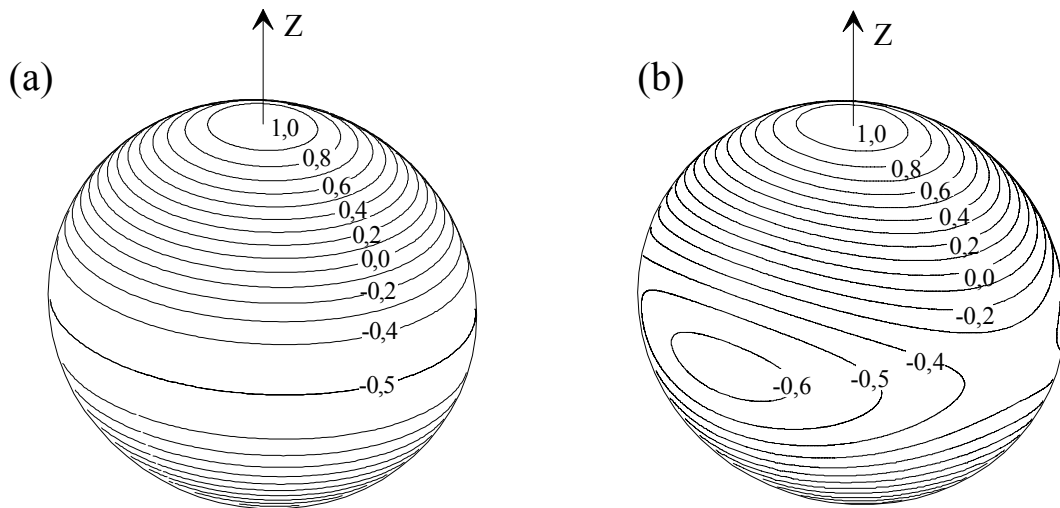


Abbildung 4.11. Einheitskugel mit Linien gleicher Frequenz in Einheiten des Anisotropieparameters δ : Graphische Darstellung der Orientierungsabhängigkeit der NMR-Frequenz (Gleichung 2.36) für (a) $\eta = 0$ und (b) $\eta \neq 0$. Für den Fall $\eta = 0$ führen Winkeländerungen am Pol ($\delta = +1$) und am Äquator ($\delta = -0,5$) zu vergleichsweise geringen Frequenzänderungen.

Ein Bewegungsmodell, welches für sich genommen oder in Kombination mit Sprungprozessen größerer Amplitude erfolgreich für eine Vielzahl amorpher Polymersysteme bei der geometrischen Interpretation der Ergebnisse mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie angewendet wurde, ist die isotrope Rotationsdiffusion (Kapitel 3.2.2). Die Isotropisierungsdynamik in PEMA aber kann durch isotrope Rotationsdiffusion nicht beschrieben werden. Abbildung 4.10 zeigt eine Reihe von zugehörigen, berechneten 2D Austauschpektren als Funktion der Korrelationszeit. Insbesondere das experimentell beobachtete, kastenförmige Spektrum des isotropen Austausches wird hier nicht bestätigt. Statt dessen wird für eine Korrelationszeit von $t_{c,I} = 3,3 \cdot 10^{-4}$ s, wie sie aus dem Zufallssprungmodell für isotropen Austausch des axial-symmetrischen Tensors bestimmt wird, eine 2D Linienform beobachtet (Abbildung 4.10a), in welcher die Austauschintensität im Bereich der Singularitäten $\sigma_{\perp}$ und $\sigma_{\parallel}$ des uniaxialen CSA-Tensors konzentriert und nicht über die 2D Frequenzebene verteilt ist. Anschaulich kann diese Überbetonung der Singularitäten gegenüber dem „Random Jump“ Modell anhand der Einheitsfrequenzkugel beschrieben werden. In dieser Darstellungsform ist die Anisotropie der NMR-Resonanzfrequenz $\omega(\theta, \varphi)$ (Gleichung 2.36) in equidistante Frequenzlinien auf einer Kugeloberfläche, angegeben zumeist in Einheiten des Anisotropieparameters δ_{CS} , mit den Polarkoordinaten (θ, φ) übersetzt (Abbildung 4.11). Man erkennt für den hier relevanten Fall $\eta = 0$ (Abbildung 4.11a) sofort, daß Kleinwinkelbewegungen, wie sie dem Modell der isotropen Rotationsdiffusion zugrunde liegen, am Äquator ($\delta_{CS} = -0,5$) bzw. an den Polen ($\delta_{CS} = +1$) der Einheitskugel zunächst zu keiner Änderung der Resonanzfrequenz führen. Demgegenüber

können Zufallssprünge bereits mit einem Sprung jeden Ort auf der Kugeloberfläche erreichen, d. h. jede über *Gleichung 2.36* vorgegebene Resonanzfrequenz annehmen. Hin zu höheren Temperaturen gleichen sich die Austauschmuster, die aus beiden Bewegungsmodellen resultieren, an.

Eine Betrachtung des Intensitätsverlustes als Funktion der Echozeit Δ stellt einen weiteren Ansatzpunkt dar, das gewählte Bewegungsmodell des isotropen Zufallssprunges zu verifizieren. Das 2D Experiment kann für diese Problemstellung auf den eindimensionalen Fall reduziert werden (Wegfall der Pulse (2) und (3) in *Abbildung 4.7*). Das komplexe Zeitsignal $G_{\pm}^*$ des 2D Austauschexperimentes aus *Gleichung 4.6* vereinfacht sich zu

$$G_{\text{HE}}(t_2, \Delta) = \langle 1 | \exp[(\tilde{\Pi} - i\tilde{\omega})t_2] \exp[(\tilde{\Pi} - i\tilde{\omega})\Delta] \exp[(\tilde{\Pi} + i\tilde{\omega})\Delta] \tilde{P}_{|10} | 1 \rangle \quad (4.7)$$

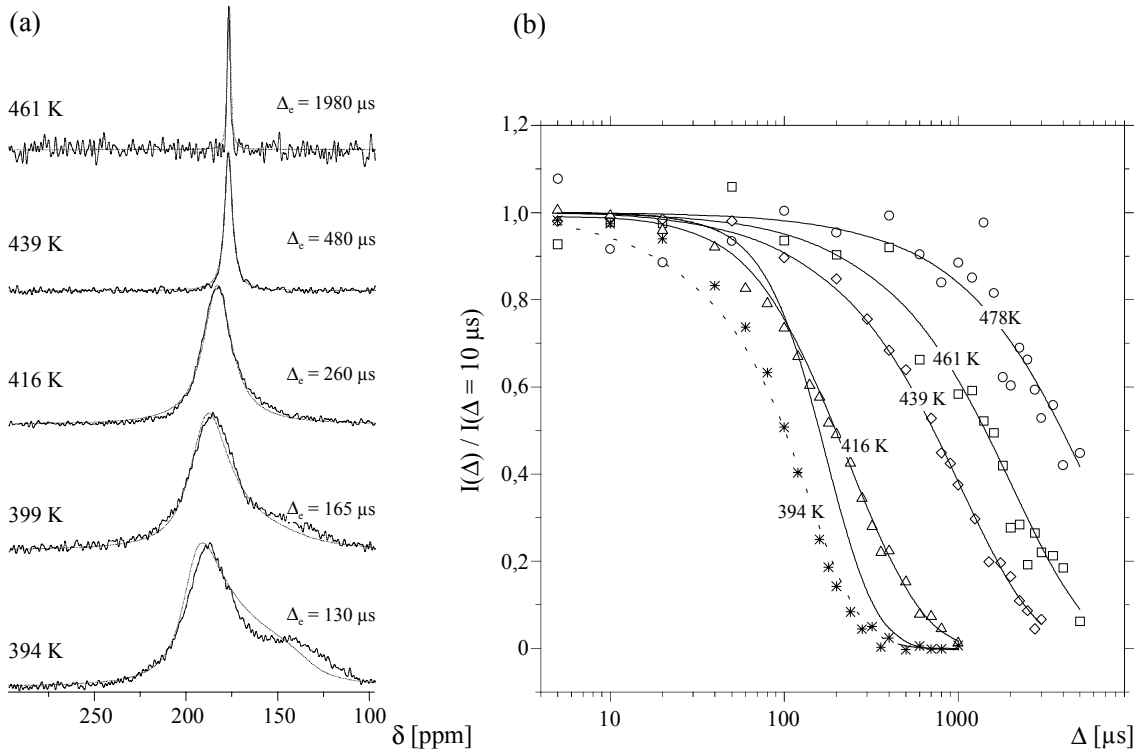


Abbildung 4.12. (a) 1D ^{13}C CP Hahn-Echo-Spektren des Carboxylkohlenstoffs von PEMA ($M_w = 120\,000 \text{ g mol}^{-1}$) als Funktion der Temperatur, aufgenommen bei einer Echozeit Δ_e , bei welcher das Echosignal $I(\Delta)$ auf $I(\Delta = 10 \mu\text{s}) / e$ abgefallen ist. Experiment: Ausgezogene Linie; Simulation: Gestrichelte Linie. (b) (Monoexponentieller) Echoabfall des Carboxylkohlenstoff-Signals. Experimentelle Daten (Symbole) werden durch den aus dem „Random Jump“ Modell extrahierten Signalverlust (ausgezogene Linien) gut wiedergegeben. Bei tiefen Temperaturen ($T = 394 \text{ K}$, gestrichelte Linie) können dipolare Restkopplungen nicht vernachlässigt werden.

Dabei ist der Term $\exp[(\tilde{\Pi} - i\tilde{\omega})\Delta]\exp[(\tilde{\Pi} + i\tilde{\omega})\Delta]$ für den Abfall des Festkörper- bzw. (hier:) Hahn-Echosignals $G_{\text{HE}} = I(\Delta)$ mit dem Pulsabstand Δ , das dem Integral über die gesamte spektrale Intensität entspricht, verantwortlich. Die experimentellen und berechneten spektralen Intensitäten $I(\Delta)$ werden dabei über den Reduktionsfaktor $R_{\Delta} = I(\Delta) / I(\Delta = 10 \mu\text{s})$ normalisiert, wobei die Echozeit $\Delta = 10 \mu\text{s}$ im Bereich des kleinsten experimentell zugänglichen Wertes liegt. Für Pulverproben erreicht diese normierte Intensität bei gegebenem Δ ein Minimum für Korrelationszeiten $t_c \approx 1 / \delta$ (hier: $t_c = t_l \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$), während sie für $t_c \rightarrow \infty$ und $t_c \rightarrow 0$ gegen 1 läuft [Spiess 81], [Schmidt 85]. Der Signalverlust während Δ geht auf eine Dephasierung der Magnetisierung durch die Wechselwirkung der detektierten Spins mit ihren Nachbarn über lokale NMR-Wechselwirkungen zurück. Anschaulich bewirkt eine relativ zu Δ schnelle Bewegung der Spins eine im Mittel quasi-statische Anordnung der Kerne (schneller Grenzfall, $t_c \ll 1 / \delta$), so daß ebenso wie im langsamen Grenzfall ($t_c \gg 1 / \delta$) die Echointensität vollständig refokussiert wird.

Methode	-log (t_l / s)					
	T = 394 K	405 K	416 K	439 K	461 K	478 K
1D ^{13}C -Echo	3,58*	4,13	4,50	5,17	5,47	5,92
1D ^{13}C	3,58	4,06	4,48	5,11	5,60	5,83
2D Austausch	3,48	4,08	4,68	-	-	-

Tabelle 4.6. Korrelationszeiten t_l der Hauptkettenisotropisierung in *a*-PEMA durch 1D ^{13}C CP Echo im Vergleich zu Zeitkonstanten, die mittels 1D ^{13}C CP bzw. 2D ^{13}C -Austausch-NMR bestimmt wurden.

Abbildung 4.12b zeigt experimentelle Abklingkurven der Hahn-Echointensität mit entsprechenden Simulationen des Signalverlustes als Funktion von Δ , während in Abbildung 4.12a exemplarisch zugehörige 1D Echospektren des Carboxylkohlenstoffs bei $\Delta_e = \Delta(I(\Delta = 10 \mu\text{s}) / e)$ gezeigt sind. Zeitkonstanten des Zufallssprungmodells können durch Anpassung der Signalverlustfunktion $I(\Delta)$ einfacher und mit höherer Genauigkeit bestimmt werden, als durch die Anpassung eines einzelnen Spektrums. Den berechneten Echokurven liegt dabei ein konstanter, temperaturunabhängiger chemischer Anisotropieparameter von $\delta = 40 \text{ ppm}$ zugrunde. Die Anpassung des experimentellen Echosignals gelingt auf der Basis des „Random Jump“ Modells unter der Annahme einer für eine gegebene Temperatur konstanten Sprungrate über einen weiten Temperaturbereich. Die in diesem unabhängigen, experimentellen

len Ansatz deduzierten Korrelationszeiten stimmen mit den mittels 1D ^{13}C CP bzw. 2D ^{13}C -Austausch-NMR erhaltenen Zeitkonstanten der Isotropisierungsdynamik überein (*Tabelle 4.6*). Auf eine gesonderte Aufführung der so über Echomessungen ermittelten Isotropisierungszeiten in *Abbildung 4.6* wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Bei geringer Temperatur ($T = 394\text{ K}$) übertrifft der experimentelle Signalverlust denjenigen der berechneten Echokurven. Als Grund für die Abweichungen kann ein zusätzlicher experimenteller Intensitätsverlust aufgrund heteronuklearer bzw. homonuklearer dipolarer Kopplungen zwischen den detektierten ^{13}C -Kerne der Carboxylfunktion und umgebenden ^1H - bzw. ^{13}C -Spins angenommen werden. Der resultierende T_2 -Abfall dämpft das experimentelle Signal um den Faktor $\exp(-2\Delta / T_2)$, während in der Simulation bilineare Wechselwirkungen wie die dipolare Kopplung unberücksichtigt bleiben und der Echoabfall hier ausschließlich auf lineare CSA Wechselwirkungen zurückgeht. Multipliziert man den simulierten Intensitätsabfall mit einer exponentiellen dipolaren Dämpfungsfunktion ($T_2 = 250\text{ }\mu\text{s}$), so zeigen experimentelle und berechnete Abklingfunktionen $I(\Delta)$ auch für Temperaturen im Bereich des uniaxial gemittelten Tensors selbst hohe Übereinstimmung. Entsprechend einer Abnahme der dipolaren Kopplungsstärke nimmt T_2 mit steigender Temperatur stark zu. Für höhere Temperaturen ($T \geq 410\text{ K}$) ist die dipolare Kopplung als zusätzlicher Relaxationsmechanismus offensichtlich vollständig vernachlässigbar, das Echosignal ist durch die Refokussierung der CSA dominiert. In diesem Hochtemperaturbereich kann die Echokurve $I(\Delta)$ dann durch einen reinen exponentiellen Abfall beschrieben werden: Grund ist anschaulich, daß im schnellen Grenzfall die Überlagerung einzelner Sprungprozesse, die für sich genommen monoexponentiell abfallen, durch die langsamste Komponente dominiert wird.

4.2.4 Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung I: Polymerisationsgrad

Nach der Identifizierung der Zeitskala und der Geometrie der Kettenisotropisierung in PEMA stellt sich unmittelbar die Frage nach der Länge des zugehörigen Kettenabschnittes. Eine erste Abschätzung folgt aus der Beobachtung, daß die Isotropisierungsdynamik, etwa um einen Faktor 40 verlangsamt, parallel zum $\alpha\beta$ -Zweig verläuft (*Abbildung 4.6*). Der segmentellen α -Relaxation können insbesondere nach ihrer Verschmelzung mit dem lokalen β -Prozeß zur $\alpha\beta$ -Mode strukturelle Bewegungsprozesse innerhalb einer Monomereinheit zugeordnet werden. Unter der Annahme einer Dominanz diffusiver Prozesse bezüglich der segmentellen Relaxation ist eine Orts- bzw. Längenvariation nach dem 2. Fickschen Gesetz mit einer quadratischen Änderung der Zeit korreliert. Die beobachtete Isotropisierungsdynamik ginge dann

auf die Relaxation eines Abschnittes des Polymerrückgrates von etwa 6 ($\sim (4 \cdot 10^1)^{1/2}$) Monomereinheiten zurück.

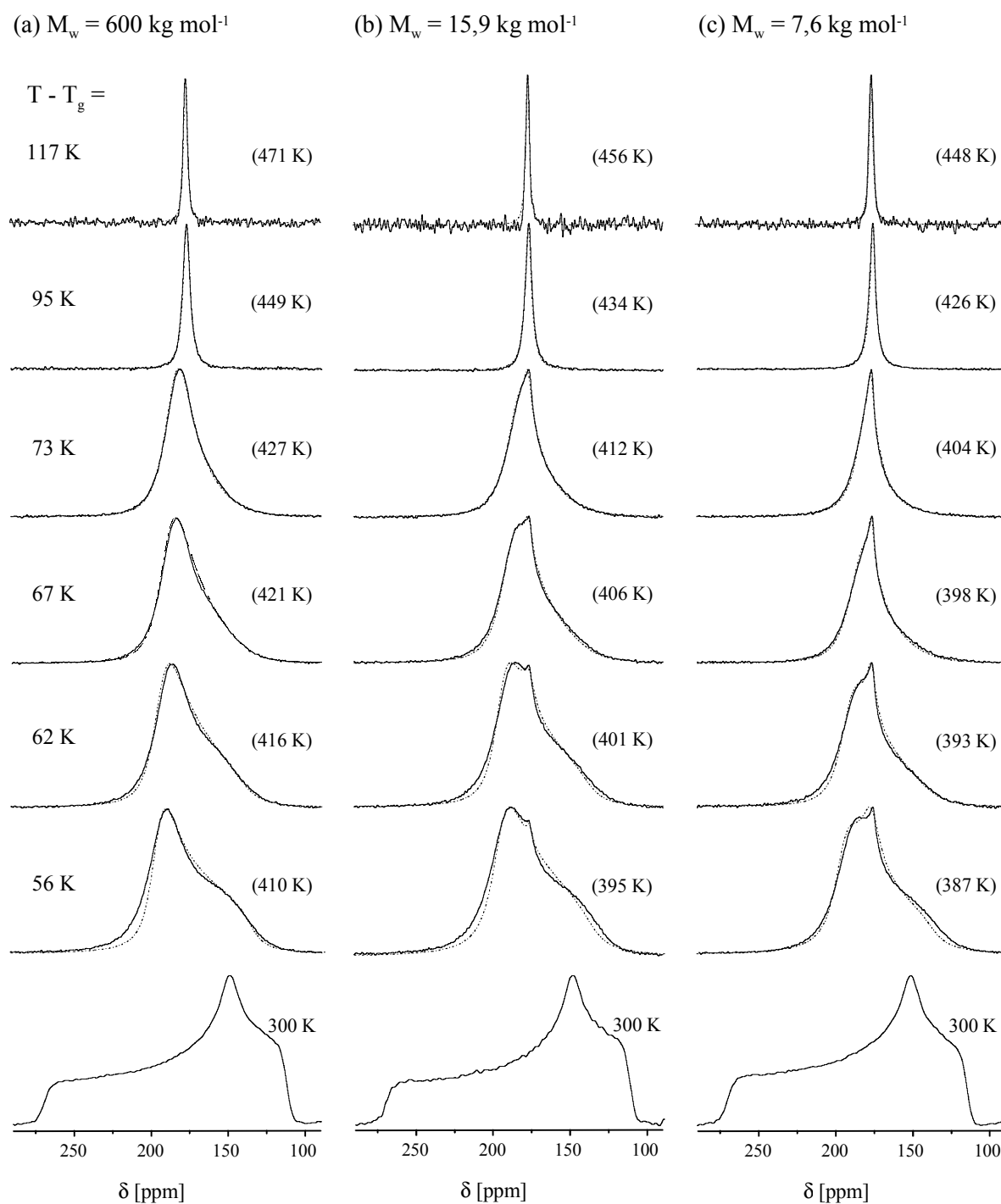


Abbildung 4.13. Molekulargewichtsabhängigkeit der Isotropisierungsdynamik in radikalisch polymerisiertem, ataktischen PEMA (20 % ^{13}C -markiert): Experimentelle (ausgezogene Linie) und simulierte (gestrichelte Linie) 1D ^{13}C -NMR-Spektren des Carboxylkohlenstoffsignals als Funktion der Temperatur. (a) $M_w = 669 \text{ kg mol}^{-1}$, $T_g = 354 \text{ K}$; (b) $M_w = 15,9 \text{ kg mol}^{-1}$, $T_g = 339 \text{ K}$ (c) $M_w = 7,6 \text{ kg mol}^{-1}$, $T_g = 331 \text{ K}$. Der Anpassung des niedermolekularen PEMA-Proben (b) und (c) liegt eine bimodale Verteilung von Korrelationszeiten zugrunde.

Auf der anderen Seite erstrecken sich in den betrachteten ataktischen Poly(ethylmethacrylaten) syndiotaktische Sequenzen über eine Länge von etwa fünf Monomeren (*Kapitel 4.1.2*). Diese liegen bevorzugt in einer *all-trans*-Konformation vor (*Kapitel 4.3.1*). In verstrecktem, ataktischen PMMA wurde durch Vergleich experimenteller und berechneter WAXS Streukurven die Existenz helikaler *trans*-Konformationen gar über eine Länge von 8-10 Monomereinheiten nachgewiesen [Lovell 82]. Möglicherweise sind es also diese stereoregulären Kettensegmente gleicher relativer, syndiotaktischer Konfiguration, welche strukturelle Einheiten solcher konformativer Stabilität bilden, daß ihnen ein eigenständiger Relaxationsprozeß, ihre Isotropisierung, zugeordnet werden kann. In den verbleibenden Abschnitten der *Kapitel 4.2* und in *Kapitel 4.3* werden wir dann sehen, daß letztlich die für eine gegebene Konfiguration induzierte Konformation der entscheidende Parameter ist, welcher die Isotropisierung der Polymerkette kontrolliert. Zunächst soll aber die Abhängigkeit der Isotropisierungsdynamik vom Molekulargewicht, insbesondere ihr mögliches Verschwinden für zunehmend kürzere Ketten, untersucht werden.

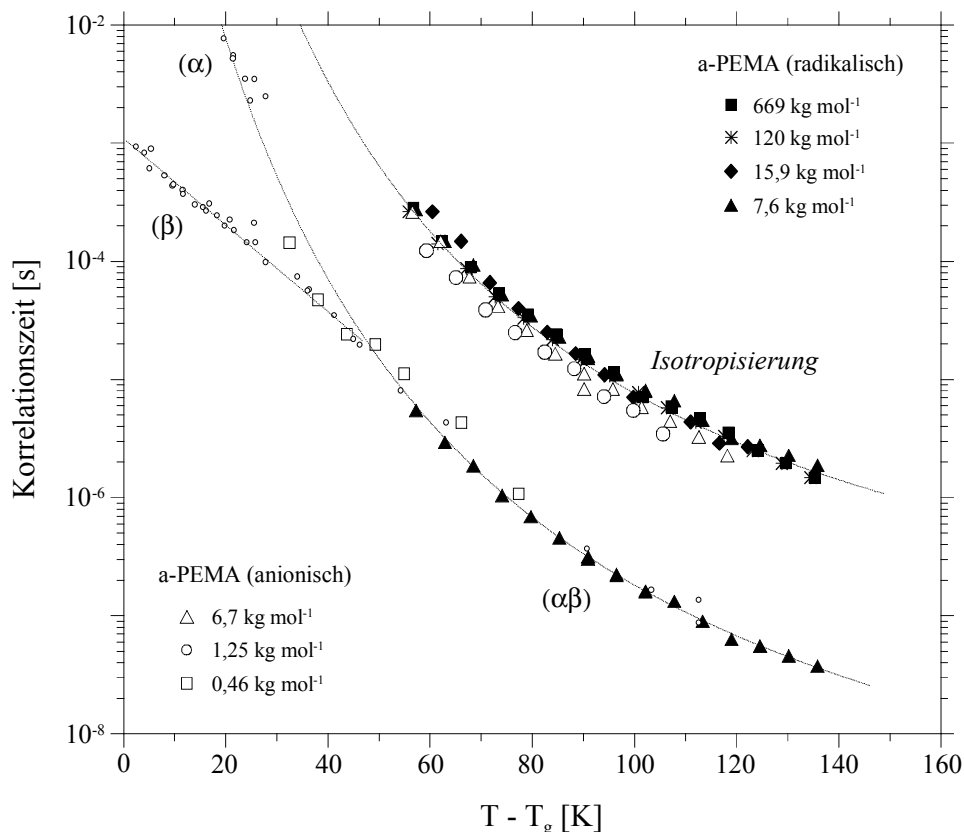


Abbildung 4.14 (a) Molekulargewichtsabhängigkeit der Isotropisierungsdynamik in a-PEMA als Funktion der relativen Temperatur $T - T_g$. Oberhalb eines Grenzwertes $M_w \approx 0,5 - 1,0 \text{ kg mol}^{-1}$ ist t_1 von der Kettenlänge unabhängig, es resultiert ein Masterplot. Für kürzere Ketten fallen Isotropisierungsdynamik und segmentelle Relaxation zusammen. Die Literaturdaten ($\circ$) zur α -, β - und $\alpha\beta$ -Relaxation entstammen dielektrischen Messungen aus [Garwe 96] und [Reissig 99].

Die Phänomenologie der Hauptkettenisotropisierung in der PEMA-Schmelze wurde in den voranstehenden Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.3 mittels eines hochmolekularen ($M_w = 120\,000 \text{ g mol}^{-1}$), an der Carboxylfunktion zu 20 % ^{13}C -markierten Polymers eingeführt. Für eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit dieser Isotropisierungsdynamik von der Kettenlänge waren darüber hinaus ebenfalls ^{13}C -isotopenmarkierte Poly(ethylmethacrylate) mit einem Molekulargewicht M_w von 669\,000, 15\,900 bzw. 7\,600 g mol^{-1} verfügbar (vgl. *Tabelle 4.1*). Da die angeführten PEMA-Proben radikalisch und unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen polymerisiert wurden, ist ihre Taktizität nahezu identisch (vgl. *Tabellen 4.2* und *4.3*) und eine Beeinflussung des Relaxationsverhaltens, die auf unterschiedliche relative Konfigurationen der Polymere zurückgeht, damit vernachlässigbar. *Abbildung 4.13* zeigt die Detektion der Isotropisierungsdynamik in PEMA anhand von 1D ^{13}C CP NMR am Carboxylkohlenstoffs als Funktion von Temperatur und Kettenlänge.

Im Glaszustand ist die polymere Dynamik auf lokale Bewegungen beschränkt, so daß bei Raumtemperatur unabhängig vom Polymerisationsgrad der gleiche CSA-Tensor resultiert. Ausgehend von dieser Situation einer vergleichbaren molekularen Dynamik im Glas zeigt sich der dynamische Einfluß der Kettenlänge beim Übergang zur Schmelze. So wird die aus der Vermittlung durch den α - und β -Prozeß resultierende axialsymmetrische Tensorform, Ausgangspunkt für die Detektion Isotropisierung des Polymerrückgrates mit zunehmender Temperatur, mit steigendem Molekulargewicht bei höherer absoluter Temperatur beobachtet. Im Modell zufälliger Reorientierungen beliebiger Amplitude, wie es der Anpassung der Spektren in *Abbildung 4.13* zugrunde liegt, führt eine Verringerung des Polymerisationsgrades zu einer Erhöhung der mittleren Sprungrate der Isotropisierung. Diese Beobachtung kann mit Hilfe eines von Williams eingeführten Ansatzes diskutiert werden [Williams 66], nach welchem kurzketzige Polymere einen erhöhten relativen Anteil frei beweglicher Kettenenden besitzen, die ein erhöhtes freies Volumen beanspruchen und die Mobilität nicht-lokaler Relaxationsprozesse erhöhen. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Isotropisierungsdynamik identifiziert diese hier noch einmal eindeutig als einen der Hauptkette zuzuordnenden Bewegungsprozeß. Eine Analyse der Molekulargewichtsabhängigkeit des Relaxationsverhaltens von PEMA durch dielektrische Spektroskopie offenbart – in Analogie zu der in dieser Arbeit untersuchten Isotropisierungsdynamik – für kurze Polymerketten eine erhöhte Mobilität der segmentellen α - bzw. $\alpha\beta$ -Dynamik, während der lokale β -Prozeß vom Molekulargewicht weitgehend unabhängig ist [Reissig 99]. Tatsächlich führt aber eine Skalierung der Isotropisierungszeiten $t_i(T)$ auf die Glas temperatur T_g des zugehörigen Poly(ethylmethacrylates) auf eine Masterkurve (*Abbildung 4.14*). Die Zeitkonstanten der Isotropisierung t_i liegen dabei um nahezu zwei Größenordnungen über denjenigen der segmentellen

$\alpha\beta$ -Relaxation [Reissig 99], [Garwe 96]. Bezogen auf eine relative Temperatur $T - T_g$ ist die Isotropisierungsdynamik für die bisher untersuchten Kettenlängen, die sämtlich weit oberhalb des Verschlaufungsmolekulargewichtes M_e für PEMA liegen ($M_e \approx 10 \text{ kg mol}^{-1}$), unabhängig vom Polymerisationsgrad.

Eine oberflächliche Betrachtung der Spektren des niedermolekularen Poly(ethylmethacrylates) in *Abbildung 4.13c* ($M_w = 7600 \text{ g mol}^{-1}$) zeigt bereits, daß die bisherige, einheitliche Darstellung der Hauptkettenisotropisierung für eine vollständige Beschreibung des dynamischen Verhaltens kurzer Ketten unzureichend ist. So wird die 1D Linienform des Carboxylkohlenstoffs bei einer Temperatur $T_g + 56 \text{ K}$ hier nicht allein durch einen axial-symmetrischen Tensor wiedergegeben. Vielmehr ist eine isotrope Komponente bei der zugehörigen chemischen Verschiebung ($\delta_{\text{iso}} = 177 \text{ ppm}$) überlagert. Ein ähnliches bimodales Isotropisierungsverhalten ist für ein Poly(ethylmethacrylat) mit einem intermediärem Molekulargewicht von $M_w = 15900 \text{ g mol}^{-1}$ bereits angedeutet (*Abbildung 4.13b*). Im Bild zufälliger Sprungprozesse beliebiger Amplitude, die zu der Isotropisierung der Hauptkette mit steigender Temperatur führen, findet sich eine bimodale Verteilung von Zeitkonstanten um $t_{1,1}$ und $t_{1,2}$, wobei beide Komponenten zeitlich um etwa 2 Größenordnungen getrennt verlaufen. Ist also bei einer gegebenen Temperatur ein Teil der durch die Carboxylfunktion beobachteten Kettensegmente bereits frei beweglich, so sind die übrigen Kettenabschnitte weiterhin durch eine starke Anisotropie ihrer Dynamik gekennzeichnet. In *Abbildung 4.13b, c* sind auch die Simulationen experimenteller Spektren nach dem „Random Jump“ Modell, die auf der Überlagerung einer schnelleren und einer langsameren Komponente beruhen, eingezeichnet. Kann die Zeitskala des langsameren Prozesses als Isotropisierung der Polymerhauptkette identifiziert werden, wie sie auch für hochmolekulare Poly(ethylmethacrylate) beobachtet wird, so fällt die isotrope Komponente in den Bereich der segmentellen Relaxation (*Abbildung 4.14*).

Im Detail werden die experimentellen Daten sehr gut durch solche Simulationen wiedergegeben, in denen die Korrelationszeiten $t_{1,1}$ der schnellen Komponente diejenigen $t_{1,2}$ des langsamen Anteils um einen Faktor von $4 \cdot 10^1$ übertreffen. $t_{1,1}$ und $t_{1,2}$ verlaufen damit in *Abbildung 4.14* intrinsisch parallel, wobei der *exakte* Wert von $t_{1,2}$ zunächst derart *gewählt* wurde, daß er mit dielektrischen Daten zur segmentellen Relaxation in (hochmolekularem) PEMA zusammenfällt [Reissig 99], [Garwe 96]. Dabei ist der relative Anteil der isotropen Fraktion temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur erfahren immer mehr Ketten bzw. Kettenendsegmente auf der gegebenen experimentellen Zeitskala eine vollständige Bewegungsmittelung. Der isotrope Anteil nimmt mit der Temperatur sigmoidal von $4 \pm 2 \%$ ($T = 387 \text{ K}$), über $30 \pm 5 \%$ ($T = 412 \text{ K}$) auf mehr als 85% ($T \geq 448 \text{ K}$) zu.

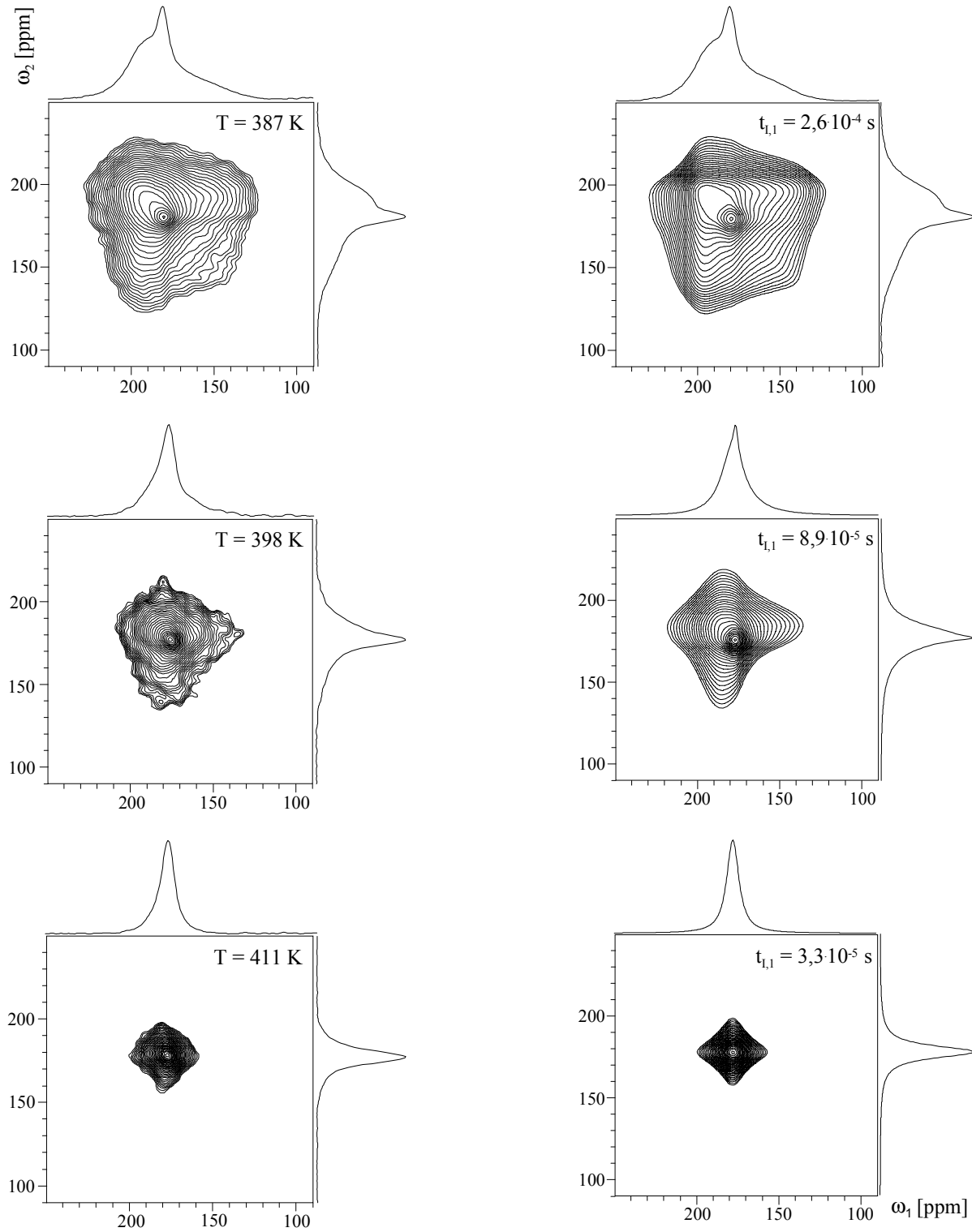


Abbildung 4.15. Isotropisierung der Hauptkettendynamik in kurzkettigem α -PEMA ($M_w = 7,6 \text{ kg mol}^{-1}$; $T_g = 331 \text{ K}$), detektiert durch statische 2D ^{13}C -Austausch-NMR am Carboxylkohlenstoff (20 % ^{13}C -markiert). Linke Spalte: Experimentelle Spektren (Mischzeit $t_m = 2 \text{ ms}$); Rechte Spalte: Zugehörige Simulationen. Eine Anpassung der experimentellen Spektren mit Hilfe des Zufallssprungmodells gelingt durch Annahme einer bimodalen Korrelationszeitenverteilung mit $t_{l,1} = t_l$ und $t_{l,2} \approx 10^{-2} t_{l,1} \approx t_\alpha$. Sämtliche Spektren sind als Konturliniengraphik mit den zugehörigen Summenprojektionen in beiden Frequenzdimensionen dargestellt, wobei Austausch bis auf 5% der maximalen spektralen Intensität eingezeichnet ist.

Diese relative Zunahme des isotropen Anteils am Gesamtspektrum mit steigender Temperatur wird durch 2D Austausch-NMR-Spektroskopie noch deutlicher veranschaulicht. Dem bereits bei kurzer Mischzeit von $t_m = 2$ ms beobachteten Kastenspektrum des isotropen Austausches ist eine Lorentzlinie vollständig bewegungsgemittelter Ketten bzw. Kettenendsegmente überlagert. *Abbildung 4.15* zeigt experimentelle und berechnete 2D Austauschspektren. Tatsächlich ist hier, wie auch für den 1D Fall, die Annahme zweier definierter bzw. eng verteilter Korrelationszeiten für die Beschreibung der Spektren ausreichend, wobei das relative Gewicht der schnellen Komponente mit der Temperatur zunimmt. Über den Informationsgehalt eindimensionaler Spektren hinaus beobachtet man einen Austausch von schneller und langsamer Komponente, der sich anhand von „Kämmen“ erhöhter Intensität in den 2D Austauschmustern manifestiert. Kurzkettigen Polymeren kann in der Schmelze in einer Umgebung längerer Ketten eine bevorzugte Ordnung oder Ausrichtung derart aufgeprägt werden, daß sie temporär das gleiche dynamische Verhalten wie höhermolekulare Ketten zeigen. Dieser Aspekt verdeutlicht, daß, gleichwohl nach einer intramolekularen Kettenlänge als der charakteristischen Längenskala der Isotropisierungsdynamik gesucht wird, letztere nicht unabhängig von umgebenden Ketten gesehen werden kann und auch durch die intermolekulare Packung beeinflusst wird.

Der relative Anteil der schnellen Komponente am Gesamtspektrum sollte zu einer (oberen) Abschätzung der Längenskala der Isotropisierungsdynamik genutzt werden können, unterhalb derer die Bewegungsmittlung der Hauptkette in segmentelle Relaxation übergeht. Dabei wird angenommen, daß die isotrope Fraktion strukturell mit frei beweglichen Kettenenden auf der einen sowie mit kurzen Ketten auf der anderen Seite korreliert werden kann, deren relativer Anteil gegenüber hochmolekularem PEMA hier jeweils signifikant erhöht ist. Der isotrope Anteil von 4 ± 2 % bei $T_g + 55$ K entspricht dem gleichen integralen Anteil der GPC Molekulargewichtsverteilung ($D = M_w / M_n = 1,48$), welcher einem Molekulargewicht von etwa $2 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ bzw. einer Länge von 17 ± 8 Monomereinheiten zugeordnet werden kann (*Abbildung 4.16a*). Da man sich im Bereich von $1 - 2 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ der experimentellen Auflösungsgrenze der GPC Apparatur nähert, werden kurze Molekulargewichte nicht oder fehlerhaft detektiert und die isotropisierenden Kettensegmente bei dieser ersten Abschätzung in ihrer Länge daher vermutlich überschätzt.

Ist in radikalisch polymerisierten Poly(ethylmethacrylaten) eine Abschätzung der Dimension des isotropisierenden Kettensegmentes indirekt über einen isotropen Anteil kurzer Ketten möglich, so bietet die anionische Polymerisation über die maßgeschneiderte Synthese definierter Ketten direkten chemischen Zugang zu einer der Isotropisierungsdynamik entsprechenden Längenskala. *Abbildung 4.16a* illustriert die deutlich schmalere Molekulargewichts-

verteilung anionisch polymerisierter Poly(ethylmethacrylate) mit einer Kettenlänge von $M_w = 0,46, 1,37$ bzw. $6,4 \text{ kg mol}^{-1}$ gegenüber dem breit verteilten niedermolekularem PEMA aus radikalischer Polymerisation ($M_w = 7,6 \text{ kg mol}^{-1}$). In *Abbildung 4.16b* sind 1D ^{13}C CP bzw. 1D ^{13}C -Einpuls-Spektren dieser Polymere für verschiedene Temperaturen oberhalb T_g zusammengestellt. Die Linienform der PEMA Probe mit $M_w = 6,4 \text{ g mol}^{-1}$ kann für dieses eng verteilte Polymer im Gegensatz zu seinem radikalisch polymerisierten, breit verteilten Analogon mit vergleichbarem Molekulargewicht mittels einer einzigen Korrelationszeit beschrieben werden, wobei die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten mit derjenigen hochmolekularer Poly(ethylmethacrylate) zusammenfällt (*Abbildung 4.14*). Die Abwesenheit einer isotropen Komponente gibt nachträglich einen Hinweis darauf, daß die in kurzketzigem, radikalisch polymerisiertem PEMA beobachtete, vollständig bewegungsgemittelte Fraktion vor allem auf kurze Ketten und nicht auf frei bewegliche Kettenenden zurückgeht. Geht man zu noch kürzeren Kettenlängen über, so ist eine Analyse des Carboxylkohlenstoffsignals zunächst durch spektrale Überlagerung mit den aromatischen ^{13}C -Resonanzen von freiem ($\delta = 128 \text{ ppm}$) bzw. an das PEMA-Oligomer gebundenem ($\delta = 149 \text{ ppm}$) anionischen Initiator-molekül (Diphenylhexyllithium) erschwert. Ist ein axialsymmetrischer CSA-Tensor der Carboxylfunktion für beide Oligomere daher auch nicht eindeutig identifizierbar, so kann dennoch das anhand der höhermolekularen Analoga abgeleitete Zufallssprungmodell zur Bestimmung der Isotropisierungszeiten beim Übergang zu höheren Temperaturen herangezogen werden, da hier die Carboxylresonanz spektral abgetrennt ist. Die für das längere PEMA-Oligomer deduzierten Sprungraten sind auf einer logarithmischen Zeitskala gegenüber der polymeren Isotropisierungsdynamik lediglich geringfügig verlangsamt. Demgegenüber sind die Zeitkonstanten des im Mittel lediglich aus 4 Monomereinheiten bestehenden Oligomers zeitlich deutlich abgetrennt und fallen mit der segmentellen Dynamik zusammen. Bei $T = 322 \text{ K}$ ist der für länger-kettige Poly(ethylmethacrylate) bei gleicher relativer Temperatur $T - T_g = 56 \text{ K}$ oberhalb des Glasübergangs beobachtete Zustand einer uniaxialen Vormittelung bereits überwunden, die Carboxylresonanz verbleibt als eine zu höheren Temperaturen weiter bewegungsver-schmälerte, isotrope Linie. Extrapolation der Temperaturabhängigkeit der Isotropisierungszeiten führt für dieses kurzketzige PEMA-Oligomer auf eine Temperatur des hypothetischen axialsymmetrischen Tensors von $T \approx T_g + 30 \text{ K}$.⁹ Zusammenfassend kann die Längenskala der Isotropisierungsdynamik in PEMA als ein Kettenabschnitt bestehend aus etwa 5 bis 10 Monomereinheiten angegeben werden.

⁹ Bei einer deutlich geringeren relativen Temperatur oberhalb T_g wird dieser axialsymmetrische Tensor auch bei hochmolekularem PMMA ausgebildet, für welches Isotropisierungsdynamik und segmentelle Relaxation ebenfalls zusammenfallen (*Kapitel 4.2.7*).

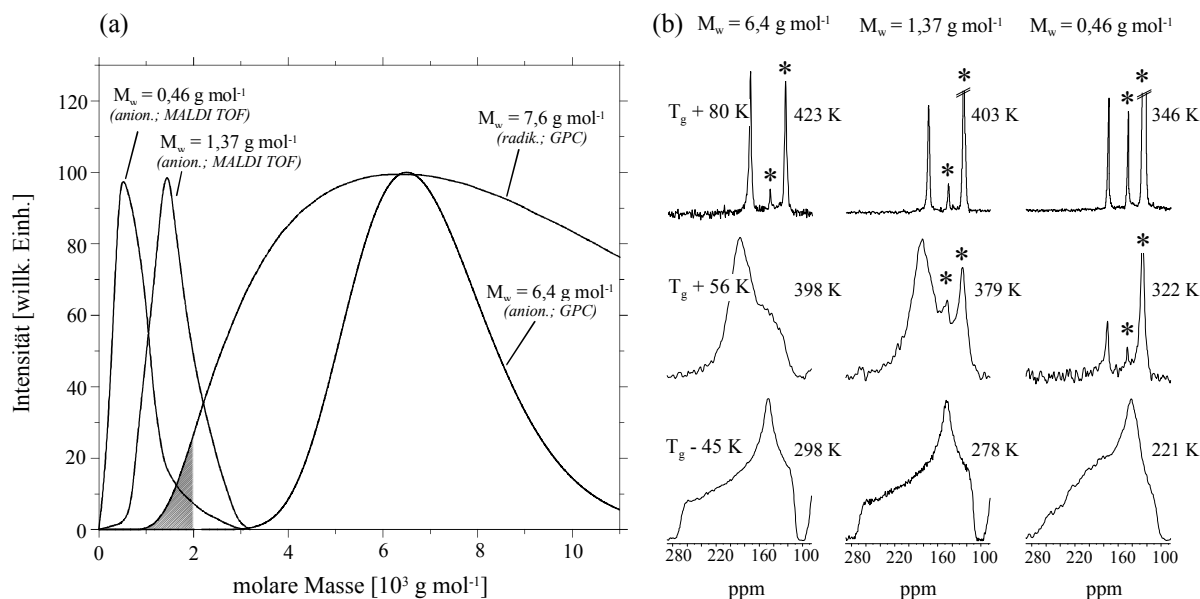


Abbildung 4.16. Chemische Bestimmung der Längenskala der Isotropisierungsdynamik mittels anionisch polymerisierter ($M_w = 6,4; 1,25; 0,46 \text{ g mol}^{-1}$) niedermolekularer, ataktischer Poly(ethylmethacrylate). (a) Molekulargewichtsverteilungen. (b) $1D^{13}\text{C}$ -Spektren des Carboxylkohlenstoffs bei $T = T_g - 45 \text{ K}$, $T_g + 56 \text{ K}$ (CP) und $T_g + 80 \text{ K}$ (Einpuls). Für das PEMA-Oligomer mit $M_w = 0,46 \text{ kg mol}^{-1}$ wird bei $T_g + 56 \text{ K}$ kein axialsymmetrischer Tensor beobachtet. Der aromatischen Signale des Starters Diphenylhexyllithium sind gekennzeichnet (*).

4.2.5 Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung II: Taktizität

Nachdem der Isotropisierungsdynamik also ein charakteristisches Kettenstück von fünf bis acht Monomereinheiten zugeordnet wurde, welches mit der statistischen Länge syndiotaktischer Sequenzen in a-PEMA korrespondiert, lag die Vermutung nahe, daß der weit oberhalb T_g beobachtete Ordnungszustand eine Funktion der Konfiguration sei. Ausgehend von der beschriebenen Untersuchung der Isotropisierung herkömmlichen, radikalisch polymerisierten a-PEMAs mit seinem hohen Anteil syndiotaktischer Diaden ist grundsätzlich eine Änderung des dynamischen Verhaltens durch einen Wechsel der Taktizität zu einem rein syndiotaktischen bzw. zu einem hoch isotaktischen Polymer denkbar. Eine weitere Erhöhung des Anteils syndiotaktischer Diaden über den in „ataktischem“ PEMA vorliegenden Anteil von etwa 75 % hinaus sollte zu einer signifikanten Verlangsamung der Isotropisierungsdynamik führen. Hoch syndiotaktische Poly(methacrylate) mit einem Anteil racemischer Diaden größer 90 % neigen allerdings zur Kristallisation und sind darüber hinaus in hohen Molekulargewichten synthetisch bis heute nur schwer zugänglich [Hatada 00]. Eine vergleichende Betrachtung der Dynamik von a-PEMA und i-PEMA geht demgegenüber von umgekehrten Vorzeichen aus: Durch die reguläre Packung der Seitengruppen in einem hoch isotaktischen Polymer ist eine Einschränkung des β -Prozesses denkbar, der sich

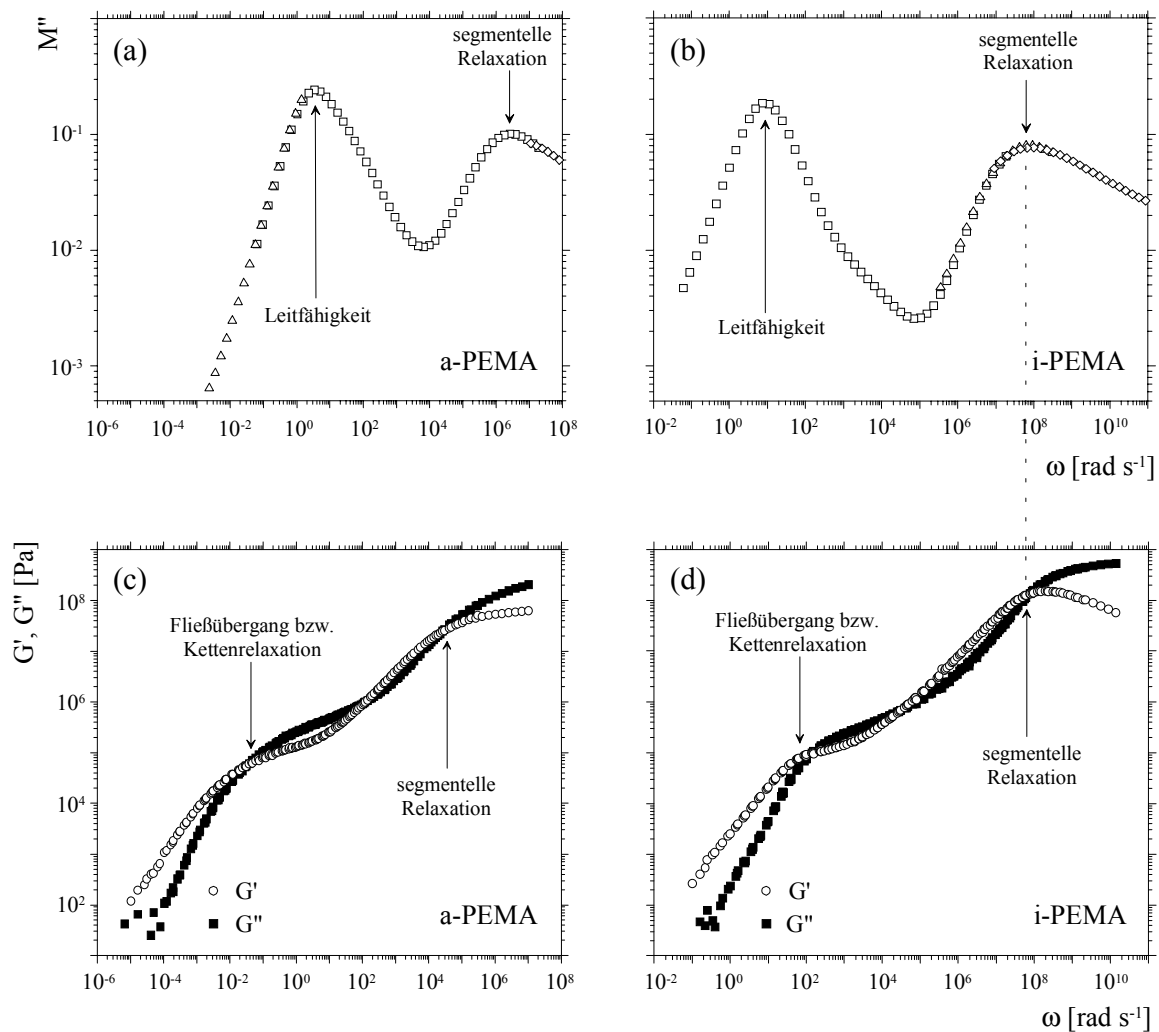
Polymer ist eine Einschränkung des β -Prozesses denkbar, der sich möglicherweise in einer fehlenden Vermittlung dieser Bewegung zeigt, so daß die in a-PEMA zeitlich getrennte Hauptkettenisotropisierung hier potentiell mit der $\alpha\beta$ -Relaxation verschmelzen könnte. Ausgehend von dieser Arbeitshypothese soll im folgenden also das dynamische Relaxationsverhalten von hoch isotaktischem PEMA ($mm = 0,92$) in der Schmelze untersucht werden. Da die Dynamik in i-PEMA-Schmelzen bisher in der Literatur nicht untersucht ist, muß der Frage nach der Zeitskalentrennung von segmenteller bzw. Seitengruppen-Relaxation auf der einen und der Isotropisierung der Hauptkettenbewegung auf der anderen Seite zunächst eine Erschließung der verschiedenen grundlegenden Relaxationsmoden (α , β , $\alpha\beta$) vorangestellt werden. Letzteres erfolgt durch dielektrische und mechanische Relaxationsspektroskopie (α , ($\alpha\beta$)) sowie durch CODEX-NMR-Messungen (β).

Typische Ergebnisse mechanischer und dielektrischer Spektroskopie sind für a-PEMA und i-PEMA in *Abbildung 4.17* als Funktion der jeweiligen experimentellen Antwortfrequenz ($a-d$) bzw. -zeit (e, f) zusammengestellt.¹⁰

In der dielektrischen Spektroskopie wird die komplexe dielektrische Permeabilität $M^*(\omega) = M'(\omega) - i \cdot M''(\omega)$ als Funktion Temperatur in einem Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^6 Hz untersucht (*Abbildung 4.17 a, b*). Die zugehörigen Relaxationszeiten können direkt aus den Frequenzen f der Maxima des dielektrischen Verlustmoduls M'' deduziert werden ($t = (2\pi \cdot f)^{-1}$). Für a-PEMA sind ebenso wie für i-PEMA zwei charakteristische Relaxationsprozesse klar unterscheidbar, wobei die Hochfrequenzmode der segmentellen α -Relaxation zuzuordnen ist, während der bei niedrigerer Frequenz beobachtete Prozeß die Leitfähigkeit mißt und mit der Relaxation der Gesamtkette assoziiert werden kann. Eben diese beiden dynamischen Prozesse werden auch in korrespondierenden mechanischen Relaxationsspektren beobachtet: Für eine vollständige Frequenzanalyse des Real- (G') bzw. des Imaginärteils (G'') des komplexen Schwermoduls $G(\omega) = G'(\omega) - i \cdot G''(\omega)$ wird hier eine Masterkurve bei einer Referenztemperatur von $T = 403$ K konstruiert (*Abbildung 4.17c und d*). Dabei findet das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip Anwendung [Ferry 80]. Bei verschiedenen Temperaturen sind in Abhängigkeit von den viskoelastischen Probeneigenschaften jeweils lediglich eingeschränkte Frequenzbereiche zugänglich, die aber durch eine horizontale Verschiebung zur Deckung gebracht werden können [Ferry 80]. Die verschobenen G' und G'' Daten zeigen bei hohen Frequenzen eine breite α -Relaxationsstufe ($\rightarrow t_\alpha$), welche über ein kurzes Entanglement-Plateau hin zu niedrigeren Frequenzen in die Region mit Newtonschem Fließverhalten

¹⁰ Die rheologischen Messungen wurden von Prof. Dr. Tadeus Pakula, die dielektrischen Experimente von Dr. Lydia Okrasa am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

($\rightarrow t_F$, Fließübergang) übergeht (*Kapitel 2.1.2*). Die horizontale Verschiebung ist durch die Temperaturabhängigkeit des zugehörigen Shift-Faktors a_T beschrieben. Da für die gewählte Referenztemperatur T_{ref} Relaxationszeiten detektierter Relaxationsprozesse als reziproke Frequenz der Schnittpunkte von G' und G'' gegeben sind ($t(T_{ref}) = \omega(T_{ref})^{-1}$), können die Zeitkonstanten zu allen übrigen Temperaturen als Funktion des Shift-Faktors a_T gemäß $t(T) = t(T_{ref}) + \log(a_T)$ angegeben werden [Pakula 98]. Über Fourier-Transformation kann die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduli in eine Zeitabhängigkeit des dynamischen Relaxationsmoduls $G(t)$ überführt werden (*Abbildung 4.17e, f*). Die KWW-Anpassung des α -Relaxationsprozesses bietet über den β -Exponenten Zugang zur Breite der zugehörigen Korrelationszeitenverteilung.



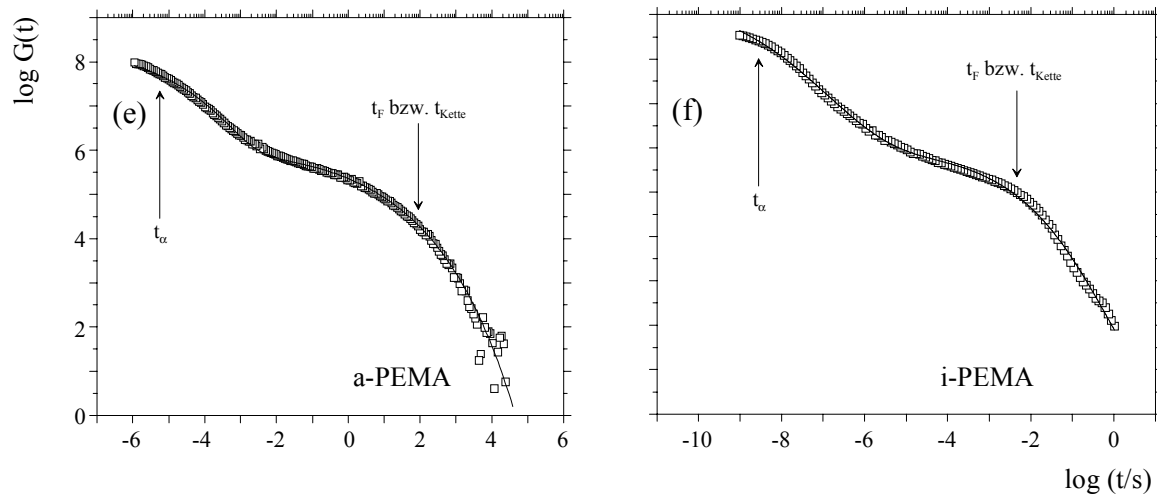


Abbildung 4.17. Dielektrische und mechanische Relaxationsspektroskopie an a-PEMA- (a, c, e) und i-PEMA-Schmelzen (b, d, f). Die Frequenzabhängigkeiten der Imaginärteile des dielektrischen Moduls M'' (a, b) sowie die Komponenten des komplexen Schermoduls (G' , G'') (c, d) sind für eine Referenztemperatur von $T_{ref} = 130^\circ$ in Form von Masterkurven dargestellt. Frequenzen charakteristischer segmenteller und Ketten-Relaxationsprozesse sind gekennzeichnet. (e, f) Durch Fourier-Transformation aus (c) bzw. (d) erhaltener Relaxationsmodul $G(t)$. Die eingezeichnete Linie zeigt eine KWW-Anpassung des α -Prozesses.

Während der beobachtete hochfrequente Prozeß in der dielektrischen Spektroskopie zunächst eine lokale Bewegung der Komponenten des elektrischen Dipolmomentes beschreibt ($\alpha(\beta)$ -Relaxation), detektiert die niederfrequente, kettenlängenabhängige Normalmode die Reduktion des effektiven Dipolmomentes der Gesamtkette über den Korrelationsverlust lokaler Dipolkomponenten parallel zur Kettensachse. Die über dielektrische und rheologische Messungen extrahierte Relaxationsmoden der Gesamtkette entsprechen einander für a-PEMA bzw. i-PEMA weitgehend und verlaufen bei gleicher Temperatur etwa drei bis vier Dekaden langsamer als die α -Relaxation. – Die nicht-lineare Temperaturabhängigkeit der segmentellen Bewegung ist sowohl für i-PEMA als auch für a-PEMA durch ein WLF-Verhalten charakterisiert. Aus den rheologischen Messungen erhält man für i-PEMA bezüglich der Referenztemperatur $T_0 = 403$ K und nahezu unabhängig vom betrachteten Temperaturbereich die WLF-Koeffizienten $C_1^0 = 6,1$ und $C_2^0 = 192$ K, welche $C_1^g = 15,9$ und $C_2^g = 73$ K bei T_g entsprechen (Gleichung 2.5). Die entsprechenden WLF-Parameter der ataktischen Probe lauten: $T_0 = 403$ K; $C_1^0 = 7,7$; $C_2^0 = 124$ K ($C_1^g = 14,3$; $C_2^g = 66,5$ K) und korrespondieren damit mit bestehenden rheologischen [Ferry 57] oder PCS Studien [Fytas 85b] des α -Prozesses von a-PEMA (Tabelle 4.5). Aus der KWW-Anpassung von $G(t)$ erhält man bei der Referenztemperatur $T_0 = 403$ K für i-PEMA $\beta = 0,28 \pm 0,05$, für a-PEMA $\beta = 0,22 \pm 0,06$. Die breitere Ver-

teilung der α -Korrelationszeiten für a-PEMA resultiert aus der geringeren Temperaturdifferenz zu T_g . In Analogie zu dynamischen Untersuchungen an Polymermischungen [Zetsche 94], in denen Konzentrationsfluktuationen der Komponenten zu einer Verbreiterung der Verteilung der α -Relaxationszeiten führen, kann hier das mit der α -Relaxation verknüpfte PMMA-artige Polymerrückgrat in eine Vielzahl lokaler Umgebungen eingebettet sein, die auf Dichteschwankungen der PE-artigen Seitenkette zurückgehen. Diese Konzentrationsänderungen liegen in der strukturellen Asymmetrie des Monomers selbst begründet, wobei dynamische Heterogenitäten mit einer Annäherung an T_g verstärkt werden und in einer dispersiven Verbreiterung resultieren.

Durch dielektrische Spektroskopie detektierte α -Relaxationszeiten werden in der Regel mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung $t_\alpha = t_0 \cdot \exp(B / (T - T_\infty))$ (VFT) (*Gleichung 2.4*) beschrieben. Eine Korrelationszeitenanalyse des gesamten experimentellen Temperaturbereiches von T_g bis $T_g + 120$ K liefert eine „ideale“ Glas temperatur $T_\infty = T_g - C_2^g = 231$ K, eine apparente Aktivierungsenergie $B = C_1^g \cdot C_2^g = 910$ K und einen Hochtemperatur-Ordinatenabschnitt $t_0 = 1 \cdot 10^{-12}$ s. Die entsprechenden WLF-Koeffizienten ($C_1^g = 15,1$; $C_2^g = 60$ K) stimmen mit den aus der mechanischen Spektroskopie gewonnenen Ergebnissen innerhalb experimenteller Fehlergrenzen übereinstimmt. Lokale Reorientierungen der Hauptkette, welche über das elektrische Dipolmoment der Carboxylfunktion detektiert werden, korrespondieren hier offensichtlich mit solchen Bewegungen, wie sie über die mechanische Spektroskopie detektiert werden. Bezüglich des a-PEMA erhält man lediglich für eine Anpassung des Hochtemperaturbereiches $T \geq T_g + 80$ K sinnvolle, mit den aus mechanischer Spektroskopie vergleichbare VFT- bzw. WLF-Parameter. Ein analoges Verhalten wird beim Vergleich rheologischer und dielektrischer Korrelationszeiten auch für Poly(n-decylmethacrylat) beobachtet [Floudas 98]. Es ist bekannt, daß die empirische VFT-Anpassung der α -Relaxationszeiten über einen ausgedehnten Temperaturbereich bei einer Vielzahl niedermolekularer Glasbildner versagt [Stickel 95]. Auch für Poly(methacrylate) gibt es aus dielektrischer und mechanischer Spektroskopie Hinweise, die oberhalb einer Temperatur T_c , für die α - und β -Prozeß ununterscheidbar werden, eine von der α -Relaxation qualitativ unterscheidbare, nicht-kooperative $\alpha\beta$ -Relaxationsmode vorliegt (*Kapitel 4.2.4*) [Beiner 01]. Insgesamt existiert keine allgemein anerkannte, universell gültige Fitprozedur der Relaxationszeiten des primären Glasprozesses. Insgesamt ist das segmentelle Relaxationsverhalten – skaliert auf in einheitliches T_g – für PEMA weitgehend unabhängig von der Taktizität.

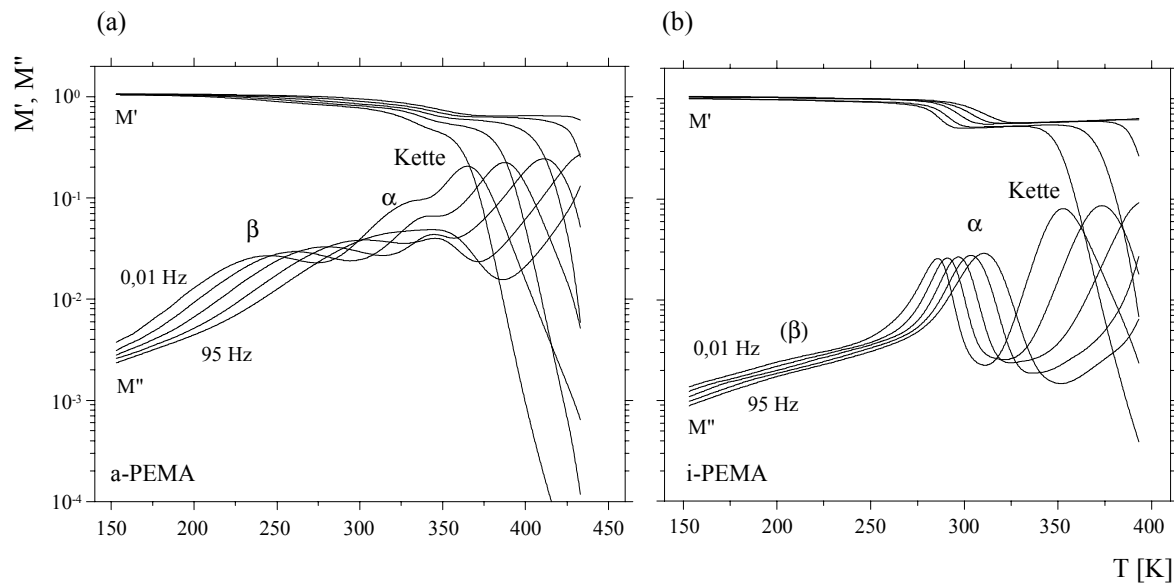


Abbildung 4.18. Dielektrisches Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') von (a) a-PEMA und (b) i-PEMA als Funktion der Temperatur für verschiedene Anregungsfrequenzen ($f = 0,01; 0,11; 1,2; 13; 95$ Hz). Während die Normalmode der Gesamtkettenrelaxation und der α -Prozeß deutlich aufgelöst sind, ist die β -Relaxation der Seitenkette nur in a-PEMA eindeutig zu identifizieren.

In einer alternativen Darstellung des dielektrischen Verlustmoduls M'' als Funktion der Temperatur bei gegebener Anregungsfrequenz (Abbildung 4.18) offenbart sich für a-PEMA ($T_g = 338$ K) neben der Ketten- und der segmentellen Relaxation bei tieferer Temperatur ein dritter Bewegungsprozeß, der der Seitengruppendynamik zugeordnet werden kann. Rückblickend impliziert die Asymmetrie der Frequenzabhängigkeit von M'' bereits die Koexistenz von α - und β -Prozeß für einige experimentelle Temperaturen (Daten nicht gezeigt). Auf deren Anpassung mit Hilfe zweier empirischer Havriliak-Negami-Funktionen [Havriliak 67], welche auch Informationen über die Verteilung der Korrelationszeiten beinhaltet, wird an dieser Stelle verzichtet. Die Temperaturabhängigkeit des nahezu ausschließlich thermisch aktivierten β -Prozesses kann für a-PEMA über die Arrhenius-Gleichung $t_\beta = t_0 \cdot \exp(E_\beta / RT)$ mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $E_\beta = 77 \pm 1$ kJ mol $^{-1}$ ausgedrückt werden ($E_\beta = 77$ kJ mol $^{-1}$ [Ishida 61]; $E_\beta = 72$ kJ mol $^{-1}$ [Kulik 94b]). Da die dem α - bzw. β -Prozeß zugrunde liegenden Bewegungsmoden insbesondere oberhalb T_g stark gekoppelt sind, wurden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nur Korrelationszeiten des Glaszustandes herangezogen. Im Gegensatz zu der mittels dielektrischer Spektroskopie leicht zugänglichen Seitengruppenbewegung in a-PEMA, wird der β -Prozeß für i-PEMA aufgrund dessen T_g -Verschiebung hin zu tieferen Temperaturen ($T_g = 291$ K) durch den glasbildenden α -Prozeß weitgehend maskiert und ist in einer Darstellung des dielektrischen Verlustmoduls als Funkti-

on der Temperatur lediglich angedeutet (*Abbildung 4.18b*). Die schwache dielektrische Intensität des β -Prozesses in i-PEMA könnte für sich genommen aber auch über die Konfiguration des Polymerrückgrates erklärt werden. Da die Estergruppen im Gegensatz zum a-PEMA im isotaktischen Polymer auf der gleichen Seite der Hauptkette liegen, ist eine sterische Behinderung der Seitenketten denkbar, die die für a-PEMA typischen 180° -Flipbewegung effektiv unterdrücken könnte. Eine selektive Analyse des β -Prozesses, welche potentiell neben einer Bestimmung der Korrelationszeiten und deren Verteilung auch eine Angabe des Anteils der Moleküle beinhaltet, die in den Bewegungsprozeß involviert sind, ist aber experimentell durch CODEX-NMR-Messungen zugänglich.

Geometrie und Zeitskala der Seitengruppendynamik sollen für i-PEMA im Glas mit Hilfe des CODEX-Experimentes untersucht werden. Um im amorphen Zustand zu messen, wird die i-PEMA-Probe unter Druck eingeschmolzen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die Messungen wurden an dem nicht angereicherten Polymer durchgeführt, um den Einfluß von Spindiffusion zu minimieren. Die Amplitude von Reorientierungen der Seitengruppe während einer Mischzeit $t_m = 500$ ms wird durch Variation der Wiedereinkopplungszeit Nt_r abgefragt (*Kapitel 3.3.2*). *Abbildung 4.19a* zeigt für verschiedene Temperaturen von $T_g - 80$ K bis T_g das experimentell beobachtete bimodale CODEX-Aufbauverhalten des Carboxylkohlenstoffs, das auf eine Überlagerung von Klein- und Großwinkelreorientierungen zurückgeht. Die Flipbewegung von $\gamma = 180^\circ$ um die C-C-Bindung der Seitengruppe zum Polymerrückgrat (*Abbildung 4.5*), welche durch 2D Austausch-NMR eindeutig der Seitengruppendynamik in Poly(methacrylaten) zugeordnet ist [Schmidt-Rohr 94b], führt zu großen Frequenzänderungen und damit zu einer schnellen Dephasierung der CODEX-Austauschintensität. Diese für a-PEMA typische Geometrie der Seitengruppenbewegung findet sich also auch im isotaktischen Analogon. Die Kleinwinkelkomponente kann demgegenüber mit uniaxialen Reorientierungen des Polymerrückgrates um die lokale Kettenachse assoziiert werden. Aus der Datenanpassung wird ein Sprungwinkel von $\alpha \approx 7^\circ$ erhalten (a-PEMA: $\alpha = 6^\circ$ [Bonagamba 01]). Eine exakte Charakterisierung der Hauptkettendynamik allein auf der Grundlage der durchgeführten CODEX Messungen erscheint aber schwierig. Dennoch verbleibt hervorzuheben, daß es sich bei den beobachteten Kleinwinkelreorientierungen nicht um schnelle Librationen, sondern um Bewegungen auf einer ms Zeitskala handelt. Die Orientierung des CSA Tensors, der in den Simulationen genutzt wurde, ist der Referenz [Schmidt-Rohr 94b] entnommen.

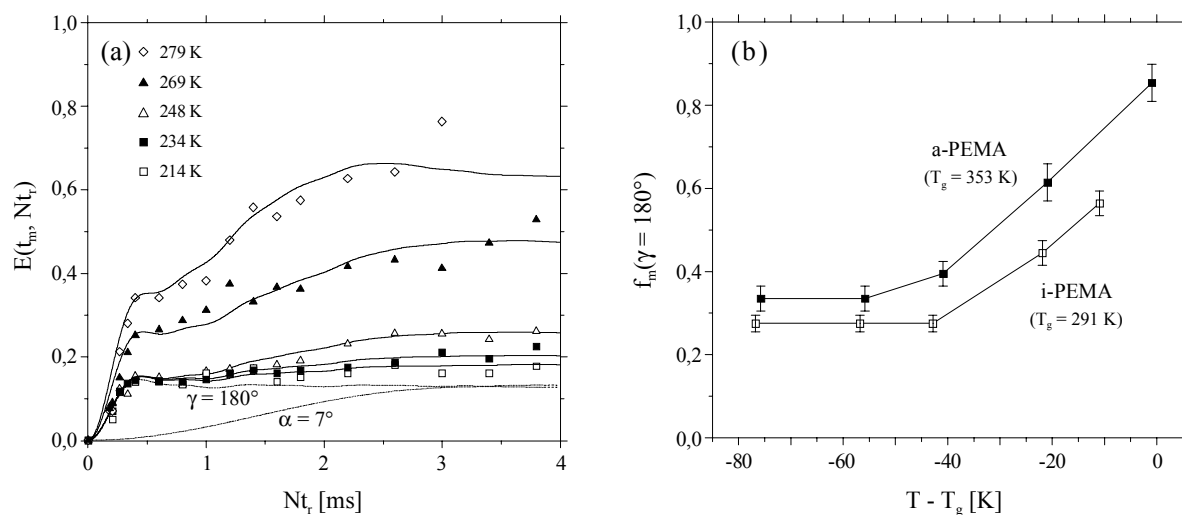


Abbildung 4.19. (a) CODEX Austauschintensität der Carboxylfunktion von i-PEMA als Funktion der Wiedereinkopplungszeit Nt_r für verschiedene Temperaturen im Glaszustand. 180° -Reorientierungen (um γ der Seitengruppe sind (um α) Kleinwinkelsprünge der Hauptkette überlagert. (b) Abhängigkeit der Fraktion mobiler Seitengruppen in i-PEMA ($\square$) und a-PEMA ($\circ$) [diese Arbeit] bzw. ($\blacksquare$) [Bonagamba 01] als Funktion der relativen Temperatur $T - T_g$.

Da die Anzahl austauschender Molekülpositionen für den 180° -Sprung der Estergruppe mit $M = 2$ bekannt ist, kann aus dem Plateauwert $E_\infty = f_m \cdot (1 - M^{-1})$ der mobile Anteil der Seitengruppe extrahiert werden ($f_m = 2 E_\infty$). Die Seitengruppenbewegung friert auch bei tiefer Temperatur nicht vollständig ein. Vielmehr steigt f_m im Glaszustand ausgehend von einem nahezu konstanten Plateauwert von $f_m = 27 \pm 4$ % nahezu linear bis T_g an, wo dann sämtliche Seitengruppen auf der experimentellen Zeitskala in den Bewegungsprozeß involviert sind (Abbildung 4.19b). Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit von f_m wird auch für ataktisches PEMA beobachtet, während der Anteil mobiler Seitengruppen in glasförmigem a-PMMA unabhängig von der Temperatur bei $f_m = 34 \pm 3$ % liegt [Bonagamba 01]. Die größere sterische Hinderung der Estergruppen in i- gegenüber a-PEMA zeigt sich in einem leichten Rückgang des mobilen Anteils auf einer gegebenen Zeitskala. So übersteigt die (extrapolierte) Fraktion beweglicher Seitengruppen in racemischen (syndiotaktischen) Diaden ($f_m(T - T_g) = -80$ K) $\approx 0,36$ bei gleicher relativer Temperatur zu T_g den Anteil an mobilen meso (isotaktischen) Diaden ($f_m(T - T_g) = -80$ K) $= 0,27$. Eine mögliche Erklärung des unterschiedlichen Temperaturverhaltens für PMMA gegenüber PEMA setzt an der Konformation der Esterseitengruppe an, welche für ataktisches Poly(n-butylmethacrylat) bei Raumtemperatur durch die stark asymmetrische trans-trans-Anordnung der C-O-C-C-Bindungsfolge dominiert ist [Dabagh 94]. Wenn aber bei erhöhter Temperatur gauche-Konformationen eingenommen werden können, so würde diese Anordnung mit ihrer erhöhten Symmetrie 180° -Reorientierungen der

Ethylesterfunktion erleichtern, indem die CH_2 -Gruppe in der Ausgangslage bereits einen Teil des Platzbedarfs der CH_3 -Gruppe nach dem Flipprozeß freihält (und umgekehrt) [Bonagamba 01]. Für diffusive Bewegungen ($M \gg 1$) entspricht die finale Austauschintensität dem Anteil beweglicher Moleküle ($E_\infty = f_m$). Ein Vergleich der Kleinwinkelfluktuationen der Hauptkette offenbart für i-PEMA gegenüber a-PEMA bei vergleichbarer Amplitude des Reorientierungsprozesses einen leicht reduzierten Anteil mobiler Seitengruppen (Daten nicht explizit gezeigt). Insgesamt zeigt der β -Prozeß ebenso wie zuvor die α -Relaxation in isotaktischem wie auch in ataktischem PEMA *relativ zum Glasübergang* ein qualitativ gleiches Verhalten, welches sich quantitativ hinsichtlich der in den jeweiligen Bewegungsprozeß involvierten Fraktion mobiler Molekülfragmente unterscheidet. Nachdem nun die Geometrie der Seitengruppenbewegung identifiziert wurde, wenden wir uns in der Folge der Zeitskala der β -Relaxation zu.

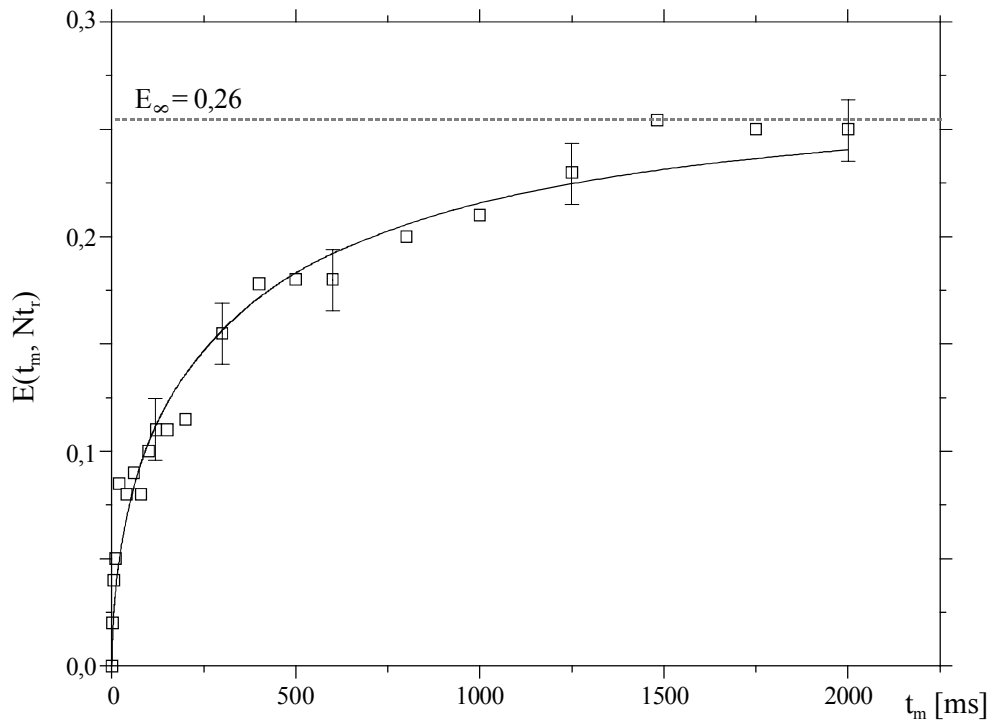


Abbildung 4.20. Zeitskala des β -Prozesses in i-PEMA – CODEX Austauschintensität als Funktion der Mischzeit t_m für $T = 275$ K ($Nt_r = 500$ μ s). Die ausgezogenen Linien repräsentiert eine KWW-Anpassung $E = E_\infty \cdot (1 - \exp(-(t_m/t_\beta)^\beta))$ mit der Zeitkonstanten $t_\beta = (344 \pm 30)$ ms und dem β -Exponent $\beta = 0,54 \pm 0,05$. Die so bestimmte Korrelationszeit ist auch im zugehörigen Arrheniusdiagramm für i-PEMA (Abbildung 4.22) eingetragen. Der Plateauwert $E_\infty = 0,26 \pm 0,02$ bestätigt den aus der Nt_r -Abhängigkeit der CODEX-Austauschintensität extrapolierten Wert (Abbildung 4.19b).

Eine Darstellung der Mischzeitabhängigkeit des reinen CODEX-Austauschsignals führt auf die Korrelationsfunktion der zugehörigen Dynamik auf einer ms-Zeitskala, deren Korrelationszeit der Zeitkonstanten des Austauschaufbaus entspricht (*Kapitel 3.3.2*). Für Wiedereinkopplungszeiten $Nt_r < 800 \mu\text{s}$ werden selektiv 180° -Reorientierungen der Seitengruppe des i-PEMA abgefragt (*Abbildung 4.19a*). *Abbildung 4.20* zeigt die reine CODEX-Austauschintensität als Funktion des Mischzeit t_m für $Nt_r = 533 \mu\text{s}$ ($N = 4$, $t_r = (7,5 \text{ kHz})^{-1}$). Der beobachtete Austauschaufbau kann durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit der Korrelationszeit $t_c = (340 \pm 30) \text{ ms}$, dem β -Exponenten $\beta = 0,54 \pm 0,05$ und dem Plateauwert der Austauschintensität $E_\infty = 0,26 \pm 0,02$ wiedergegeben werden. Die Korrelationszeit liegt in der Größenordnung, wie sie in ^{13}C -NMR [Kulik 94b] oder dielektrischen Messungen [Garwe 96] bei gleicher absoluter Temperatur auch für die Seitengruppenbewegung des ataktischen Poly(ethylmethacrylates) beobachtet wird (z. B.: $T = 275 \text{ K}$, $t_{c,\text{diel}} \approx 250 \text{ ms}$, [Beiner 01]). Zeitskala und, wie oben bereits diskutiert wurde, Geometrie der Seitengruppenbewegung sind für PEMA unabhängig von der Taktizität. Der lokale β -Prozeß ist von der Hauptkettendynamik weitgehend entkoppelt und skaliert nicht mit T_g . Nach diesem Exkurs zur segmentellen und Seitengruppenrelaxation in i-PEMA wenden wir uns nun wieder der Isotropisierungsdynamik der Hauptkette zu.

Da i-PEMA sowohl hinsichtlich der α -Relaxation als auch bezüglich des β -Prozesses bei gleicher relativer Temperatur zu T_g ein zu a-PEMA weitgehend analoges dynamisches Verhalten zeigt, wäre das Auftreten der für das ataktische Polymer gefundenen Isotropisierungsdynamik der Hauptkette nur folgerichtig. Neben der Identität der Zeitskalen der molekularen Relaxationsprozesse für die verschiedenen relativen Konfigurationen ist es die Übereinstimmung der Geometrie des β -Prozesses, welche auch in i-PEMA einen Vermittlungsmechanismus der Bewegungsmoden senkrecht zur lokalen Kettenachse impliziert. Tatsächlich kann auch für i-PEMA die Isotropisierung der Hauptkette über 1D ^{13}C CP (*Abbildung 4.21a*) bzw. 2D Austausch-NMR (*Abbildung 4.21b*) nachgewiesen werden. Ausgehend von der Temperatur des uniaxial gemittelten Carboxyltensors bei $T = T_g + 56 \text{ K} = 346 \text{ K}$ verlaufen die Korrelationszeiten der Isotropisierung für den betrachteten Temperaturbereich in der Arrheniusauftragung um etwa 2 Dekaden verlangsamt parallel zum segmentellen Relaxationszweig (*Abbildung 4.22*).¹¹ Die nicht-lineare Temperaturabhängigkeit folgt der WLF-Gleichung. Die

¹¹ Die uniaxiale Vermittlung ist hier deutlicher ausgeprägt als für das ataktische Polymer (*Kapitel 4.2.1*). Der Anisotropieparameter steigt von $\delta_{\text{CS}}(\text{a-PEMA}) = 40 \text{ ppm}$ auf $\delta_{\text{CS}}(\text{i-PEMA}) = 43 \text{ ppm}$ und nähert sich damit dem idealen Fall $\delta_{\text{CS}} = \omega_{\text{iso}} - (\omega_{11} + \omega_{22})/2 = 45,5 \text{ ppm}$ an. Es wird angenommen, daß die erhöhte konformative Enthalpie in i-PEMA ($m = 0,92$) gegenüber a-PEMA eine höhere konformative Ordnung induziert, welche eine saubere Trennung der Bewegungsmoden senkrecht und parallel zur Kettenachse begünstigt.

bezogen auf T_g stärkere Krümmung der Isotropisierungskurve äußert sich analog zum Relaxationsverhalten a-PEMA (*Tabelle 4.5*) in einer Reduktion von $C_1^g(t_l) = 11,5 \pm 0,6$ gegenüber $C_1^g(t_\alpha) = 15,1$ (dielektrische Spektroskopie, s. oben) bzw. 15,9 (mechanische Spektroskopie, s. oben), während $C_2^g(t_l) = 58 \pm 8$ K dem α -Relaxationsparameter innerhalb experimenteller Fehlergrenzen entspricht. *Tabelle 4.7* faßt die WLF Parameter von Isotropisierung und segmenteller Dynamik für i-PEMA zusammen.

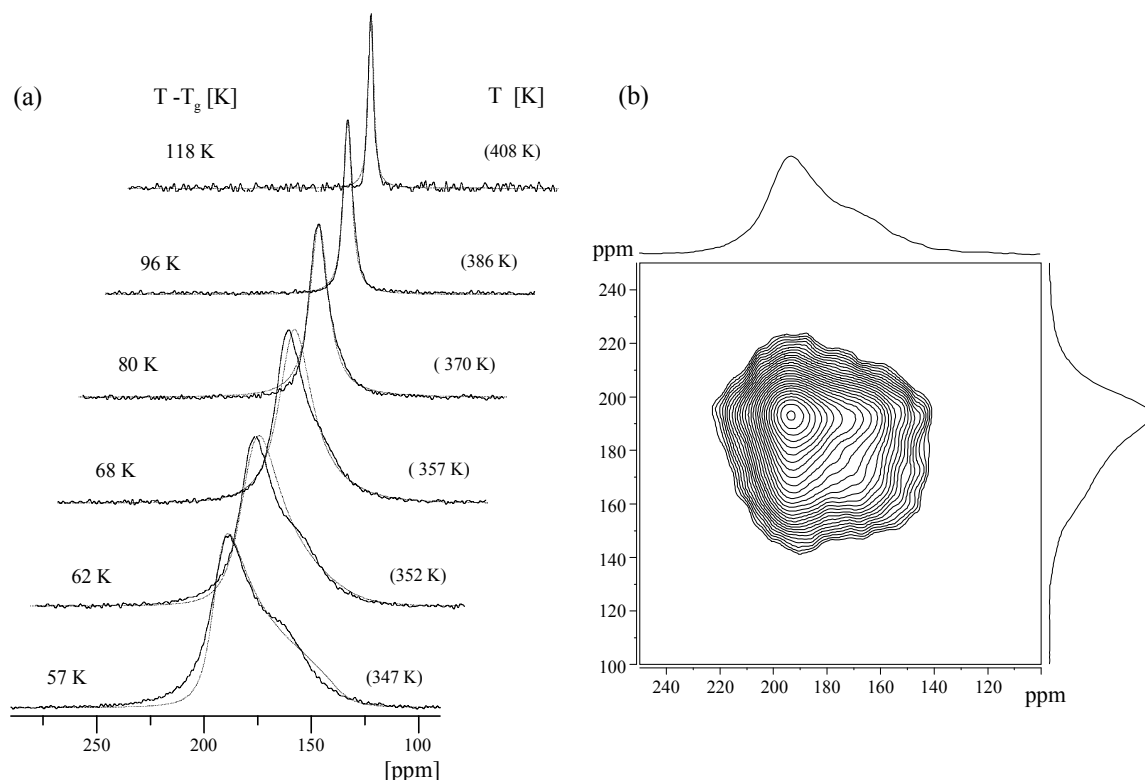


Abbildung 4.21. Nachweis der Isotropisierungsdynamik in isotaktischem PEMA durch statische ^{13}C -NMR-Spektroskopie am Carboxylkohlenstoff (20 % ^{13}C -markiert). (a) 1D NMR – Temperaturabhängigkeit. Ausgezogene Linie: Experiment, gestrichelte Linie: Simulation. (b) 2D Austausch-NMR – Isotroper Austausch bei $T = 346$ K ($T_g + 56$ K).

Dynamischer Prozeß	C_1^g	C_2^g [K]	T_g [K]	T-Bereich [K]	Methode
Isotropisierung	11,5	58	290	347 - 420	^{13}C 1D / 2D NMR
α -Relaxation	15,9	73	291	290 - 410	Mechanik
	15,1	60	291	290 - 400	Dielektrik

Tabelle 4.7. WLF Parameter für Isotropisierung und α -Relaxation in i-PEMA.

Die Taktizität kontrolliert nicht die Isotropisierung der Hauptkette. Erscheint dieses abschließende Ergebnis auch zunächst überraschend, so bleibt dennoch hervorzuheben, daß im Rahmen dieser Arbeit erstmalig eine umfassende Analyse der molekularen Dynamik in der Schmelze eines isotaktischen Poly(ethylmethacrylates) durchgeführt wurde. Ferner zeigen das ataktische und das isotaktische Polymer bezogen auf die gleiche relative Temperatur oberhalb T_g zwar analoges dynamisches Verhalten, bei gleicher absoluter Temperatur aber verlaufen die diskutierten molekularen Bewegungsprozesse in i-PEMA um Größenordnungen schneller. Die β -Prozesse beider Polymere unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der mobilen Fraktion der Seitengruppen, welche für das isotaktische PEMA ein wenig geringer ist. Wie wir Kapitel 4.3 sehen werden, ist die Konformation für isotaktisches und syndiotaktisches Poly(ethylmethacrylat) jeweils sowohl im Kristall als auch im amorphen Zustand sehr ähnlich und wird namentlich durch (tt)_n-Konformere dominiert.

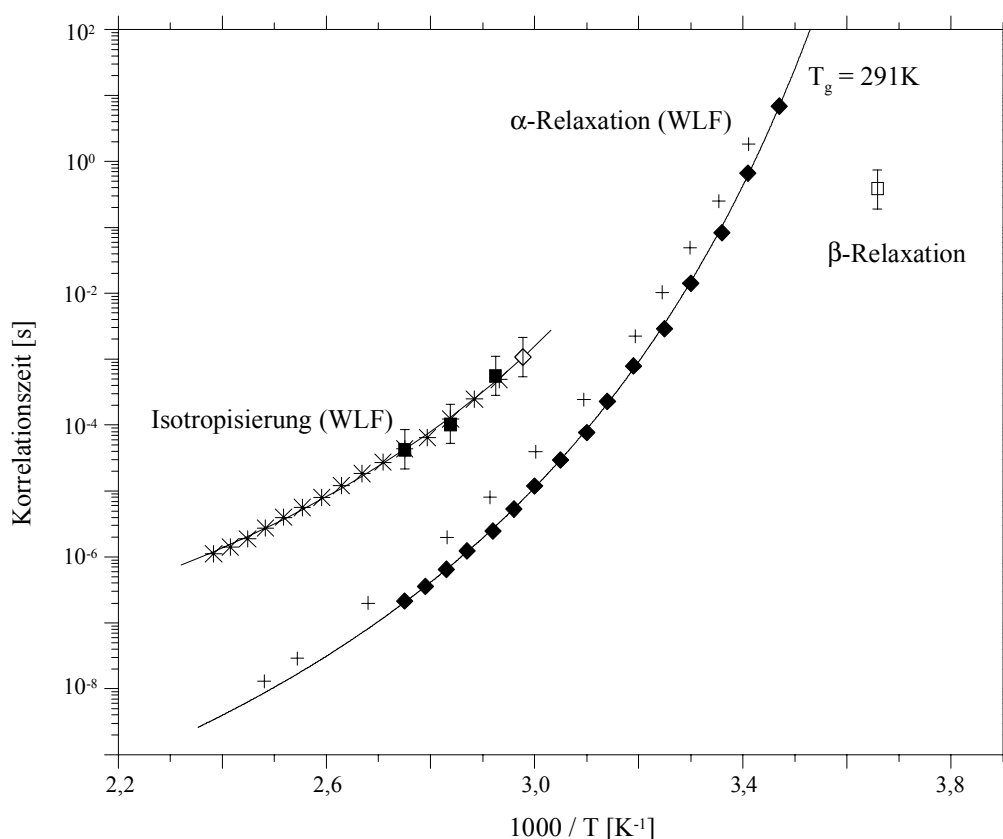


Abbildung 4.22. Zeitkonstanten dynamischer Relaxationsprozesse in i-PEMA (Arrhenius-Darstellung). Sämtliche Daten entstammen dieser Arbeit. Analog zu α -PEMA übertreffen die Korrelationszeiten t_1 der Isotropisierung des Polymerrückgrates ((*) 1D ^{13}C -NMR; (■) 2D ^{13}C -Austausch-NMR) diejenigen der α - bzw. $\alpha\beta$ -Relaxation ((+) mechanische, (◆) dielektrische Relaxationsspektroskopie) um ca. 2 Größenordnungen. Der β -Prozeß wurde mittels CODEX-NMR (□) untersucht. (⧵) 1D ^{13}C MAS NMR, Konformative Dynamik, s. Kapitel 4.3.3).

4.2.6 Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung III: Polymerphysikalische Längenskalen

Kann die extrahierte Längenskala, die für $M_w > 1 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ nicht mit dem Molekulargewicht skaliert und welche nicht direkt mit der relativen Konfiguration assoziiert ist, mit einer polymerphysikalischen Längenskala wie der Kuhn-, der Persistenz- oder der Entanglementlänge korreliert werden? In der Folge sollen physikalische Bedeutung und experimentelle Bestimmung dieser Größen kurz diskutiert werden, um vor diesem Hintergrund ihre Anwendbarkeit als mögliche strukturelle Basis der beobachteten Isotropisierungsdynamik zu prüfen.

Die Konturlänge eines linearen Polymers, welches aus N Monomereinheiten der Länge l aufgebaut ist, ist zunächst als die Länge $N \cdot l$ einer hypothetischen, vollständig gestreckten Konformation gegeben. In der Gleichgewichtskonformation geschmolzener oder gelöster Polymere liegen diese aber in der Regel als Knäuel vor, wobei das zeitlich Mittel ihres End-zu-End Vektors, $\langle |\vec{R}|^2 \rangle_0$, mit der Konturlänge unter der Annahme Gausscher Statistik über

$$\langle |\vec{R}|^2 \rangle_0 = N \cdot l^2 \quad (4.8)$$

verknüpft ist [Elias 97], [Young 91]. Das Polymer wird durch eine frei bewegliche Kette repräsentiert, die sukzessive Abfolge aller Orientierungen entlang der Kette entsprechen einem „random walk“. In realen Polymeren aber sind Bindungswinkel α strukturell ebenso vorgegeben wie die sterische Einschränkung von Rotationen σ um einzelne Bindungen der Hauptkette.

$$\langle |\vec{R}|^2 \rangle_0 = \sigma^2 \cdot N \cdot l^2 \left(\frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right) \quad (4.9)$$

Da eine derart definierte Polymerkette nicht länger Gausscher Statistik folgt, werden häufig mehrere Monomereinheiten zu einer neuen segmentellen Einheit der Länge b , dem Kuhn-Segment, zusammengefaßt [Kuhn 34]. Die Beschreibung des Polymers als eine lineare Verknüpfung von Kuhn-Segmenten ermöglicht nun erneut ihre vereinfachte Darstellung als eine Kette aus untereinander frei beweglichen Einheiten (*Abbildung 4.23a*). Mit der Einführung des (neuen) Polymerisationsgrades k kann die Konturlänge als $k \cdot b = N \cdot l$ geschrieben werden. Die Anzahl der Monomereinheiten, die ein Kuhn-Segment bilden, ist durch das cha-

Charakteristisches Verhältnis C_∞ gegeben ($C_\infty \cdot l = b$). In Homopolymeren, deren Hauptkette durch n' einheitliche Bindungen der Länge l' gebildet wird, gilt für C_∞ [Flory 69]:

$$C_\infty \equiv \lim_{n' \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle_0}{\sum_i n'_i l_i'^2} = \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{n' \cdot l'^2} \right)_{n' \rightarrow \infty} \quad (4.10)$$

C_∞ ist ein Maß für die Flexibilität einer Polymerkette. Typische Werte liegen allgemein zwischen 4 (flexiblere Kette) und 12 (steifere Kette) [Elias 97], [Brandrup 89], für die hier betrachteten niederen Poly(methacrylate) findet man Werte im Bereich von 8 bis 10 [Wu 89] (Tabelle 4.8).

Charakteristische Kettenlänge	Poly(methacrylat)				
	i-PMMA	a-PMMA	a-PEMA	a-PBMA	a-PHMA
T [K]	453	453	393	323	373
ρ [g cm ⁻³]	1,12	1,11	1,04	1,04	0,95
G_N^0 [MPa]	0,27	0,45	0,38	0,22	0,087
$\langle R^2 \rangle_0 / M$ [Å ² mol g ⁻¹]	0,511	0,410 (0,425)*	0,319	0,260	0,281 (0,366)*
C_∞	10,7	8,6	7,7	8,0	11,2
b [Å]	27	21	19	20	28
l_{PS} [Å]	9,0	7,4	6,7	6,9	9,4
M_e [g mol ⁻¹]	14·600	9·200	8·600	12·200	33·800
M_e / M_M	146	92	75	86	199
d_R [Å]	86	61	52	56	97
p [Å]	2,9	3,6	5,0	6,1	6,2

Tabelle 4.8. Charakteristische, polymerphysikalische Längenskalen der hochmolekularen Poly(methacrylate) i-PMMA, a-PMMA, a-PEMA, a-PBMA und a-PHMA. Die zugrunde liegenden, im oberen Abschnitt der Tabelle aufgeführten Meßgrößen sind [Wu 89] bzw. [Brandrup 89] entnommen, die gekennzeichneten $\langle R^2 \rangle_0 / M$ Werte (*) gehen auf SANS Messungen in der Schmelze zurück [Fetters 99]. Die Kuhn-Länge b kann über die Monomerlänge ($l = 2,5$ Å), die Persistenzlänge l_{PS} über die Bindungslänge ($l' = 1,54$ Å) aus dem charakteristischen Verhältnis C_∞ errechnet werden (s.Text). Die dem Entanglement Molekulargewicht M_e zugehörige Kettenlänge aus M_e / M_M Monomereinheiten übersteigt ebenso wie der Durchmesser d_R der Reptationsröhre C_∞ um mehr als eine Größenordnung.

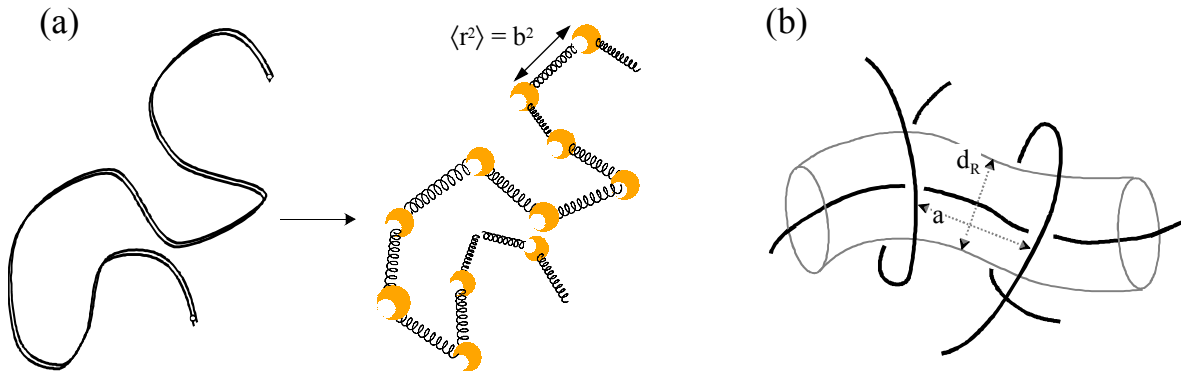


Abbildung 4.23. (a) Abstraktion einer realen Polymerkette durch eine äquivalente Kuhn Kette. (b) Verschlaufungen benachbarter Ketten bilden eine Röhre aus, in welcher das Polymer reptieren kann. Charakteristische Längen sind der Röhrendurchmesser d_R sowie der Abstand zweier benachbarter Verschlaufungen a ($a \approx d_R$).

Die Länge einer Methacrylat Monomereinheit kann aus einfachen geometrischen Überlegungen zu $1 \sim 2,5 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. – Eine verwandte physikalische Größe, welche ebenfalls die Steifigkeit einer Polymerkette charakterisiert, ist die Persistenzlänge l_{PS} . Tatsächlich ist sie in linearen, unendlich langen Ketten definiert als die gemittelte Summe der Projektionen aller Bindungen $j \geq i$ auf eine Bindung i , welche von einer terminalen Bindung verschieden sein muß ($1 \ll i \ll n$) [Flory 69]. Sie ist mit C_∞ gemäß

$$l_{PS} = \frac{(C_\infty + 1) \cdot l'}{2} \quad (4.11)$$

verknüpft [Flory 69], wobei beide Größen, C_∞ und l_{PS} (in $\text{\AA}$), für ein gegebenes Polymer in der Regel vergleichbare Werte annehmen (Tabelle 4.8) [Strobl 96].

Weitere charakteristische polymerphysikalische Längenskalen ergeben sich aus deGennes Reptationsmodell der Polymerdynamik [deGennes 71], [Doi 88]. Dieses Modell erlaubt eine theoretische Beschreibung der Dynamik einer einzelnen Polymerkette in der Schmelze. Wechselwirkungen mit umgebenden Ketten fließen als topologische Verschlaufungen („Entanglements“) ein, von denen angenommen wird, daß sie eine Röhre um das betrachtete Makromolekül formen. Die resultierende Einschränkung der Bewegungsfreiheit des Polymers erlaubt dann langreichweitige Verschiebungen zunächst lediglich entlang seiner Kontur. Diejenige kritische Kettenlänge, ab welcher die Gegenwart benachbarter Polymere

für die einzelne Kette spürbar wird, bezeichnet man als Entanglement Molekulargewicht M_e . Neben dem auch über die entsprechende Anzahl an Monomereinheiten M_e / M_M beschriebenen mittleren Abstand a zweier benachbarter Verschlaufungen kann der Durchmesser d_R der Reptationsröhre als eine weitere charakteristische Länge aus deGennes Modell extrahiert werden (*Abbildung 4.23b*). a und d_R haben im ursprünglichen Modell den gleichen Wert [Doi 86]. Aus Gründen der Vollständigkeit sei an dieser Stelle eine verwandte Größe, die von Witten, Millner und Wang [Witten 89] definierte Packungslänge p angeführt, welche die Zahl einzelner Ketten innerhalb eines gegebenen kleinen Volumenelementes der makromolekularen Schmelze angibt und das mit dem Durchmesser einer Polymerkette assoziiert wird [Fetters 94].

$$d_R = \left(\frac{M_e \langle R^2 \rangle_0}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

$$p = \frac{M}{\langle R^2 \rangle_0 \rho N_A} \quad (4.13)$$

N_A ist die Avogadro Konstante, ρ die Dichte der Polymerschmelze. Sämtliche in den *Gleichungen 4.10 bis 4.13* eingeführte charakteristische Längenskalen eines Polymers sind als Funktion des Quotienten aus dem mittleren Abstandsquadrat der Polymerenden $\langle R^2 \rangle_0$ und dem Molekulargewicht M darstellbar. Historisch erfolgt die Bestimmung von $\langle R^2 \rangle_0$ durch Messung der Viskosität verdünnter Lösungen des jeweiligen Polymers. Die intrinsische Viskosität kann dabei unter θ -Bedingungen als $[\eta]_\theta = K_\theta \cdot M^{0,5}$ geschrieben werden. $K_\theta = \Phi \cdot [\langle R^2 \rangle_0 / M]^{3/2}$ skaliert dabei mit der Kettendimension über Florys universelle hydrodynamische Konstante $\Phi = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ dL cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ [Fetters 94]. Neben RIS Berechnungen [Boothroyd 93] ist in jüngerer Vergangenheit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) direkt an polymeren Schmelzen für eine Bestimmung von $\langle R^2 \rangle_0$ genutzt worden [Fetters 96]. Da aus der Literatur an dieser Stelle lediglich Werte von $\langle R^2 \rangle_0$ für PMMA und PHMA zugänglich sind [Fetters 99], gehen die abgeleiteten Kenngrößen C_∞ , l_{PS} und p in *Tabelle 4.8* aus Gründen der Einheitlichkeit auf klassische Viskositätsmessungen zurück [Wu 89], [Brandrup 89]. Die aufgeführten Entanglement Molekulargewichte sind rheologisch über G_N^0 , dem „Rubber“-Plateau des frequenzabhängigen mechanischen Relaxationsmoduls, bestimmt [Tobolsky 56].

$$M_e = \frac{K \rho R T}{G_N^0} \quad (4.14)$$

R ist die Allgemeine Gaskonstante, K eine Konstante, deren Wert in Abhängigkeit von der Konvention 0,8 bzw. 1 (hier: $K = 1$) beträgt [Fetters 99].

Das charakteristische Verhältnis C_∞ und die Persistenzlänge l_{PS} finden sich für a-PEMA in einem Bereich von 7 bis 9 Monomereinheiten, während der aus dem Reptationsmodell abgeleitete Abstand a zweier benachbarter Verschlaufungen, beschrieben durch die entsprechende Anzahl an Monomeren $M_e / M_M = 75$, um etwa eine Größenordnung darüber liegt. In Zusammenschau mit der voranstehenden Diskussion der Molekulargewichtsabhängigkeit der Isotropisierungsdynamik liegt demnach die Kuhn-Länge oder auch die Persistenzlänge, die letztlich ein elementares Kettensegment erhöhter Steifigkeit angeben, in der gleichen Größenordnung wie der ausgezeichnete Kettenabschnitt vermutlich ebenfalls erhöhter (konformativer, *Kapitel 4.3*) Stabilität, wie er der Isotropisierung der PEMA-Hauptkette zugrunde liegt. Es muß betont werden, daß die durch unterschiedliche Mittelwertbildung erhaltenen Hilfsgrößen C_∞ und l_{PS} (s. oben) an dieser Stelle *nicht* als molekulare Ursache für das Auftreten der Isotropisierungsdynamik in PEMA herangezogen werden sollen – schließlich existieren beliebig viele Polymere mit $C_\infty \gg 1$, die keine Zeitskalenseparation von t_l und t_α zeigen. Die korrespondierenden Längenskalen mögen aber als Indikator dahingehend angesehen werden, daß die Isotropisierungsdynamik zunächst eine intrinsische Eigenschaft der PEMA-Hauptkette ist, die mit einem viel zu kurzen Kettensegment korreliert ist, als das umliegende Ketten in Form von Verschlaufungen die Isotropisierung steuern könnten.

Dieser Umstand sollte durch einen Vergleich der Isotropisierungsdynamik mit den charakteristischen Zeiten, wie sie durch das Reptationsmodell postuliert werden, noch deutlicher herausgearbeitet werden können, da gegenüber einer Betrachtung der entsprechenden Längenskalen hier eine stärkere Aufspaltung zu erwarten ist. Ausgangspunkt für die Evaluation der Zeitskalen des Reptationsmodells ist dabei der molekulare Reibungskoeffizient ζ . Die Temperaturabhängigkeit von ζ folgt dabei der Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Beziehung $\zeta(T) = \zeta_0 \cdot \exp(1 / (\alpha \cdot (T - T_0)))$. VFT-Parameter für PEMA, welche auf einer Abschätzung aus dynamisch mechanischen Messungen beruhen [Ferry 57], finden sich bei Berry et al. ($\zeta_0 = 2,24 \cdot 10^{-15}$ Ns / m, $\alpha = 3,47 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹ und $T_0 = 265$ K) [Berry 68]. Der vermessene Temperaturbereich reicht von T_g bis $T_g + 90$ K. Analoge mechanische Messungen (Daten nicht gezeigt) an der in dieser Arbeit vorrangig betrachteten, ¹³C-markierten a-PEMA Probe ($T_g = 338$ K, $M_w = 120$ kg mol⁻¹) führt bei Betrachtung des gleichen Temperaturbereiches innerhalb der Fehlergrenzen auf gleiche VFT-Parameter, welche aber unter Einbezug des an dieser Stelle wichtigen Hochtemperaturbereiches bis $T_g + 125$ K von den Literaturwerten abweichen: $\zeta_0 = 5,14 \cdot 10^{-13}$ Ns / m, $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹ und $T_0 = 275$ K. Diese VFT-Parameter liegen in der Folge

der Berechnung von $\zeta(T)$ zugrunde. Die Zeitskala des Reptationsmodells, auf welcher das einzelne Polymermolekül den Einfluß von Verschlaufungen mit benachbarten Ketten zu spüren beginnt, wird als Verschlaufungs- oder Entanglementzeit t_e bezeichnet.

$$t_e \approx \frac{\zeta(T)a^4}{\pi^2 k_b T b^2} \approx \frac{3}{Z^2} \cdot t_R \quad (4.15)$$

k_b ist die Boltzmann-Konstante, $Z = k / k_e$ gibt die Anzahl von Kuhn-Segmenten einer Polymerkette zwischen zwei benachbarten Entanglements an. Die Kettendynamik kann in Anlehnung an das Rouse-Modell [Rouse 53] auf der Zeitskala $t_{\text{seg}} < t < t_e$ durch Vibrationsmoden einer abstrahierten Kugel-Feder-Kette einzelner Kuhn-Segmente beschrieben werden, welche für $t > t_e$ aufgrund der topologischen Einschränkungen durch umliegende Polymere anisotrop werden [Doi 88]. Entscheidend ist an dieser Stelle, daß $t_e(T)$, die dem Röhrendurchmesser d_R bzw. der Entanglementlänge a entsprechende Zeitskala, um etwa zwei Größenordnungen gegenüber der Isotropisierungsdynamik $t_l(T)$ verlangsamt ist und damit einem von $t_l(T)$ verschiedenen dynamischen Prozeß zugeordnet werden muß (Abbildung 4.24).

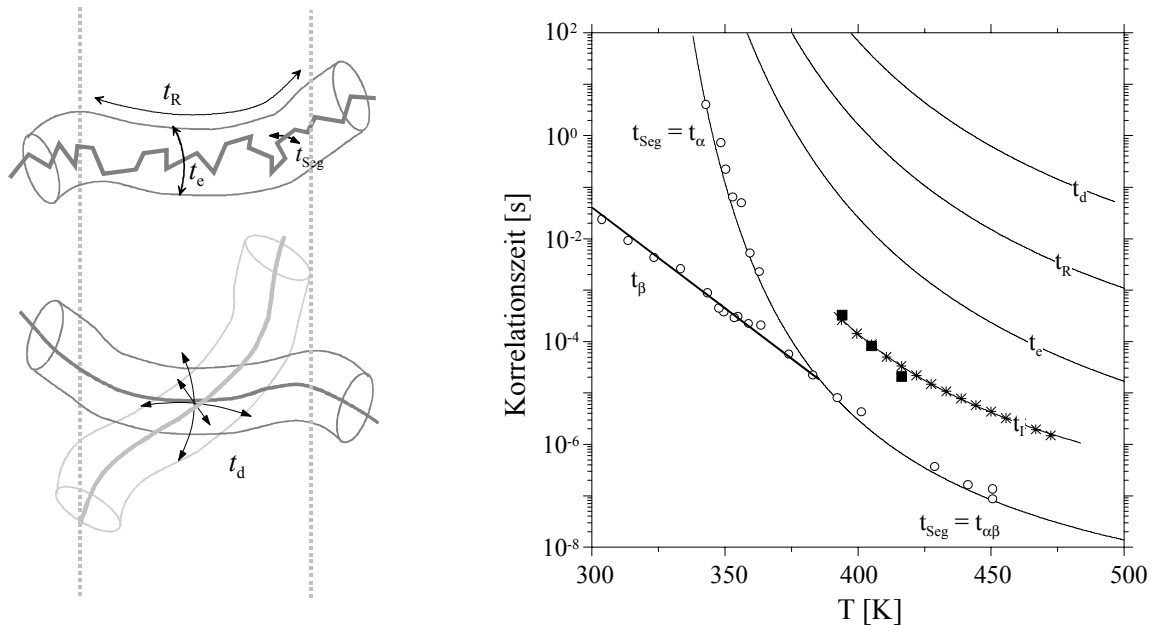


Abbildung 4.24. Illustration der dynamischen Zeitskalen, wie sie durch deGennes Reptationsmodell vorausgesagt werden. Links: Veranschaulichung der zu t_{seg} , t_e , t_R und t_d gehörigen Bewegungsmoden am Polymer selbst. Rechts: Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zeitskalen des Reptationsmodells, der segmentellen Relaxation ($\circ$, Dielektrik [Garwe 96]) sowie der Isotropisierungsdynamik ($\ast$ bzw. $\blacksquare$, 1D bzw. 2D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]) für α -PEMA. t_e ist gegenüber t_l um etwa 2 Dekaden verlangsamt.

Auf einer langsameren, durch die Rouse Zeit t_R gegebenen Zeitskala beginnt die Polymerkette, eine eindimensionale translative Diffusion entlang seiner eigenen Kontur auszuführen (*Gleichung 4.16*). Die Isotropisierungszeit t_D beschreibt schließlich die Zeitskala, auf der die Kette ihre Röhre verläßt und ihre Reptationsbewegung in eine isotrope Schwerpunktdiffusion übergeht (*Gleichung 4.17*). In *Abbildung 4.24* sind die einzelnen dynamischen Regime des Reptationsmodells ebenso illustriert wie die Temperaturabhängigkeit der deduzierten Zeitskalen.

$$t_R = \frac{\zeta(T)k^2b^2}{3k_bT\pi^2} \quad (4.16)$$

$$t_D \approx \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{\zeta(T)k^3b^4}{k_bTa^2} \approx 3Zt_R \quad (4.17)$$

Repräsentieren die schnelle segmentelle Relaxation t_{seg} sowie die „Disengagement“-Zeit t_D experimentell direkt zugängliche und damit allgemein akzeptierte polymerdynamische Zeitskalen, so ist der Nachweis oder gar die Existenz der mittleren Zeiten t_e und t_R Gegenstand aktueller Diskussion [Donth 01]. Es soll daher abschließend noch einmal nachdrücklich darauf verwiesen werden, daß (auch) die innerhalb dieser Arbeit an PEMA gefundene Isotropisierungsdynamik offensichtlich nicht mit einer der charakteristischen Zeitskalen t_e bzw. t_R des Reptationsmodells assoziiert werden kann.

Zusammenfassend erscheint die Isotropisierungsdynamik in PEMA mit einem ausgezeichneten Kettensegment erhöhter Stabilität verknüpft zu sein, welches für PEMA mit 5-10 Monomereinheiten in der Größenordnung der durch C_∞ und l_{ps} beschriebenen Längenskalen liegt, welches aber etwa eine Größenordnung kürzer ist als die Verschlaufungslänge a .

Die Hauptkette, eingebettet in eine polyethylenartige Matrix der Seitengruppe, wird mit zunehmender Größe der Esterfunktion stabilisiert, C_∞ nimmt leicht zu [Fetters 99]. Dieser Effekt ist insbesondere für die hier betrachteten, niederen Homologen lediglich gering ausgeprägt. Demgegenüber ist es die Zeitskala der β -Dynamik, welche über ihren Einfluß auf den dynamischen Glasübergang selbst, d. h. auf die α -Relaxation, die Natur der Zeitskalenseparation von t_α und t_l dominiert. Diese Abhängigkeit der Isotropisierungsdynamik von der Länge der Esterfunktion soll im nachfolgenden Abschnitt detailliert entwickelt werden.

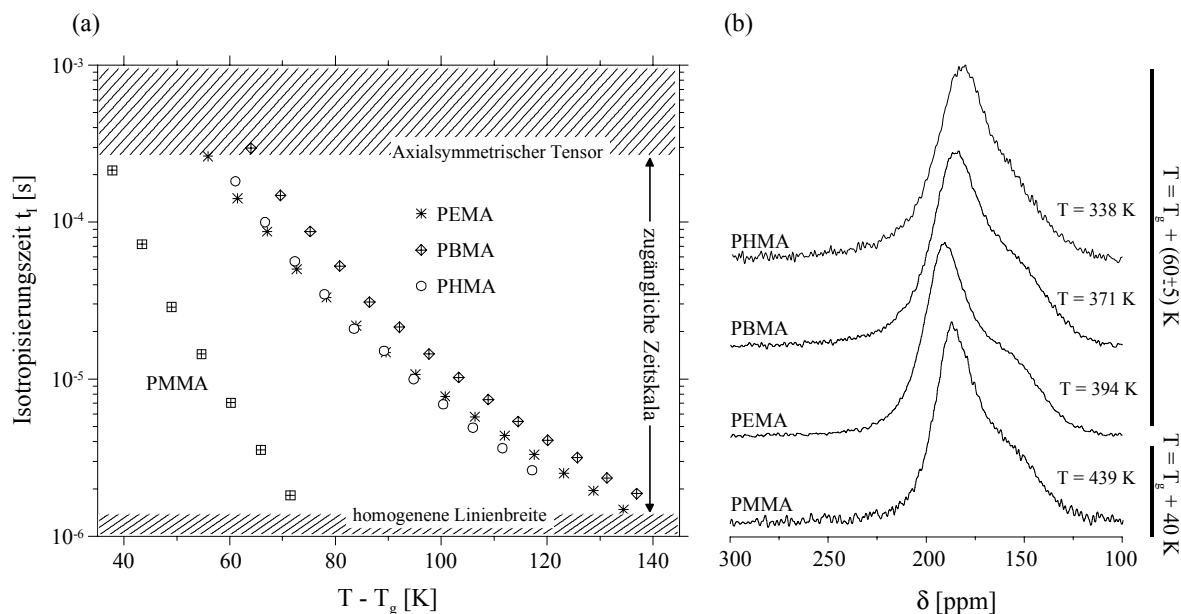


Abbildung 4.25. (a) Isotropisierungsdynamik der Hauptkette der hochmolekularen ataktischen Poly(*n*-alkylmethacrylate) PMMA, PEMA, PBMA und PHMA als Funktion der relativen Temperatur $T - T_g$. Die Korrelationszeiten wurden aus der Anpassung eines "Random Jump" Modells an 1D ^{13}C -Spektren der zu 20 % ^{13}C -markierten Carboxylfunktion gewonnen. (b) Zugehörige axialsymmetrische CSA-Tensoren des Carboxylkohlenstoffs.

4.2.7 Strukturelle Grundlagen der Isotropisierung IV – Homologe Poly(methacrylate)

Wurde in den voranstehenden Abschnitten die Abhängigkeit der Isotropisierungsdynamik von Molekulargewicht und Taktizität explizit für PEMA diskutiert, so verbleibt die Länge der Esterseitengruppe als Parameter für eine Untersuchung der homopolymeren Dynamik als Funktion chemischer Modifikationen. Im folgenden werden die niederen, zu PEMA homologen Poly(*n*-alkylmethacrylate) (P*n*AMA) PMMA (*nA* = methyl), PBMA (butyl) und PHMA (hexyl) behandelt. Zugang zu dynamischer Information erhält man auch hier durch statische 1D ^{13}C CP Spektroskopie, wobei die Polymere in Analogie zum PEMA zu 20 % an der Carboxylfunktion statistisch ^{13}C -markiert sind.

Wie sich anhand der Ausbildung eines axialsymmetrischen CSA-Tensors des Carboxylkohlenstoffs offenbart, zeigen auch die betrachteten Homologen des PEMA in der Schmelze eine stark anisotrope molekulare Dynamik (Abbildung 4.25b). Die mit steigender Temperatur einhergehende Isotropisierung kann auch hier ausgehend von dieser uniaxialen Vermittlung durch die Annahme eines "Random Jump" Modells beschrieben werden, was im schnellen Grenzfall auf eine isotrope Linie bei $\omega_{\text{iso}} = 177 \pm 1$ ppm führt. Der in Abhängigkeit von der Temperatur durchlaufene uniaxial gemittelte Zustand wird in allen Fällen als ein

axialsymmetrischen Tensor mit den Hauptwerten $\omega_{\perp} = 197$ ppm und $\omega_{\parallel} = 137$ ppm, entsprechend einem chemischen Anisotropieparameter $\delta_{CS} = 40$ ppm, angenommen. Für PMMA gelingt eine Anpassung durch Annahme einer gegenüber a-PEMA schmalere Verteilung von Ordnungsparametern $\langle P_2 \rangle \cdot \delta_{CS} = 40 \pm 2$ ppm. Demgegenüber scheint die dynamische Vormittelung in PBMA und PHMA weniger effektiv zu sein. Die charakteristische axialsymmetrische Tensorform ist verbreitert und weniger prägnant ausgeprägt (*Abbildung 4.25b*).

Die mit Hilfe des "Random Jump" Modells extrahierten Sprungkonstanten sind in *Abbildung 4.25a* in Abhängigkeit von der Temperatur $T^* = T - T_g$ relativ zum Glasübergang gezeigt. Werden bei gleicher relativer Temperatur zu T_g für die höheren Homologen PEMA, PBMA und PHMA vergleichbare Spektren und demnach ähnliche Korrelationszeiten erhalten ($T^*_{\text{Tensor}} = 56 - 63$ K), so erfolgt für PMMA eine Vormittelung der Bewegungsmoden senkrecht zur Hauptkette bereits bei geringerer relativer Temperatur $T^* = 40$ K. Eine allgemein erhöhte Mobilität des Polymerrückgrates in PMMA- gegenüber PEMA-Schmelzen wird durch 2D ^2H -Austausch-NMR an den Hauptketten-deuterierten Polymeren beobachtet [Kuebler 97]. Tatsächlich findet man bei diesen beiden einfachsten Poly(methacrylaten) bereits im Glas eine eingeschränkte uniaxiale Rotation des Polymerrückgrates, die durch 180°-Reorientierungen der Carboxylfunktion aufgrund ihrer Asymmetrie induziert wird [Schmidt-Rohr 94b]. Die Amplitude dieser Auslenkung der PEMA-Hauptkette übertrifft im Glaszustand diejenige in PMMA leicht (PEMA: $\pm 20^\circ$; PMMA: $\pm 7^\circ$) [Kulik 94b], während der Anteil reorientierender Seitengruppen und damit mobiler Segmente insgesamt am Glasübergang für PEMA gegenüber PMMA deutlich erhöht ist (PEMA 85 %; PMMA: 34 %) [Bonagamba 01]. Ist diese Kopplung von α - und β -Prozeß für beide Polymere im Glaszustand phänomenologisch sehr ähnlich, so manifestiert sie sich unterschiedlich in der Schmelze. Die schnelle Reorientierung der kleinen Methylestergruppe in PMMA führt direkt auf eine höhere Mobilität der Hauptkette selbst, beeinflusst also direkt die *Zeitskala* der Kettendynamik. Der Zustand einer uniaxialen Vormittelung der Hauptkettendynamik, welcher für beide Polymeren auf eine am Glasübergang einsetzende und auf einer ms-Zeitskala anisotrope Rotation der Hauptkette um ihre Hauptachse in Kombination mit dem Flipprozeß der Seitengruppe zurückgeht, wird dementsprechend für PMMA bei geringerer relativer Temperatur T^* erreicht und schneller überwunden. Demgegenüber korreliert die in PEMA um mehr als eine Größenordnung langsamere β -Relaxation vor allem mit der *Geometrie* der Hauptkettenbewegung. Die Anisotropie des Reorientierungsprozesses der größeren Esterseitengruppe induziert hier eine Anisotropie der Hauptkettendynamik selbst, die sich in unterschiedlichen Korrelationszeiten der Bewegungsmoden senkrecht und parallel zur Kettenachse äußert und auf insgesamt längere Korrelationszeiten führt. Eine analoge Argumentation greift auch für die höheren Homologen

PBMA und PHMA, da hier der β -Prozeß am Glasübergang gegenüber PEMA weiter verlangsamt ist ($\text{PEMA: } \tau_\beta \approx 5 \text{ ms}$; $\text{PBMA, PHMA: } \tau_\beta \approx 100 \text{ ms}$) und damit geometrisch mit dem α -Prozeß koppeln kann. Einen Hinweis auf eine zu PEMA analoge Kopplung von α - und β -Prozeß ergaben auch ^{13}C 2D MAS Austausch-NMR-Untersuchungen an PBMA, in denen kurz unterhalb des Glasübergangs neben dem schnellen β -Prozeß eine langsamere, mit einer Reorientierung der Hauptkette assoziierte Bewegung beobachtet wurde [Domberger 95]. Darüber hinaus werden auch in Poly(methacrylaten) mit sperrigeren Seitengruppen wie Poly(isobutylmethacrylat) oder Poly(cyclohexylmethacrylat) sowohl Seitengruppen- als auch Hauptkettenreorientierungen im Glaszustand beobachtet [Bonagamba 01].

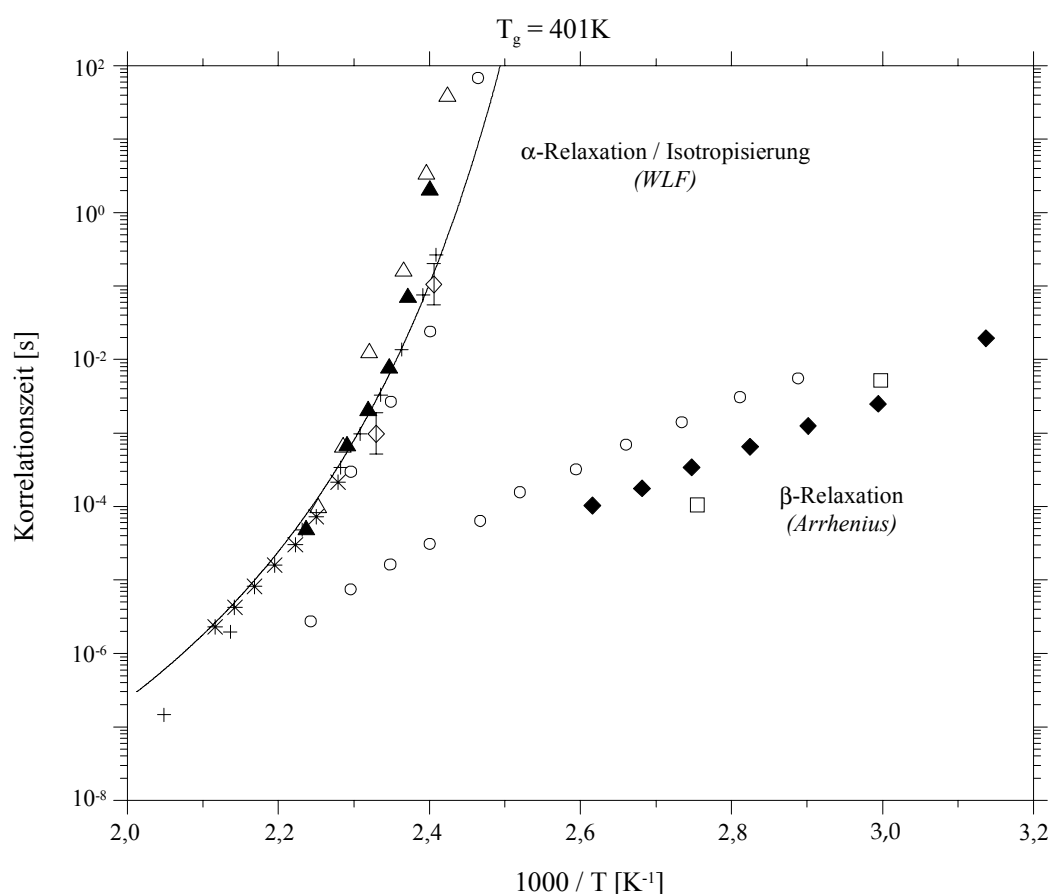


Abbildung 4.26. Arrhenius-Darstellung dynamischer Zeitskalen in *a*-PMMA Schmelzen. Alle Daten wurden auf eine einheitliche Glasübergangstemperatur von $T_g = 401 \text{ K}$ skaliert. Die Korrelationszeiten τ_i der Hauptkettenisotropisierung (*, aus 1D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]) fallen mit dem α -Prozeß zusammen (aus (+) mechanischer Relaxationsspektroskopie [diese Arbeit], ($\blacktriangle$) PCS [Patterson 83] bzw. (Δ) [Fytas 88] sowie dielektrischer Spektroskopie (o) [Garwe 96]). Die Zeitkonstanten des β -Prozesses sind entnommen aus ($\square$) 2D ^{13}C -NMR ($\square$) [Schmidt-Rohr 94b] und dielektrischer Spektroskopie (o) [Garwe 96] bzw. ($\blacklozenge$) [Ribelles 85]. Die konformative Relaxation in *a*-PEMA ($\curvearrowright$) fällt ebenfalls mit der Hauptkettenisotropisierung auf einer gemeinsamen Zeitskala zusammen (Kapitel 4.3.3). Ausgezogene Linie: WLF-Anpassung der NMR-Daten (s. Tabelle 4.9).

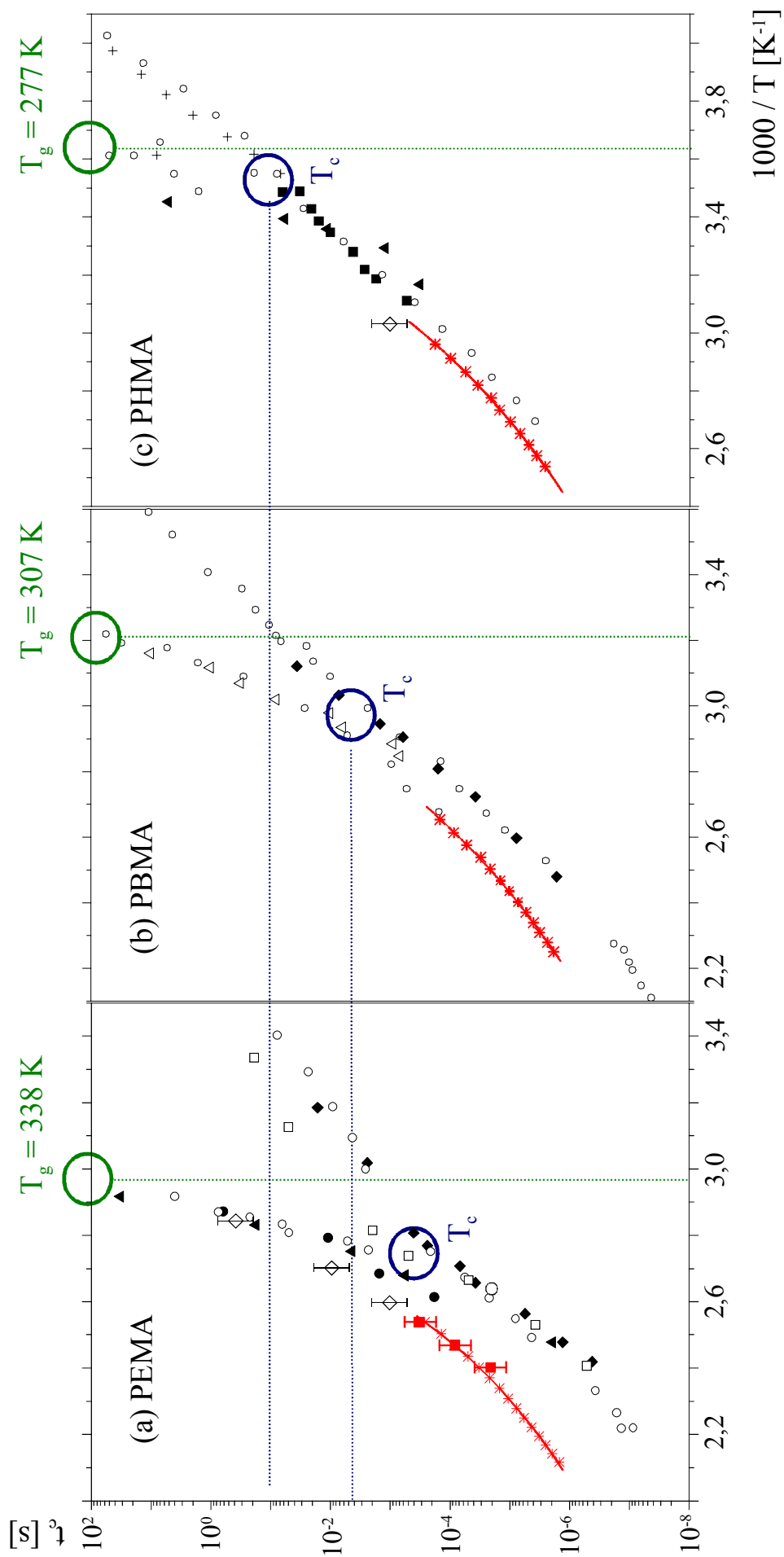


Abbildung 4.27. Arrhenius-Darstellung dynamischer Zeitskalen in *a*-PEMA (a), *a*-PBMA (b) und *a*-PHMA (c) Schmelzen. Alle Daten wurden auf eine einheitliche Glasübergangstemperatur von $T_g = 338$ K (PEMA), 307 K (PBMA) bzw. 277 K (PHMA) skaliert. Die Korrelationszeiten t_1 der Isotropisierung der Hauptkette wurden innerhalb dieser Arbeit durch 1D ^{13}C -NMR (✱) und 2D Austausch- ^{13}C -NMR (■) bestimmt (Ausgezogene Linie: WLF Anpassung, s. Tabelle 4.9). Die Zeitskalenseparation von t_1 und t_α nimmt mit steigender Seitengruppenlänge ab.

(a) *a*-PEMA – Die mittleren Korrelationszeiten der α -Relaxation gehen auf (○) DQ gefilterter ^1H -NMR [diese Arbeit], (▲) PCS [Patterson 80], (◊) dielektrischen Messungen [Garwe 96] und (●) 2D Austausch- ^2H -NMR. [Kuebler 97] zurück. Die Beobachtung des β -Prozesses erfolgte durch (□) ein- und zweidimensionale ^{13}C -NMR [Kulik 94b] sowie durch dielektrische Spektroskopie (◊) [Garwe 96] bzw. (◆) [Ishida 61].

(b) *a*-PBMA – Die Daten zum α -Prozeß entstammen (Δ) PCS Messungen [Meier 84] und (◊) dielektrischer Spektroskopie [Garwe 96]). Die Korrelationszeiten des β -Prozesses sind ebenfalls dielektrisch bestimmt (◊) [Garwe 96] bzw. (◆) [Ishida 61].

(c) *a*-PHMA – Die übrigen Zeitkonstanten sind aus (◊) dielektrischer Spektroskopie [Garwe 96], (+) mechanischer Spektroskopie [Beiner 98], (■) kalorimetrischen Messungen [Beiner 98] bzw. (Δ) PCS [Giebel 92] zugänglich.

Die Bestimmung der Zeitskala konformativer Umlagerungen für PMMA, PEMA und PHMA (↯) erfolgt in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3.

Um ein umfassendes Bild der Dynamik in Poly(methacrylat)-Schmelzen zu erhalten, ist über eine qualitative vergleichende Diskussion bestehender NMR-Untersuchungen hinaus eine Einordnung der deduzierten Isotropisierungsbewegung in die Korrelationszeiten notwendig, wie sie auch aus alternativen experimentellen Methoden extrahiert wurden. In den Abbildungen 4.26 und 4.27a-c ist eine Auswahl der entsprechenden Zeitkonstanten der verschiedenen Relaxationsprozesse in PMMA-, PEMA, PBMA- bzw. PHMA-Schmelzen aus dielektrischer und mechanischer Relaxations-Spektroskopie, PCS, kalorimetrischen Untersuchungen sowie NMR-Messungen zusammengestellt.

In der Zusammenschau aller Daten zeigen Poly(methacrylate) zunächst einen langsameren, kooperativen α -Relaxationsprozeß mit WLF-Verhalten sowie eine schnellere, nahezu rein thermisch aktivierte Johari-Goldstein-Mode β , welche oberhalb einer Übergangstemperatur T_c in einem $\alpha\beta$ -Zweig zusammenfallen [Hansen 97], [Beiner 01].¹² Da die Aktivierung

¹² Weitere, im Vergleich zur β -Mode schnellere Relaxationsprozesse der Seitengruppe wie die γ -Relaxation einzelner molekularer Fragmente [Floudas 98] oder auch die von Donth et al. postulierte, polyethylenartige Relaxation α_{PE} , der in dem Bild einer Nanophasenseparation von Haupt- und Seitenkette ein eigenständiger

wie auch die Korrelationszeiten des β -Prozesses bei gegebener absoluter Temperatur mit steigender Größe der Seitengruppe leicht zunehmen [Garwe 96] und T_g gleichzeitig sinkt (*Kapitel 4.1.3*), nähern sich die Zeitskalen von α - und β -Prozeß für die höheren Homologen einander an. Bei einer Normierung auf ein einheitliches T_g ergeben die α -Relaxationsdaten der einzelnen Poly(methacrylate) keinen Masterplot, vielmehr nimmt die Fragilität, welche als die Steigung des α -Zweiges am Glasübergang angegeben werden kann [Böhmer 93], mit steigender Seitenkettenlänge ab [Ribelles 95]. Dementsprechend weist die $\alpha\beta$ -Mischmode im Gegensatz zum β -Prozeß eine leichte Krümmung auf. Die Aktivierung des $\alpha\beta$ -Zweiges *sinkt* mit zunehmender Länge der Seitenkette [Garwe 96].

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Korrelationszeiten der Hauptkettenisotropisierung fügen sich nun in das skizzierte dynamische Verhalten der Poly(methacrylate) ein, indem die ermittelten Isotropisierungszeiten für PMMA mit dem α -Relaxationszweig zusammenfallen, während diejenigen der höheren Homologen sämtlich oberhalb T_c liegen. Molekulare Ursache der hohen Fragilität von PMMA ist – wie bereits diskutiert wurde – die zeitliche Kopplung der schnellen Seitengruppenreorientierung an die segmentelle Relaxation. Diese segmentelle Relaxation wurde in PEMA als eine Überlagerung von Kleinwinkelfluktuationen aller und Großwinkelsprüngen eingeschränkter Amplitude eines Teils der Moleküle auf einer gegebenen Zeitskala von 3D DICO Experimenten beschrieben [Kuebler 96]. Im Gegensatz zu PEMA führen für PMMA solche segmentelle Reorientierungen offensichtlich bereits zu einer Isotropisierung der Hauptkettendynamik. Dies deutet eine geringere sterische Einschränkung der Dynamik in PMMA an, die auf eine niedrigere konformative Stabilität der Kette selbst und bzw. oder auf einen geringeren stabilisierenden Einfluß intermolekularer Packungseffekte zurückgeführt werden kann (*Kapitel 4.3*). Die Temperaturabhängigkeit der Hauptkettenisotropisierung in PMMA zeigt WLF-Verhalten und kann durch die zugehörigen Parameter $C_1^g = 15,1$ und $C_2^g = 65$ K beschrieben werden. Ähnliche Werte findet man über alternative experimentelle Methoden auch für die α -Relaxation (*Tabelle 4.9*).

Die Isotropisierungszeiten für die stärkeren Glasbildner PEMA, PBMA und PHMA verlaufen oberhalb T_c und mit sinkendem Abstand parallel zum $\alpha\beta$ -Zweig: Unterscheiden sich beide Zeitskalen im PEMA noch um einen Faktor 40, so nähern sich beide Prozesse für PBMA auf eine Größenordnung an, um dann für PHMA auf einer logarithmischen Zeitskala nahezu zusammenzufallen. Was ist aber die Ursache für dieses erneute Verschmelzen von t_i und $t_{\alpha(\beta)}$ für die höheren Homologen des PEMA? Zunächst einmal sind über das hier genutzte

Glasprozeß der Esterfunktion zugrunde liegt [Beiner 99], wird an dieser Stelle nicht weiter behandelt, da ihnen in der nachstehenden Diskussion keine Bedeutung zukommt.

^{13}C CP Experiment Korrelationszeiten in einem immer gleichen Zeitfenster zwischen etwa 10^{-4} und 10^{-6} s zugänglich (*Abbildungen 4.25 bis 4.27*). Die Temperaturabhängigkeit der Isotropisierungszeit ist dabei für die Poly(methacrylate) PEMA, PBMA und PHMA nahezu identisch. Dieser Befund ist graphisch bereits aus *Abbildung 4.25* ersichtlich, wo die Isotropisierungszeiten von PEMA, PBMA und PHMA als Funktion der relativen Temperatur $T-T_g$ beinahe zu einem Masterplot zusammenfallen. Man erhält folgerichtig für alle diese Poly(methacrylate), bezogen auf die Glas temperatur, einen ganz ähnlichen Satz an WLF-Parametern (*Tabelle 4.9*).

Polymer	Dynamischer Prozeß	WLF-Parameter				Temperaturbereich [K]	Methode [Referenz]
		C_1^g	C_2^g [K]	T_g [K]	T_0 [K]		
PMMA	Isotropisierung	15,1	65	401	401	439 – 472	1D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]
	α -Relaxation	10,5	29	390	393,5	387 – 462	Mechanik [Plazek 74]
		19,8	45	380	335	391 – 423	PCS [Fytas 88]
PEMA	Isotropisierung	10,6	53	338	337	377 – 444	1D und 2D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]
	α -Relaxation	17,6	65,5	335	335	353 – 428	Mechanik [Ferry 57]
		21,4	65,5	335	335	343 – 380	PCS [Fytas 85b]
PBMA	Isotropisierung	10,9	53	306	317	377 – 444	1D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]
	α -Relaxation	17,0	96,6	300	300	317 – 403	Mechanik [Child 57a]
		18,2	96,6	298	238	309 – 344	PCS [Meier 84]
PHMA	Isotropisierung	11,9	52	277	280	338 - 394	1D ^{13}C -NMR [diese Arbeit]
	α -Relaxation	18	129,4	268	373	278 – 398	Mechanik [Child 57b]
		14	95	268	173	271 – 298	PCS [Giebel 92]

Tabelle 4.9. WLF-Parameter der Isotropisierungsdynamik sowie ausgewählte Literaturwerte der α -Relaxation in hochmolekularem, ataktischem PMMA, PEMA, PBMA und PHMA (für PEMA: s. auch Tabelle 4.5). Um mit den entsprechenden WLF-Daten der α -Relaxation vergleichbare Isotropisierungsparameter zu erhalten, werden C_1 und C_2 bezogen auf T_g angegeben. Eine vollständige Auflistung von α -WLF Parametern findet sich unter [Brandrup 89] bzw. [Mark 89].¹³

¹³ Eine Beschränkung der klassischen dynamisch-mechanischen Daten auf ein Temperaturintervall $T_g < T < T_c$ führt zu einer Angleichung der WLF-Parameter mit modernen PCS-Daten.

In *Abbildung 4.27*, in welcher die x-Achse für PEMA, PBMA und PHMA einen analogen Temperaturbereich relativ zum jeweiligen T_g zeigt, wird darüber hinaus deutlich, daß es der $\alpha\beta$ -Zweig ist, der sich einer immer gleichen Relaxationskurve der Isotropisierungsdynamik annähert. Ausgangspunkt einer Erklärung dieser Beobachtung setzt bei der Absenkung der Glasstemperatur mit steigender Seitenkettenlänge an (interne Plastifizierung, *Kapitel 4.1.1*). Definiert man nun ein dynamisches T_g als die Temperatur, bei welcher die Korrelationszeit des dynamischen Glasübergangs $t_\alpha = 100$ s beträgt (*Kapitel 2.1.1*), so verschmelzen, bei nahezu gleicher Aktivierung und Korrelationszeit des β -Prozesses für eine gegebene, absolute Temperatur unabhängig von der Seitengruppe, α - und β -Prozeß bei zunehmend geringeren Temperaturen und Frequenzen oberhalb T_g . Auch der $\alpha\beta$ -Prozeß ist dann durch langsamere Korrelationszeiten gekennzeichnet, $t_{\alpha\beta}$ nähert sich t_l an.¹⁴

Es soll noch einmal herausgestellt werden, daß die extrahierten Isotropisierungsdaten für PEMA, PBMA und PHMA durch einen eigenständigen und, im Gegensatz zur α -Relaxation, nahezu identischen WLF-Parametersatz beschrieben werden können (*Tabelle 4.9*). Die Isotropisierungsdynamik erscheint, mit Ausnahme von PMMA, als eine universelle Relaxationsmode der Poly(methacrylate), unabhängig von der Natur der Seitengruppe. Die Betrachtung der Isotropisierungsdynamik als einen eigenständigen Glasprozeß wird in *Kapitel 4.3.3* wieder aufgegriffen werden.

Die skizzierte Diskussion der Zeitskalenseparation von Isotropisierungsdynamik und segmenteller Relaxation verdeutlicht auch die Sonderstellung des PEMA. Nur hier sind beide Zeitskalen so eindeutig getrennt, daß sie zweifelsfrei als unabhängige Prozesse identifiziert werden können. Sowohl für PMMA als auch für die höheren Homologen sind t_α und t_l identisch bzw. zunehmend weniger klar unterscheidbar. Dieses letzte Szenario eines universellen dynamischen Glasprozesses, in der Einleitung zu diesem *Kapitel 4* ausführlich dargelegt, entspricht wieder der allgemeinen Vorstellung für die Relaxation amorpher Polymersysteme in der Schmelze. Wie aber ist die nun eindeutig und selektiv identifizierte Isotropisierungsdynamik mit der konformativen Struktur und der konformativen Dynamik des Polymers verknüpft? Dieser Frage soll im nachstehenden *Kapitel 4.3* nachgegangen werden.

¹⁴ Für die höheren Homologen PBMA und PHMA ist daher die dynamische Mittelung der Bewegungsmoden senkrecht zur Kettenachse, auf der das angewandte Konzept einer Ableitung der *Hauptkettenisotropisierung* aus Linienformänderungen eines *Seitengruppensignals* beruht, streng genommen nicht mehr gültig. Die fehlende Vermittlung spiegelt sich in einer weniger starken Ausprägung des a priori breiteren uniaxialen Carboxyltensors wieder (*Abbildung 4.25b*), was durch eine entsprechende Gaußverbreiterung in zugehörigen Simulationen berücksichtigt werden muß.

4.3 Konformative Hauptkettendynamik

4.3.1 Struktur von Poly(methacrylaten)

Poly(methacrylate) sind Vinylpolymere $[-CH_2-CR_1R_2]_n$ mit asymmetrischem Substitutionsmuster ($R_1 (= Me) \neq R_2$) sowie einem asymmetrischen Substituenten, der Estergruppe (R_2). Eine Analyse der aus der Struktur der Monomereinheit hervorgehenden makromolekularen Konstitution und Konformation ist für ein tiefergehendes Verständnis der komplexen Dynamik der Poly(methacrylate) unerlässlich. Ein Einblick in die Struktur gelang dabei vor allem über Computersimulationen sowie experimentell durch Streumethoden wie Röntgen- und Neutronenstreuung bzw. durch Anwendung moderner Festkörper-NMR-Methoden. Da jeder dieser Ansätze in direktem oder indirektem Zusammenhang innerhalb der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, sollen die Ergebnisse innerhalb dieses Abschnitts kurz dargelegt werden. Nahezu die Gesamtheit der bestehenden Literatur zur Struktur der Poly(methacrylate) bezieht sich dabei auf PMMA, so daß einige dieser Befunde Resultaten gegenübergestellt werden müssen, wie sie in dieser Arbeit auch anhand der höheren Homologen erhalten werden.

Statische 2D DQ-NMR. Aufgrund ihrer statistischen Konfigurationsverteilung liegen die hier betrachteten Poly(methacrylate) sämtlich amorph vor. Lediglich Homologe mit langen Seitenketten ($C \geq 16$) [McCrum 91] sowie rein isotaktische bzw. hoch syndiotaktische Poly(methacrylate) [Bosscher 82] neigen zur Kristallisation. Die lokale Konformation von ataktischem, verstrecktem PMMA wurde mit Weitwinkel-Röntgenstreuung untersucht [Lovell 81]. Ein Vergleich von experimentellen und berechneten Streukurven zeigte dabei die Existenz helikaler trans-Konformationen über eine durchschnittliche Länge von 16 bis 20 Bindungen (8 bis 10 Monomereinheiten). Die Entwicklung moderner statischer 2D DQ-NMR-Techniken [Harris 99], [Kaji 00] ermöglicht auch für nicht-orientierte Polymere eine detaillierte Analyse der segmentellen Konformation und amorphen Packung auf einer Längenskala von etwa 1,5 Å bis 6 Å. Die in Anlehnung an diese Arbeit untersuchten PEMA-Proben sind zu 20 % bzw. 100 % am Carboxylkohlenstoff ^{13}C -markiert [Wind 00], [Kaji 01b].¹⁵

¹⁵ Die statischen 2D DQ-NMR-Messungen wurden auf unsere Anregung hin von Prof. Dr. Klaus Schmidt-Rohr Dept. of Chemistry, Iowa State University, Ames, USA durchgeführt. Die zugehörigen ^{13}C -markierten Polymere entstammen unserem Labor. Die entsprechenden Simulationen sind von Dr. Kaji, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan gerechnet.

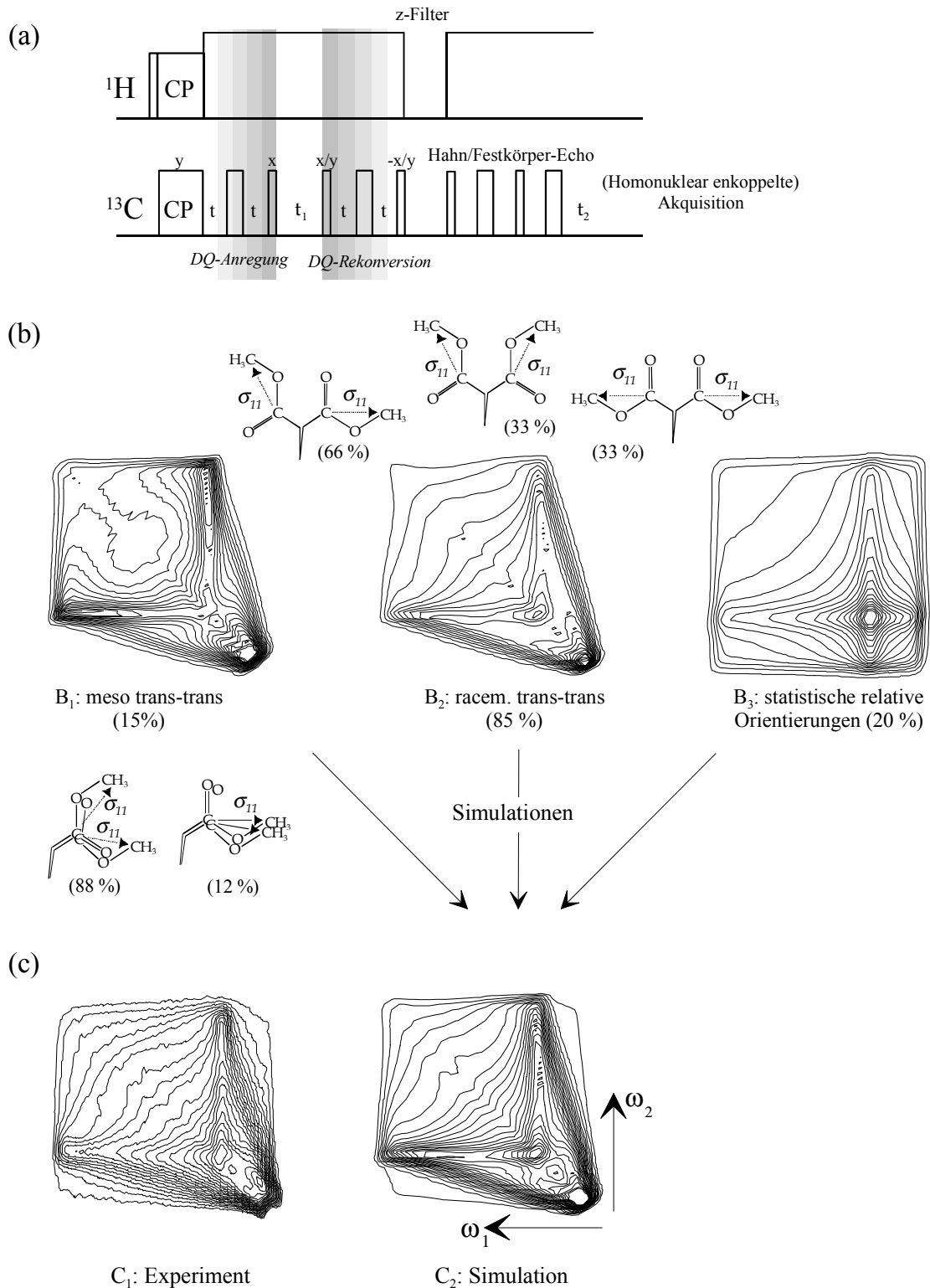


Abbildung 4.28. (a) Pulsschema des statischen 2D DQ/CSA- bzw. DQ/CSA+CC-Experimentes. (b) Simulierte 2D DQ/CSA-Teilspektren unter der Annahme meso trans-trans (B_1), einer racemischen trans-trans (B_2) sowie einer Konformation mit statistischer Verteilung sämtlicher Orientierungen (B_3). Die zugrunde liegenden relativen Seitengruppenanordnungen sowie deren statistisches Gewicht sind ebenfalls angedeutet. (c) Gescherte Darstellung eines experimentellen 2D DQ/CSA-Spektrums (C_1 ; $T = 298$ K) des Carboxylkohlenstoffs von PEMA ($M_w = 3,9 \cdot 10^6$ g / mol; $T_g = 353$ K; $^{13}\text{COOEt}$ -Anreicherungsgrad: 100 %) mit zugehöriger Simulation (C_2).

In den hier von Schmidt-Rohr et al. verwendeten 2D DQ-Experimenten wird die Frequenz der Summe zweier chemischer Verschiebungen (DQ-Kohärenz) mit denen der einzelnen chemischen Verschiebungskomponenten (Ein-Quanten-Kohärenzen) korreliert, um so die relative Orientierung der Seitengruppen abzufragen. Eine Variante des Experimentes (DQ/CSA) nutzt ^{13}C - ^{13}C -Entkopplung durch eine Multipulssequenz während der Aquisition und führt auf eine CSA-Information in ω_2 , während in der Variante ohne ^{13}C - ^{13}C -Entkopplung (DQ/CSA+CC) die Linienform in ω_2 neben der CSA auch die dipolare Kopplungsstärke wiedergibt. Die Pulssequenz des 2D DQ/CSA-Experimentes ist in *Abbildung 4.28a* skizziert.

In Analogie zur Konformationsanalyse durch ^{13}C -Flüssig-NMR ist die Kettenkonformation von einer planparallelen Anordnung der Esterseitengruppen racemischer trans-trans Diaden dominiert, wobei die Torsionswinkel $\phi = 180^\circ$ des Polymerrückgrates lediglich geringe Auslenkungen von bis zu $\pm 10^\circ$ zeigen. So weisen gescherte 2D DQ/CSA-Spektren nur wenig Austauschintensität in Richtung der lokalen Kettenachse (ω_{33} , ω_{33}) auf (*Abbildung 4.28b, c*). Desweiteren deutet ein flacher Graben auf der Diagonalen dieser Spektren auf etwa 10 % meso trans-trans Konformationen hin, die aufgrund sterischer Hinderung mit größeren Abweichungen der trans-Torsionswinkel der Hauptkette einhergehen ($\pm 20^\circ$). Statistische relative Orientierungen umgebender Kerne können durch eine Überlagerung langreichweitiger dipolarer Kopplungen berücksichtigt werden. In einem 2D DQ/CSA+CC-Experiment (Daten nicht gezeigt) wird aus der dipolaren Aufspaltung ein ^{13}C - ^{13}C -Abstand der Carboxylkohlenstoffe von 3,0 Å deduziert, der denjenigen für eine ideale „all-trans“ Kette (2,54 Å) deutlich übertrifft. In Anlehnung an Windle et al. [Lovell 81] kann dieser Befund auf eine Aufweitung des $[\text{C}(\text{Me},\text{R})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me},\text{R})]$ -Bindungswinkels zurückgeführt werden. Da dieser Abstand aber deutlich geringer ist, als der durch WAXS-Messungen [Miller 84] abgeschätzte mittlere intermolekulare Abstand $d_{\text{II}} = 10$ Å einzelner Polymerketten, sind intermolekulare ^{13}C - ^{13}C -Korrelationen bei den hier verwendeten kurzen DQ-Anregungszeiten $t_{\text{DQ}} < 1$ ms vernachlässigbar [Dunbar 98]. Es werden selektiv intramolekulare ^{13}C - ^{13}C -Orientierungen abgefragt. Die Bestimmung der *relativen* Anordnung der Seitengruppen innerhalb der racemischen bzw. der meso-Diaden bedarf weiterführender, sorgfältiger Simulationen, die an dieser Stelle noch nicht abgeschlossen sind [Kaji 01b]. Es zeichnet sich aber ab, daß für racemische Diaden sämtliche relativen Anordnungen der Seitenketten mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit auftreten (*Abbildung 4.28b*). Demgegenüber sind in meso-Diaden parallele Anordnungen der Seitengruppen, in denen die Ethoxygruppen benachbarter Monomereinheiten einander sehr nahe kommen, deutlich unterdrückt. – Analoge Untersuchungen an PMMA zeigen hier ein ähnliches

Packungsverhalten der Seitengruppen, während sich in Poly(vinylacetat) ein erhöhter Anteil zufälliger Reorientierungen findet.

Als ein wesentliches Ziel der skizzierten konformativen Strukturbestimmung verbleibt die Korrelation von Konformation und molekularer Dynamik im Glaszustand wie auch in der Schmelze. Dieser Aspekt wird in *Kapitel 4.3.2* aufgegriffen werden.

WAXS. Auch Weitwinkel-Röntgenstreuung (*wide-angle X-ray scattering*, WAXS) bietet Zugang zu struktureller Information in amorphen Systemen [Guinier 94]. Dabei wird monochromatische Anregungsstrahlung der Wellenlänge $\lambda_{\text{Cu,K}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$ genutzt, um strukturelle Periodizitäten der Probe aufzufinden. Die zentrale Größe für die Analyse von Streukurven ist der Streuvektor $\vec{q}$, dessen Betrag durch

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\theta \quad (4.18)$$

gegeben ist. n ist der Brechungsindex (WAXS: $n \approx 1$), 2θ ist der Streuwinkel. q ist im reziproken Raum mit dem Abstand d periodisch auftretender Streuebenen im realen Raum über das BRAGGSche Gesetz

$$k \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.19)$$

verknüpft. Die geradzahligen Werte von k geben die Ordnung einer konstruktiven Interferenz an. Kurzreichweitige Ordnungen im Bereich von $1\text{-}10 \text{ \AA}$, wie sie für die hier betrachteten amorphen Poly(methacrylate) beispielsweise in Form der parallelen Ausrichtung der Seitengruppen zu erwarten sind, werden also unter *großen* Streuwinkeln abgefragt und sollten daher über *Weitwinkel*-Röntgenstreuung zugänglich sein. WAXS-Untersuchungen der Poly(*n*-alkylmethacrylate) zeigen mit Ausnahme von PMMA zwei bzw. drei klar unterscheidbare Peakpositionen¹⁶ [Miller 84a, b], [Floudas 98], [Beiner 99]. Neben einem grundsätzlich auftretenden Hauptpeak (I) bei $q \approx 13 \text{ nm}^{-1}$ finden sich weitere Streusignale bei $q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$ (II) und bzw. oder im Bereich von $3,5 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 6 \text{ nm}^{-1}$ (III) (*Abbildung 4.29a*).

¹⁶ Da hier ausschließlich amorphe Systeme mit breiten, unstrukturierten Signalen diskutiert werden, wäre die Bezeichnung Halo statt Peak angemessener. Beide Begriffe werden aber im weiteren Verlauf des Textes, wie es auch in der Literatur üblich ist, synonym gebraucht.

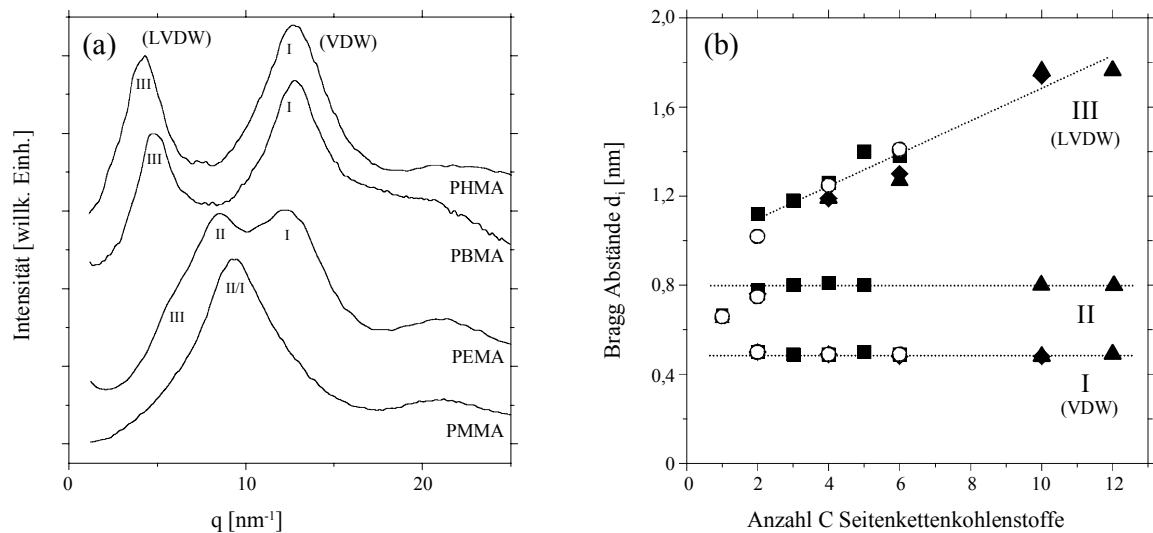


Abbildung 4.29. (a) WAXS-Kurven der niederen Poly(*n*-alkylmethacrylate) PMMA, PEMA, PBMA und PHMA ($T = 300$ K). Die Position der Röntgensignale (I) (VDW-Peak), (II) und (III) (LVDW-Peak) ist eingezeichnet. (b) Zugehörige Bragg-Abstände d_i als Funktion der Anzahl C der Kohlenstoffe innerhalb der Esterseitengruppe (○ [diese Arbeit]) und ihr Vergleich mit Literaturwerten (■ [Miller 84a], ▲ [Floudas 98], ◆ [Beiner 99]). Die gestrichelten Linien dienen der Lesbarkeit.

Während die Position der Streusignale I und II unabhängig ist von der Zahl C der CH_2 -Einheiten der Seitengruppe, verschiebt sich der Peak III mit zunehmender Länge der Seitengruppe zu niedrigeren q -Werten (Abbildung 4.29b). Typische morphologische Längenskalen können in diesen amorphen Polymeren in grober Näherung mit Hilfe des Braggschen Gesetzes $d_i = 2\pi / q$ (Gleichungen 4.18 und 4.19) über die jeweilige Peaklage abgeschätzt werden. Der Streureflex I bei hohen q -Werten entspricht unabhängig von C einem Bragg Abstand $d_i = 0,5$ nm und wird in der Regel als mittlerer *Van-der-Waals* Abstand nicht-gebundener Nachbaratome interpretiert (VDW-Peak). Das unter *niedrigen* Streuwinkeln auftretende Röntgensignal III („low“ LVDW-Peak) korrespondiert mit einer zusätzlichen charakteristischen Länge im nm-Bereich, deren Skalierung mit der Länge der Seitenkette in der Literatur über die Beziehung

$$d_{\text{III}} = d_0 + d_1 \cdot C^a \quad (4.20)$$

beschrieben ist [Floudas 98]. In einem eindimensionalen Bild steifer Haupt- und beweglicher Seitenketten wird d_{III} direkt mit dem Abstand zweier benachbarter Ketten assoziiert ($a = 1$) [Arrighi 00]. Demgegenüber beschreibt das Modell einer

Nanophasenseparation [Chen 97] von Bereichen alkyliischer Seitenketten auf der einen und von Bereichen der polaren Hauptketten einschließlich der Carboxylfunktion auf der anderen Seite d_{III} als typischen Abstand der polyethylenartigen Nanodomänen ($a = 0,5$) [Beiner 01]. Eine neue systematische Röntgenkleinwinkel-Untersuchung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) der Poly(methacrylat)-Serie deutet ebenfalls die Inkompatibilität von Haupt- und Seitenkette an, da auch hier eine nicht-lineare C-Abhängigkeit mit einem Exponenten $a \approx 0,5$ gefunden wird [Kabisch 01].

Für Poly(n-alkylmethacrylate) wurden in den letzten Jahren anhand des Streusignals III erste Verknüpfungspunkte zwischen dem stationären strukturellen Bild, wie es sich mit Hilfe von Streumethoden ergibt, und dynamischer Information vor allem aus dielektrischen, rheologischen und kalorimetrischen Messungen aufgedeckt. Auf der Grundlage von WAXS- und SAXS-Messungen wurde die Existenz von Nanodomänen zusammengelagerter Seitenketten postuliert, deren Größe mit der Seitengruppenlänge von 0,5 auf 1,5 nm zunimmt. Für Poly(n-decylmethacrylat) konnte explizit gezeigt werden, daß die Längenskala dynamischer Heterogenitäten, welche hier auf dynamisch kalorimetrischen Daten der polyethylenartigen Glasübergangs der Seitengruppe fußen [Beiner 99], mit der röntgenographisch deduzierten Domänengröße vergleichbar ist. Ferner konnten Floudas et al. bei einem Vergleich von Poly(methacrylaten) verschiedener Seitenkettenlängen beobachten, daß eine Abnahme der Fragilität mit der Seitenkettenlänge als einem *dynamischen* Parameter mit einer Abnahme der Peaklage des LVDW-Peaks I im reziproken Raum, q_I , als einem *strukturellen* Parameter einhergeht [Floudas 98]. Da fragile Glasbildner anschaulich durch eine geringe thermische Stabilität kurz- bzw. mittelreichweitiger molekularer Ordnung charakterisiert sind [Angell 91], wurde der Übergang von fragilen (z. B. PMMA) zu starken Glasbildnern (z. B. PLMA, L = lauryl) auf eine Reorganisation intersegmenteller Abstände, wie sie durch I wiedergegeben werden, zurückgeführt. Die Interpretationen von Floudas bzw. Beiner sind zunächst insofern widersprüchlich, als Floudas den Peak III mit der Fragilität des α -Relaxationszweiges, d. h. mit einer intrinsischen *Hauptketteneigenschaft*, verbindet, während Beiner das gleiche Signal mit dynamischen Heterogenitäten der *Seitengruppe* korreliert. In einer neueren, bisher wenig beachteten Arbeit von Meier et al. wird Weitwinkel-Neutronenstreuung (*wide-angle neutron scattering*, WANS) an selektiv deuteriertem PEMA bzw. PHMA genutzt, um eine strukturelle Zuordnung der WANS-Signale über die Unterscheidung von Haupt- und Seitengruppenbeiträgen vornehmen zu können [Meier 00].

Hierin wird III intersegmentellen Korrelationen zwischen Seitenkettenatomen zugeordnet, so daß Beiners Ansatz zunächst wahrscheinlicher erscheint.¹⁷

Vor dem Hintergrund dieser systematischen Untersuchungen der WAXS-Streukurven als Funktion der Seitengruppe kann die Sonderstellung der niederen Poly(methacrylate) PMMA und PEMA verdeutlicht werden. Ist der mittlere Röntgenreflex II bei den höheren Homologen ($C > 3$) stark unterdrückt, so zeigt er in PEMA die höchste Streuintensität, während der sonst deutlich ausgeprägte Peak III hier lediglich bei kleineren Streuwinkeln als Schulter von II sichtbar ist. Im WAXS-Spektrum von PMMA erscheint lediglich ein einzelner Peak, dessen Position zwischen den Reflexen I und II der höheren Homologen liegt. Eine Diskussion der Diskrepanzen der spektralen Charakteristika in den WAXS-Kurven von PEMA (und PMMA) im Vergleich mit ihren höheren Homologen im allgemeinen und eine molekulare Interpretation des Peaks II in PEMA im besonderen wird in der Literatur nahezu vollständig ausgeklammert. Diesen Verständnislücken soll sich in der Folge über eine Untersuchung der WAXS-Kurven von PEMA in Abhängigkeit von der Temperatur, der relativen Konfiguration und der Kettenlänge ebenso genähert werden wie der Frage nach einer Korrelation dieses statischen WAXS-Bildes mit dem im gesamten Rest der Arbeit untersuchten dynamischen Verhalten.

Eine bezüglich der Poly(n-alkylmethacrylate) bisher weitgehend ungenutzte Möglichkeit, dynamische Information direkt aus WAXS-Messungen zu extrahieren, ist die temperaturabhängige Untersuchung von Streukurven. Grundsätzlich kann dabei für die Analyse eines amorphen Streusignals dessen Intensität, Breite und Streuwinkel herangezogen werden, welche der Häufigkeit, der Periodizität bzw. dem mittleren Abstand der detektierten Streuzentren zuzuordnen ist. *Abbildung 4.30* zeigt WAXS-Streukurven eines ataktischen Poly(ethylmethacrylates) ($M_w = 16'900 \text{ g mol}^{-1}$, $T_g = 340 \text{ K}$) in einem Temperaturbereich von 300 K bis 475 K für solche Streuwinkel, die Van-der-Waals- und größeren atomaren Abständen entsprechen.

Eine explizite Auswertung der Breite der amorphen Halos in den einzelnen WAXS-Spektren als Funktion der Temperatur ist durch die spektrale Überlagerung insbesondere der Streusignale II und III erschwert. Scharfe Beugungsreflexe kristalliner Bestandteile werden

¹⁷ Eine Irritation kann bei einer genauen Durchsicht von Meiers Arbeit dadurch entstehen, daß er von *einem* statt von *zwei* LVDW-Peaks in PEMA ausgeht und so das in PEMA dominierende LVDW-Signal II' mit dem in PHMA hervortretenden LVDW-Signal III' vergleicht. Unter Berücksichtigung dieser Ungenauigkeit seitens des Autors kann aber der Leser selbst die nötigen Informationen aus den gezeigten WANS-Experimenten ziehen.

unabhängig von der Temperatur nicht beobachtet. Da beim Aufheizen der Probe während ihrer röntgenographischen Untersuchung der typische Temperaturbereich kurz oberhalb T_g für die Ausbildung von Kristallisationskeimen (Nukleation, [Nishi 99], [Toda 99]) sehr langsam durchschritten wurde,¹⁸ wäre eine unerwünschte, partielle Kristallisation des hoch syndiotaktischen, stereoregulären Polymers durchaus denkbar gewesen.

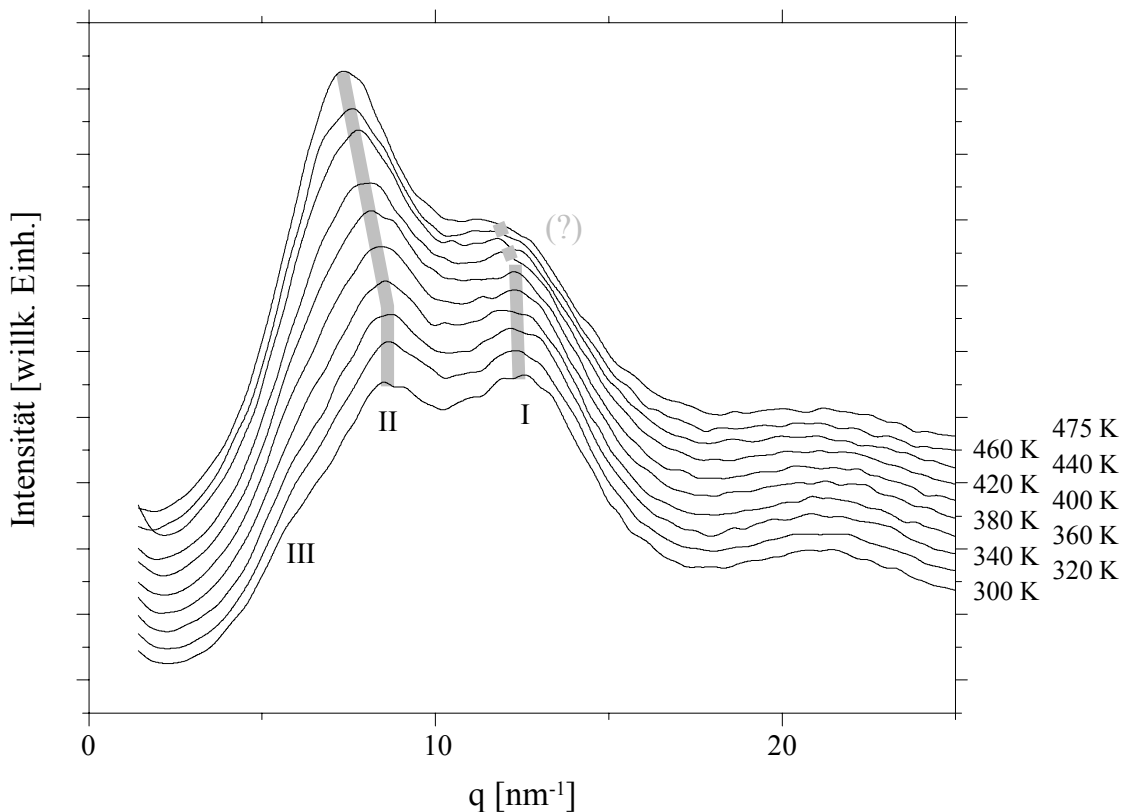


Abbildung 4.30. Experimentelle WAXS-Intensitäten von PEMA ($M_w = 16\,900 \text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 340 \text{ K}$) als Funktion des Streuvektors q bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 K und 475 K . Der Ursprung ist für die einzelnen Streukurven $I(q)$ aus Gründen der Lesbarkeit vertikal verschoben. Die Änderung der Peakpositionen $q_I(T)$ und $q_{II}(T)$ ist angedeutet.

Der dem Maximum eines amorphen Halos zugehörige Streuvektor q ist der wohl fruchtbarste Parameter, um sich der molekularen Natur des Streupeaks II zu nähern. Als ein wichtiges Charakteristikum der Streureflexe wird sich in der nachstehenden Diskussion ihr Zurückgehen auf intra- und bzw. oder intersegmentelle Kontakte erweisen [Lovell 77].

¹⁸ Um den Einfluß von Relaxationseffekten während der WAXS Messungen zu minimieren, wurde vor Aufnahme eines Spektrums bei der jeweils nächsthöheren Temperatur ($\Delta T = 5 \text{ K}$) 1 h temperiert und eine identische Aufnahmezeit von ca. 6 h gewählt.

Intrasegmentelle Korrelationen bezeichnen reguläre atomare Anordnungen kurzer Reichweite, welche über die Konstitution eines Molekülfragmentes gegeben sind. Demgegenüber geht intersegmentelle Ordnung auf charakteristische Abstände zwischen Kernen verschiedener Polymermoleküle bzw. Molekülbereiche eines Polymers zurück. Konkret ist die bereits oben angeführte Verschiebung des Streusignals III hin zu größeren Abständen d_{III} mit der Länge der Seitengruppe (*Abbildung 4.29b*) ein hinreichendes Kriterium für dessen Identifikation als ein Ordnungsphänomen intersegmentellen Ursprungs (s. oben).

Demgegenüber ist der Wert des Streuvektors q des VDW-Peaks I in Poly(*n*-alkylmethacrylaten) unabhängig von der Natur der Esterseitengruppe. Der Reflex I tritt im Gegensatz zu den durch II und III wiedergegebenen längerreichweitigen Korrelationen in der Mehrzahl amorpher Polymersysteme unabhängig von der Struktur ihrer Monomere auf und wird daher in der Regel auf eine Überlagerung intra- und intermolekularer atomarer VDW-Nachbarkontakte zurückgeführt [Miller 84b]. In Neutronenstreukurven von Seiten- bzw. Hauptketten-deutertem PEMA, in welchen kohärente und inkohärente Beiträge überlagert sind, findet sich aber lediglich in der Probe mit deuterierter Seitenkette ein Signal I' bei $q_I' = 12 \text{ nm}^{-1}$ ($d_I' = 0,52 \text{ nm}$). Da das Signal in diesem niederen q -Bereich durch die kohärente Streuintensität der Deuteronen dominiert ist, kann I' einem charakteristischen Abstand der Seitengruppen zugeordnet werden. Auch wenn in der Röntgenstreuung hauptsächlich Korrelationen zwischen elektronenreichen Kernen (hier: C (und O)) abgefragt werden, so sollten beobachtete Abstände einer gegebenen molekularen Anordnung unabhängig vom detektierten Kern nahezu identisch sein. Das Deuteronensignal I' und der Streureflex I ($q_I = 12,6 \text{ nm}^{-1}$; $d_I = 0,50 \text{ nm}$) haben den gleichen molekularen Ursprung. Tatsächlich wurde der Abstand zweier übernächster planparallel angeordneter Seitengruppen in einer helikalen all-trans-Konformation von ataktischem bzw. syndiotaktischem PMMA durch Vergleich experimenteller und berechneter WAXS-Streukurven zu $0,52 \text{ nm}$ bestimmt [Lovell 81]. Obwohl die Übertragbarkeit der strukturellen Analyse von Lovell und Windle von ihrer orientierten, durch mechanischen Einfluß geordneten PMMA-Probe auf unverstreckte Polymere als problematisch [Miller 84a] und das WAXS-Streubild von PMMA mit seinem einzelnen Halo bei ungewöhnlichem q -Wert als nicht repräsentativ angesehen wird [Miller 84b], so zeigt doch gerade die zu Beginn dieses Kapitels vorgestellte Konformationsanalyse auf der Basis zweidimensionaler DQ-NMR-Spektroskopie, daß die relativen Orientierungen der Seitengruppen sowohl in PMMA als auch in PEMA genau durch eine solche trans-Anordnung paralleler Estergruppen dominiert ist. Insgesamt tragen hauptsächlich *intrasegmentelle* Wechselwirkungen zu I bei.

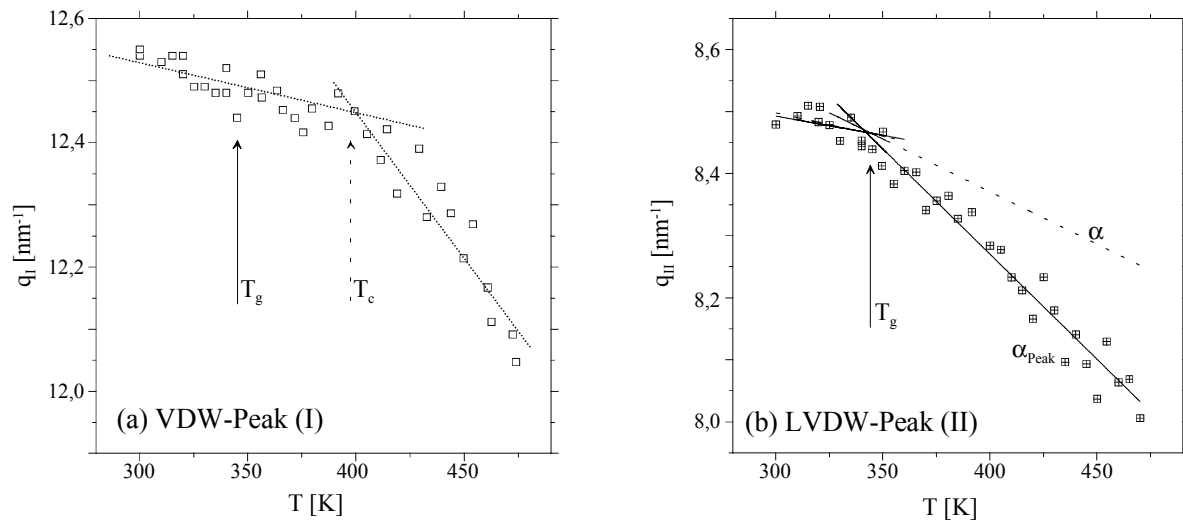


Abbildung 4.31. *a*-PEMA – Position der Peaks (a) I und (b) II als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien zeigen die erwartete Änderung in der Peaklage, wenn diese direkt als eine Änderung der Dichte interpretiert werden könnte. Während die Abnahme von q_I durch T_g unbeeinflusst bleibt und daher mit Korrelationen der Seitenketten assoziiert wird, skaliert die Abnahme von q_{II} mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und wird daher Korrelationen zwischen Hauptkettenatomen zugeordnet. Der stärkere Abfall von q_I (und q_{II}) für Temperaturen $T \geq T_c \sim 400$ K geht möglicherweise auf das Verschmelzen von α - und β -Prozeß bei T_c zurück, da für höhere Temperaturen dann der mittlere Abstand der Seitengruppen direkt durch intersegmentelle Effekte wie die temperaturabhängige Zunahme der Dichte beeinflusst wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Peaklage $q_I(T)$ bestätigt nun den intrasegmentellen Charakter des VDW-Signals insofern, als $q_I(T)$ nur wenig vom Glasübergang beeinflusst wird. Die Abnahme des VDW-Streuvektors $q_{\max}$ ist über einen Temperaturbereich von $T = 300$ K bis $T = 400$ K nahezu konstant (Abbildung 4.31a) und bleibt dabei hinter der Abnahme von q_{II} zurück (Abbildung 4.31b). Durch die Überlagerung des Halos II, der insbesondere bei hohen Temperaturen die PEMA-Streukurve dominiert, ist PEMA im Gegensatz zu seinen höheren Homologen, in denen nur I und III wesentlich zur Streuintensität beitragen, für eine exakte spektrale Analyse des Signals I im Hochtemperaturbereich der Schmelze ($T \geq 400$ K) wenig geeignet. Der für diese hohen Temperaturen angedeutete, im Vergleich zum Temperaturbereich um T_g stärkere Abfall von q_I ist stark fehlerbehaftet. Ob die Sprungstelle in der Steigung von $q_I(T)$ auf einer realen Strukturänderung basiert, die möglicherweise mit dem dynamischen Verhalten des Polymers verknüpft ist, läßt sich an dieser Stelle nicht abschließend entscheiden und sollte an PBMA oder PHMA verifiziert werden.¹⁹

¹⁹ Der diskutierte Sprung in $q_{II, \text{Peak}}$ (s. unten) fällt in den Bereich der Temperatur T_c , bei welcher die β -Relaxation der Seitenkette und der α -Prozeß der Hauptkette in einer $\alpha\beta$ -Mode zusammenfallen. Es wäre folglich denkbar,

Der LVDW-Streureflex II kann demgegenüber am besten für PEMA untersucht werden, da er nur hier, im Gegensatz zu allen übrigen Poly(methacrylaten), einen signifikanten Beitrag zur WAXS-Streukurve leistet. Der Peak II ist analog zum VDW-Signal I unter einer Änderung der Seitengruppenlänge invariant (*Abbildung 4.29b*). Ist dieser Befund hinreichend für eine Korrelation mit intrasegmentellen Kontakten der entsprechenden Streuzentren? In der Neutronenstreuung wird das Signal II' ($q_{II'} \sim 7,5 \text{ nm}^{-1}$, $d_{II'} \sim 0,83 \text{ nm}^{-1}$) in der Summe kohärenter und inkohärenter Beiträge lediglich für Hauptketten-deuteriertes PEMA beobachtet, während das Signal für das in der Seitenketten ^2H -markierte Analogon fehlt [Meier 00]. Das auf räumlichen Korrelationen von Deuteronen basierende Signal kann also einer gewissen Ordnung innerhalb eines Polymerrückgrates oder zwischen Hauptketten bzw. Hauptkettenabschnitten zugeordnet werden. Da der entsprechende Halo in der WANS-Streukurve des PHMA, welches ausschließlich in der Seitenkette zu 100 % ^2H angereichert ist, in Analogie zum WAXS-Spektrum von PHMA (*Abbildung 4.29a*) allenfalls angedeutet ist [Meier 01], scheint die strukturelle Grundlage der Signale II' und II aus Neutronen- bzw. Röntgenstreuung identisch zu sein. Die Position des Peaks II zeigt unter- und oberhalb T_g eine lineare Temperaturabhängigkeit, wobei die Zunahme von d_{II} mit der Temperatur im Glaszustand deutlich geringer ist (*Abbildung 4.31b*). Die Variation der Peakposition reflektiert dabei direkt die Abnahme der mittleren spezifischen Dichte mit der Temperatur. So ist der in erster Näherung innerhalb einer Phase temperaturunabhängige thermische Ausdehnungskoeffizient α gegeben durch

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \rho \left(\frac{\partial 1/\rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.21)$$

α_{Peak} kann über die Änderung der Signalposition q gemäß

$$\alpha_{\text{Peak}} = 3 q_{\text{Peak}} \left(\frac{\partial 1/q_{\text{Peak}}}{\partial T} \right)_p \quad (4.22)$$

daß die durch das Signal I vermutlich repräsentierten, intrasegmentellen Korrelationen der Seitengruppenkohlenstoffe damit bei hohen Temperaturen durch die $\alpha\beta$ -Relaxation kontrolliert werden und intersegmentelle Effekte, wie die Abnahme der Dichte bei der Probenerwärmung, das Streusignals I direkt beeinflussen. Der gezeigte Gedankengang soll einen möglichen Verknüpfungspunkt zwischen statischem Streubild und dynamischem Verhalten aufzeigen, den es in Zukunft zu bestätigen oder zu widerlegen gilt.

berechnet werden [Eckstein 00]. Im Glaszustand zeigen der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [Rogers 57] und $\alpha_{\text{Peak}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ innerhalb experimenteller Fehlergrenzen gute Übereinstimmung. Die stärkere Temperaturabhängigkeit von $\alpha_{\text{Peak}} = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ gegenüber $\alpha_{353 \text{ K}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [Rogers 57] oberhalb T_g kann nicht notwendigerweise auf über die Dichteabnahme hinausgehende Strukturänderungen zurückgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Position zweier Atome, deren Paarwechselwirkungen für räumlich korrelierte Nachbaratome zu einem Streupeak beitragen, kann unterschiedlich sein, so daß ihr Abstand und damit ihr Streuvektor möglicherweise stärker beeinflußt wird, als dies durch Dichteschwankungen mit der Temperatur zu erwarten wäre [Eckstein 00]. Auch Polystyrol (PS) [Killian 62] und Polycarbonat (PC) [Floudas 93] zeigen hinsichtlich ihres LVDW-Peaks bei T_g jeweils einen Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, während das VDW-Streusignal der aromatischen PS-Seitengruppe von T_g weitgehend unbeeinflußt bleibt. Es offenbart sich dabei eine signifikante Diskrepanz zwischen $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [Rogers 57] und $\alpha_{\text{Peak}} = 45 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ für den LVDW-Reflex der Polystyrolschmelze (PC: $\alpha = 7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \approx \alpha_{\text{Peak}}$). Es verbleibt anzumerken, daß sich für den Streuvektor des Peaks II, in Analogie zum Peak I, ein stärkerer Abfall des Streuvektors im Hochtemperaturbereich der Schmelze ($T > 400 \text{ K}$) andeutet (*Abbildung 4.31b*). Insgesamt kann das Signal II der PEMA Streukurve mit einer signifikanten lokalen Ordnung zwischen PEMA-Hauptketten korreliert werden, welche in der einfachsten Vorstellung in einer Vielzahl von Teilbereichen parallel zueinander ausgerichtet sind (s. unten).

Die unterschiedliche strukturelle Grundlage der Signale I und II des a-PEMA kann auch anhand der Temperaturabhängigkeit ihrer Intensität veranschaulicht werden. *Abbildung 4.32a* zeigt die Intensitätsmaxima von I und II, $I_{\text{I,max}}$ und $I_{\text{II,max}}$, als Funktion der Temperatur. Während die molekulare Struktur und damit das Streubild unterhalb von T_g nahezu unverändert bleibt, beobachtet man in einem Temperaturintervall von T_g bis $T_g + 110 \text{ K}$ eine Intensitätszunahme des LVDW-Peakmaximums um mehr als 30 %. Demgegenüber variiert $I_{\text{I,max}}$ über den gesamten Temperaturbereich nur wenig und ist von T_g weitgehend unbeeinflußt. Das Streusignal II wird also offensichtlich von intersegmentellen Korrelationen dominiert, während I intramolekularen Ursprungs ist. Eine quantitative Abschätzung der Intensitätsänderungen ist über die integrale Streuintensität $I_{\text{int}}(q) \propto I(q) \cdot q^2$ möglich. Das Integral von $I_{\text{int}}(q)$ über $0 < q < \infty$, die sogenannte Invariante, ist, wie gefordert, konstant. Tatsächlich korreliert die Intensitätszunahme von II ($q \approx 8 \text{ nm}^{-1}$) mit einem Intensitätsverlust im Bereich des Peaks I ($q \approx 12 \text{ nm}^{-1}$), Intensität wird mit steigender Temperatur von höheren zu niedrigeren Streuwinkeln verschoben. *Abbildung 4.32b* zeigt $I_{\text{int}}(q)$ bei ausgewählten

Temperaturen. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für die niedermolekularen Glasbildner Salol und Propylencarbonat [Eckstein 01] sowie für Polycarbonat gefunden [Floudas 01], [Floudas 93]. Im Bild intersegmenteller Hauptkettenkontakte, die mit II assoziiert werden, werden solche lokalen Orientierungen mit steigender Temperatur wahrscheinlicher, während die mit I korrelierte reguläre Ausrichtung von Seitengruppen in ihrer Häufigkeit abnehmen. Insgesamt ist der Einfluß der diskutierten Temperatureffekte auf solche kurz- bzw. mittelreichweitigen Strukturänderungen im VDW- und LVDW-Bereich (einige Å), welche die WAXS-Intensität unter den der hier beobachteten niedrigen und mittleren Streuwinkeln beeinflussen, aber eher gering. Fundamentale Umwälzungen in der spektralen Intensitätsverteilung im Sinne der Neuentstehung oder Vernichtung ganzer Signale findet nicht statt.

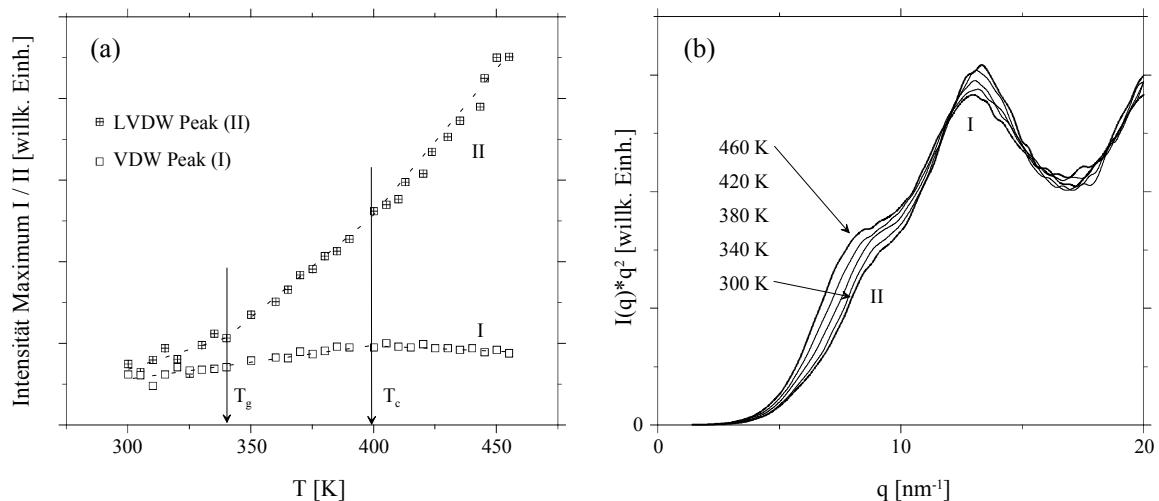


Abbildung 4.32. Intensität der WAXS-Streusignale II ($q \approx 8,4 \text{ nm}^{-1}$) und I ($q \approx 12,6 \text{ nm}^{-1}$) für a-PEMA. Der Einfluß von T_g identifiziert II als intersegmentelle Korrelation. In Analogie zur Temperaturabhängigkeit der Peakmaxima von I und II ist auch hier das Verschmelzen von α - und β -Prozeß bei T_c durch einen Wechsel in der Steigung, hier von $I_{\max}(T)$ angedeutet. (b) Integrale Streuintensität für a-PEMA bei fünf ausgewählten Temperaturen. Der Intensitätsverlust von I wird zu niedrigeren q -Werten, die um q_{II} liegen, verschoben.

Welchen Einfluß hat die Taktizität auf die Struktur von PEMA? Die WAXS-Streukurve des isotaktischen PEMA unterscheidet sich signifikant von derjenigen ihres ataktischen Analogons (Abbildung 4.33a). So treten zwar die in a-PEMA ebenfalls beobachteten spektralen Peaks I und II für i-PEMA unter vergleichbaren Streuwinkeln auf ($q_I \approx 13,5 \text{ nm}^{-1}$, $d_I \approx 0,47 \text{ nm}$; $q_{II} \approx 8,1 \text{ nm}^{-1}$; $d_{II} \approx 0,78 \text{ nm}$), die relative Intensität des Streusignals II ist aber gegenüber I signifikant erhöht. Ferner ist die Linienform von II hoch

symmetrisch: Als einzigem bisher untersuchten Poly(n-alkylmethacrylat) mit Ausnahme von PMMA findet sich in der Streukurve des i-PEMA kein Anzeichen für eine Existenz des LVDW-Signals III. Die aufgezeigten spektralen Charakteristika können für i-PEMA mit Hilfe der strukturellen Zuordnung interpretiert werden, wie sie anhand des ataktischen Polymers entwickelt wurde. Zunächst würde man für isotaktisches gegenüber ataktischem PEMA aufgrund der scheinbar höheren konfigurativen Stereoregularität ($mm \sim 92\%$) eine erhöhte gleichförmige Ausrichtung der Seitengruppen erwarten, was sich dann in einer – tatsächlich aber nicht beobachteten – Intensitätszunahme des Peaks I, dessen Position ja den mittleren Abstand zu jeder übernächsten Seitengruppe wiedergibt, äußern sollte. Tatsächlich ist aber auch das ataktische Polymer mit seinem hohen Anteil syndiotaktischer Triaden ($\sim 80\%$) über weite Bereiche der Polymerkette durch eine einheitliche relative Konfiguration gekennzeichnet. Eine detaillierte Analyse der Konformation, welche dem amorphen i-PEMA über die Konfiguration aufgeprägt ist und die die relative Orientierung der Seitengruppen festlegt, war bei der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen [Kaji 01b]. Kristallstrukturen von isotaktischem [Kusanagi 94] bzw. syndiotaktischem [Kusuyama 83] PMMA wurden aber auf der Basis von Röntgenmessungen und zugehörigen Simulationen (auch) durch Modelle angenähert, in denen i-PMMA als doppelsträngige, a-PMMA durch eine einzelne helikale Polymerkette beschrieben ist [Urbanek 99]. Der intramolekulare Abstand übernächster Seitengruppen in kristallinem i-PEMA läßt sich danach in Übereinstimmung mit d_l aus den hier präsentierten WAXS-Messungen als $d_l' = 5 \text{ \AA}$ angegeben. Aufgrund der im Vergleich zum ataktischen Polymer gleichen spektralen Lage wird der Reflex II auch für i-PEMA intersegmentellen Hauptkettenkontakten zugeschrieben. Intersegmentelle LVDW-Kontakte der Seitenketten, welche in der ataktischen Probe vermutlich durch den Reflex III repräsentiert werden, sind demgegenüber in i-PEMA vernachlässigbar. Intersegmentelle Ordnung erwächst in i-PEMA allein durch Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten, es existiert in der Größenordnung einiger nm keine, im WAXS-Spektrum sichtbare, Separation von Seiten- und Hauptkettendomänen. Dieser Befund stellt insofern ferner eine bemerkenswerte Parallele zur Kristallstruktur des i-PEMA dar, als diese durch eine Assoziation jeweils zweier Hauptkettenstränge zu einer Doppelhelix beschrieben ist (s. oben), während a-PEMA als helikaler Einzelstrang vorliegt [Urbanek 99]. In Analogie zum a-PEMA sind Peakpositionen und –intensitäten nur schwach temperaturabhängig (*Abbildung 4.33*).

Wenn die LVDW-Signale II und III der WAXS-Streukurve des a-PEMA Kennzeichen einer signifikanten intersegmentellen Ordnung des amorphen Zustandes über größere Abstände als solche einfacher atomarer Nachbarkontakte hinaus sind, stellt sich unmittelbar

die Frage nach der Existenz einer kritischen Kettenlänge, die für die Ausbildung dieser regulären lokalen Strukturen nötig ist. Dazu wurden WAXS-Streukurven von kurzketzigem ataktischem PEMA mit Molekulargewichten M_w von 6400, 1370 bzw. 456 g mol^{-1} im Glaszustand aufgenommen und mit dem Streubild der höhermolekularen Probe ($M_w = 16900 \text{ g mol}^{-1}$) verglichen (Abbildung 4.33b). Der VDW-Peak I ist weitgehend unabhängig von der Kettenlänge. Demgegenüber scheinen sich die relativen Intensitäten der LVDW-Signale II und III hin zu niedrigerem Polymerisationsgrad anzugleichen. So zeigt das Streubild der Probe mit einem Molekulargewicht von 6400 g mol^{-1} bereits eine ausgeprägtere Intensität von III als das hochmolekulare Analogon, während in den niedermolekularen Poly(ethylmethacrylate) die LVDW-Signale dann unter einem breiten, unstrukturierten Halo zusammenfallen. Es erscheint plausibel, daß typische intersegmentelle Abstände, die die Struktur des amorphen Zustandes in Poly(methacrylaten) charakterisieren, für kurze Ketten weniger scharf definiert sind. Eine eindeutige Trennung zwischen einzelnen intersegmentellen Beiträgen der Haupt- bzw. Seitenkette, wie sie für hochmolekulares PEMA in Form der Signale II und III zu finden ist, ist folglich nicht zu beobachten. Ein grundsätzliches Auftreten eines Signals im LVDW-Bereich unabhängig von der betrachteten Kettenlänge kann ferner insofern nicht überraschen, als auch für niedermolekulare Glasbildner zwei Röntgensignale, VDW- und LVDW-Peak, beobachtet werden [Eckstein 00].

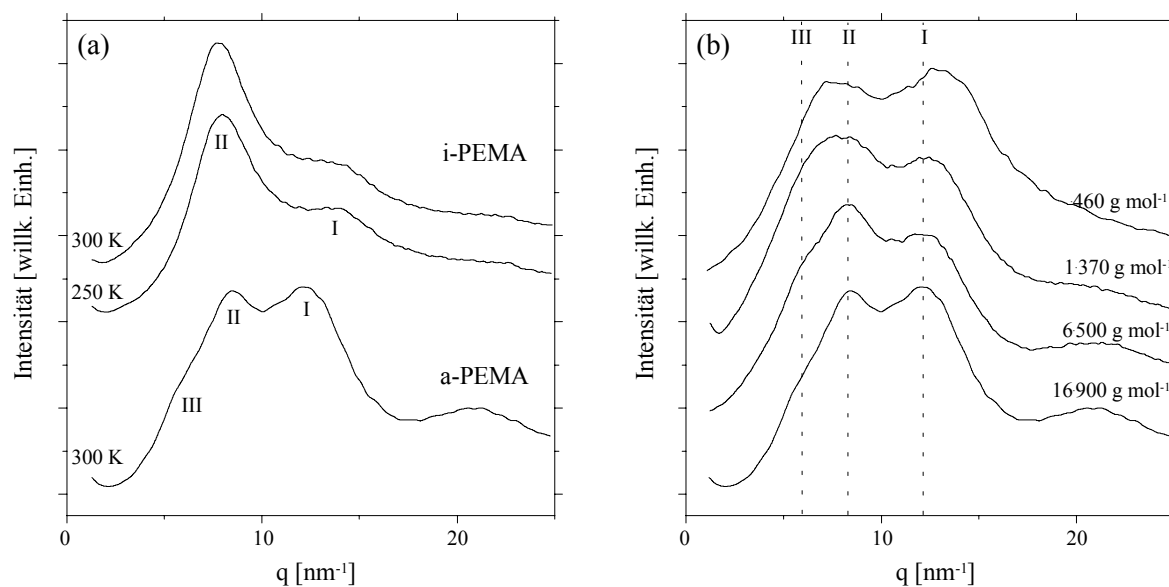


Abbildung 4.33. (a) WAXS-Spektrum von isotaktischem Vergleich zu ataktischem PEMA. Der intersegmentelle Peak (III) fehlt im isotaktischen Spektrum. (b) WAXS-Spektren für eine Serie von Poly(ethylmethacrylaten) als Funktion des Molekulargewichtes ($T = 300 \text{ K}$). Die Signale II und III sind für geringe Molekulargewichte ununterscheidbar.

Nachdem sich den strukturellen Grundlagen der Röntgensignale I und II über eine Betrachtung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, der Taktizität und des Molekulargewichtes genähert wurde, verbleibt eine Einordnung des in a-PEMA kaum ausgebildeten Streusignals III in das entwickelte Gesamtbild. Folgt man der Argumentation Beiners [Beiner 01] und korreliert III mit charakteristischen Abständen zwischen einzelnen Nanodomänen der Seitengruppen, die auf eine lokale Phasenseparation von Haupt- und Seitenkettenbereichen zurückgehen, erscheint es plausibel, daß diese Zusammenlagerung der Seitengruppen erst ab einer kritischen Länge im Wechselspiel thermodynamischer Kräfte und topologischer Zwänge erfolgen kann. Die kurzen Seitenketten des PEMA zeigen offenbar noch geringe Tendenz miteinander in Wechselwirkung zu treten, der Beitrag von III zur Streukurve ist gering. Die Intensität von III steigt mit der Seitenkettenlänge auf eine gegenüber I näherungsweise konstante Intensität an. Dieser Befund kann unter der Annahme erklärt werden, daß die Aggregation der Estergruppen mit zunehmender Länge zwar erleichtert wird, die Anzahl der Streuzentren pro Volumenelement aber gleichzeitig sinkt.²⁰

In der Folge sollen die diskutierten experimentellen Befunde in einem einheitlichen Strukturvorschlag für die untersuchten Poly(methacrylate) zusammengefaßt werden. Eine solche Modellstruktur muß dabei der Beobachtung Rechnung tragen, daß die intersegmentelle Kohärenzlänge von Seitenkettenbereichen d_{III} linear mit der Größe der Esterfunktion ansteigt (*Gleichung 4.20*), während der Abstand zwischen einzelnen Hauptketten unabhängig davon mit $d_{II} \approx 0,80$ nm konstant bleibt (*Abbildung 4.29b*). Ein Ansatzpunkt für ein Verständnis der Struktur ist eine Betrachtung der Packung der Hauptketten. Aufgrund der Inkompatibilität des steifen, polaren Polymerrückgrates und seiner flexiblen, unpolaren Seitenketten sind lokal begrenzte Schichtstrukturen denkbar, wobei sich die Hauptketten zueinander parallel anordnen und so einzelne Lagen ausbilden, die durch die dazwischen liegenden Seitenketten getrennt sind. Eine längere Seitenkette führt dann direkt zu einem größeren Abstand der Seitenkettenbereiche, während der Abstand benachbarter Hauptketten unverändert bleibt. In einer ebenfalls denkbaren, hexagonalen Anordnung der Hauptketten würden demgegenüber auch Hauptkettenkontakte mit der Zahl C der CH_2 -Gruppen in einer Seitengruppe skalieren. Schichtstrukturen treten bei kettensteifen Makromolekülen mit flexiblen Seitenketten häufig auf [Ballauf 89] und sind beispielsweise in [Adam 90] und [Clauss 92] ausführlich dargestellt.

²⁰ Das Fehlen des Peaks III im WAXS-Spektrum von PMMA erscheint hinsichtlich seiner kurzen Seitenkette vor diesem Hintergrund sofort einleuchtend. Warum allerdings die Signale I und II nicht auftreten, sich stattdessen ein einzelner symmetrischer und strukturloser Halo bei mittleren Streuwinkeln zwischen I und II ausbildet, ist weiterhin unklar.

Andere Beispiele sind die Schichtstrukturen von Lipiden [Stryer 97] oder wasserstoffverbrückten, flüssigkristallinen Isophthaleinsäurekomplexen [Pfaadt 95]. In *Abbildung 4.34a* ist das Modell strukturbildender Polymerhauptketten in einer aliphatischen Seitengruppenmatrix schematisch für eine syndiotaktische Sequenz dargestellt, in welcher die Seitenketten alternierend zu beiden Seiten des Polymerrückgrates angeordnet sind.

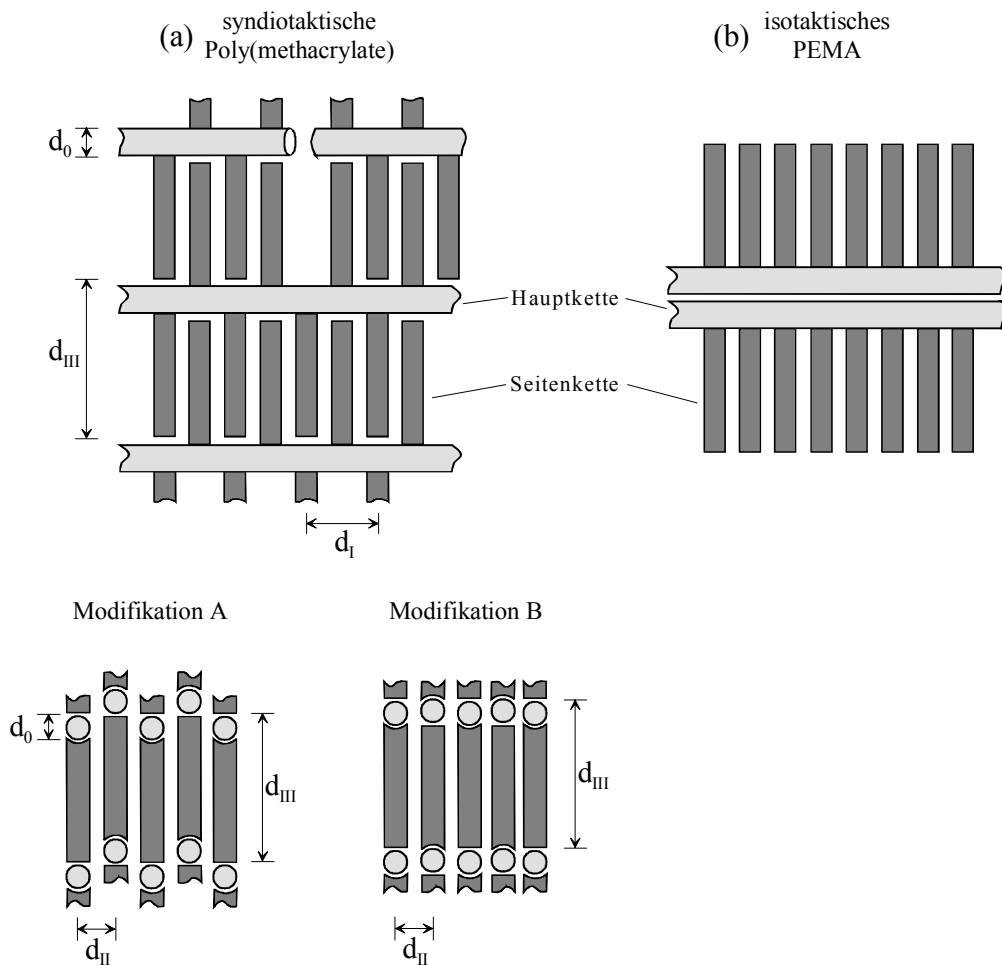


Abbildung 4.34. Idealisiertes Packungsmodell für Poly(methacrylate): Steife Hauptketten bilden Schichtstrukturen, die durch flexible Seitenketten getrennt sind. (a) Für syndiotaktische Poly(methacrylate) sind verschiedene, anhand der experimentellen Daten nicht unterscheidbare Modifikationen denkbar, sogenannte zick-zack-Lagen (Modifikation A) (reproduziert nach [Adam 90]) oder Monoschichten (Modifikation B) (reproduziert nach [Ballauf 89]). Die dargestellten Packungsmöglichkeiten sind als abstrahierte Grenzstrukturen zur Veranschaulichung der lokalen Ordnung innerhalb der realen Systeme aufzufassen. (b) In i-PEMA ist das Polymerrückgrat möglicherweise in Doppelschichten angeordnet.

In den untersuchten ataktischen Systemen sind solche syndiotaktischen Sequenzen, die ihrerseits bevorzugt in einer gestreckten *all-trans*-Konformation vorliegen, im Mittel auf Kettenabschnitte aus etwa 5 Monomereinheiten begrenzt. Tatsächlich ist den breiten, unstrukturierten Halos der betrachteten Streukurven der amorphen Poly(methacrylate) bereits zu entnehmen, daß das diskutierte Strukturmodell insbesondere in der Schmelze nicht eine ausgedehnte, supramolekulare und zeitlich unveränderliche Ordnung der gesamten Probe wiedergibt. Vielmehr beschreibt es ein lokales, in der Probe wiederkehrendes Strukturmuster, nach welchem sich Haupt- und Seitenkettenbereiche bevorzugt anordnen. Polyphenylene mit kurzen Ethylenoxid-Seitenketten können als Modellsysteme der diskutierten Struktur („hairy rods“) aufgefaßt werden, die nicht nur lokal begrenzt, sondern über ausgedehnte Bereiche eine supramolekulare Schichtstruktur ausbilden [Mierzwa 01].

Im Detail ist in *Abbildung 4.34a* der intrasegmentelle Abstand d_I zwischen zwei übernächsten Seitenketten, der mittlere Abstand d_{II} zweier paralleler Hauptkettenabschnitte sowie die Kohärenzlänge d_{III} benachbarter Seitenkettenbereiche illustriert. In Zusammenschau aller Literaturdaten [Beiner 99], [Floudas 98], [Miller 84a] und den Ergebnissen dieser Arbeit kann die Zunahme von d_{III} mit der Seitenkettenlänge gemäß *Gleichung 4.20* ($d_{III} = d_0 + d_I \cdot C^a$) durch $d_0 = 0,87 \pm 0,14$ nm, $d_I = 0,085 \pm 0,024$ nm und $a = 0,96 \pm 0,22$ parametrisiert werden (*Abbildung 4.20*). Der Exponent $a \approx 1$ unterstützt dabei die postulierte Schichtstruktur insofern, als der intersegmentelle Abstand der Seitenkettenbereiche *linear* mit jeder zusätzlichen CH_2 -Einheit ansteigt. Eine Interpretation der Seitenketten als Gaußsche Knäule [Floudas 98], die auf einen Exponenten $a = 0,5$ führt, ist angesichts der Streuung in der Position des amorphen Halos III ebenfalls mit den zur Verfügung stehenden Daten vereinbar ($d_0 = 0,72$ nm, $d_I = 0,385$ nm). Die Annahme des Polymerrückgrates selbst als Gaußsche Kette, wie es von Beiner et al. vorgeschlagen wurde [Beiner 01], berücksichtigt nicht die Position des Peaks II, der, wenn er denn in Beiners Strukturbild überhaupt auftreten würde, in jedem Fall mit der Seitenkettenlänge skalieren müßte. Tatsächlich wird dieses aber nicht beobachtet. Die aufgefundene Steigung $d_I = 0,085$ nm / CH_2 ist deutlich kleiner, als für eine gestreckte *all-trans*-Konformation der aliphatischen Seitenkette erwartet ($d_I = 0,125$ nm / CH_2). Angesichts der geringen Ausdehnung gestreckter Hauptkettenkonformationen in den betrachteten ataktischen Poly(methacrylaten) sowie aufgrund der Kürze der Seitenketten selbst erscheint die Frage nach der exakten Anordnung innerhalb der räumlich begrenzten Haupt- bzw. Seitenkettenbereiche wenig sinnvoll. *Abbildung 4.34a* (unten) zeigt denkbare Grenzstrukturen. Ist also eine Ableitung der Konformation der Seitenkette aus der Steigung d_I der Positionsabhängigkeit des Peaks III nicht möglich, so bietet die Dichte der Seitenkettenmatrix einen Erklärungsansatz für den beobachteten, geringen Wert von d_I . Unter

der Annahme einer mittleren Dichte von 0,0338 CH₂-Gruppen pro Å³ [Adam 90]²¹ und einer Grundfläche $d_I \cdot d_{II} = 5 \text{ Å} \cdot 8 \text{ Å} = 40 \text{ Å}^2$ einer hypothetischen Elementarzelle (d_I , d_{II} , d_{III}) der diskutierten Schichtstruktur kann, weitgehend konsistent mit dem experimentell deduzierten Wert, eine Zunahme von $d_I = 0,75 \text{ Å}$ pro zusätzlicher CH₂-Gruppe in der Seitenkette abgeschätzt werden. Es ist, anders ausgedrückt, der relativ große Abstand $d_{II} = 0,8 \text{ nm}$ der Hauptketten (inklusive der Carboxylfunktion) innerhalb einer Schicht, welcher einzelne Hauptkettenlagen näher zusammenrücken läßt, da ansonsten allein aufgrund des vorgegebenen, intrinsischen Platzbedarfs einer CH₂-Einheit Lücken in der Seitenkettenmatrix entstehen müßten. Der Ordinatenabschnitt d_0 schließlich ist unabhängig von der Größe der Estergruppe und kann als ein effektiver Durchmesser der Hauptkette inklusive der Carboxylfunktion interpretiert werden. Da der Wert von d_0 weitgehend mit d_{II} , dem intersegmentellen Abstand, auf den sich zwei benachbarte Hauptketten innerhalb ihrer Schicht nähern können, korrespondiert, können alternative Schichtstrukturen, beispielsweise solche mit End-zu-End-Kontakten der Seitenketten, ausgeschlossen werden. Vereinfacht man nun die Polymerkette zu einem Zylinder mit der Länge $l' = 2,51 \text{ Å}$ einer Monomereinheit, erhält man für $d_0 = 0,87 \text{ nm}$ ein zugehöriges Volumen von etwa 130 Å^3 . Dieser Wert korrespondiert mit dem berechneten Hauptkettenvolumen einer Monomereinheit inklusive der Esterfunktion (126 Å^3). Der VDW-Peak I wird unabhängig von Seitengruppenlänge und Taktizität beobachtet, was mit einer hohen konformativen Ordnung der Estergruppen assoziiert werden kann. Das dynamische Konformationsverhalten ist Gegenstand der Diskussion des nachstehenden *Kapitels 4.3.2*.

Das skizzierte Modell einer alternierenden Schichtstruktur aus Haupt- und Seitenkettenbereichen erklärt auch die relative Intensität des Peaks II als Funktion von Seitenkettenlänge und Taktizität. Mit zunehmender Größe der Esterfunktion kommt es zu einer Frustration der Hauptkettenpackung, die Struktur wird zunehmend durch Seitenkettenkontakte bestimmt. Folglich steigt die Intensität des Peaks III gegenüber derjenigen des Halos II an. Die WAXS-Streukurve von isotaktischem PEMA ist demgegenüber durch den Halo II dominiert ($d_{II}(\text{i-PEMA}) = d_{II}(\text{a-PEMA}) \approx 0,80 \text{ nm}$), der Peak III ist hier nicht einmal angedeutet. Die Packung wird offensichtlich durch die Hauptkettenkontakte vorgegeben. Da die Seitengruppen in isotaktischen Sequenzen auf der gleichen Seite des Polymerrückgrates angeordnet sind, ist die Zusammenlagerung der Hauptketten in einer weiteren Dimension denkbar, es werden möglicherweise

²¹ Die Berechnung des durchschnittlichen Raumbedarfs einer CH₂-Gruppe geht dabei von der Annahme aus, daß die lokale Dichte der aliphatischen Seitenkettenbereiche in Poly(methacrylaten) aus der makroskopischen Dichte von Paraffinen abgeschätzt werden kann ($\rho \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$).

Doppelschichten der Polymerhauptketten gebildet (*Abbildung 4.34b*). Eine langreichweitigere Ordnung über die postulierte Doppelschichtstruktur hinaus wird in den WAXS-Streukurven des i-PEMA nicht beobachtet.

Die aufgezeigte Interpretation der Struktur amorpher Poly(methacrylate) ist eine Erweiterung der von Arrighi et al. für Poly(di-n-alkylitakonate) auf der Basis von WAXS-Messungen postulierten, zweidimensionalen Struktur zu einem dreidimensionalen Bild [Arrighi 00]. Es bleibt soll abschließend noch einmal betont werden, daß durch Einbezug des in der Literatur bisher ausgeschlossenen WAXS-Signals II in die Strukturinterpretation hier erstmalig ein Packungsmodell für amorphe Poly(methacrylate) vorgeschlagen wird, das in keinem Widerspruch zu *allen* verfügbaren experimentellen Daten steht.

In welchem Zusammenhang stehen die diskutierten WAXS-Ergebnisse mit der in *Kapitel 4.2* diskutierten, ausgeprägten Anisotropie der Kettendynamik in der PEMA-Schmelze, die über zwei getrennte Glasprozesse, namentlich die schnellere α -Relaxation und die langsamere Isotropisierungsdynamik des Polymerrückgrates, quantitativ beschrieben werden konnte? Dort wurde ein ausgezeichnetes Kettenstück hoher (konformativer) Stabilität mit einer Länge von 5-10 Monomereinheiten als struktureller Kettenbaustein herausgearbeitet, welcher durch die Ausführung von Zufallssprüngen auf der gegenüber der segmentellen Relaxation deutlich verlangsamten Zeitskala t_l zu einem Korrelationsverlust der Hauptkettendynamik führt. Es erscheint naheliegend, daß die Polymerkette durch intersegmentelle Kontakte stabilisiert wird, wie sie in der WAXS-Streukurve des PEMA durch die LVDW-Peaks II und III wiedergegeben werden. Die Inkompatibilität von Haupt- und Seitenkette führt auf eine thermisch stabile, lokale Nanophasenseparation von Haupt- und Seitenkettenschichten, die in einer anschaulichen Vorstellung die Bewegungsfreiheitsgrade der Polymerkette derart einschränkt, daß die Hauptkettendynamik auf der Zeitskala der α -Relaxation anisotrop bleibt. Großwinklige Reorientierungen sind unterdrückt. Im Einklang mit diesen Überlegungen steht auch die Beobachtung, daß im Falle des PMMA, für welches keine LVDW-Streureflexe in der WAXS-Streukurve beobachtet werden, Isotropisierungsdynamik und α -Relaxation auf einer Zeitskala zusammenfallen. Die Tatsache, daß die intrasegmentelle Kontakte aufgrund der weitgehenden Identität der konformativen Struktur der Hauptkette für ataktisches PMMA und PEMA sehr ähnlich sind (s. oben), unterstützt die skizzierte Beschreibung einer Stabilisierung der Polymerkette durch intersegmentelle Korrelationen. Die Temperaturstabilität dieser intersegmentellen Strukturen korrespondiert mit der Existenz einer kontinuierlichen Zeitskala der

Hauptkettenisotropisierung, die bis hin zur Zersetzungstemperatur des Polymers von der α -Relaxation separiert bleibt. Beobachtete WAXS-Spektren für die höheren Homologen des PEMA oder i-PEMA, für die die Isotropisierung der Hauptkette ebenfalls eindeutig identifiziert werden konnte, stehen in keinem Widerspruch zu bisherigen Ausführungen, nur sind dort die intersegmentellen Kontakte entweder durch Seitengruppenkorrelationen (PBMA, PHMA) oder durch Hauptkettenkorrelationen (i-PEMA) und nicht länger, wie im a-PEMA, durch beide Beiträge geprägt.

Es soll zum Abschluß noch einmal betont werden, daß die hier vorgestellten detaillierten Schlußfolgerungen zum einen eine weitere, systematische Untersuchung des Streuverhaltens der Poly(methacrylate) erfordern, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden kann. So ist PEMA für eine temperaturabhängige Analyse der spektralen Charakteristika der Signale I und III aufgrund der Dominanz des Halos II im Grunde ungeeignet, so daß zugehörige Messungen zusätzlich anhand eines höheren Homologen sowie für PMMA durchgeführt werden sollten. Ferner ist die z. T. bezüglich Inhalt und Zusammenstellung bisher unveröffentlichte strukturellen Interpretation der Poly(methacrylate) allein auf der Grundlage der hier vorgestellten WAXS-Experimente nicht möglich. Sie können daher, wie es in der Diskussion berücksichtigt wurde, nur in Zusammenschau mit bestehenden Röntgenuntersuchungen und zugehörigen Simulationen, Neutronenstreuexperimenten sowie sonstiger Literatur in dem weiten Gebiet der Strukturforschung an Poly(methacrylaten) gesehen werden.

4.3.2 Konformativer Austausch in Poly(ethylmethacrylat)-Schmelzen

Im Teilabschnitt 4.3.1 dieses Unterkapitels wurde die konformative Struktur von ataktischem PEMA durch statische DQ-NMR bereits skizziert. Wenn ein Polymer nun über seine Glastemperatur erhitzt wird, bietet sich ihm durch das sprunghaft gesteigerte freie Volumen die Möglichkeit des dynamischen Übergangs zwischen verschiedenen Konformeren [Zemke 94b]. Tatsächlich gelten konformative (*trans-gauche*) Reorientierungen als ein integraler Bestandteil polymerer Dynamik sowohl in Lösung als auch in der Schmelze [Monnerie 91]. Konformationsumlagerungen sind dabei nicht notwendigerweise streng lokale Prozesse [Helfand 81], welche sich durch Rotationsbewegungen definierter Auslenkung um räumlich fixierte Achsen wie beispielsweise Kinken- [Pechold 67] oder 3-Bindungsbewegungen auf einem Diamantgitter [Gény 79] erfassen lassen. Multidimensionale NMR Untersuchungen amorpher Polymersysteme deuteten bereits früh darauf hin [Schmidt-

Rohr 94a], daß konformative Übergänge in Relaxationsprozesse eingebettet sind, die längere Kettensegmente involvieren und so zu translatorischen oder rotatorischen Auslenkungen verschiedener Amplitude der zugehörigen Monomereinheiten führen. Sind es also möglicherweise konformative Umlagerungen, die eine Isotropisierung der PEMA-Hauptkette, wie sie ausführlich in Kapitel 4.2 diskutiert wurde, bewirken? In der Folge soll die konformative Dynamik von ataktischem PEMA quantifiziert werden, um dann den Einfluß von Taktizität und Molekulargewicht sowie von der Natur der Esterseitengruppe auf die ermittelte Zeitskala zu untersuchen. Dabei wird eine Beziehung der konformativen Stabilität der Poly(methacrylate) zur asymmetrischen Struktur ihrer Monomere einerseits sowie zum Bild der Inkompatibilität von Haupt- und Seitenkette andererseits aufgezeigt werden.

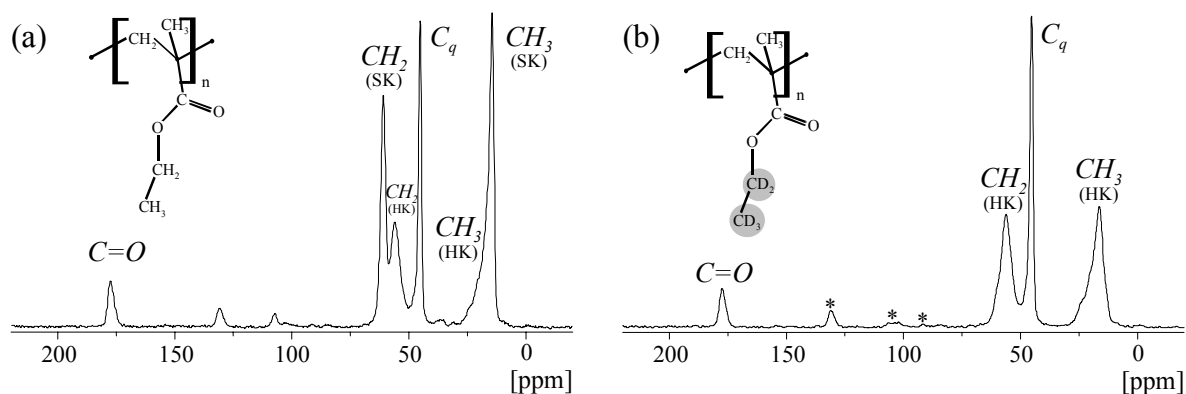


Abbildung 4.35. 1D ^{13}C CP MAS Spektren von PEMA ($T = 298\text{ K}$; $\nu_R = 3,5\text{ kHz}$). (a) PEMA, ohne Isotopenmarkierung ($M_w = 16\,900\text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 340\text{ K}$). – (b) PEMA, Seitenketten-deuteriert ($M_w = 170\,000\text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 353\text{ K}$). Bei kurzen CP Kontaktzeiten (hier: $t_{CP} = 200\text{ }\mu\text{s}$) sind die Signale der aliphatischen Seitenkettenkohlenstoffe unterdrückt.

Der Konformationsdynamik der Poly(methacrylate) soll sich durch 1D und 2D ^{13}C -Austausch-NMR unter langsamem MAS genähert werden [Schmidt-Rohr 94a], [Hagemeyer 89]. Auf diese Weise wurden bereits Konformationsumlagerungen für eine Vielzahl amorpher Polymere wie Polypropylen PP [Zemke 91] oder Polyisobutylene PIB und Polyvinylacetat PVAc [Zemke 94b] untersucht. ^{13}C MAS Signale amorpher Polymere sind dabei in der Regel sehr viel breiter als diejenigen ihrer kristallinen Analoga. Dieser Effekt wird zumeist als eine inhomogene Überlagerung verschiedener konformativer Beiträge interpretiert [Voelkel 88]. Der Einfluß dieser konformativen „Unordnung“ auf die isotrope chemische Verschiebung wird klassisch der Abschirmung eines Referenzkohlenstoffs C^0 durch einen γ -Substituenten

C^γ , dem sogenannten γ -gauche Effekt, zugeschrieben (*Abbildung 4.36a*) [Bovey 82], [Tonelli 89]. Eine Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den NMR Spektren amorpher Polymere kann, wie für Polyethylen oder Polypropylen gezeigt wurde [Tonelli 89], anhand der röntgenographisch charakterisierten kristallinen Analoga, aber auch durch Berechnung über einen ab-initio Ansatz, welcher neuere Schemata zur Bestimmung chemischer Verschiebungen wie beispielsweise IGLO („Individual Gauge for Localized Orbitals“) nutzt [Born 94], [Born 95], erfolgen. Es bleibt herauszustellen, daß in CP MAS NMR-Experimenten Konformationsumlagerungen als Austausch isotroper chemischer Verschiebungen detektiert werden, während die in der Folge nicht diskutierte Rotationsdynamik der Kette durch Analyse der CSA-Seitenbanden abgefragt werden kann.²²

In ^{13}C CP MAS Spektren von unmarkiertem PEMA sind die Signale von Methylen- und Methylgruppe der Hauptkette jeweils durch die entsprechenden Resonanzen der Seitenkette überlagert (*Abbildung 4.35a*). Um in diesem komplexen Vinylpolymer dennoch konformative Dynamik der Hauptkette beobachten zu können, ist eine Deuterierung der Seitengruppe hilfreich. Da in der verwendeten, derart ^2H -isotopenmarkierten PEMA-Probe ($M_w = 170\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 353 \text{ K}$) der CH_2 -Peak auch bei kurzen CP-Kontaktzeiten weiterhin einen partiellen spektralen Überlapp mit dem Signal des quaternären Kohlenstoffs zeigt, wird die CH_3 -Gruppe für die konformative Analyse gewählt (*Abbildung 4.35b*). Ihre strukturierte Resonanz erstreckt sich im Glaszustand über den spektralen Bereich zwischen 12 ppm und 27 ppm. Neben Konformationseffekten kann prinzipiell aber auch molekulare Dynamik einen Beitrag zur Linienbreite leisten [vanderHart 81]. Eine nennenswerte Verbreiterung des CP MAS Signals über konformative Einflüsse ist mit Hilfe der 2D Austausch NMR auszuschließen. In den 2D Spektren wird eine homogene Verbreiterung selektiv senkrecht zur Diagonalen detektiert, während die spektrale Breite entlang der Diagonalen selbst auf einer Überlagerung homogener und heterogener Beiträge beruht. Das für kurze Mischzeiten nahe T_g beobachtete schmale Diagonalspektrum (*Abbildung 4.37, oben*) zeigt eindeutig, daß die heterogene Linienbreite, welche auf die konformative Statistik sowie auf lokale Packungseffekte der Polymerketten zurückgeführt werden kann, die homogene Verbreiterung um etwa eine Größenordnung übertrifft.

²² Eine Beobachtung konformativer Dynamik über das zunächst einfacher erscheinende, eindimensionale CODEX-Austausch-Experiment [deAzevedo 99], welches verkürzt auf der rotorsynchronisierten Refokussierung der chemischen Verschiebungsanisotropie beruht, ist daher prinzipiell nicht möglich. Konformativer Austausch zwischen *isotropen* chemischen Verschiebungen ist ausschließlich durch klassische 2D Austausch-NMR unter MAS zugänglich.

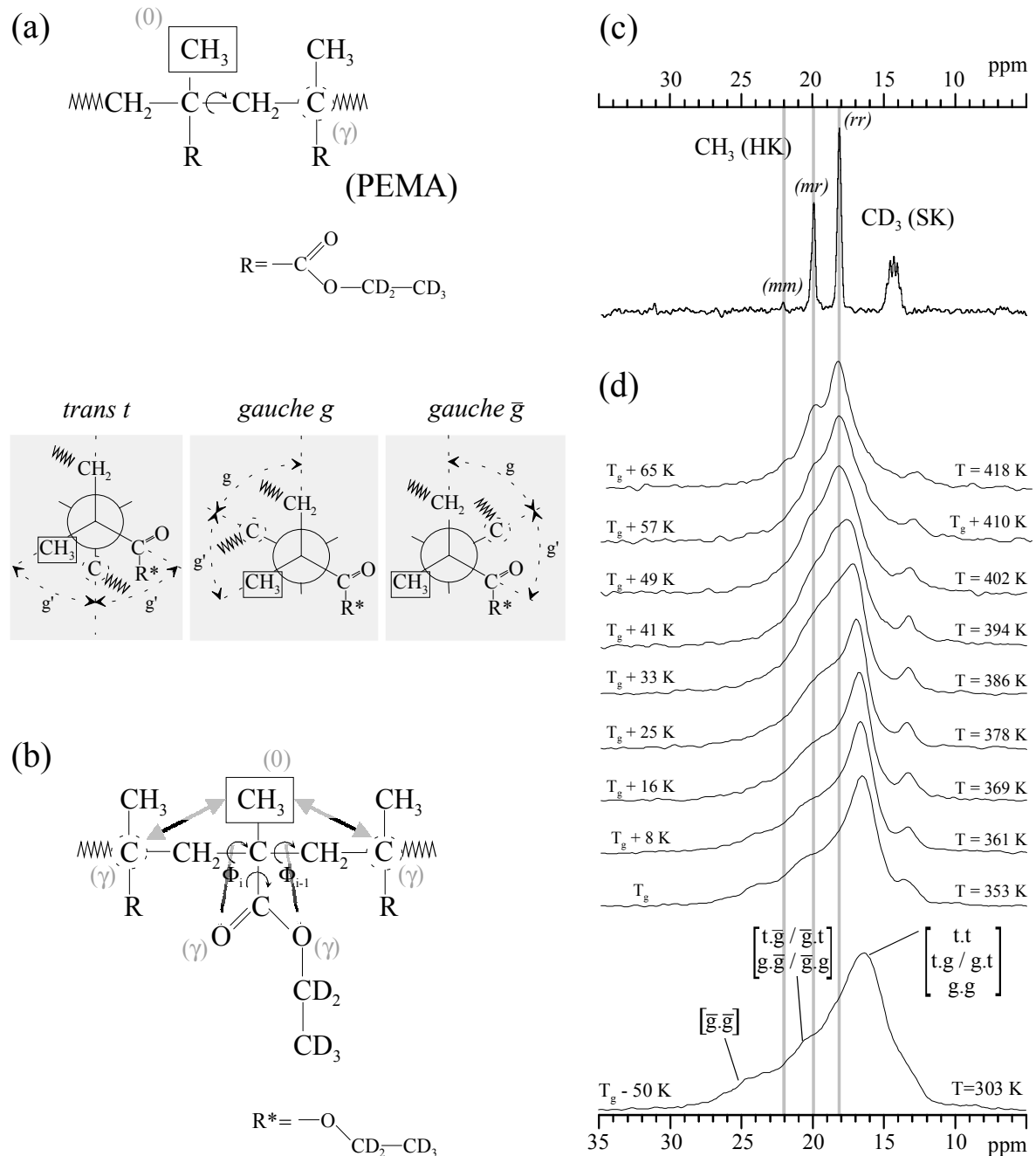


Abbildung 4.36. Konformative Dynamik der Hauptkette von Seitenketten-deutertem α -PEMA ($M_w = 170\,000$ g mol⁻¹; $T_g = 353$ K). (a) Newman-Projektionen eines Ausschnittes der Poly(ethylmethacrylat) Kette für Konformationen mit den Torsionswinkeln $\Phi_t = 0^\circ$, $\Phi_g = 120^\circ$ und $\Phi_{\bar{g}} = -120^\circ$. – (b) Schematische Darstellung des γ -gauche Effektes auf die CH_3 -Gruppe der Hauptkette durch Wechselwirkungen mit den quaternären Hauptkettenkohlenstoff C_q^γ (und den Sauerstoffen O^γ der Seitenkette). – (c) Detektion der Konfiguration durch ^{13}C -Flüssig-NMR (Methylresonanzen) in $CDCl_3$ bei RT ($B_0 = 126$ MHz). – (d) Detektion der Konformation durch ^{13}C CP MAS NMR ($\nu_R = 3,5$ kHz, Methylresonanzen) an der amorphen Probe ($T = 303$ K). Mit steigender Temperatur koaleszieren die konformativen Beiträge zu jeder Konfiguration ($T_{Kool} = 401 \pm 5$ K).

Eine ausführliche Diskussion der Beziehung von Konformation und chemischer Verschiebung findet sich für sämtliche Kohlenstoffsignale des PEMA-NMR-Spektrums bei Zemke [Zemke 94a], so daß in der Folge lediglich solche Aspekte angesprochen werden, welche direkt die Konformation der CH_3 -Gruppe betreffen und für ein Verständnis der nachstehenden Diskussion unerlässlich sind. In *Abbildung 4.36a* sind mögliche gauche Wechselwirkungen der CH_3 -Gruppe als Newman-Projektionen dargestellt. Die Beschränkung auf 3 Torsionswinkel $\Phi_t = 0^\circ$, $\Phi_g = 120^\circ$ und $\Phi_{\bar{g}} = -120^\circ$ stellt insofern eine Vereinfachung dar, als Vacatello und Flory [Vacatello 86] auf der Basis einer theoretischen Optimierung der Konformationsenergie kurzer, stereoregulärer PMMA-Kettenstücke aus 3 Monomereinheiten ein Modell mit 6 Mikrokonformationen, $\Phi_{t+} = +10^\circ$, $\Phi_{t-} = -20^\circ$, $\Phi_{g+} = +125^\circ$, $\Phi_{g-} = +100^\circ$, $\Phi_{\bar{g}+} = -125^\circ$ und $\Phi_{\bar{g}-} = -100^\circ$ vorgeschlagen haben. In der NMR-Spektroskopie reflektiert die chemische Verschiebung des CH_3 -Signals die Konformation des Polymerrückgrates, da diese über den γ -gauche Effekt auf konformative Übergänge Φ_i bzw. Φ_{i-1} der benachbarten Hauptkettenbindungen i bzw. $i-1$ sensitiv ist (*Abbildung 4.36a, b*). Einer empirischen Regel folgend [Bovey 82], [Tonelli 89], führt dabei ein gauche-Substituent, hier der quaternäre Hauptkettenkohlenstoff C_q^γ , im Vergleich zur trans-Konformation zu einer Hochfeldverschiebung des Referenzsignals C^0H_3 um etwa $\gamma(\text{C}^0\text{H}_3, \text{C}_q^\gamma) \approx -4$ ppm. Folglich können dem C^0H_3 -Hauptsignal bei ~ 16 ppm zwei γ -gauche Wechselwirkungen (t.t, t.g / g.t, g.g) zugeordnet werden, während aus einer (t. $\bar{g}$ / $\bar{g}$.t, g. $\bar{g}$ / $\bar{g}$.g) bzw. keiner ($\bar{g}$. $\bar{g}$) γ -gauche Wechselwirkung die Signale bei ~ 20 ppm bzw. ~ 24 ppm resultieren. Der Beitrag der Carboxylsauerstoffe ($\text{C}^\gamma\text{O}^\gamma\text{O}$) zur chemischen Verschiebung des C^0H_3 -Signals wird demgegenüber als konstant und gering angenommen, da cis- bzw. trans-Konformation der Seitengruppe in ihrer Wechselwirkung zur Methylgruppe ähnlich sind und bereits im Glas durch den β -Prozeß vorgemittelt werden. In *Abbildung 4.36d* ist die diskutierte spektrale Zuordnung anhand des konformativ verbreiterten CH_3 -Signals gezeigt. Innerhalb einer Gruppe verschiedener Konformationen mit gleicher chemischer Verschiebung sind in einer einfachsten Näherung sterisch anspruchsvolle Konformationen unterdrückt. So impliziert das Hauptsignal bei ~ 16 ppm für sich genommen bereits einen hohen Anteil an t.t-Konformationen, zumal der experimentell gefundene Anteil an t.g/g.t- bzw. g.g-Konformeren, wie er aus dem Carboxylsignal deduziert werden kann, gering ist [Zemke 94a]. Der Befund bestätigt sowohl Rechnungen an rein syndiotaktischen PMMA-Oligomeren, nach denen eine trans-Bindung mit einer Wahrscheinlichkeit von $P_{t,\text{syn}} \approx 0,89$ auftritt [Sundarajan 86], [Vacatello 86], als auch statische DQ-NMR-Messungen (*Kapitel 4.3.1*) an konventionellem

ataktischem PEMA mit seinem hohen syndiotaktischen Anteil (80%; $P_{t,at} \approx 0,7 \approx 0,8 \cdot P_{t,syn}$).²³ Die heterogene Tieffeldverbreiterung der chemischen Verschiebung des Methylkohlenstoffs zeigt eindeutig, daß auch $\bar{g}$ -Kombinationen einen signifikanten Beitrag zur Konformationsstatistik leisten. Tatsächlich konnte Sundarajan zeigen [Sundarajan 86], daß für racemische Diaden, welche hier einen Anteil von $rr = 0,61$ ausmachen, neben der $t.t$ -Konformation auch $t.\bar{g} / \bar{g}.t$ und $\bar{g}.\bar{g}$ -Konformere energetisch begünstigt sind. Demgegenüber sind alle übrigen gauche-Wechselwirkungen ($g.\bar{g} / \bar{g}.g$, $g.g$, $t.g/g.t$) sterisch stärker gehindert.

Linienformänderungen des CH_3 -Signals oberhalb T_g implizieren das Einsetzen konformativer Dynamik (*Abbildung 4.36d*). Für Temperaturen im Bereich des Glasübergangs ($T_g < T < T_g + 10$ K) werden keine Änderungen des Spektrums beobachtet (starrer Grenzfall, $t_{Konf} \gg \delta_{Konf}^{-1}$). Temperaturerhöhung führt zur Koaleszenz der isotropen chemischen Verschiebungen einer Konfiguration. Bei einer mittleren konformativen Aufspaltung des CH_3 -Signals von $\delta_{Koal} \approx 4$ ppm kann die Zeitskala dieser Koaleszenz mit $t_{Konf} = \pi \cdot \delta_{Koal}^{-1} \approx 1$ ms abgeschätzt werden. Die zugehörige Koaleszenztemperatur $T_{Koal} = 401 \pm 5$ K = $T_g + (49 \pm 5)$ K läßt sich näherungsweise demjenigen 1D Spektrum zuordnen, bei welchem die chemische Verschiebungen der Konformationen einer Konfiguration in einer isotropen Linie zusammenfallen (*Abbildung 4.36d*).²⁴ Für Temperaturen $T > T_{Koal}$ wird eine weitere konformative Bewegungsvermischung beobachtet. Infolge schneller Übergänge zwischen den einzelnen Konformeren spüren die betreffenden Kohlenstoffatome lediglich ein gemitteltes konformatives Umfeld, welches für jede Konfiguration (rr , mr , mm) unterschiedlich ist und damit auf verschiedene isotrope chemische Verschiebungen führt. Im Hochtemperaturbereich der PEMA-Schmelze nähert sich die Konformationsdynamik damit derjenigen in Lösung an (*Abbildung 4.36c, d*), wo aufgrund sehr schneller trans-gauche Umlagerungen für jede Konfiguration lediglich eine schmale, isotrope Linie beobachtet wird. Hochauflösende Flüssig-NMR an amorphen Polymeren ist eine etablierte Methode zur Bestimmung ihrer konformativen Statistik (*Kapitel 4.1.3*). Eine detaillierte Bestimmung der Zeitskala konformativer Umlagerungen in der Nähe von T_g ($T_g < T < T_{Koal}$), aber auch im Glas selbst gelingt mit Hilfe der 2D Austauschspektroskopie.

²³ Demgegenüber entspricht der Anteil an trans-Konformeren in PIB lediglich $P_t \approx 0,50$.

²⁴ Eine Einordnung der konformativen Zeitskala in den Kontext konformativer Umlagerungen anderer Poly(methacrylate) bzw. einfacher Vinylpolymere wie PP und PIB erfolgt unter 4.3.3.

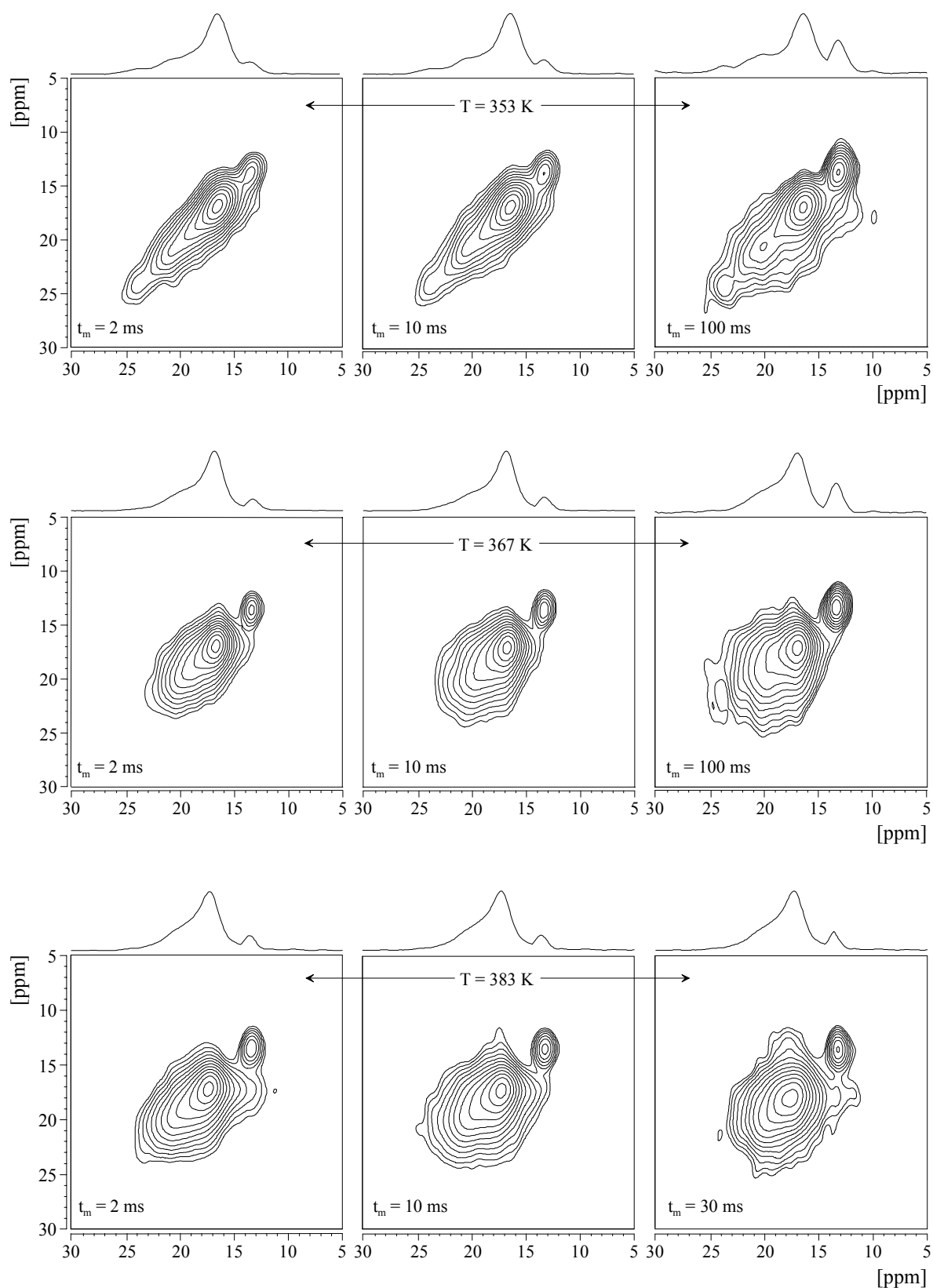


Abbildung 4.37. 2D ^{13}C CP MAS Spektren der CH_3 -Gruppe der Hauptkette von Seitenketten-deutertem α -PEMA bei $T = 353\text{ K}$ (oben), $T = 367\text{ K}$ (Mitte) und $T = 383\text{ K}$ (unten) für verschiedene Mischzeiten t_m . CP-Kontaktzeit: $200\text{ }\mu\text{s}$. $\nu_R = 3,5\text{ kHz}$.

Im Glaszustand wird für PEMA in der 2D MAS Austausch-NMR ein reines Diagonalspektrum beobachtet, Konformationsumlagerungen finden auf der durch die Mischzeit t_m vorgegebenen Zeitskala einiger Sekunden nicht statt [Zemke 94a]. In der Schmelze werden die durch 1D NMR bereits angedeuteten trans-gauche Übergänge zwischen verschiedenen Konformeren als Außerdiagonalintensität detektiert. Die Zeitskala der Konformationsumlagerungen kann aus dem Anwachsen der Austauschintensität mit der Mischzeit t_m ohne weitere Modellannahmen extrahiert werden [Ernst 87]. Es werden bei einer gegebenen Temperatur Spektren mit $t_m = 2$ ms, 5 ms, 10 ms, 30 ms, 100 ms und 150 ms aufgenommen. *Abbildung 4.37* zeigt die an die Hauptkette gebundene CH_3 -Gruppe als einen spektralen Ausschnitt des gesamten 2D Austauschmusters von Seitenketten-deutertem a-PEMA bei verschiedenen Temperaturen oberhalb T_g als Funktion ausgewählter t_m . Um eine spektrale Überlagerung des im ^{13}C -Spektrum von unmarkiertem PEMA dominanten, hier aber lediglich angedeuteten CH_3 -Signals der Seitenkette zu umgehen, wurde für sämtliche Spektren eine kurze CP-Kontaktzeit von 200 μs gewählt. Bei $T = 355$ K = $T_g + 2$ K wird auf einer Zeitskala $t_m \leq 100$ ms keine signifikante Austauschintensität beobachtet (*Abbildung 4.37, oben*).²⁵ Demgegenüber zeigt sich bei erhöhter Temperatur ($T = 367$ K, $T = 383$ K) für kurze Mischzeiten ($t_m = 2$ ms) bereits konformativer Austausch, wobei das Diagonalsignal, welches die im 1D gefundene Konformationsverteilung wiedergibt, auf einer längeren Zeitskala t_m zugunsten einer Zunahme der Austauschintensität in der 2D Ebene reduziert wird (*Abbildung 4.37, Mitte, unten*). Dabei entstehen keine definierten Kreuzsignale, vielmehr tauschen sämtliche Konformationen untereinander aus. Dieser Befund bestätigt die allgemeine Annahme, daß eine gegebene Konfiguration im allgemeinen zu allen denkbaren Konformationen beiträgt [Zemke 94b]. Der Aufbau der Außerdiagonalintensität zeigt – wie es zunächst für einen glasbildenden Prozeß auch zu erwarten ist – nicht-exponentiellen Charakter, folgt einer KWW-Funktion und ist also proportional $1 - \exp(-(t / t_0)^\beta)$ (*Gleichung 2.6*). Der gestreckte Exponent nimmt Werte von $\beta_{\text{KWW}} = 0,30 \pm 0,10$ bei $T = 367$ K und von $\beta_{\text{KWW}} = 0,45 \pm 0,10$ bei $T = 383$ K ein, während die Zeitskala des konformativen Austausches $t_{\text{Konf}} = \langle t_c \rangle = t_0 / \beta \cdot \Gamma(\beta^{-1})$ für $T = 367$ K bei $t_{\text{Konf}} = 220 \pm 50$ ms, bei $T = 383$ K bei $t_{\text{Konf}} = 8 \pm 2$ ms liegt. In Zusammenschau mit der Isotropisierungszeiten t_I der Hauptkettendynamik (*Kapitel 4.2*) ergibt sich ein Bild, in welchem t_{Konf} t_I hin zu langsameren Korrelationszeiten fortsetzt, t_I und t_{Konf} fallen in einer Arrhenius-Auftragung auf einer gemeinsamen Zeitskala, der konformativen Isotropisierung der Hauptkette, $t_{I,\text{Konf}}$, zusammen (*Abbildung 4.6*). Auch die aus 1D ^{13}C MAS NMR über das Koaleszenzphänomen abgeschätzte Zeitkonstante

²⁵ Aufgrund der relativ kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit des CH_3 -Kohlenstoffs ist der experimentell zugängliche Bereich auf $t_m \leq 150$ ms beschränkt.

bestätigt die Existenz eines einheitlichen Relaxationsprozesses, in welchem, anders ausgedrückt, die Isotropisierung des Polymerrückgrates durch konformative Umlagerungen zu erfolgen scheint. Statische ^{13}C -NMR am Carboxylkohlenstoff zur Bestimmung von t_1 auf der einen ($10^{-6} \text{ s} \leq t_1 \leq 10^{-3} \text{ s}$) und ^{13}C -NMR unter langsamem MAS an der CH_3 -Gruppe der PEMA-Hauptkette zur Ermittlung von t_{Konf} auf der anderen Seite ($10^{-3} \text{ s} \leq t_1 \leq (\text{hier:}) 10^0 \text{ s}$) erweisen sich insofern als komplementäre Techniken, als sie unterschiedliche dynamische Regime abdecken und den zugänglichen Korrelationszeitenbereich auf mehr als 5 Dekaden ausdehnen. Es erscheint insgesamt sinnvoll – und so liegt es den WLF Angaben in den *Tabellen 4.5* und *4.9* bereits stillschweigend zugrunde – beide Datensätze, t_1 und t_{Konf} , durch einen einheitlichen WLF-Parametersatz $t_{1,\text{Konf}}$ auszudrücken.

Neben dem Wert seiner mittleren Zeitkonstante $\langle t_c \rangle$ wird ein Prozeß auch durch die *Verteilung* seiner Korrelationszeiten beschrieben. Die Breite der Korrelationszeitenverteilung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, was sich in einem Anstieg des β -Exponenten von $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,30$ bei 367 K nach $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,45$ bei 383 K ausdrückt (s. oben). Ferner ist in keinem der aufgenommenen 1D Spektren der CH_3 -Gruppe ein isotroper Peak einer konformativ gemittelten Kettenfraktion angedeutet, wie er insbesondere bei erhöhter Temperatur in Gegenwart breiter Korrelationszeitenverteilungen vorliegen müßte. Insgesamt erscheint vor dem Hintergrund das Auftreten einer nicht Korrelationszeiten-verteilten Isotropisierungsdynamik im Hochtemperaturbereich der Schmelze nur folgerichtig. Es ist weiterhin plausibel, daß die Isotropisierung längerer Abschnitte der PEMA-Hauptkette gegenüber Reorientierungen kürzerer Einheiten, die in der α - bzw. $\alpha\beta$ -Relaxation zusammengefaßt werden, zeitlich weniger breit verteilt sind. Die Dynamik eines kürzeren Kettensegmentes ist durch die lokal stark variierende strukturelle Umgebung geprägt, die zugehörigen Korrelationszeiten sind entsprechend breit verteilt. Demgegenüber erfahren längere Kettensegmente über ihre Gesamtkontur eine bereits gemittelte, stets ähnliche Umgebung, und die Bewegung kann im Idealfall, wie hier für die Isotropisierungsdynamik der PEMA-Hauptkette, bereits durch eine einzige Korrelationszeit erfaßt werden. Diese Argumentationskette gilt genau dann, wenn die Isotropisierung der Hauptkette abstrahiert durch Zufallssprünge eines Kettenstückes bestimmter Länge beschrieben wird. Die Konformationsumlagerungen aber, die durch Torsionswinkeländerungen zu diesen ausgezeichneten Kettenstücken regelmäßiger Konformation führen, sind als lokale Bewegungen von der jeweiligen molekularen Umgebung abhängig und damit Korrelationszeiten-verteilt. Insgesamt bieten die in diesem Abschnitt dargestellten Aspekte Ansatzpunkte an, um das scheinbare Paradoxon einer Korrelationszeiten-verteilten

Konformationsdynamik gegenüber einer nicht Korrelationszeiten-verteilten Isotropisierungsdynamik zu erklären.

t_{Konf} bzw. t_l sind im Hochtemperaturbereich zeitlich von t_β bzw. $t_{\alpha\beta}$ um einen Faktor $\Delta(t_{\alpha\beta}; t_{l,\text{Konf}}) \geq 5 \cdot 10^1$ abgetrennt. Diese ungewöhnliche konformative Stabilität von PEMA wurde bereits von Kulik et al. [Kulik 94a] experimentell verifiziert, ohne allerdings die Zeitskala explizit als Funktion der Temperatur zu quantifizieren. In Anlehnung an die in den amorphen Bereichen semikristalliner Polymere wie PP [Spiess 83], [Hentschel 81] oder Polyamid [Miura 90] ebenfalls beobachtete anisotrope Dynamik in der Polymerschmelze, die auf langlebige topologische Zwänge der Ketten in Gegenwart der Kristallite zurückgeführt wurde, wird bei Kulik auch in PEMA die Existenz zeitlich gegenüber der $\alpha\beta$ -Relaxation stabiler konformativer Ordnungen angenommen. Die Detektion eines stimulierten Echos [Hentschel 81], welches die Lebensdauer sterischer Hinderungen einer Bewegung über Änderungen in der Anisotropie des zugehörigen Tensors detektiert, mit reduzierter Intensität und bei unveränderter Tensorform im Bereich einiger ms bewies direkt die Existenz topologischer Zwänge auf eben dieser Zeitskala.

In Zusammenschau mit Relaxationsdaten des α , β und $\alpha\beta$ -Zweiges der Literatur zeigt sich für PEMA das Bild eines Relaxationsprozesses der Hauptkette, gegeben durch t_l und t_{Konf} , der oberhalb T_c deutlich von der $\alpha\beta$ -Relaxation abgetrennt ist, um sich für $T_c > T > T_g$ dem α -Zweig anzunähern. Eine Diskussion dieses Aspektes findet sich bereits in *Kapitel 4.2.2*, S. 82. Faßt man die konformative Isotropisierung als einen eigenständigen Glasprozeß auf, der der segmentellen Relaxation überlagert ist, so ist die beobachtete Annäherung beider Kurven insofern nicht erstaunlich, als für verschiedene Systemen (s. *Kapitel 4.2.2*) eine Überschneidung der WLF-Extrapolationen von α -Relaxationszweig und Fließübergang, Entanglementübergang oder auch einer langsameren Relaxationsmode eines flüssigkristallinen Systems jeweils bei Temperaturen $T < T_g$ beobachtet werden konnte (s. *Kapitel 4.2.2*). Der hier bei $T \sim T_g$ liegende Schnittpunkt ist stark fehlerbehaftet, da Relaxationszeiten $t_{\text{Konf}} > 500$ ms aufgrund der kurzen T_1 -Relaxationszeit der α -CH₃-Gruppe experimentell unzugänglich sind. Die Frage beispielsweise, ob oder in welchem Ausmaß die Annäherung von t_l und t_{Konf} auch mit einer Angleichung der zugehörigen Längenskalen einhergeht, muß daher an dieser Stelle offenbleiben.

Wie hängt die konformative Stabilität des PEMA von der Taktizität ab? Dieser Frage soll im nächsten Abschnitt zunächst nachgegangen werden, bevor die Sonderstellung der höheren Poly(methacrylate) bezüglich ihrer konformativen Isotropisierungsdynamik im

Vergleich zu PMMA, insbesondere aber auch zu anderen Vinylpolymeren herauszuarbeiten ist.

4.3.3 Konformationsdynamik in Poly(methacrylaten) als Funktion von Taktizität und Seitenkettenlänge

Die regelmäßige Wiederholung einer konformativen Einheit begünstigt die Abfolge bestimmter Mikrokonformationen. Für ein isotaktisches Polymer mit seinem hohen Anteil an meso-Diaden würde man also zunächst eine konformative Struktur der Hauptkette erwarten, welche von der eines syndiotaktischen Polymers verschieden ist. Tatsächlich kristallisiert i-PMMA aber in Form einer 10_1 -Doppelhelix mit regelmäßiger $(tt)_m$ Konformation (*Abbildung 4.38b*) [Kusanagi 94], [Kusanagi 96], [Urbanek 99]. Berechnungen der Konformationsenergie von i-PMMA-Kettenstücken aus 3 Monomereinheiten [Vacatello 86] bestätigen ebenso eine energetische Begünstigung von trans-Konformationen wie neue MD Simulationen längerer i-PMMA-Oligomere in der kondensierten Phase [Yoon 01]. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer trans-Bindung mit $P_{t,iso} \approx 0,67$ zwar weniger ausgeprägt als in dem syndiotaktischen Analogon ($P_{t,iso} \approx 0,89$) [Vacatello 86], die im Grunde sterisch überfrachtete tt -Makrokonformation mit sämtlichen Estergruppen auf der gleichen Seite des Polymerrückgrates wird aber wahrscheinlich durch die dipolare Interaktion der entgegengesetzt polarisierten Carboxylsauerstoffe und Carboxylkohlenstoffe benachbarter Seitengruppen stabilisiert. *Abbildung 4.38a* veranschaulicht diese ϵ -Wechselwirkung für i-PEMA in einer idealisierten, gestreckten all-trans Konformation im Vergleich zu s-PEMA, bei welchem in der gleichen konformativen Anordnung die jeweils übernächsten Seitengruppen benachbart sind.

Eine Zuordnung der Signale des ^{13}C CP MAS Spektrums von amorphem i-PEMA kann mit Hilfe des entsprechenden Lösungsspektrums (*Kapitel 4.1.3*) bzw. über das Festkörperspektrum von kristallinem i-PMMA erfolgen [Speváček 90]. Im Detail findet man für den $\alpha\text{-CH}_3$ Kohlenstoff eine heterogen verbreiterte, strukturierte Resonanz mit Signalen bei ungefähr 20 ppm, 23 ppm und 30 ppm, deren Tieffeldverschiebung gegenüber dem eher syndiotaktischen Analogon auf die Dominanz der mm -Konfiguration zurückgeht (*Abbildung 4.38d*). Die weitgehende Übereinstimmung der konformativen Struktur von iso- und syndiotaktischen Poly(methacrylaten) legt eine analoge spektrale Zuordnung der konformativen Aufspaltung im Glaszustand als Funktion der Anzahl der γ -gauche Wechselwirkungen des Methylkohlenstoffs nahe (*Abbildung 4.38d*).

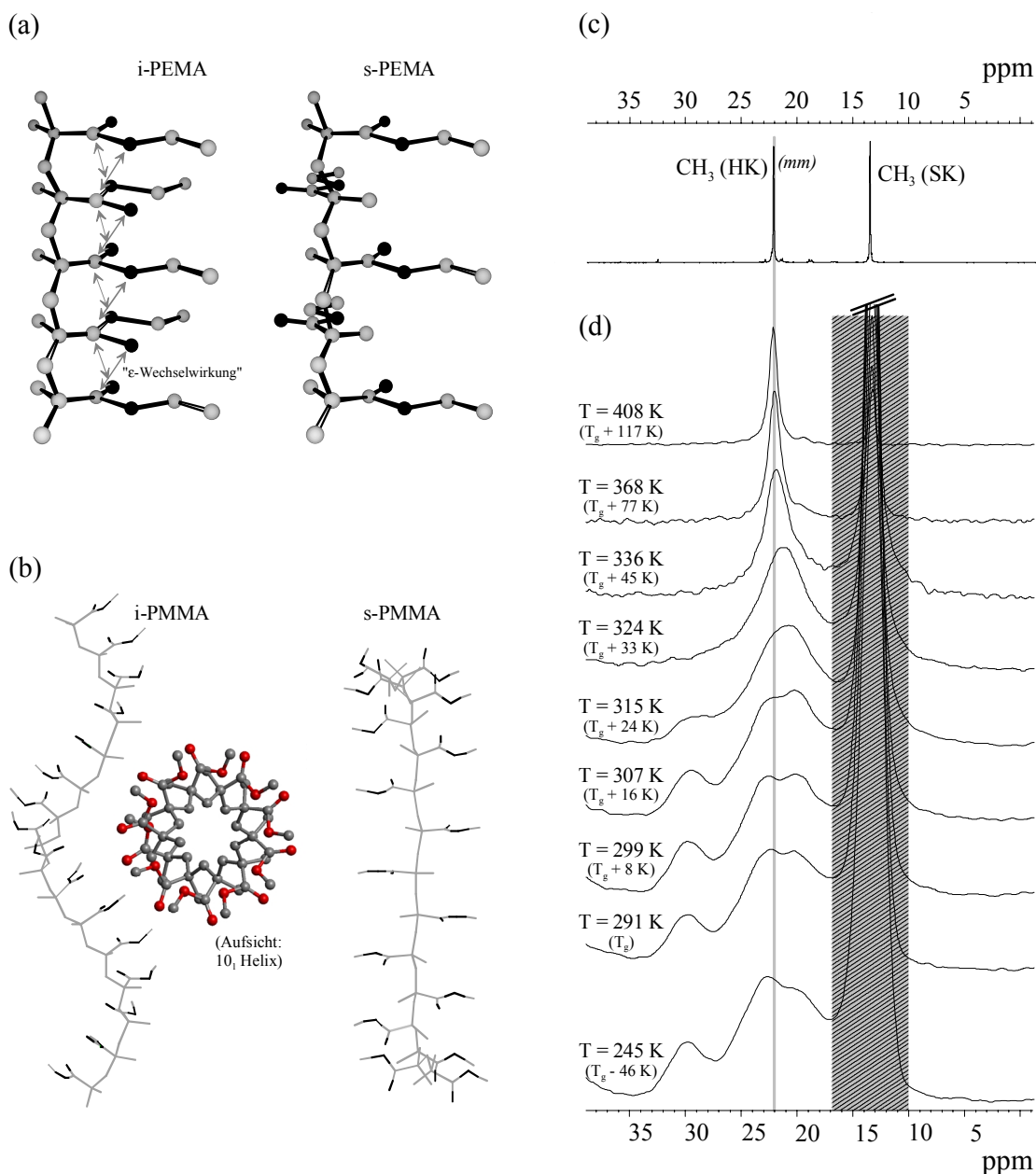


Abbildung 4.38. (a) Gestreckte all-trans Konformation von i-PEMA im Vergleich zu s-PEMA. Die Esterseitengruppen sind – wie in realen, amorphen Systemen weitgehend beobachtet (s. Text) – als parallel zueinander ausgerichtet dargestellt. – (b) Helikale Kettenstruktur im Kristall von i-PMMA (Einzelstrang einer 10₁ Doppelhelix [Kusanagi 96] und s-PMMA [Lovell 81], [Kusuyama 83]).²⁶ Es wird angenommen, daß die Struktur der Hauptkette auf i- bzw. a-PEMA übertragen werden kann. – (c), (d) Konstitution von i-PEMA ($M_w = 94\,500 \text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 291 \text{ K}$): (c) Detektion der **Konfiguration** durch ^{13}C -Flüssig-NMR (Methylresonanzen) in CDCl_3 bei RT ($B_0 = 126 \text{ MHz}$). (d) Detektion der **Konformation** durch ^{13}C CP MAS NMR ($\nu_R = 3,5 \text{ kHz}$, Methylresonanzen) an der amorphen Probe ($T = 245 \text{ K}$). Mit steigender Temperatur koaleszieren die konformativen Beiträge der hier dominierenden mm-Konfiguration ($T_{\text{koal}} = 336 \pm 5 \text{ K}$).

²⁶ Die Reproduktion der Kettenstrukturen von i- und a-PMMA erfolgte mit Hilfe des Molecular Modelling Programm Paketes Titan der Firmen Schrödinger, Portland (OR) und Wavefunction, Irvine (CA), USA (1999), welches hier lediglich zur graphischen Visualisierung kristallographisch vorgegebener Strukturparameter verwendet wurde.

Gegenüber dem eher syndiotaktischen Polymer kommt es hier aber zu einer Angleichung der Signalintensitäten insbesondere der beiden konformativen CH_3 -Resonanzen bei höherem Feld, da in i-PEMA der relative Anteil an trans-Konformeren geringer ist. Die auffällige Hochfeldverschiebung der beiden Signale mit keiner (~ 30 ppm) bzw. lediglich einer gauche-Wechselwirkung (~ 23 ppm) geht möglicherweise auf die zusätzliche Entschirmung des $\alpha\text{-CH}_3$ Kohlenstoffs durch die ε -Wechselwirkung eben lediglich in trans-Anordnung nahezu parallel ausgerichteter, benachbarter Estergruppen zurück. Es bleibt anzumerken, daß eine Anwendung des phänomenologischen Modells zur Beschreibung des γ -gauche Effektes auf Poly(methacrylate) insofern als problematisch angesehen wird, als es eine streng tetraedrische Koordination der involvierten Kohlenstoffe voraussetzt, in Poly(methacrylaten) aber der zentrale Bindungswinkel des Polymerrückgrates um den quaternären Kohlenstoff aufgrund der sterisch anspruchsvollen Seitengruppe deutlich aufgeweitet ist [Born 95].

Die mit syndiotaktischem PEMA vergleichbare konformative Struktur impliziert bereits eine ähnliche konformative Dynamik. Tatsächlich kann die Verschmelzung der einzelnen Konformationen innerhalb des CH_3 -Signals und die anschließende Bewegungsverschmälerung der koaleszierten Linie aufgrund der Dominanz einer einzigen, der mm-Konfiguration gut in 1D ^{13}C CP Spektren als Funktion der Temperatur verfolgt werden (*Abbildung 4.38d*). Durch 2D Austauschspektroskopie kann für Temperaturen oberhalb T_g die wechselseitige Umlagerung sämtlicher Konformere ineinander illustriert werden (Daten nicht gezeigt). Im Hochtemperaturbereich der Schmelze ($T > 336$ K) findet sich im Festkörperspektrum (*Abbildung 4.38c*) eine einzelne isotrope Linie des $\alpha\text{-CH}_3$ Kohlenstoffs bei der gleichen chemischen Verschiebung $\delta(\alpha\text{-CH}_3) \sim 22$ ppm wie im entsprechenden Lösungsspektrum (*Abbildung 4.3*). Das aus der Koaleszenz abgeleitete Zeit / Temperatur Wertepaar (1 ms; 336 K) fällt im Arrheniusdiagramm (*Abbildung 4.22*) mit der Isotropisierungsdynamik der Hauptkette zusammen. In Analogie zum ataktischen Polymer findet man eine erhöhte konformative Stabilität der Hauptkette, die Zeitskala der konformativen Isotropisierung ist gegenüber der segmentellen Relaxation um 2 Größenordnungen verlangsamt. Die Konfiguration ist offenbar ohne Einfluß auf die konformative Dynamik. Hintergrund ist in einem intramolekularen Bild zunächst die gleiche konformative Struktur für isotaktisches und syndiotaktisches PEMA, deren Polymerketten durch all-trans Anordnung ihrer Rückgratbindungen über ausgedehnte Bereiche gekennzeichnet sind. Die molekulare Ursache für eine Bevorzugung der trans-Konformation ist aber für a- bzw. i-PEMA eine andere. Ist es im ataktischen Polymer in erster Linie der Raumbedarf des Estersubstituenten, der die sterisch am wenigsten gehinderte trans-

Anordnung begünstigt, so favorisieren im isotaktischen Polymer die ϵ -Wechselwirkung benachbarter Carboxylfunktionen die an sich gegenüber den gauche-Konformeren sterisch benachteiligten trans-Anordnungen. Ferner erstrecken sich meso-Diaden des isotaktischen PEMA aufgrund größerer konfigurativen Einheitlichkeit ($mm = 0,92$) über durchschnittlich ausgedehntere Kettenabschnitte als racemische Diaden in ataktischem PEMA ($rr + \frac{1}{2} mr \approx 0,80$). Die Tendenz zur Ausbildung einer einheitlichen trans-Konformation ist aber für das isotaktische Polymer auch herabgesetzt, so daß insgesamt eine vergleichbare konformative Struktur zu resultieren scheint.

Ein letzter Kommentar hinsichtlich des Einflusses der Taktizität soll sich auf das dynamische Verhalten der Seitengruppe beziehen. Der für a- und i-PEMA gefundene, annähernd gleiche Anteil reorientierender Carboxylfunktionen im Glaszustand sowie dessen vergleichbare Temperaturentwicklung leuchtet grundsätzlich dann ein (*Kapitel 4.2.5*), wenn man auch den β -Prozeß, der ja eine uniaxiale Rotation der Hauptkette involviert, mit der von der Taktizität hier weitgehend unabhängigen Makrokonformation der Kette verknüpft. Die denkbare Identifikation einer speziellen Konformation oder Gruppe von Konformationen als mobile Fraktion wird aber erst nach eingehender Analyse der konformativen Struktur durch 2D DQ-NMR möglich sein [Kaji 01b].

Erfolgen konformative Umlagerungen für die Homologen des PEMA ebenfalls auf der Zeitskala t_l ihrer Hauptkettenisotropisierung? In Analogie zum PEMA kann eine erste Abschätzung von t_{Konf} über die Koaleszenz des CH_3 -Signals in temperaturabhängig aufgenommenen 1D ^{13}C CP Spektren Seitenketten-deutrierter Poly(methacrylate) durchgeführt werden (*Abbildung 4.39*). Die dynamische Mittelung einer konformativen spektralen Aufspaltung δ_{konf} von etwa 4 ppm entspricht einer Korrelationszeit $t_{\text{Konf}}(T_{\text{Koal}}) \approx 1$ ms. Sowohl für PMMA ($T_{\text{Koal}} \approx 429$ K) als auch für PHMA ($T_{\text{Koal}} \approx 321$ K) scheinen die Konformationsumlagerungen mit der WLF-Extrapolation der Isotropisierungsdynamik hin zu niedrigeren Temperaturen zusammenzufallen (*Abbildungen 4.26 und 4.27*). Die Existenz einer gemeinsamen Relaxationsmode $t_{l,\text{Konf}}$ konnte für PMMA zudem durch 2D MAS Austausch NMR bestätigt werden. *Abbildung 4.40* zeigt für $409 \text{ K} = T_g + 14 \text{ K}$ konformative Umlagerungen auf einer Zeitskala von 10^{-3} - 10^{-2} s. Eine detaillierte Analyse des KWW-Austauschaufbaus als Funktion von t_m liefert $t_{\text{Konf}} = 110 \pm 35$ ms und einen β -Exponenten von $0,37 \pm 0,10$.

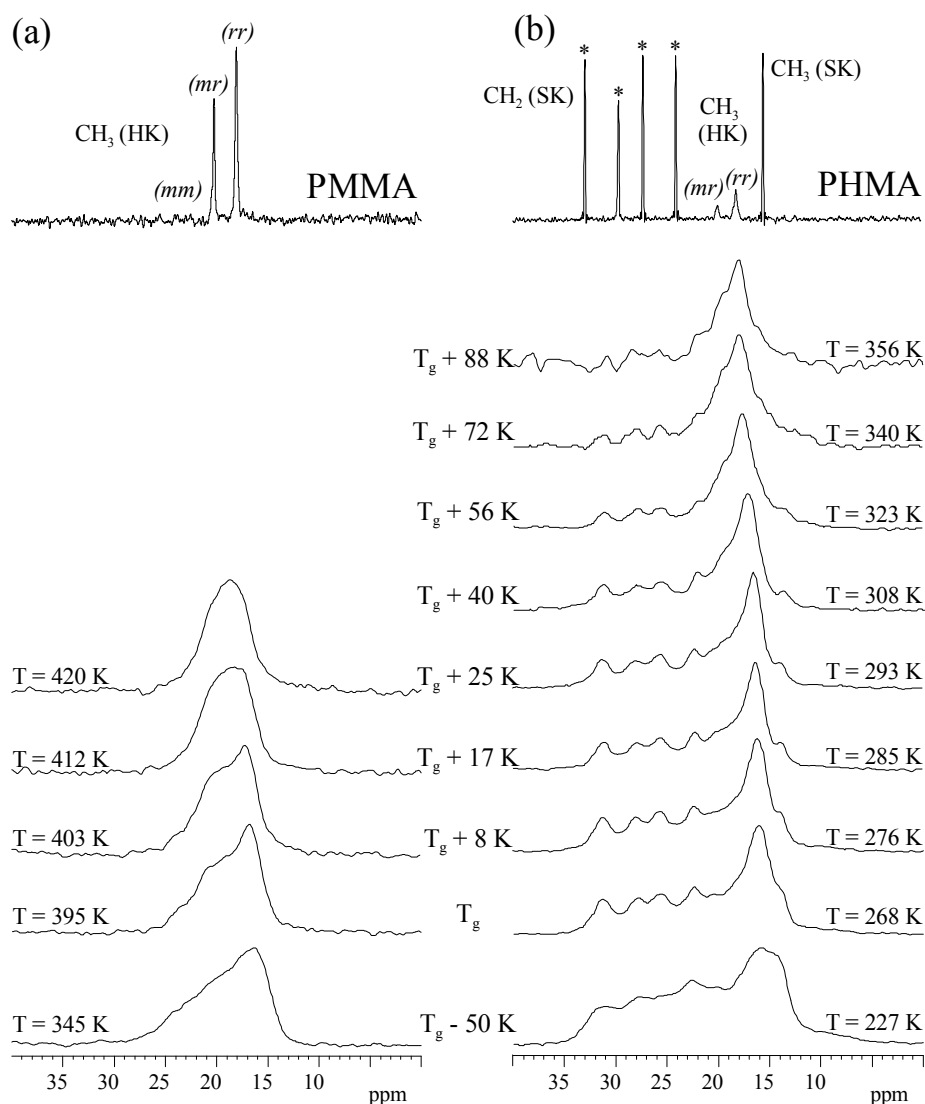


Abbildung 4.39. Konformationsumlagerungen in Poly(methacrylat) Schmelzen – $1D\ ^{13}C$ CP MAS Spektren der CH_3 -als Funktion der Temperatur. (a) PMMA ($M_w = 94\,500\text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 395\text{ K}$); (b) PHMA ($M_w = 216\,200\text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 268\text{ K}$). Signale der CD_2 -Gruppen der Seitenkette in PHMA sind gekennzeichnet (*). Ihre Intensität ist hier durch die Verwendung Seitenketten-deutrierter Polymere und kurzer CP-Kontaktzeiten ($t_{CP} = 200\text{ }\mu\text{s}$) unterdrückt.

PMMA nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als hier $t_{l,Konf}$ mit der segmentellen Relaxation t_α zusammenfällt. Im Gegensatz dazu weisen die höheren Homologen eine erhöhte konformative Stabilität auf, $t_{l,Konf}$ und $t_{\alpha(\beta)}$ sind zeitlich getrennt. Sowohl die Koaleszenztemperatur $T_{Koal}(t_{l,Konf})$ als auch die Fragilität $m(t_{l,Konf})$ erweisen sich als geeignete Parameter, diesen Trend einer erhöhten konformativen Mobilität des PMMA zu dokumentieren (Tabelle 4.10). So liegt T_{Koal} für PMMA mit $\sim T_g + 28\text{ K}$ deutlich näher an T_g als bei PEMA ($T_g + 46\text{ K}$) oder PHMA ($T_g + 53\text{ K}$). $m(t_{l,Konf})$ ist über die Steigung der Viskosität η bzw. der Korrelationsrate t_c^{-1} eines Relaxationszweiges bei T_g definiert und kann

demnach direkt in Abhängigkeit von charakteristischen Parametern der VFT- (*Gleichung 2.4*) bzw. der WLF-Gleichung (*Gleichung 2.3*) ausgedrückt werden, da diese Beziehungen ja die Temperaturabhängigkeit von η bzw. t_c^{-1} funktionalisieren [Donth 01]. Mit *Gleichung 2.2* folgt:

$$m(T_g) = \frac{B \cdot \lg e \cdot T_g}{(T - T_\infty)^2} = \frac{C_1^g \cdot T_g}{C_2^g} \quad (4.23)$$

Die WLF-Parameter der einzelnen Poly(methacrylate) sind *Tabelle 4.9* entnommen. PEMA, PBMA und PHMA ($m(t_{l,Konf}) = 61 \pm 4$) erweisen sich gegenüber PMMA ($m(t_{l,Konf}) = 93$) als die stärkeren Glasbildner.²⁷ Im Gegensatz dazu nimmt die Fragilität $m(t_\alpha)$ der segmentellen Relaxation mit steigender Seitenkettenlänge innerhalb der PnAMA-Serie kontinuierlich ab [Beiner 99], [Beiner 01] (*Tabelle 4.10*). Da m anschaulich die thermische Stabilität molekularer kurzreichweitiger Ordnungen ausdrückt, impliziert eine Übertragung dieses ursprünglich anhand rheologischer t_α -Relaxationsdaten eingeführten Parameters [Angell 91] auf $t_{l,Konf}$ für PEMA und seine höheren Homologen eine äquivalente Temperaturabhängigkeit der konformativen intramolekularen Ordnung. Die Überwindung intersegmenteller Wechselwirkungen, deren Zeitskala über t_α gegeben ist, ist demgegenüber für höhere Poly(methacrylate) zunehmend stärker thermisch aktiviert. Die konformative Isotropisierung der Poly(methacrylate) ($C \geq 2$) kann, anders ausgedrückt, durch einen annähernd gleichen WLF-Parametersatz ausgedrückt werden (*Tabelle 4.9*), wohingegen die WLF-Koeffizienten der segmentellen Relaxation deutlich voneinander abweichen. *Abbildung 4.25* veranschaulichte bereits, wie $t_{l,Konf}$ für PEMA, PBMA und PHMA als Funktion der relativen Temperatur $T^* = T - T_g$ nahezu in einem Masterplot zusammenfallen, während die universelle Relaxationsmode des PMMA deutlich abgetrennt ist. In *Abbildung 4.41* sind nun explizit konformative Isotropisierungsdynamik und α -Relaxation der untersuchten Poly(methacrylate) gemeinsam als Funktion der reduzierten Temperatur T_g/T dargestellt. Während die Fragilität des α -Prozesses monoton von PMMA zu PHMA abnimmt, nähert sich $t_{l,konf}$ mit zunehmender Seitenkettenlänge einem Masterplot an. Die Annäherung der segmentellen Relaxation $t_{\alpha(\beta)}$ an $t_{l,Konf}$ mit zunehmender Seitenkettenlänge geht *nicht* auf eine

²⁷ Die Rechtfertigung zur Bestimmung von m für PHMA und PBMA am Glasübergang, d. h. weit außerhalb des experimentellen Meßbereiches von t_α , ergibt sich aus Analyse der konformativen Dynamik für PEMA einerseits und der Beobachtung einer weitgehend analogen Temperaturabhängigkeit von $t_{l(Konf)}$ für PEMA, PBMA und PHMA anderseits.

unterschiedliche konformative Stabilität der Hauptkette zurück, sondern beruht, wie in *Kapitel 4.2.7* ausführlich dargelegt wurde, auf der Abnahme der Glas temperatur mit steigender Länge der Seitenkette („interne Plastifizierung“).

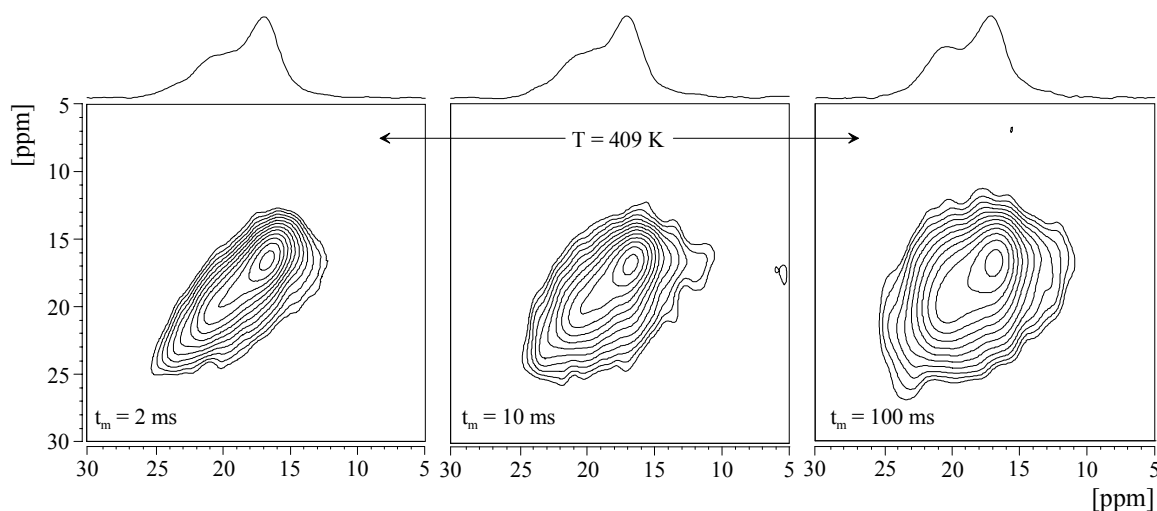


Abbildung 4.40. ^{13}C CP MAS Austausch-NMR an der CH_3 -Gruppe von ^2H -markiertem $(-\text{CO}_2\text{CD}_3)$ PMMA ($M_w = 94\,500 \text{ g mol}^{-1}$; $T_g = 395 \text{ K}$) bei $T = 409 \text{ K} = T_g + 14 \text{ K}$. Der konformative Austausch findet auf der Zeitskala der α -Relaxation statt (vgl. Abbildung 4.26).

Was ist die strukturelle Ursache für die konformative Stabilität der höheren Poly(methacrylate)? Im Rahmen der WAXS-Untersuchungen an Poly(methacrylaten) ist bereits angeklungen, daß möglicherweise der Inkompatibilität der Methacrylat-Hauptkette und ihrer aliphatischen Seitengruppen eine entscheidende Rolle zukommt bei der Erklärung der größeren konformativen Ordnung von PEMA, PBMA oder PHMA gegenüber PMMA (*Kapitel 4.3.1*). Tatsächlich konnten die WAXS-Streubilder der höheren Homologen unter der Annahme einer bevorzugten Zusammenlagerung der Seitenketten interpretiert werden, während eine solche „Nanophasenseparation“ für PMMA nicht beobachtet wurde (*Kapitel 4.3.1*). Ein ähnliches Verhalten wird auch für Polysiloxane gefunden, wo Poly(ethylsiloxan) [Beatty 75] im Gegensatz zu Poly(methylsiloxan) [Friedrich 87] eine Mesophase ausbildet. Neuere röntgenographische Untersuchungen an amorphen Polymersystemen wie Poly(di-n-alkylitaconaten) [Arrighi 00] oder Polyimiden [McCreight 99], die in Analogie zu der Poly(methacrylat)-Serie eine aliphatische Seitenketten variabler Länge an einem polareren Polymerrückgrat kennzeichnet, sind ebenfalls unter der Annahme einer Tendenz zur bevorzugten Zusammenlagerung jeweils ihrer Haupt- bzw. Seitenketten interpretierbar.

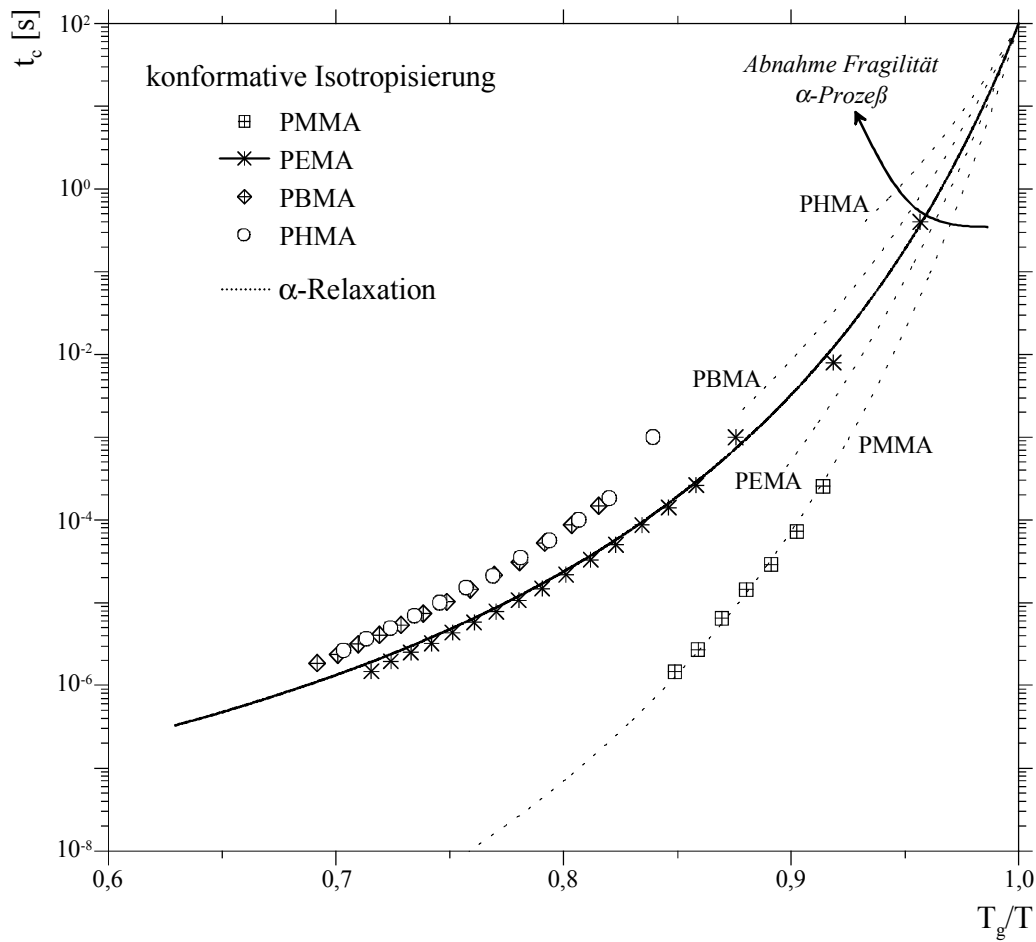


Abbildung 4.41. Konformative Isotropisierung und α -Relaxation der Poly(methacrylat)-Serie. Beim Übergang von PMMA zu PEMA sowie insbesondere zu PBMA und PHMA nähert sich $t_{l,konf}$ einem Masterplot an, während t_α für die homologe PMA-Serie durch eine monotone Änderung der Fragilität mit der Seitenkettenlänge gekennzeichnet ist. Die WLF-Kurven des reinen α -Prozesses sind in dem experimentell zugänglichen Temperaturbereich $T_g < T < T_c$ eingezeichnet [Garwe 96].

	Vinylpolymer						
	PP	PIB	a-PMMA	a-PEMA	i-PEMA	a-PBMA	a-PHMA
$m(t_\alpha)$	137 ^[i]	46 ^[i]	179 ^[iii] / 105 ^[iii]	132 ^[iii] / 114 ^[iii]	73 ^[iv]	60 ^[iii] / 64 ^[iii]	36 ^[iii]
$m(t_{l,Konf})$	—	—	93 ^[iv]	56 ^[iv]	58 ^[iv]	63 ^[iv]	63 ^[iv]
$T_{Koa} - T_g$ [K]	14 ^[v]	25 ^[v]	28 ^[iv]	49 ^[iv]	46 ^[iv]	—	53 ^[iv]
$(T_{Koa}$ [K])	(264)	(205)	(423)	(387)	(336)	—	(322)

Tabelle 4.10. Vergleich charakteristischer Kenngrößen für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten der segmentellen Relaxation bzw. der konformativen Isotropisierung, den Fragilitäten am Glasübergang $m(t_\alpha)$ bzw. $m(t_{l,Konf})$ sowie der Koaleszenztemperatur T_{Koa} ($T_{Koa} \approx 1$ ms), für einfache Vinylpolymere inklusive der niederen Poly(methacrylate). Referenzen: [i] [Böhmer 93], [ii] [Beiner 01], [iii] [Beiner 99], [iv] [diese Arbeit], [v] [Zemke 94a].

Auch die beobachtete Inkompatibilität von Haupt- und Seitenkette in Poly(methacrylaten) läßt sich letztlich natürlich auf die Struktur der Monomere selbst zurückführen. Geht man nun nicht vom PMMA durch Verlängerung der Seitenkette zu immer komplexeren Systemen, sondern vereinfacht im Gegenteil die Monomerstruktur sukzessiv, so erhält man die Reihe PMMA (disubstituiertes, asymmetrisches Vinylpolymer) → Polyisobutylen (PIB, disubstituiertes, symmetrisches Vinylpolymer) → Polypropylen (PP, monosubstituiertes Vinylpolymer) → Polyethylen (PE, reines, unsubstituiertes Vinylpolymer). Ein Absinken der Koaleszenztemperaturen relativ zur jeweiligen Glastemperatur von PMMA ($T_{\text{Koal}} = T_g + 28 \text{ K}$) über PIB ($T_{\text{Koal}} = T_g + 25 \text{ K}$) nach PP ($T_{\text{Koal}} = T_g + 14 \text{ K}$) deutet bereits die sinkende konformative Stabilität der Polymerkette mit zunehmend kleinerer Seitenkette an (Tabelle 4.10). Tatsächlich konnten Zemke et al. insbesondere für Polypropylen explizit die Koexistenz von Konformationsumlagerungen und segmenteller Relaxation auf einer einheitlichen Zeitskala in der polymeren Schmelze nachweisen [Zemke 94b].

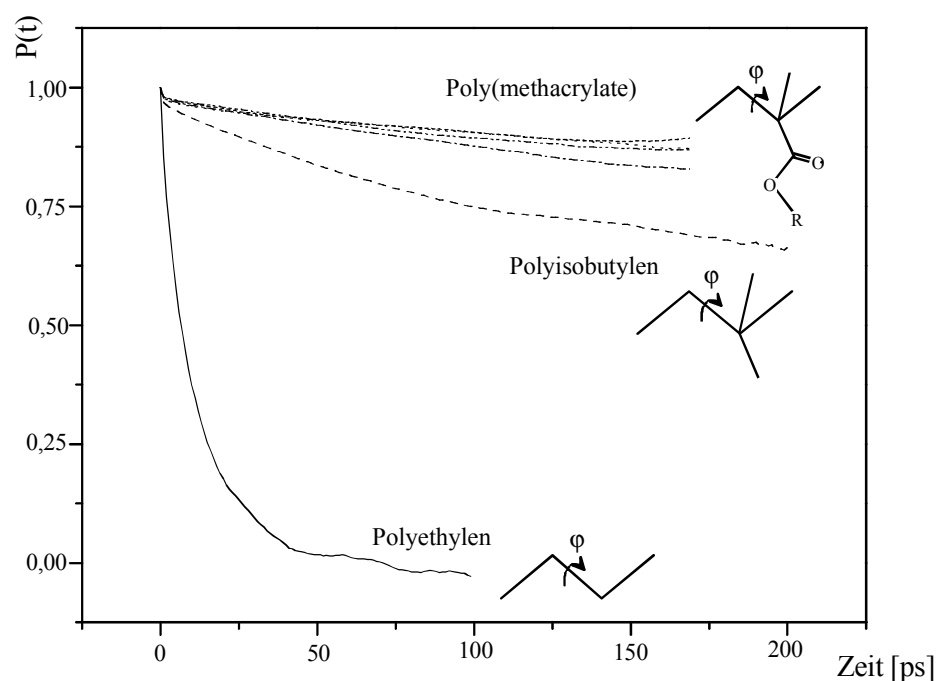


Abbildung 4.42. MD-Simulationen zur konformativen Stabilität der Poly(methacrylate) *a*-PMMA, *a*-PEMA, *i*-PMMA und *i*-PEMA im Vergleich zu den Vinylpolymeren PIB und PE, reproduziert nach [Yoon 01]. Die Autokorrelationsfunktion des Hauptkettentorsionswinkels ϕ , $P(t)$, fällt mit zunehmend kleinerer Seitenkette deutlich schneller ab. Eine direkte, anschauliche Interpretation der geringen Differenzen in $P(t)$ für die Poly(methacrylate) untereinander erscheint allein aufgrund der Simulation schwierig, da die Rechnungen bei einer konstanten Temperatur von $T = 400 \text{ K}$ durchgeführt wurden, während sich die realen Glastemperaturen um mehr als 100 K unterscheiden. MD-Simulationen bei verschiedenen Temperaturen lagen zum Abschluß dieser Arbeit noch nicht vor.

Eine neue, aus dieser Arbeit heraus inspirierte Analyse nähert sich der Kettendynamik als Funktion der Seitenkettenstruktur durch Molekular-Dynamik Simulationen an ataktischem und isotaktischem PMMA bzw. PEMA im Vergleich zu PIB und PE [Yoon 01]. Aufgrund heute verfügbarer Rechenleistungen ist die Simulation des dynamischen Verhaltens längerer Kettensegmente aus 20 Monomereinheiten im festen Zustand möglich,²⁸ so daß molekulare Grundlagen der in der vorliegenden, experimentellen Arbeit entwickelten Vorstellungen zur molekularen Dynamik in Poly(methacrylat)-Schmelzen jetzt auch für Simulationen zugänglich werden. An dieser Stelle soll aus zahlreichen Verknüpfungspunkten zwischen Experiment und Simulation, wie der Berechnung von WAXS-Streukurven von PEMA als Funktion der Taktizität oder der Bestätigung des hohen Ordnungsparameters der intramolekularen Seitengruppenorientierungen sowie ihrer Eignung als Sonde für die Untersuchung der Hauptkettendynamik, lediglich die konformative Stabilität der Hauptkette herausgestellt werden. Führt man eine Torsionswinkel-Autokorrelationsfunktion des Polymerrückgrates

$$P(t) = \frac{\langle \cos \varphi(t) - \cos \varphi(0) \rangle - \langle \cos \varphi(0) \rangle^2}{\langle \cos \varphi(0) - \cos \varphi(0) \rangle - \langle \cos \varphi(0) \rangle^2} \quad (4.24)$$

ein, so findet man für PIB, insbesondere aber für PE über den betrachteten Simulationszeitraum gegenüber den Poly(methacrylaten) einen deutlich schnelleren Abfall von $P(t)$ (*Abbildung 4.42*) [Yoon 01]. Zusammenfassend wird eine gegebene Konformation der Hauptkette eines Vinylpolymers also mit zunehmender *Anzahl* und *Größe* ihrer Seitengruppen stabilisiert. Dieser Befund stellt gegenüber dem makroskopischen Bild der Inkompatibilität von Haupt- und Seitenkettenbereichen der Poly(methacrylate) insofern eine Erweiterung dar, als diese Nanophasenseparation vor allem mit der unterschiedlichen *Polarität* von Polymerrückgrat einschließlich Carboxylfunktion und aliphatischer Seitengruppe erklärt wurde.

²⁸ Im Vergleich dazu schließen Simulationen aus dem Jahr 1986 von Vacatello und Yoon zur Konformation von PMMA Kettensegmente bestehend aus maximal lediglich 3 Monomeren ein.

Kapitel 5

Eingeschränkte molekulare Dynamik in formstabilen Polyphenylen-Dendrimeren

Im vorangehenden Kapitel wurde die komplexe molekulare Dynamik in einem klassischen Polymersystem, den Poly(methacrylaten), vor dem Hintergrund einer bereits entwickelten, umfassenden polymerphysikalischen Literatur diskutiert. Demgegenüber soll in diesem Kapitel gezeigt werden, daß die bestehende Breite an modernen Festkörper-NMR-Methoden darüber hinaus geeignet ist, die Geometrie und die Zeitskala molekularer Dynamik erst in jüngster Vergangenheit synthetisierter polyaromatischer Dendrimere (*Abbildung 5.1*) zu erschließen. In Analogie zu den Untersuchungen an Poly(methacrylaten) wird auch hier herausgearbeitet werden, daß die spezifische Struktur der Systeme zu einer wesentlichen Einschränkung der molekularen Dynamik führt. Im Zentrum steht dabei der experimentelle Nachweis der Formstabilität und Steifigkeit einzelner Polyphenylen-Dendrimermoleküle. Diese Eigenschaften bilden die Grundlage ihrer möglichen Anwendung.

Dazu werden zunächst die Bedeutung, die Synthese sowie bereits bestehende Untersuchungen ihres dynamischen Verhaltens kurz vorgestellt (*Kapitel 5.1*). Im Anschluß erfolgt dann eine differenzierte Analyse der schnellen (*Kapitel 5.2*) sowie der langsamen Dynamik (*Kapitel 5.3*) in Polyphenylen-Dendrimeren bis hin zur vierten Generation (G_4) mittels moderner Festkörper-NMR-Methoden. Hohe spektrale Auflösung wird durch Probenrotation am magischen Winkel erreicht. Es kommen dabei Wiedereinkopplungsmethoden zur Anwendung, in denen durch eine symmetrische Platzierung zweier π -Pulsfolgen um eine Evolutions- oder Mischzeit die Anregung bzw. Rekonversion bestimmter Nichtgleichgewichtsspinzustän-

de vermittelt der durch MAS zunächst ausgemittelten heteronuklearen dipolaren Kopplung (REPT) sowie der chemischen Verschiebungsanisotropie (CODEX) erfolgt. Für die Messungen werden lediglich geringe Probenmengen (typischerweise < 100 mg) ohne Isotopenmarkierung benötigt. Die Ergebnisse werden schließlich vor dem Hintergrund möglicher Gesamtbewegungsmodelle zusammenfassend erläutert (*Kapitel 5.4*).

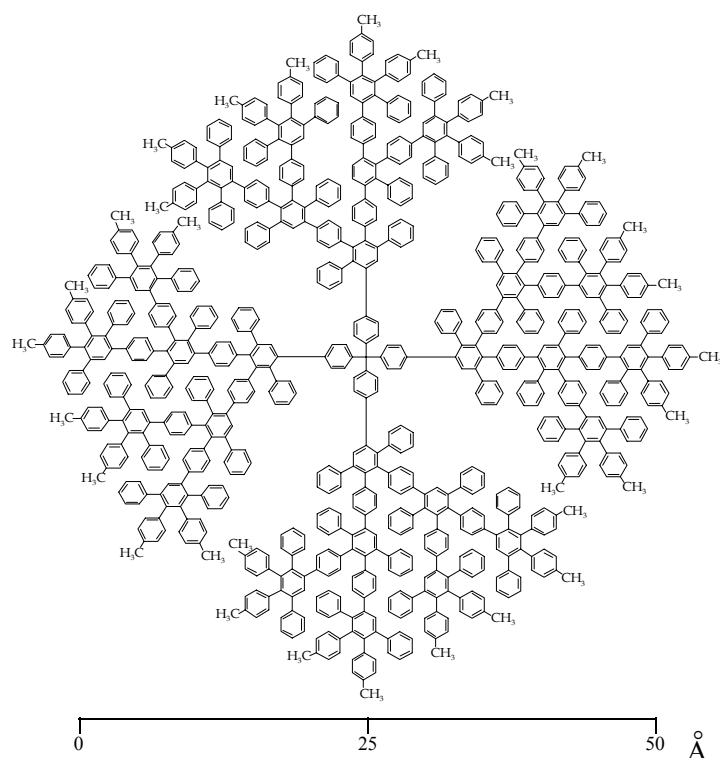


Abbildung 5.1. Molekülstruktur und räumliche Ausdehnung von Td-G₃(-Me)₃₂.

5.1 Polyphenylen-Dendrimere: Systeme

5.1.1 Begriffsbildung und Bedeutung

Seit Veröffentlichung einer ersten Synthese durch Vögtle et. al. [Buhleier 78] haben sich Dendrimere zu einem fruchtbaren und mittlerweile etablierten wissenschaftlichen Betätigungsfeld für die moderne präparative Chemie ausgeweitet [Fischer 99]. Dendrimere sind Kaskadenmoleküle, die durch repetitive Reaktionssequenzen aufgebaut werden. Jede Wiederholung führt auf ein Dendrimer der nächst höheren Generation. Zwei fundamentale Synthesekonzepte werden unterschieden. Bei dem von Vögtle et. al. [Buhleier 78] eingeführten, diver-

genten Ansatz erfolgt der dendritische Aufbau ausgehend von einem multifunktionellen Kernmolekül hin zur Peripherie. Jeder Wachstumsschritt ist dabei durch die Funktionalität n der verzweigenden Einheit A_nB charakterisiert. Demgegenüber schreitet die zuerst von Féchet [Fréchet 90] realisierte, konvergente Synthese von außen nach innen fort. – Eine denkbare Anwendung dieser hochmolekularen, monodispersen Verbindungen ist vor allem mit ihrer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Nach einem auf deGennes zurückgehenden Konzept der dichtesten Packung [deGennes 83] sollte die Dichte dendritischer Schalen zur Peripherie des Moleküls hin zunehmen, da der Dendrimerdurchmesser linear, die Zahl der Verzweigungen aber exponentiell ansteigt. In der Mehrzahl der realen Systeme kommt es aber durch die inhärente Mobilität der aliphatischen Armsegmente zu Rückfaltungseffekten [Wooley 97], [deBaecker 98] bis hin zu homogenen Dichteverteilungen [Scherrenberg 98]. Da flexible Dendrimere sich also in ihrem Verhalten leichter zugänglichen, linearen Polymeren annähern, bestand für den Aufbau definierter dreidimensionaler Strukturen Bedarf an starren Dendrimergerüsten. Ein Ansatz ist der Aufbau polyaromatischer Dendrimergerüste, deren Bewegungsfreiheitsgrade *a priori* auf rotatorische Bewegungen um σ -Bindungen zwischen zwei Phenylringen beschränkt sein sollten. Solche Polyphenylen-Dendrimere wurden in den Arbeitsgruppen um Miller [Miller 90] und Müllen [Morgenroth 98] realisiert. Durch ihre hochfunktionalisierbare, globuläre Oberfläche über einem Kern geringerer Dichte können sie auf der einen Seite als multiplikative Träger für Katalysatoren, Farbstoffe oder medizinische Diagnostika dienen, fungieren aber auch als Wirt für Einschlussverbindungen [Vögtle 01].

5.1.2 Synthetische Aspekte und Charakterisierung.¹

Die in dieser Arbeit untersuchten polyaromatischen Dendrimere basieren sämtlich auf 1,3,4-substituierten Benzolringen als Verzweigungspunkt. Sukzessives Wachstum des dendritischen Systems wird durch [2+4] Diels-Alder Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon-Derivaten an ethinyl-substituierte Polyphenylene erreicht. Ausgangspunkt der divergenten Synthese ist dabei das tetraedrische, tetrafunktionalisierte Kernmolekül Tetra(4-ethinylphenyl)methan (*Abbildung 5.2*) [Su 97]. In *Tabelle 5.1* sind die betrachteten Polyphenylen-Dendrimere zusammengestellt. Der Schwerpunkt der dynamischen Untersuchungen liegt dabei auf methylosubstituierten A_2B -verzweigten Systemen mit tetraedrischem Kern. Hier

¹ Die vermessenen Dendrimere wurden überwiegend von Dr. Uwe-Martin Wiesler am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz synthetisiert. Die Dendrimere mit AB - bzw. A_4B -Verzweigung, $Td-G_2(-H)_8$ bzw. $Td-G_2(-H)_{32}$, wurden von Dipl.-Chem. Tanja Weil, ebenfalls MPI-P, zur Verfügung gestellt.

wurde erwartet, daß die peripheren Methylgruppen im Vergleich zu ihren unsubstituierten Analogen das NMR Relaxationsverhalten und damit das Signal-Rausch-Verhältnis der Festkörperspektren signifikant verbessern.

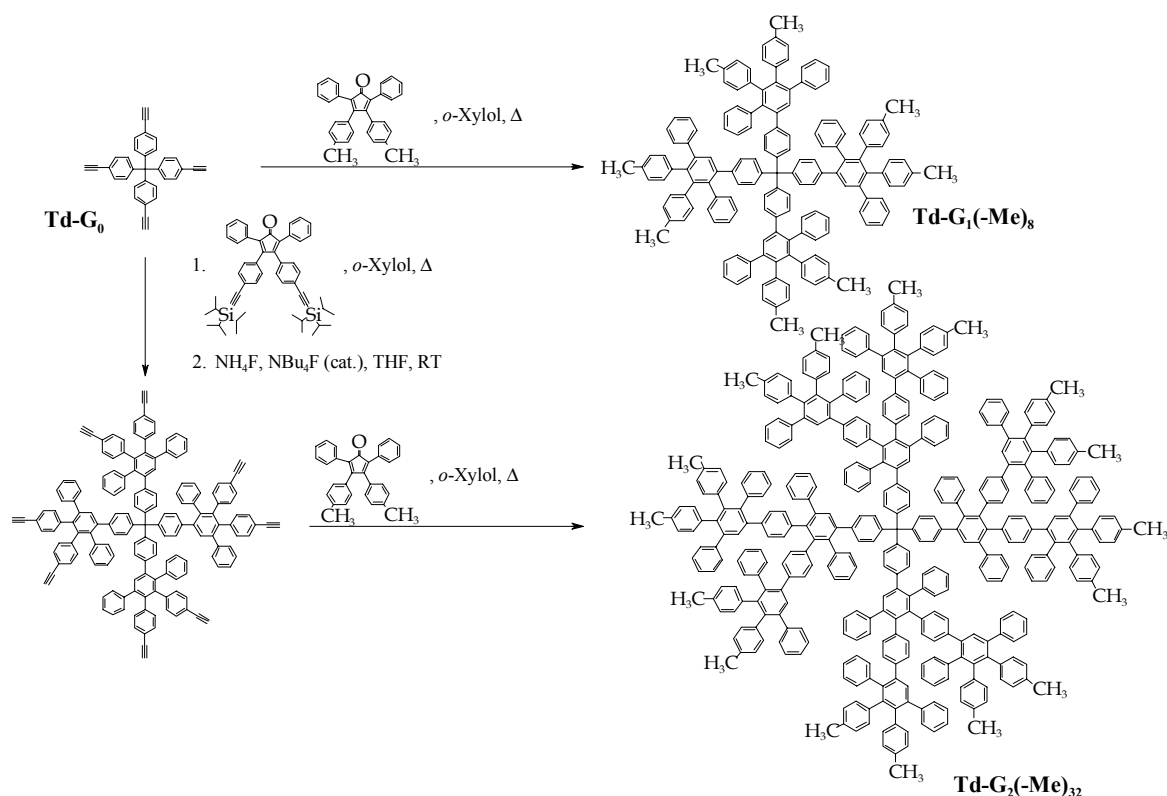


Abbildung 5.2. Divergente Synthese methylfunktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere der ersten und zweiten Generation. Die Darstellung höherer Generationen (G_3 , G_4) und alternativer Oberflächensubstitutionsmuster ($\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) erfolgt analog.

Sämtliche untersuchten Systeme sind amorph, lediglich **Td-HexG₁(-H)₈** existiert darüber hinaus auch in einer kristallinen Modifikation. Die Löslichkeit der Dendrimere in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, THF oder Toluol ist gegenüber linearen Polyphenylenen erhöht und steigt ferner mit der Dendrimergeneration an. Ist **Me-G₁(-Me)₈** praktisch unlöslich ($< 1 \text{ g l}^{-1}$), so zeigen **Me-G₂(-Me)₁₆** und **Me-G₃(-Me)₃₂** eine deutlich erhöhte Löslichkeit von mehr als 10 g l^{-1} . Um ihre Reinheit und weitgehende Monodispersität ($M_w / M_n \approx 1,05$) zu prüfen, konnten dennoch alle Dendrimere sowohl durch MALDI-TOF oder MD Massenspektrometrie als auch mittels ^1H - und ^{13}C -Lösungs-NMR Spektroskopie charakterisiert werden. Desweiteren zeigen die betrachteten Systeme insgesamt eine bemerkenswerte thermische Stabilität, die aber von ihrer Funktionalisierung abhängig ist. Thermogravimetrische Analyse liefert für die unsubstituierten Dendrimere Zersetzungstemperaturen von über

500 °C, während diejenigen ihrer alkylsubstituierten Analogen bei etwa 400 °C liegen. In den Thermogrammen differenzkalorimetrischer Untersuchungen finden sich für methyl- und unsubstituierte Derivate weder Glas- noch sonstige Phasenübergänge. Demgegenüber zeigen die dodecylsubstituierten, bei Raumtemperatur flüssig-kristallinen Polyphenylen-Dendrimere das komplexe Phasenverhalten amphiphiler Moleküle [Wiesler 01a], worauf in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels noch näher eingegangen wird. Weiterführende experimentelle Angaben finden sich unter den in *Tabelle 5.1* angegebenen Referenzen.

Verzweigung	Dendrimer	Summenformel	Molekulare Masse [g mol ⁻¹]		Anzahl der Phenylringe	Referenz
			berechnet	experimentell		
A ₂ B	Td-G ₁ (-Me) ₈	C ₁₅₃ H ₁₁₆	1954,6	1954,7	24	[i]
	Td-G ₁ (-C ₁₂ H ₂₅) ₈	C ₂₄₁ H ₂₉₂	3189,01	3187,3	24	[ii]
	Td-G ₂ (-Me) ₁₆	C ₄₀₁ H ₂₉₂	5133,7	5131,9	64	[i]
	Td-G ₂ (-H) ₁₆	C ₃₈₅ H ₂₆₀	4886,3	4887,0	64	[iii]
	Td-G ₂ (-C ₁₂ H ₂₅) ₁₆	C ₅₇₇ H ₆₄₄	7618,7	7618,0	64	[iv]
	Td-G ₃ (-Me) ₃₂	C ₈₉₁ H ₆₄₀	11386,1	11414,9	144	[i]
	Td-G ₃ (-H) ₃₂	C ₈₅₉ H ₅₈₀	10974,1	11006,0	144	[iii]
	Td-G ₄ (-H) ₆₄	C ₁₈₂₅ H ₁₂₂₀	23149,8	23217,0	304	[iii]
AB	Td-HexG ₁ (-H) ₈	C ₂₂₂ H ₁₅₀	2817,6	2816,4	28	[iii]
	Td-G ₂ (-H) ₈	C ₂₄₁ H ₁₆₄	3060,0	-	40	[v]
A ₄ B	Td-G ₂ (-H) ₃₂	C ₆₇₃ H ₄₅₂	8539,0	-	112	[v]

Tabelle 5.1. Untersuchte Polyphenylen-Dendrimere. Die molekularen Massen wurden über MALDI-TOF und MD Massenspektrometrie bestimmt. Weitere experimentelle Details finden sich in [i] [Wind 01a]; [ii] [Wiesler 01a]; [iii] [Wiesler 01b]; [iv] [Loi 01b]; [v] [Wheil 01a].

5.1.3 Struktur und Dynamik

Molekular-Mechanik (MM) und Molekular-Dynamik (MD) Simulationen ermöglichen einen ersten Einblick in die strukturellen Eigenschaften von Polyphenylen-Dendrimern und deren zeitliche Entwicklung. Unter der experimentell notwendigen, vereinfachten Annahme

eines vollkommen symmetrischen dendritischen Gerüsts mit gestreckten Armsegmenten konnten die Strukturen der Systeme mit einem Cerius² Molecular-Modelling Programmpaket simuliert und visualisiert werden. Dabei wurde ein MM(85) Kraftfeld sowie der konjugierte Gradient 200 Algorithmus genutzt [Morgenroth 97]. Die Molekülform ist dann durch das Kernmolekül aufgeprägt, und man gelangt zu tetraedrischen Strukturen für den Td-Kern bzw. zu hantelförmigen Strukturen, wenn man Biphenyl, einen alternativen Kernbaustein, verwenden würde. Für Dendrimermoleküle der Td-G_n(H)_{2ⁿ}-Serie (n = 1, 2, 3, 4) ergeben sich maximale Ausdehnungen von 2,5, 3,8, 5,1 bzw. 6,4 nm. Diese Dimensionen werden experimentell durch Untersuchungen mittels AFM [Zhang 00], Lichtstreuung [Wiesler 01a] und TEM [Wiesler 01b] bestätigt. Weiterführende MD Rechnungen an zu unseren Systemen analogen tetraedrischen Dendrimeren identifizieren eine asymmetrische, hantelförmige Struktur mit einer intramolekularen Paarung jeweils zweier gestreckter dendritischer Zweige als das energetisch stabilste Konformer [Brocorens 99]. Trotz intramolekularer Dynamik in Form von Reorientierungen gesamter Armsegmente sowie von Pentaphenylbenzol-Einheiten ändert sich die Form des Dendrimermoleküls während der Simulation nicht. Seine globale Nano-Architektur bleibt erhalten. Es wurde gezeigt, daß die diskutierten Prozesse mit großräumigen, auf einer ns-Zeitskala ablaufenden Torsionswinkelfluktuationen mit Amplituden bis zu 40° einhergehen. Der MD Ansatz bleibt aber auf eine *in vacuo* Analyse kleiner, isolierter Dendrimermoleküle der ersten und zweiten Generation beschränkt. Erste experimentelle Untersuchungen der Dynamik erfolgten durch zeitaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie an Polyphenylen-Dendrimeren mit kovalenter, peripherer Anbindung von Chromophoren [Karni 99]. Dabei konnten verschiedene Bewegungsmoden detektiert werden, ihre direkte strukturelle Zuordnung war jedoch nicht möglich.

Sind also sowohl mikroskopische als auch Streumethoden bereits mit Erfolg auf eine strukturelle Charakterisierung polyaromatischer Dendrimere angewandt worden, existiert eine detaillierte experimentelle Analyse ihres dynamischen Verhaltens über bestehende MD Simulationen hinaus bisher nicht. Diese Lücke durch die Anwendung moderner Festkörper-NMR-Techniken zu schließen, ist der Inhalt der verbleibenden Abschnitte dieses Kapitels. Begünstigt wird die Nutzung der NMR dabei durch eine klare spektrale Trennung tertiärer und quaternärer aromatischer Kohlenstoffe. Mittels Spin-Echo FT-Techniken aufgenommene ¹³C-Lösungsspektren veranschaulichen diese spektrale Auflösung, da hier die Multiplikativität des ¹³C-Signals über die Phase des Spektrums dekodiert ist (*Abbildung 5.3*) [Brown 81].

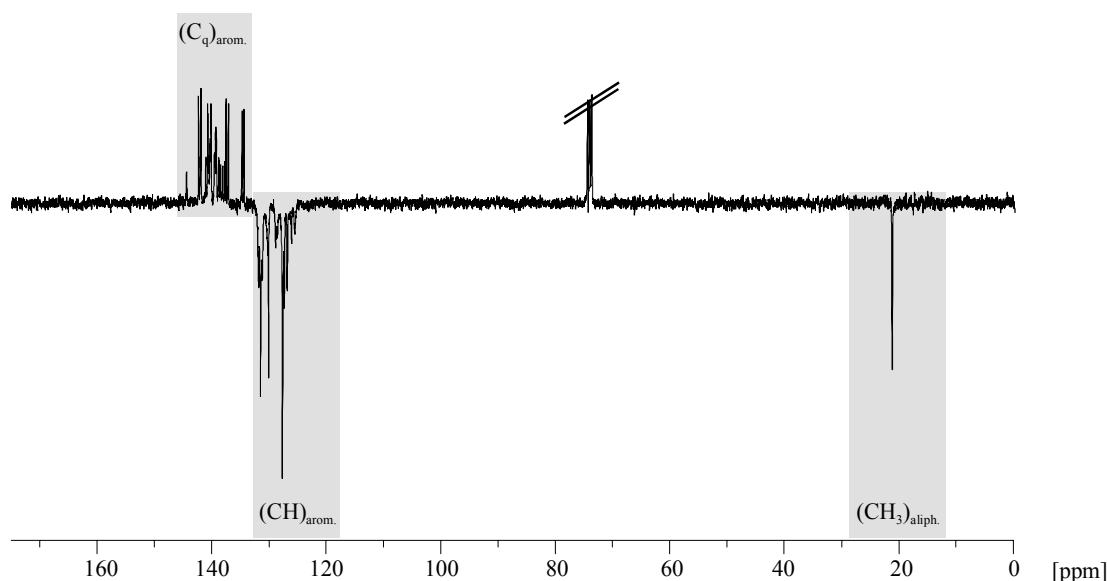


Abbildung 5.3. J -moduliertes ^{13}C -Spin-Echo Lösungs-NMR-Spektrum von $\text{Td-G}_2(-\text{Me})_{16}$ in CD_2Cl_2 , aufgenommen an einem Bruker Advance 500 MHz Spektrometer bei RT.

5.2 Schnelle Dynamik in Polyphenylen-Dendrimern

5.2.1 REPT-HDOR: Aktivierung und Generationsabhängigkeit schneller Bewegungen

Der heteronukleare ^1H - ^{13}C dipolare Kopplungstensor ist sensitiv auf Reorientierungen der ihm zugrundeliegenden C-H-Bindungen am aromatischen Ring. Schnelle ns-Torsionswinkelfluktuierungen, wie sie von MD Simulationen vorausgesagt wurden, sollten also zu einer direkt meßbaren, schnellen dynamischen Mittelung dieser heteronuklearen Dipolkopplung führen. Die aus den Rotationsseitenbandenmustern der indirekten Dimension von REPT-HDOR Spektren (Abbildung 5.4a) extrahierten CH-Kopplungen sind sowohl Funktion des internuklearen CH-Abstandes als auch der Dynamik auf der experimentellen Zeitskala. Für wohldefinierte molekulare Fragmente wie CH, CH_2 oder CH_3 mit bekannten Kern-Kern-Abständen kann die dynamische Information direkt abgeleitet werden. Abbildung 5.4b zeigt Seitenbandenmuster aromatischer CH-Signale in Abhängigkeit von Generation und Temperatur. In allen Fällen wird ein nahezu ideales Seitenbandenmuster eines isolierten CH-Spinpaares beobachtet, welches sich ausschließlich aus ungeradzahigen Seitenbanden zusammensetzt. Da die Intensitäten der Seitenbanden erster Ordnung im allgemeinen durch Kopplung zu räumlich benachbarten Protonen überhöht sind [Saalwächter 99], fanden bei der Bestimmung der dipolaren Kopplungskonstante lediglich Seitenbanden höherer Ordnung Be-

rücksichtigung. Die genutzte analytische Fitroutine basiert dabei auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus, welcher über Minimierung des Fehlerquadrates integrale experimentelle Seitenbandenintensitäten an theoretische Intensitäten anpaßt, die aus der Fouriertransformation analytisch berechneter und pulvergemittelter Zeitsignale erhalten wurden.² Die mittlere dipolare Kopplung der aromatischen CH-Gruppe wird daraus zu $20,5 \pm 0,6$ kHz bestimmt. Dies entspricht einem CH-Bindungsabstand von 113 ± 1 pm und korreliert sehr gut mit Ergebnissen an aromatischen CH-Gruppen in starren, kristallinen Modellsystemen [Saalwächter 01a].

Abbildung 5.4c zeigt Simulationen von Seitenbandenmustern auf der Grundlage eben dieser gefitteten dipolaren Kopplungskonstante, wobei darüber hinaus schnelle Mittelungsprozesse für verschiedene Bewegungsgeometrien berücksichtigt werden. Schnelle 180° Reorientierungen können ebenso wie volle Rotationen individueller Phenylringe eindeutig ausgeschlossen werden, da sie zu einer signifikanten Reduktion der Seitenbanden höherer Ordnung führen. Demgegenüber zeigen Bewegungsmittelungen, die auf Gauß-verteilte Kleinwinkel-fluktuationen um einen angedeuteten mittleren Reorientierungswinkel zurückgehen, geringen Einfluß auf das Seitenbandenmuster. Während aber das Verhältnis der Seitenbanden von fünfter und dritter Ordnung für Fluktuationen um $\pm 20^\circ$ bereits deutlich erniedrigt ist, ist ein für $D_{CH} = 23,3$ kHz berechnetes Seitenbandenspektrum (Daten nicht gezeigt), welches $r_{CH} = 109$ pm als eine plausible untere Grenze annimmt, noch immer im Einklang mit unseren Meßergebnissen. Demnach können Reorientierungen um bis zu $\pm 20^\circ$ nicht ausgeschlossen werden. Zusammenfassend sind die dendritischen Systeme überwiegend unbeweglich auf einer μ s-Zeitskala, was eine Formstabilität der Gesamtmoleküle auf eben dieser experimentellen Zeitskala impliziert.

Die beobachteten erhöhten Intensitäten der Seitenbanden erster Ordnung nehmen weiter mit zunehmender Temperatur sowie höherer Dendrimergeneration zu und deuten auf einen gewissen Anteil an Phenylringen hin, die eine schnelle Dynamik mit *größeren* Reorientierungswinkeln zeigen. Um den Einfluß der Kopplung zu räumlich benachbarten Protonen auf das Seitenbandenmuster zu analysieren, wurden numerische Dichtematrix-Simulationen jeweils für ein Dreispin-System mit einem Bindungsabstand von 113 pm für die aromatische C_3 -H-Gruppe durchgeführt [Saalwächter 01b]. Dabei wird sowohl der Einfluß des räumlich benachbarten aromatischen C_2 -H-Protons als auch derjenige der durch Sprünge um eine dreizählige Achse vorgemittelten methylichen Protonen [Schmidt 85] berücksichtigt. Die internuklearen 1H - 1H Abstände sind dabei über die Geometrie des aromatischen Ringes vorgege-

² Das benutzte C++-Programm wurde von Dr. Kay Saalwächter geschrieben.

ben (*Abbildung 5.4c*). Die resultierenden numerischen Simulationen zeigen die auch in den experimentellen Spektren angedeutete Zentralbande gemeinsam mit schwach ausgeprägten geradzahligen Seitenbanden, wobei die Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung allerdings vernachlässigbar ist (Daten nicht gezeigt). In experimentellen CH_3 -Seitenbandenspektren der $\text{Td-G}_n(-\text{Me})_{2^{n+2}}$ -Serie mit längeren Wiedereinkopplungszeiten von $t_{\text{Rek}} = 6 t_{\text{R}}$ findet sich ferner kein störender Einfluß dipolarer Kopplungen zu aromatischen Protonen (*Abbildung 5.4d*). Man beobachtet im Gegenteil Seitenbandenmuster, die eine Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung zeigen, wie sie auch in entsprechenden Spektren der CH_3 -Gruppe von Methylmalonsäure, einer kristallinen, molekular unbeweglichen Substanz, auftritt. Im Detail liegt die Überhöhung für $\text{Td-G}_2(-\text{Me})_{16}$ gerade zwischen derjenigen, wie sie für $(\text{C}^2\text{H}_5\text{COO}^2\text{H})$ -deuterte (Minimierung von ^1H -„remote“-Kopplungen) auf der einen und für vollprotonierte Methylmalonsäure auf der anderen Seite gefunden wird (*Abbildung 5.4d*). Schnelle Großwinkelreorientierungen haben folglich keinen Einfluß auf das beobachtete dendritische CH_3 -Seitenbandenmuster, so daß der geringe Anteil an schneller Dynamik beispielsweise mit Auslenkungen um die para-Verbindungsachse der Phenylringe, möglicherweise mit schnellen Rotationen, assoziiert werden kann. Eine Überhöhung der aromatischen CH-Seitenbanden aufgrund eines Anteils chemisch verschobener, quaternärer aromatischer Kohlenstoffe ist – wie bereits durch Spin-Echo Lösungs-NMR impliziert wurde (*Abbildung 5.3*) – ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da π -Shifts der chemischen Verschiebung aufgrund von Packungseffekten im Festkörper zwar in einem Bereich bis zu 5 ppm denkbar sind [Ochsenfeld 01a,b], die für sämtliche untersuchten Dendrimere beobachtete, signifikante spektrale Trennung quaternärer und ternärer Signale aber deutlich größer ist ($\Delta(\delta^{13}\text{C}_{\text{quat}}; \delta^{13}\text{C}_{\text{tert}}) > 10 \text{ ppm}$).

Eine Quantifizierung des Anteils ternärer CH-Gruppen an der schnellen Dynamik kann dann aus der Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung relativ zur integralen Gesamtintensität aller Seitenbanden für den simulierten starren Grenzfall erfolgen. Der Anteil der Überhöhung, welcher nicht auf molekulare Dynamik, sondern auf sogenannte „remote“-Kopplungen zu umgebenden Protonen zurückgeht, kann anhand kristalliner, als molekular unbeweglich angenommener Modellsubstanzen wie Hexaphenylbenzol, Hexatoloylbenzol oder Tetraphenylmethan abgeschätzt werden. Man beobachtet hier eine innerhalb experimenteller Fehlergrenzen temperaturunabhängige Überhöhung von $\sim 10 \%$, die bei der Bestimmung der dynamischen Fraktion aus den Seitenbandenmuster der Polyphenylen-Dendrimere berücksichtigt werden muß.

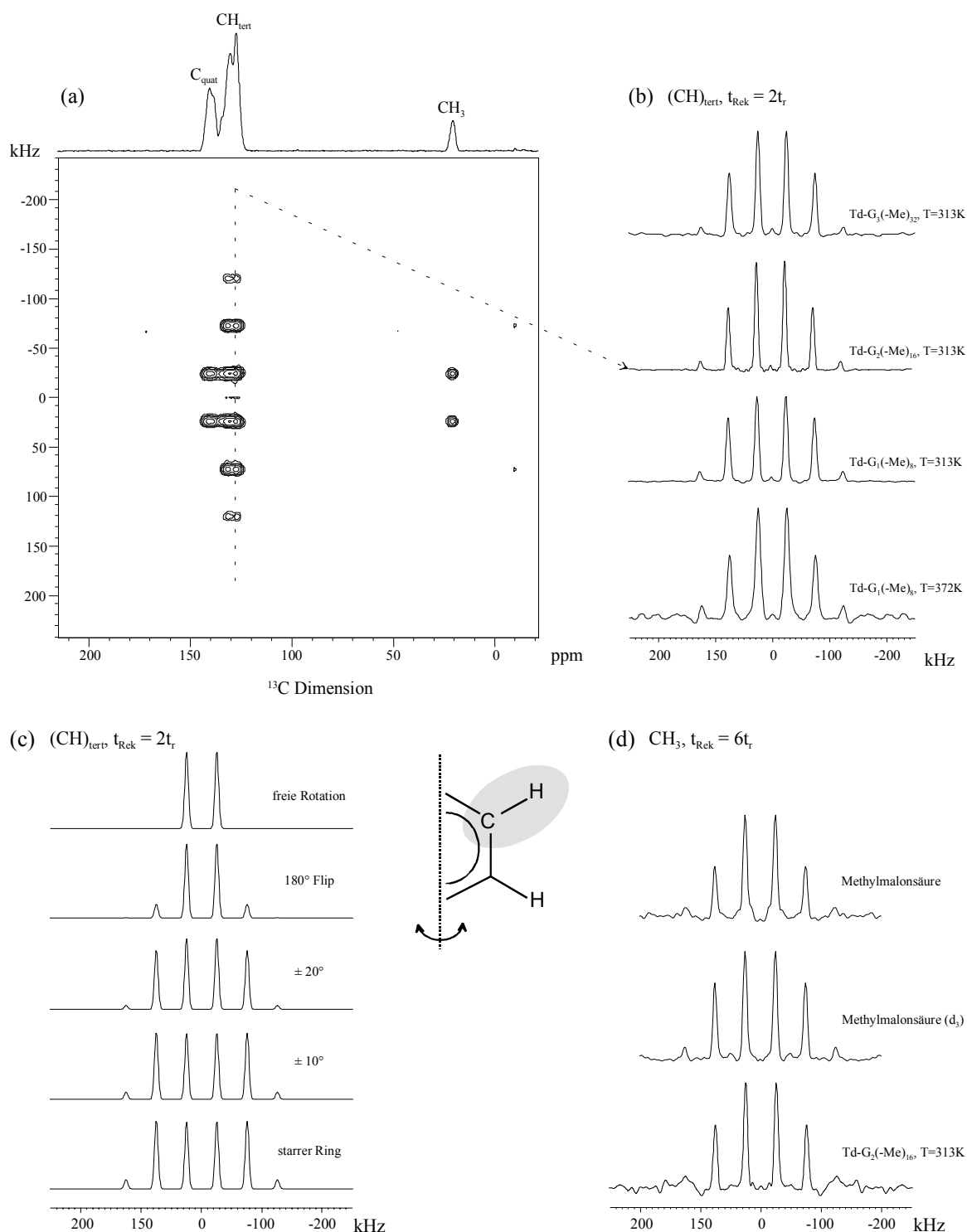


Abbildung 5.4. (a) REPT-HDOR RT-Spektrum von Td-G₂(-Me)₁₆, aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz von $\tau_R = 25$ kHz und einer Wiedereinkopplungszeit von $\tau_{rec} = 2 \tau_R$. – (b) Aus REPT-HDOR Spektren extrahierte ¹³C-Rotationsseitenbanden der ternären aromatischen CH-Gruppe (Summenprojektion) für verschiedene Temperaturen und Generationen. – (c) Korrespondierende analytische Simulationen der Seitenbandenspektren. Unterschiedliche Geometrien für Reorientierungsprozesse einzelner Phenylringe auf einer μ s-Zeitskala werden berücksichtigt. – (d) Seitenbandenspektren der peripheren CH₃-Gruppe in Me-G₂(-Me)₁₆ sowie von vollprotonierter und (CD,COOD)-deutrierter (d₃) Methylmalonsäure. Die Überhöhungen der Seitenbanden 1. Ordnung liegen für das Dendrimer zwischen den Überhöhungen der beiden Methylmalonsäure-Proben.

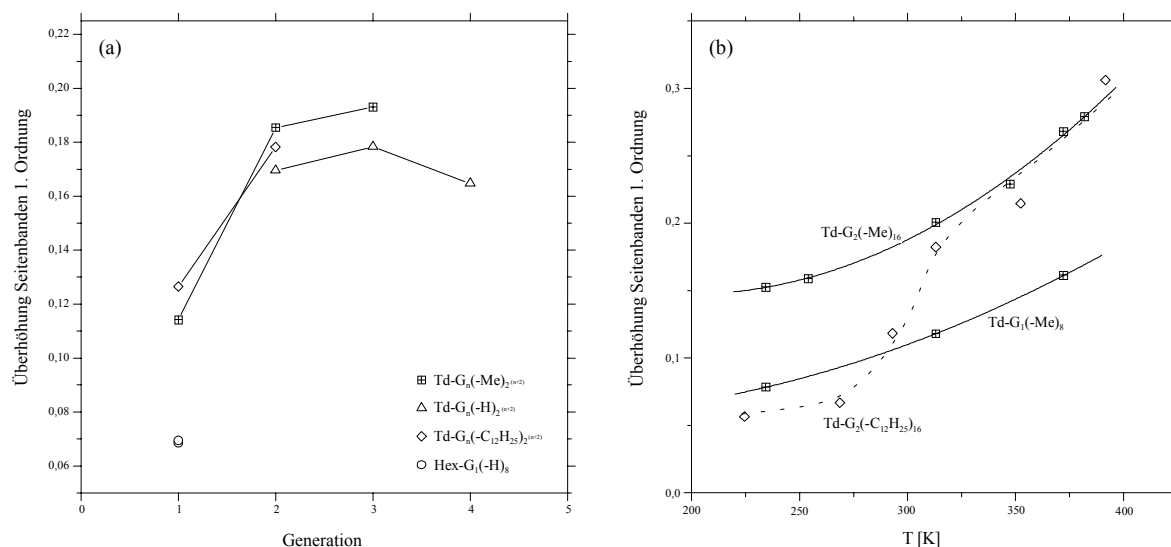


Abbildung 5.5. Überhöhung der aromatischen CH-Seitenbanden erster Ordnung in Polyphenylen-Dendrimeren (a) als Funktion der Generation ($T = 313 \text{ K}$) und (b) als Funktion der Temperatur. Die eingezeichneten Linien dienen einzig der Übersichtlichkeit. Die dargestellten Überhöhungen sind ein Maß für den Anteil mobiler Phenylringe, da störende Effekte durch Kopplungen zu benachbarten Protonen anhand starrer polyaromatischer Modellsysteme berücksichtigt worden sind.

So nimmt der Anteil an Molekülsegmenten mit schneller Dynamik in einer Untersuchung der Generationsabhängigkeit (Abbildung 5.5a) für unterschiedlich substituierte Polyphenylen-Dendrimere mit Tetraphenylmethan-Kern von der ersten zur zweiten Generation hin deutlich zu, um sich in der Folge nur noch geringfügig zu ändern. Demgegenüber ist die beobachtete schnelle Dynamik in Td-HexG₁(-H)₈ weiter eingeschränkt, was mit einer erhöhten intramolekularen Dichte aufgrund eines zusätzlichen Phenylringes in jedem dendritischen Zweig korreliert werden kann. Desweiteren steigt die mobile molekulare Fraktion leicht mit der Temperatur (Abbildung 5.5b), wobei die Charakteristik einer schwachen Temperaturabhängigkeit innerhalb einer Serie dendritischer Systeme (hier: Td-G_n(-Me)_{2ⁿ⁺²}) erhalten bleibt. Demgegenüber ist die Zunahme des mobilen Anteils mit der Temperatur für die dodecylsubstituierten Derivate nach dem Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase deutlich erhöht (Abbildung 5.5b). Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Auftreten schneller Dynamik ein Effekt peripherer Phenylsubstituenten ist, deren Anteil ja mit zunehmender Dendrimergeneration zunimmt (s. oben). Grundsätzlich ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit ein starkes Indiz dahingehend, daß die Überhöhung der Seitenbanden 1. Ordnung nicht auf einen strukturellen, sondern auf einen dynamischen Effekt zurückgeht. Die Überhöhung kann zusammenfassend als eine direkte Folge der Heterogenität der schnellen Dynamik interpretiert werden: Großwinklige Reorientierungen, wie sie in Simulationen für

Auslenkungen um die para-Verbindungsachse eines Phenylringes in *Abbildung 5.4c* gezeigt sind, treten für einen geringen Anteil mobiler Ringe, typischerweise zwischen 10 % und 20 % bei Raumtemperatur, auf. Die Seitenbandenmuster dieser mobilen Fraktion überlagern das Seitenbandenspektrum eines auf der experimentellen Zeitskala im wesentlichen starren, aromatischen Gerüsts und führen so zu einer zusätzlichen Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung, die nicht auf *remote*-Kopplungen zurückgeht. Die beobachtete schnelle Dynamik erscheint insgesamt bislang als eine intrinsische Eigenschaft des aromatischen Kerns, dessen Bewegungsphänomenologie von peripherer Substitution weitgehend unabhängig ist.

5.2.2 SLF-NMR: Dynamische Isolierung des Kerns in flüssigkristallinen Dendrimeren

Der Aufbau der alkylierten Polyphenylen-Dendrimere aus aromatischen und aliphatischen Komponenten ermöglicht eine vergleichende Beobachtung der jeweiligen Dynamik innerhalb eines Moleküls. Ihr Phasenverhalten wurde eingehend charakterisiert [Wiesler 01a]. So zeigen kalorimetrische Untersuchungen einen Tieftemperaturübergang von einer kristallinen in eine flüssig-kristalline Raumtemperaturphase (T_{fl} (Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆) = 235 K), der mit einem Aufschmelzen der Alkylketten assoziiert wird. WAXS- und polarisationsmikroskopische Messungen deuten auf eine für isometrische Moleküle bislang unbekannte lamellare Anordnung monomolekularer Schichten in der flüssigkristallinen Phase hin, wobei Mikrosegregation von aromatischem Gerüst und Alkylketten durch eine paarweise Assoziation zweier Dendrimerarme erfolgt. Es resultiert eine Struktur alternierender aromatischer und aliphatischer Schichten, die bei hohen Temperaturen isotropisiert (T_{I2} (Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆) = 620 K).

¹H-NMR-Einpulsspektroskopie ist über die Analyse von Linienbreiten geeignet, schnelle Dynamik auf einer kHz-Zeitskala qualitativ zu beschreiben [Mc Brierty 93]. Dabei wird die Mittelung spezieller NMR Anisotropien durch molekulare Bewegung genutzt. Im Limit schneller MAS Rotationsfrequenzen werden dabei die räumlichen Anteile der inhomogenen Spinwechselwirkungs-Hamiltonians von chemischer Verschiebungsanisotropie und homonuklearer ¹H-¹H Dipolkopplung isolierter Spinpaare effektiv gemittelt [Filip 99]. Die verbleibende homogene, unter schnellem MAS unvollständig verschmälerte Restlinienbreite basiert dann auf dipolaren ¹H-Multispinwechselwirkungen, deren Reduktion bei konstanter Rotationsfrequenz direkt den Einfluß molekularer Dynamik auf die Linienbreite widerspiegelt. *Abbildung 5.6* zeigt hochaufgelöste ¹H-Einpulsspektren bei $\nu_R = 25$ kHz MAS von Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ in einem Temperaturbereich von 208 K bis 404 K in Zusammenschau mit daraus extrahierten Linienbreiten, wobei aromatische CH- und aliphatische CH₂-Signale bereits in

der kristallinen Phase spektral aufgelöst werden können. Die temperaturabhängige Analyse der ^1H -Linienbreiten offenbart eine deutliche Erhöhung der Beweglichkeit der Alkylketten in der flüssig-kristallinen Phase, während die Mobilität des aromatischen Kerns vom Tieftemperaturphasenübergang unbeeinflusst bleibt und auf einer logarithmischen Zeitskala über den gesamten Temperaturbereich lediglich geringfügig abnimmt.

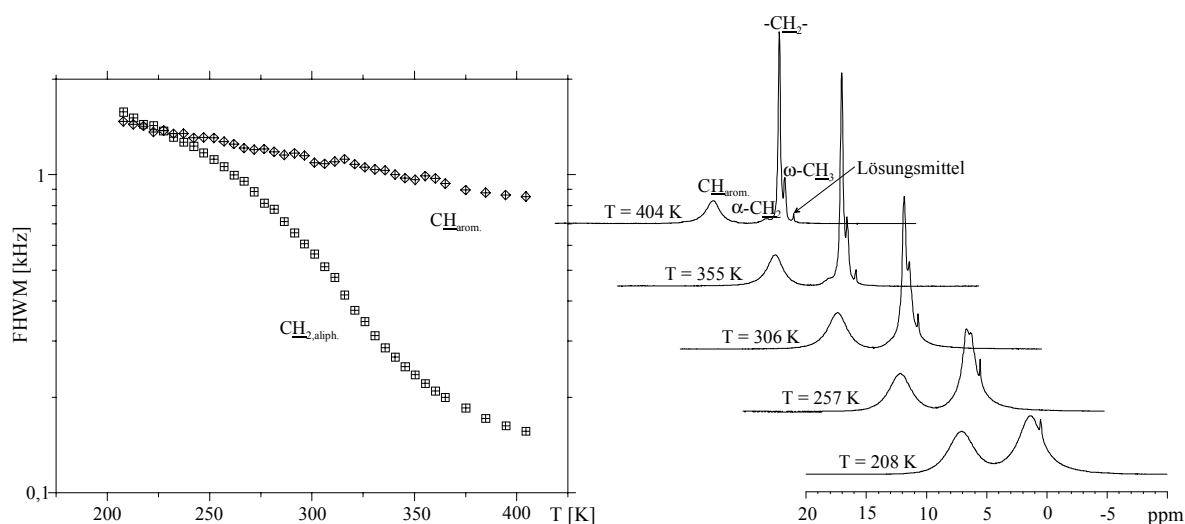


Abbildung 5.6. Temperaturabhängigkeit der schnellen molekularen Dynamik von aromatischem Gerüst und peripheren Alkylketten in $\text{Td-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ anhand der entsprechenden Linienbreiten aus ^1H -NMR-Einpulsspektren. Die Akquisition erfolgte bei einer Protonenresonanzfrequenz von 700,13 MHz unter $\omega_R / 2\pi = 25$ kHz MAS. Die Bewegung der Phenylringe ist von der der aliphatischen Substituenten weitgehend entkoppelt.³

Eine quantitative Beschreibung der schnellen Dynamik ist über die Reduktion dipolarer ^1H - ^{13}C Kopplungen möglich. Das REPT-HDOR Experiment ist dabei für einen Vergleich der Dynamik von aromatischem Kern und aliphatischen Substituenten der dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere ungeeignet, da eine Beschränkung dieser Methode aus dem signifikanten Signalverlust für Methylengruppen bei längeren Wiedereinkopplungszeiten ($t_{\text{Rek}} \geq 2t_{\text{R}}$) resultiert [Saalwächter 01a]. Dieser Effekt geht, wie in allen anderen MQ-Techniken auch, auf die Relaxation, d. h. auf die Dephasierung der MQ-Kohärenzen während der Anregungs- bzw. Rekonversionsphase zurück. Für die CH_2 -Gruppe beruht er auf dem Einfluß des einen methylenischen Protons auf die CH -Zweispinkohärenz des anderen. ^1H - ^{13}C Kopplungen

³ Nach mehrtägiger Vakuumtrocknung des Dendrimers $\text{Td-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ verbleibt noch immer eine – allerdings insignifikante – Menge Lösungsmittel (hier: *Petrolether*) in der Probe ($< 0,3$ %). Das bemerkenswerte Intracalationsvermögen der Polyphenylen-Dendrimere kann für eine Abschätzung ihrer intramolekularen Dichte herangezogen werden [Weil 01b].

können aber über die Seitenbandenmuster zweidimensionaler SLF-Experimente („Separated Local Field“) abgefragt werden, in denen die chemische ^{13}C -Verschiebung mit heteronuklearen, idealerweise isolierten ^1H -X Spinpaaren korreliert ist. In einer von der Gruppe um Lucio Frydman [McElheny 99] eingeführten Variante gelingt die weitgehende Entfernung störender ^1H - ^1H Wechselwirkungen durch moderates MAS von $\omega_R / 2\pi = 10$ -13 kHz sowie über eine Beschränkung der Evolutionszeit auf eine Rotorperiode $t_R = 1/\nu_R$.

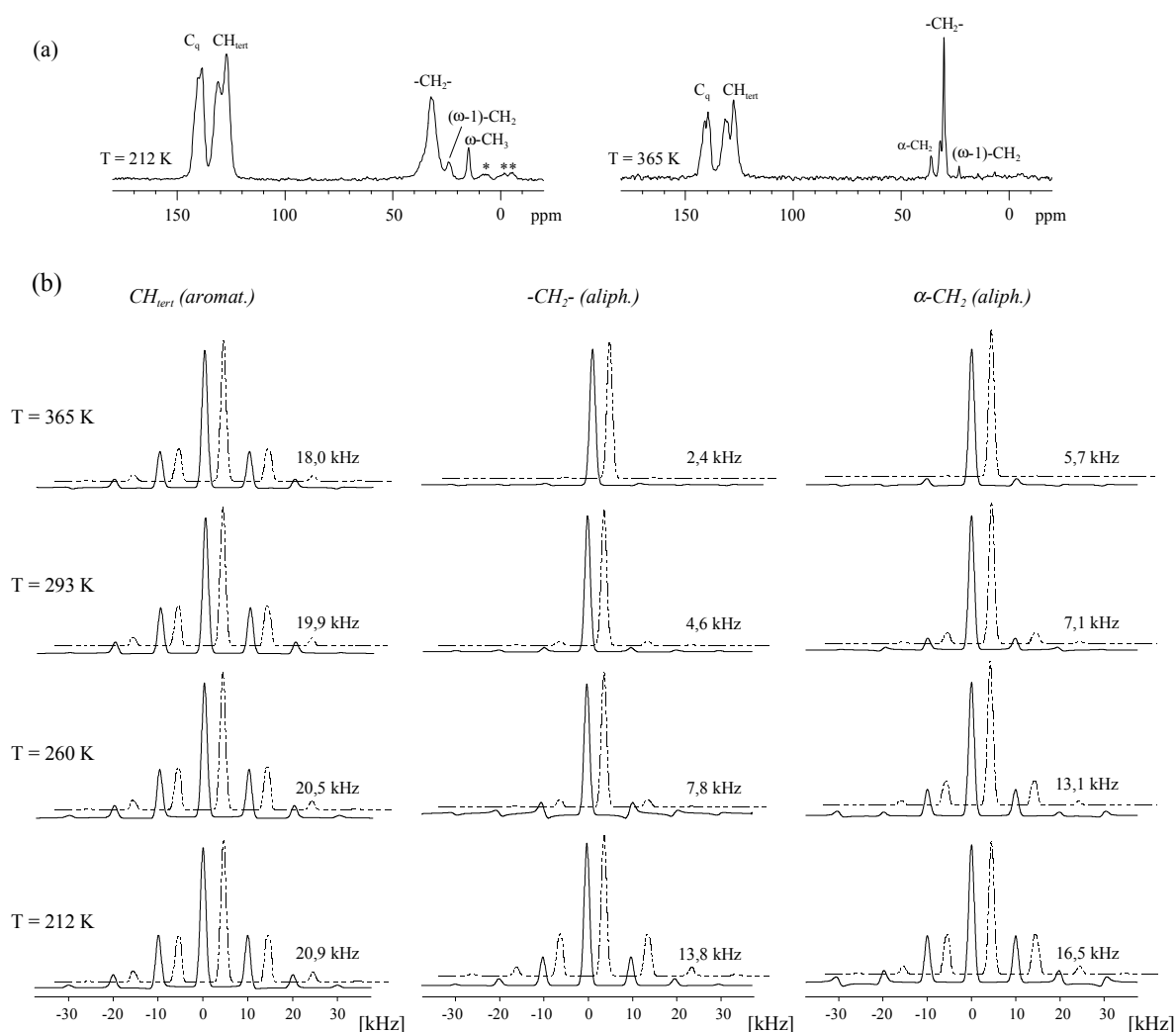


Abbildung 5.7. (a) ^{13}C CP MAS Spektren von $\text{Td-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ bei $T = 212\text{ K}$ bzw. $T = 365\text{ K}$ ($\omega_R / 2\pi = 10\text{ kHz}$ MAS). (b) ^{13}C SLF-Seitenbandenspektren (ausgezogene Linie) der aromatischen Methingruppe (121 ppm bis 136 ppm) und verschiedener Methylengruppen ($\alpha-\text{CH}_2$: 36,0 ppm; $-\text{CH}_2-$: 30,2 ppm) der aliphatischen Dodecylkette in $\text{Td-G}_2(-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{16}$ bei $\nu_R = 10\text{ kHz}$ MAS als Funktion der Temperatur. Die zugehörigen Simulationen (gestrichelte Linie) beziehen die Zentralbande ein und basieren auf der Annahme isolierter C-H Spinpaare.

Um Seitenbandenmuster hinreichender digitaler Auflösung zu erhalten, können die einzelnen amplitudenmodulierten, durch dipolare Restkopplungen gedämpften Rotorechos der Zeitdomäne mittels Multiplikation mit einer positiven Exponentialfunktion normalisiert und in der Folge aneinandergereiht werden [Hong 97], [Schaefer 83]. Durch die gegenüber der ^1H -Spektroskopie erhöhte spektrale Auflösung der chemischen ^{13}C -Verschiebung gelingt mit dem SLF-Ansatz eine temperaturabhängige dynamische Analyse sowohl der aromatischen Methingruppe als auch der Methylengruppen der aliphatischen Dodecylsubstituenten des Kettenansatzes ($\alpha\text{-CH}_2$), der Kette selbst ($\text{-CH}_2\text{-}$) und des Kettenendes ($(\omega\text{-1})\text{-CH}_2$). Den Simulationen der resultierenden Seitenbandenmuster liegt die Annahme zweier isolierter $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ Zweispinkorrelationen zugrunde. In *Abbildung 5.7b* sind experimentelle und berechnete Seitenbandenspektren der einzelnen, spektral aufgelösten Molekülpositionen (*Abbildung 5.7a*) für verschiedene Temperaturen zusammengefaßt. Als eine Konsequenz der geringen, aber nicht vollständig vernachlässigbaren räumlichen $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen Spinpaaren liegt die berechnete heteronukleare Kopplung der aromatischen CH-Gruppe für tiefe Temperaturen etwas über der aus dem C-H Bindungsabstand deduzierten Kopplungsstärke. Demgegenüber führt die Störung durch homonukleare Kopplung zwischen den geminalen Protonen einer aliphatischen Methylengruppe grundsätzlich zu einer Unterschätzung der heteronuklearen CH-Kopplungsstärke innerhalb einer CH_2 -Einheit. So liegen beispielsweise SLF-Kopplungskonstanten für die starre CH_2 -Gruppe in der kristallinen Polyethylenphase bei $17,4 \pm 0,5$ kHz und damit deutlich unter dem für eine unbewegliche Methylengruppe berechneten Wert ($D_{\text{CH}} = 21$ kHz). Insgesamt können mittels SLF-Messungen nahezu quantitative, apparente heteronukleare $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ Kopplungskonstanten bestimmt werden, die dann bei gegebener MAS Rotationsfrequenz geeignet sind, schnelle Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren detailliert zu beschreiben.

Eine Auftragung der so bestimmten dipolaren Kopplungen als Funktion der Temperatur gibt zunächst den aus ^1H -Linienbreiten bereits extrahierten Trend eines starren aromatischen Gerüsts gegenüber einer mit steigender Temperatur zunehmend mobileren aliphatischen Peripherie wieder (*Abbildung 5.8*). Der temperaturabhängige Verlauf der dipolaren Kopplung der $\alpha\text{-CH}_2$ veranschaulicht, daß der Tieftemperaturphasenübergang bei $T \approx 250$ K intrinsisch mit einer Zunahme der Mobilität des Kettenanfangs verknüpft ist. Ist diese Bewegung in der kristallinen Phase noch eingefroren ($D_{\alpha\text{-CH}_2} = 17,1 \pm 0,8$ kHz), nimmt die Beweglichkeit sprunghaft beim Übergang in die flüssigkristalline Phase zu. Demgegenüber zeigt die verbleibende aliphatische Kette auch in der kristallinen Phase eine mit fallender Temperatur abnehmende Restmobilität. Die beobachtete Kopplung geht für die $(\omega\text{-1})$ -Methylengruppe bereits innerhalb des vermessenen Temperaturbereiches gegen Null. Die über den gesamten

Temperaturbereich sehr geringe Zunahme der Mobilität des aromatischen Kerns wird beim Übergang in die flüssigkristalline Phase beschleunigt, was eine schwache Kopplung der Dynamik von aromatischem und aliphatischem molekularen Anteil impliziert und mit dem über das REPT-HDOR Experiment extrahierten, mobilen Anteil peripherer Phenylringe assoziiert werden kann.

Neben einer Beschreibung der Dynamik über die heteronukleare dipolare Kopplungsstärke kann Bewegung in einem äquivalenten strukturellen Bild auch über den Ordnungsparameter S beschrieben werden [Demus 98]. S ist durch die beobachtete dipolare Kopplung der flüssigkristallinen Phase (D_{LC}) relativ zu derjenigen im kristallinen Zustand (D_C) gegeben.

$$S = \frac{D_{LC}(CH)}{a \cdot D_C(CH)}; \quad 0 \leq S \leq 1; \quad a = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \gamma - 1) \quad (5.1)$$

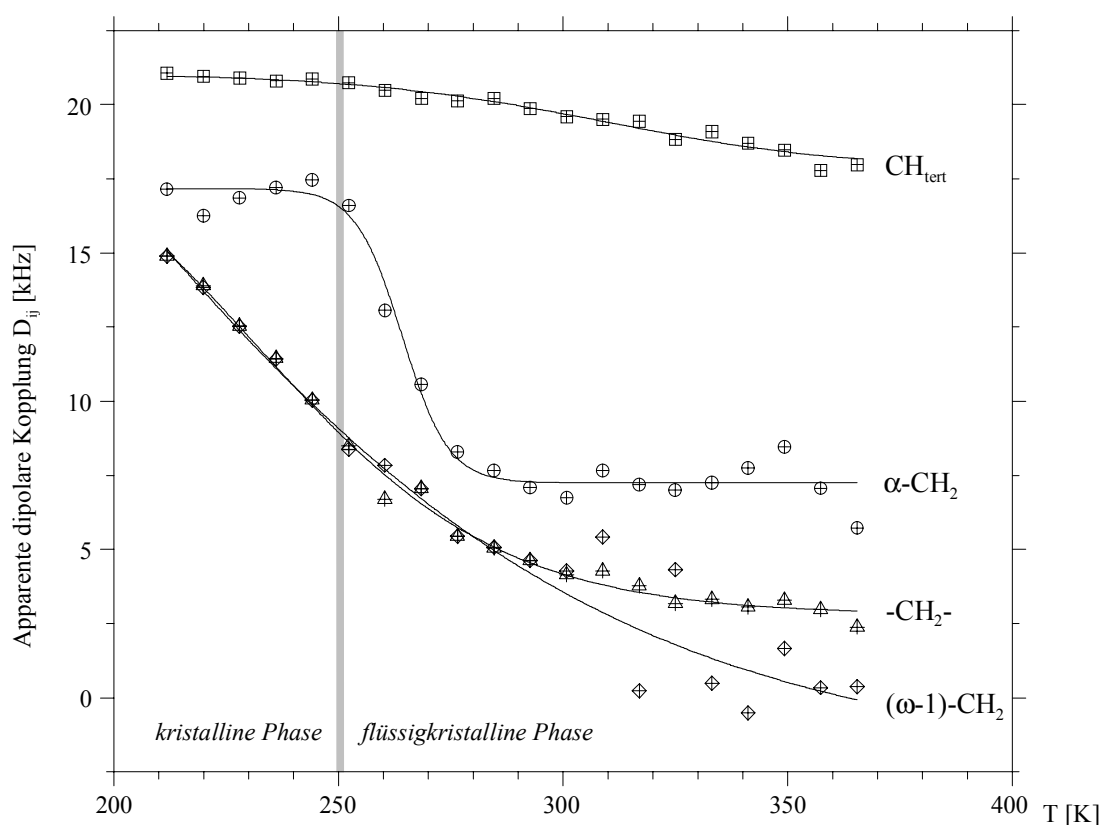


Abbildung 5.8. Heteronukleare ^{13}C - ^1H dipolare Kopplungen der aromatischen CH-Gruppe sowie verschiedener aliphatischer CH_2 -Gruppen aus SLF-Seitenbandenmustern als Funktion der Temperatur. Die entsprechenden Simulationen berücksichtigen die Intensitäten der Zentralbande. Desweiteren basieren die berechneten Kopplungen für die aliphatischen Methylengruppen auf der Annahme, daß beide CH-Bindungen aufgrund einer schnellen Rotation der Alkylkette um ihre Hauptachse ununterscheidbar sind.

Dabei ist a ein geometrischer Faktor, dem die relative Lage (γ) des jeweiligen dipolaren Wechselwirkungstensors (CH , CH_2 : C-H-Bindungsvektor) zur Rotationsachse des jeweiligen Bewegungsprozesses zugrunde liegt und der über das zweite Legendre-Polynom ausgedrückt werden kann [Herwig 96], [Fechtenkötter 99]. In der kristallinen Phase findet man experimentell für die aliphatische $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe eine dipolare Kopplungskonstante von etwa $17,1 \pm 0,7$ kHz, in der flüssigkristallinen Phase eine bewegungsgemittelte Kopplungskonstante von $7,0 \pm 0,9$ kHz, was einem Reduktionsfaktor $D_{\text{LC}}(\alpha\text{-CH}_2) / D_{\text{C}}(\alpha\text{-CH}_2) = 0,41 \pm 0,07$ entspricht. Wird die Bewegung der aliphatischen $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe vereinfacht als eine Rotation um die C-C-Bindungsachse zwischen aliphatischem Substituenten und dem terminalen Phenylring beschrieben, so folgt auf der Grundlage einfacher geometrischer Überlegungen eine Reduktion der dipolaren Kopplungsstärke um $a = -0,34$. Gemäß Gleichung 5.1 resultiert ein Ordnungsparameter $S = 1,20 \pm 0,14$. S ist vermutlich deshalb größer als 1, weil die störende Kopplung des zweiten methylenischen Protons unter dem moderaten MAS des SLF-Experimentes ($t_r^{-1} = 10$ kHz) insbesondere in der kristallinen Phase zu einer Unterschätzung der heteronuklearen Kopplungsstärke führt.⁴ Tatsächlich erhält man für die theoretische Kopplungskonstante einer starren CH_2 -Gruppe von $D(\text{CH}_2) = 21,0 \pm 0,5$ kHz einen Ordnungsparameter von $S = 0,98 \pm 0,08$. Insgesamt erscheint die Rotation der aliphatischen Kette um die C-C-Bindung zum aromatischen Kern als eine wohldefinierte Bewegung, die nicht oder kaum durch die Dynamik des Kerns beeinflusst wird. Die aliphatischen Ketten sind also an ein aus ihrer Sicht *de facto* starres aromatisches Gerüst gebunden, wobei eine mögliche schnelle Rotation terminaler Phenylringe um ihre para-Verbindungsachse, wie sie durch die REPT-HDOR Experimente impliziert wird, keinen Einfluß auf die skizzierte Rotationsbewegung des aliphatischen Substituenten um ihren Aufhängungspunkt hat. Da der Rest der aliphatischen Kette eine Vielzahl an Bewegungsfreiheitsgraden besitzt, erscheint die Angabe eines Ordnungsparameters, die letztlich die Annahme einer plausiblen, einfachen Bewegungsgeometrie voraussetzt, an dieser Stelle nicht sinnvoll.

REPT-HDOR und SLF sind an dieser Stelle komplementäre NMR-Experimente, die vergleichbare spektroskopische Information beinhalten und Dynamik auf einer analogen Zeitskala abfragen. So manifestiert sich in den SLF-Messungen der Einfluß schneller Dynamik vergleichbar zum REPT-Ansatz hauptsächlich in einer Überhöhung der Zentralbande, während das Verhältnis der Seitenbanden weitgehend unbeeinflusst bleibt. Unter Ausschluß der

⁴ Die Anwendung einer quantitativeren Variante des vorgestellten SLF-Experimentes unter schnellem MAS [Saalwächter 01], welche die anhand der REPT-Messungen eingeführte Wiedereinkopplung der heteronuklearen Kopplung nutzt, ist in Vorbereitung.

Zentralbande führen dementsprechend SLF-Simulationen – und, für CH-Gruppen, auch REPT-Simulationen – auf temperaturunabhängige dipolare Kopplungen starrer Molekülfragmente. Da die beobachtete schnelle Dynamik heterogener Natur ist, schnelle Großwinkelreorientierungen oder Rotationen terminaler Phenylringe sind von einem deutlich überwiegenden Anteil starrer Phenylringe überlagert, führt eine Anpassung insbesondere der REPT-Seitenbandenmuster mit gängigen, numerischen Fitroutinen zwar auf bewegungsreduzierte, mittlere Kopplungskonstanten, die exakte Linienform des Seitenbandenmusters kann aber nicht wiedergegeben werden. Der Vorteil des SLF-Experimentes liegt an dieser Stelle neben der Einfachheit seiner Pulssequenz in der – über die Anwendung der Renormalisierungs-Replikations-Routine auf ein einzelnes Rotorecho – deutlich verkürzten Akquisitionszeit, was die Möglichkeit zu einer detaillierten temperaturabhängigen Analyse molekularer Dynamik in vertretbarer Zeit bietet. REPT ermöglicht demgegenüber über Variation der Wiedereinkopplungszeit eine differenziertere Analyse molekularer Dynamik verschiedener Molekülfragmente, wobei die abgeleiteten heteronuklearen Kopplungsstärken aufgrund der komplexen kompensatorischen Pulssequenz [Saalwächter 00] sowie der höheren MAS Frequenzen weniger durch Kopplungen zu umgebenden Spins beeinflusst werden und damit prinzipiell eine quantitativere Abschätzung der dipolaren Kopplungsstärke ermöglichen.

5.3 Langsame Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren

5.3.1 Statische ^{13}C -Austauschspektroskopie

Ein erster Einblick in Geometrie langsamer Reorientierungsdynamik der Polyphenylen-Dendrimere auf einer Zeitskala von ms bis s wird durch die zweidimensionale ^{13}C -Austausch NMR ermöglicht [Schmidt-Rohr 94a], in welcher langsame Reorientierungen des ^{13}C -Tensors der chemischen Verschiebung während einer Mischzeit beobachtet werden können. Da sich der Großteil der ^{13}C -Anisotropie der chemischen Verschiebung zwischen der aromatischen Ringebene und ihrer Normalen zeigt, ist diese Technik sehr sensitiv auf Reorientierungen aromatischer Ringe um die σ -Bindungen, welche zwei Phenylringe kovalent verknüpfen. Die in statischen Messungen beobachteten, auch bei langen Mischzeiten und hohen Temperaturen sehr geringen Austauschintensitäten sind auf die der Diagonalen direkt benachbarten spektralen Bereiche begrenzt, was räumlich äußerst eingeschränkte Bewegungen impliziert (*Abbildung 5.9*). So können Reorientierungen ganzer Dendrimerarme auf einer Zeitskala einiger Sekunden ebenso ausgeschlossen werden wie Sprünge einzelner Phenylringe

mit Reorientierungswinkeln von 90° um die in der aromatischen Ringebene liegende para-Achse (*Abbildung 5.9b*). Das Austauschmuster ist aber mit 180° -Reorientierungen, die den am meisten verbreiteten Reorientierungsprozeß für Phenylsubstituenten darstellen, sowie möglicherweise überlagerten Sprüngen kleinerer Amplitude vereinbar (*Abbildung 5.9b*).

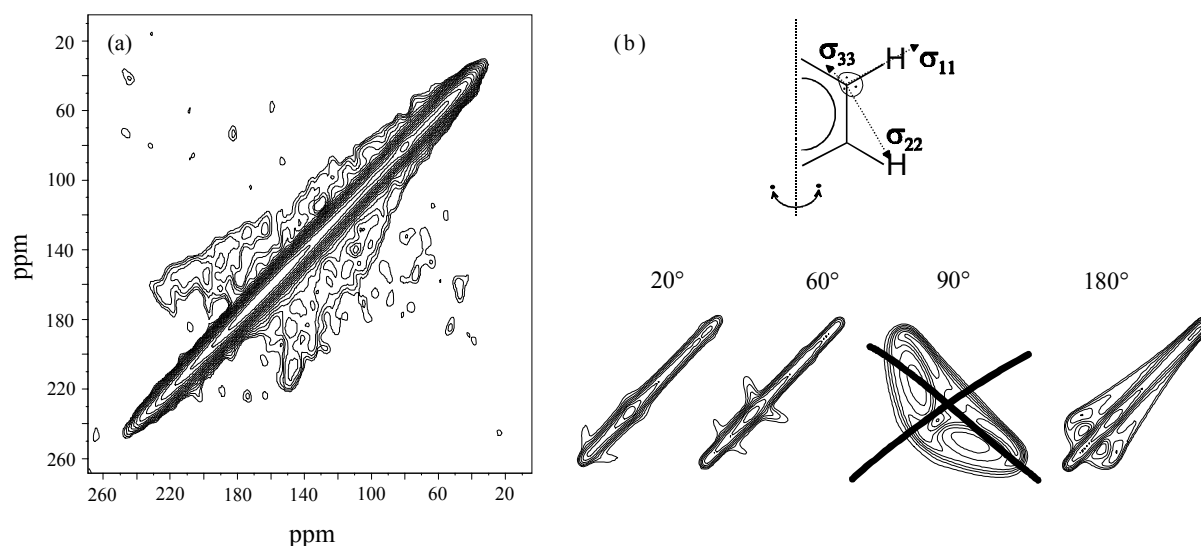


Abbildung 5.9. (a) Statisches ^{13}C -Austauschspektrum von Td-HexG₁-(H)₈ (amorph) bei einer Temperatur von 374 K und einer Mischzeit von $t_m = 4$ s. Die Konturlinien geben Austauschintensitäten bis 2% der maximalen Diagonalintensität wieder. (b) Analytische Simulationen statischer ^{13}C -Austauschmuster für verschiedene Reorientierungswinkel des ortho- ^{13}C -CSA-Tensors um die σ -Bindung zwischen zwei Phenylringen.

Abbildung 5.10 zeigt Simulationen statischer Austauschspektren von Phenylringen, die Reorientierungen um ihre para-Verbindungsachse von (a) 24° , (b) 180° sowie (c) einer 1:1-Summe aus (a) und (b) unterliegen [Saalwächter 01b]⁵. Erst die Überlagerung von 24° -Sprüngen und π -Flips gibt dabei typische spektrale Eigenschaften des experimentellen Austauschmusters wie die „Maxima“ der Außerdiagonalintensität bei σ_{22} bzw. die allgemeine Form des Austauschmusters überhaupt wieder. Es sei angemerkt, daß 180° -Reorientierungen die CSA-Hauptwerte der reorientierenden aromatischen Kohlenstoffe auf sich selbst abbilden und somit eine einfache Möglichkeit darstellen, den Einfluß möglicher ^{13}C - ^{13}C -Spindiffusionseffekte – innerhalb eines Phenylringes – auf das Austauschspektrum abzuschätzen. Vor dem Hintergrund der hohen Packungsdichte aromatischer Ringe in Polypheny-

⁵ Die Winkelinformation einer 24° -Reorientierung wird aus CODEX-Daten im folgenden Abschnitt extrahiert werden. Dort werden wir dann auch sehen, daß Spindiffusion mit einer Ratenkonstanten von $k_{\text{SD}} \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$ auftritt, so daß bei der gewählten experimentellen Mischzeit von $t_m = 4$ s ein signifikanter Einfluß auf das 2D Austauschspektrum zu erwarten ist.

len-Dendrimeren ist eine gleichgerichtete Anordnung der CSA-Hauptwerte der aromatischen Kohlenstoffe, möglicherweise im Zuge der offensichtlich auftretenden, langsamen Reorientierungsprozesse, denkbar, die bei der vorliegenden, relativ geringen chemischen Verschiebungsdifferenz der Hauptwerte σ_{11} und σ_{22} zum Auftreten von ^{13}C - ^{13}C -Spindiffusion führen kann [Schmidt-Rohr 94a]. Insgesamt ergibt sich durch 2D Austauschspektroskopie das Bild lokaler Reorientierungen der Phenylringe mit eingeschränkter Amplitude (hier: 24°), die von 180° -Reorientierungen und bzw. oder ^{13}C - ^{13}C -Spindiffusion überlagert wird. Im folgenden Abschnitt gilt es nun, dieses Bewegungsmodell mit Hilfe des sogenannten CODEX-Experimentes zu quantifizieren.

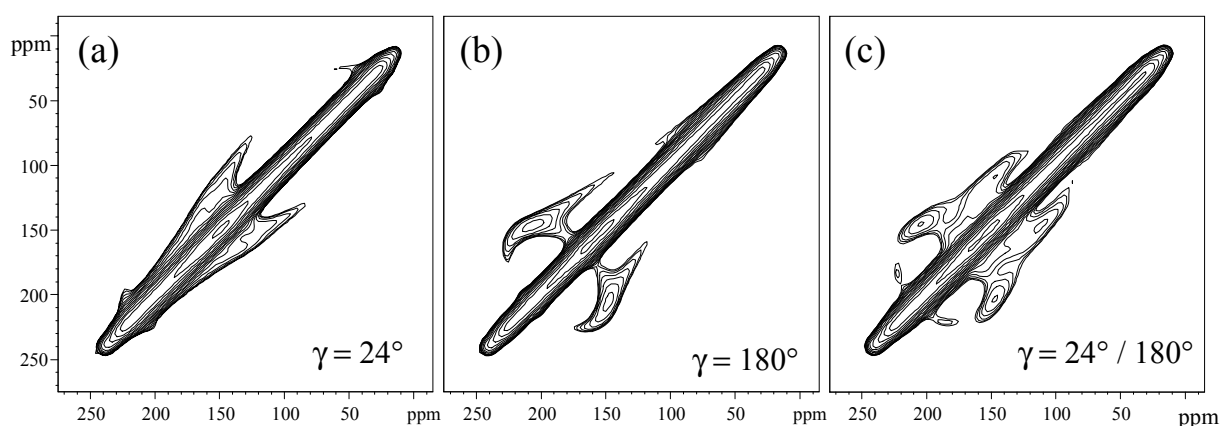


Abbildung 5.10. (a) Simulationen statischer ^{13}C -Austauschmuster für verschiedene Reorientierungswinkel um die σ -Bindung zwischen zwei Phenylringen: (a) 24° ; (b) 180° ; (c) 1:1-Summe aus (a) und (b). Die zugrunde liegenden CSA-Tensorwerte wurden für die phenylischen Kohlenstoffe in o-, m- und p-Stellung mit Hilfe des sogenannten SUPER-Experimentes [Liu 01] (s. Kapitel 5.3.2) getrennt bestimmt, um dann die für jede dieser Positionen resultierenden Austauschmuster gewichtet zu addieren [Saalwächter 01b]. Die Konturlinien sind entsprechend dem experimentellen Spektrum (Abbildung 5.9a) bis auf 3% der maximalen Intensität dargestellt.

5.3.2 Austausch-NMR unter MAS: CODEX

Um zu quantitativen Aussagen bezüglich der Geometrie und insbesondere der Zeitskala der langsamen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren zu gelangen, wird CODEX (Centerband-only Detection of EXchange), eine moderne hochauflösende MAS-Variante der Austauschspektroskopie, genutzt [deAzevedo 99]. Der Schwerpunkt der kinetischen und geometrischen Untersuchungen liegt dabei auf den alkylsubstituierten Dendrimeren des Typs Td- G_n (-

$R)_{2^{(n+2)}}$, wobei ferner morphologische Aspekte ebenso diskutiert werden wie ein Vergleich zu verwandten polyaromatischen Dendrimeren mit alternativen Verzweigungsstrukturen.

Ein reines CODEX-Austauschspektrum, welches ausschließlich aus Signalen austauschender Molekülpositionen besteht, ergibt sich als Differenz zwischen einem CODEX-Spektrum, in dem segmentelle Reorientierung während einer Mischzeit t_m in Abhängigkeit vom Reorientierungswinkel zu einer Reduktion des korrespondierenden Signals führt, und einem Referenzexperiment mit kleiner Mischzeit, in der idealerweise keine Bewegung stattfindet (vgl. *Kapitel 3.3.2*). Mischzeitabhängige CODEX-Messungen wurden für die methylsubstituierten Derivate $Td-G_n(-Me)_{2^{(n+2)}}$ über einen Temperaturbereich von 212 K bis 374 K durchgeführt. Exemplarisch seien reine Austauschintensitäten für $Td-G_2(-Me)_{16}$ gemeinsam mit einem zugehörigen Referenzspektrum in *Abbildung 5.11a* zusammengestellt. Für lange Mischzeiten $t_m \gg t_c$ erreicht die resultierende Austauschkurve eine Grenzwertintensität $E_\infty = f_m \cdot (M-1)/M$ (*Abbildung 5.11b*), die sowohl Information über die Anzahl der äquivalenten Reorientierungspositionen M , welche dem Bewegungsprozeß zugänglich sind, als auch über den Anteil f_m mobiler Segmente enthält. Dabei differiert E_∞ signifikant für die aromatischen ternären ($E_\infty \cong 0,40$) und quaternären Kohlenstoffe ($E_\infty \cong 0,20$). Unter der Annahme, daß sämtliche terminalen, mono-substituierten Phenylgruppen in den Bewegungsprozeß involviert sind, kann die beobachtete Plateauintensität durch Reorientierungen zwischen zwei molekularen Positionen erklärt werden ($M = 2$). So liefert einfaches Abzählen, daß die mobile Fraktion der quaternären Kohlenstoffe ($f_m = 56/140 = 0,4$) lediglich die Hälfte derjenigen der ternären ausmacht ($f_m = 184/244 = 0,76$). Eine höhere Anzahl zugänglicher molekularer Reorientierungspositionen würde ebenso wie komplexe Reorientierungen größerer Molekülsegmente zu einer deutlich erhöhten asymptotischen Austauschintensität führen.

In *Abbildung 5.11b* ist weiterhin veranschaulicht, daß die Korrelationsfunktion nicht durch eine monoexponentielle Anpassung beschrieben werden kann. Demgegenüber führt die Annahme einer Verteilung von Korrelationszeiten im Limit langer Mischzeiten auf einen instabilen (KWW-) Fit hinsichtlich der Austauschintensität E_∞ . Ferner wird der Plateauwert selbst durch Spindiffusionseffekte angehoben, wie sie bei Mischzeiten von einigen Sekunden schon sichtbar werden können [deAzevedo 00a]. Um daher zu einer realistischen Abschätzung des Plateaus zu gelangen, wird der Austauschaufbau zunächst durch eine biexponentielle Funktion mit zwei Korrelationszeiten $t_{c,1}$ und $t_{c,2}$ im Bereich von 10 ms bzw. 1000 ms angepaßt. In der Folge wird die Korrelationsfunktion dann durch eine Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion $\exp(-(t_m/t_{c,KWW})^\beta)$ gefittet. Man erhält mittlere Korrelationszeiten $t_{c,1} < t_{c,KWW} < t_{c,2}$ (*Anhang B, Tabelle B.1*). Der mittlere Exponent $\beta = 0,51$ der gestreckten Exponentialfunktion deutet eine Verteilung der Zeitkonstanten t_c über ungefähr zwei Größenord-

nungen an [Böhmer 94]. – Die Parameter der biexponentiellen Anpassung können an dieser Stelle nicht mit der Struktur der Polyphenylen-Dendrimere korreliert werden. Wenn man in einem konstruierten Gedankengang dennoch den stark abstrahierten Fall zweier definierter Korrelationszeiten durch eine bimodale Verteilung der Zeitkonstanten ersetzt, geht die bimodale dann in eine kontinuierliche Verteilung mit einem einzigen Maximum über, wenn die Differenz der beiden Maxima kleiner ist als die Halbwertsbreite der Komponenten. Bimodales und KWW-Szenario sind dann mathematisch sehr ähnliche Beschreibungen mit identischer physikalischer Grundlage. Ihre Unterscheidung ist in den betrachteten komplexen dendritischen Systemen daher eher konstruiert, und die Wahl der Betrachtung durch KWW-Korrelationszeiten folgt dem Prinzip der einfachstmöglichen Beschreibung („Ockham’s Razor“). In *Anhang B* sind die Ergebnisse der biexponentiellen und der KWW-Fits der CODEX-Korrelationsfunktionen für die ternären aromatischen Kohlenstoffe der untersuchten Polyphenylen-Dendrimere bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

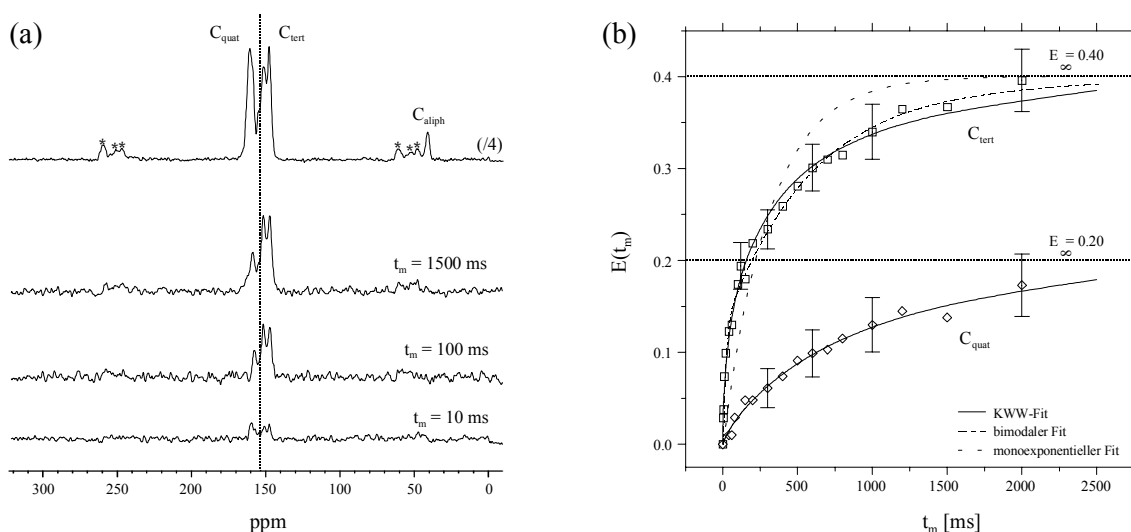


Abbildung 5.11. (a) CODEX-Spektrenreihe von $Td-G_2(-Me)_{16}$ als Funktion der Mischzeit t_m , aufgenommen bei $T = 349\text{ K}$ und $\nu_R = 7,5\text{ kHz MAS}$. Oben: Skaliertes Referenzspektrum. (b) Normalisierte reine CODEX-Austauschintensitäten $E(t_m)$ als Funktion von t_m für die aromatischen ternären CH sowie die quaternären C_{quat} in $Td-G_2(-Me)_{16}$ ($T = 349\text{ K}$). Der Fit für die ternären Kohlenstoffe ist eine gestreckte Exponentialfunktion $\exp(-(t_m/t_c)^\beta)$ mit $\beta = 0,51$ und $t_{c,KWW} = 401\text{ ms}$. Für die ternären Kohlenstoffe ist ferner sowohl eine mono- als auch eine biexponentielle Anpassung gezeigt. Die gepunktete Linie deutet den Grenzwert der CODEX-Austauschintensitäten an.

Die beobachtete Verteilung der Korrelationszeiten geht möglicherweise auf eine Kooperativität der Bewegung sowie auf unterschiedliche intramolekulare Packungsdichten der detektierten Molekülsegmente zurück. Dabei erscheint vor dem Hintergrund der sterischen

Hinderung eines gegebenen Phenylringes durch seine an den gleichen Kern gebundenen Nachbarn die Annahme plausibel, daß ausschließlich kollektive Reorientierungen sämtlicher peripherer Ringe einer Penta- ($Td-G_n$) bzw. Hexaphenyleinheit ($Td-HexG_n$) möglich sind. Wenn die Korrelationszeitenverteilung breit genug ist, um einen Schwanz der Verteilung auf der Zeitskala des REPT-Experimentes zu zeigen (10^{-4} s oder kürzer), so könnte dies die Ursache für das Auftreten der leicht überhöhten Seitenbanden erster Ordnung in den REPT-Spektren sein. Dieser Aspekt wird in *Kapitel 5.4* eingehend diskutiert. Bezüglich der Geometrie der Reorientierung sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, daß der anisotrope chemische Verschiebungstensor der quaternären Kohlenstoffatome C_q bei einem π -Flip, welches der in para-substituierten Phenylenen am häufigsten beobachtete Bewegungsprozeß ist [Schmidt-Rohr 94a], in sich selbst überführt wird. Eine Reorientierung um 180° würde daher zu keiner Austauschintensität der quaternären Kohlenstoffe führen. Das beobachtete C_q -CODEX Signal zeigt, daß der Sprungwinkel der Phenylreorientierung von 180° abweichen muß. Ein kleinerer Reorientierungswinkel kann dann erklärt werden, indem man annimmt, daß einzelne CH-Gruppen der exo-Phenyle nicht über die Ebene hinausdrehen können, die durch den zentralen aromatischen Ring vorgegeben ist. Eine graphische Veranschaulichung dieses Bewegungsmodells findet sich in *Abbildung 5.12*. Ein mittlerer Reorientierungswinkel von ungefähr 30° steht dabei im Einklang mit den bereits angeführten Ergebnissen der statischen 2D Austauschspektroskopie sowie mit weiterführenden CODEX-Daten, die in der Folge diskutiert werden sollen.

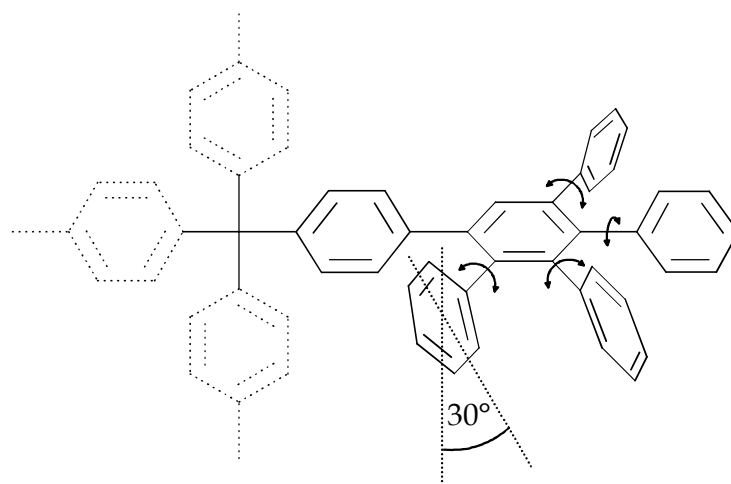


Abbildung 5.12. Bewegungsmodell der lokalen, kooperativen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren, welches Sprünge sämtlicher Phenylsubstituenten einer Penta- ($Td-G_n$) bzw. Hexaphenyleinheit ($Td-HexG_n$) zwischen zwei definierten Positionen annimmt. Kristallographische Röntgenstrukturdaten (s. unten) sowie MD-Simulationen implizieren eine Neigung der peripheren Phenylringe um 30° gegen die Normale auf die Ebene des zentralen aromatischen Ringes.

Eine Abschätzung des Reorientierungswinkels β_R kann mit Hilfe der Abhängigkeit des reinen CODEX Austauschsignals von der Wiedereinkopplungszeit Nt_r erfolgen. Diese Variante des CODEX Experimentes ist insofern komplementär zur klassischen 2D Austauschspektroskopie, als sie empfindlich gegenüber Sprüngen $\beta_R \leq 45^\circ$ ist, während Reorientierungen in einem Bereich von 70° bis 120° *de facto* ununterscheidbar sind. 2D Austausch ist demgegenüber aufgrund der gängigen $(3\cos^2 \beta_R - 1)/2$ – Abhängigkeit auf Kleinwinkelreorientierungen $\beta_R \leq 15^\circ$ wenig sensitiv. *Abbildung 5.13* zeigt das Wiedereinkopplungsverhalten der ternären aromatischen Kohlenstoffe von Td-G₂(-Me)₁₆ im Vergleich zu berechneten Masterkurven mit definiertem Sprungwinkel. Die CSA-Hauptwerte der ternären und quaternären aromatischen Kohlenstoffatome sind im statischen 1D ¹³C-Spektrum des Td-G₂(-Me)₁₆ spektral überlagert. Die Simulationen der Aufbaukurven der CODEX-Austauschintensität greifen daher auf CSA-Parameter zurück, die mit Hilfe einer neuen zweidimensionalen CSA-Wiedereinkopplungsmethode bestimmt wurden, in welcher die durch langsames MAS spektral aufgelöste chemische ¹³C-Verschiebung mit einem quasi-statischen CSA-Pulverspektrum der jeweiligen Molekülposition korreliert wird (*separation of undistorted powder-patterns by effortless recoupling*, SUPER) [Liu 01]. Bezogen auf eine ¹³C-Larmorfrequenz von 75 MHz findet man für die ternären aromatischen Kohlenstoffe $\sigma_{xx} = 17\,700 \pm 300$ Hz, $\sigma_{yy} = 11\,300 \pm 300$ Hz und $\sigma_{zz} = 1\,400 \pm 300$ Hz [Saalwächter 01b], was einem Anisotropieparameter $\delta_{CS} = 2\pi \cdot 8750$ Hz und einem Asymmetrieparameter $\eta_{CS} = 0,74$ entspricht. Für eine Bestimmung von δ_{CS} und η_{CS} aus mittleren CSA-Tensoren einer Vielzahl aromatischer Systeme findet man vergleichbare Werte [Veeman 84]. Es verbleibt anzumerken, daß im SUPER-Experiment die spektrale Auflösung der direkten Dimension derjenigen eines regulären 1D ¹³C-Spektrums entspricht und somit die spektrale Selektivität der klassischen Methode zur Bestimmung der chemischen Verschiebungsanisotropie durch Analyse der Intensitäten von MAS Seitenbanden nach Herzfeld und Berger [Herzfeld 80], die eine spektrale Trennung der Seitenbanden voraussetzt, übertrifft.

Die experimentellen Daten können durch einen einzigen diskreten Sprungprozeß lediglich für kleine Wiedereinkopplungszeiten, namentlich durch Reorientierungen um $24^\circ \pm 3^\circ$, zufriedenstellend wiedergegeben werden. Dennoch zeigen sich auch hier signifikante Abweichungen. So wird das ausgeprägte Maximum der berechneten Kurven experimentell nicht bestätigt. Ferner kann die Reorientierung um einen festen Winkel den gemessenen Anstieg des Plateauwertes für lange Wiedereinkopplungszeiten nicht erklären. Eine vollkommen definierte Sprunggeometrie ist allerdings vor dem Hintergrund der inhomogenen räumlichen Umgebung einzelner Phenylringe innerhalb der dendritischen Schalen oder Arme eines Moleküls

ohnehin wenig wahrscheinlich. Plausibler erscheint *a priori* die Annahme einer Sprungwinkelverteilung.

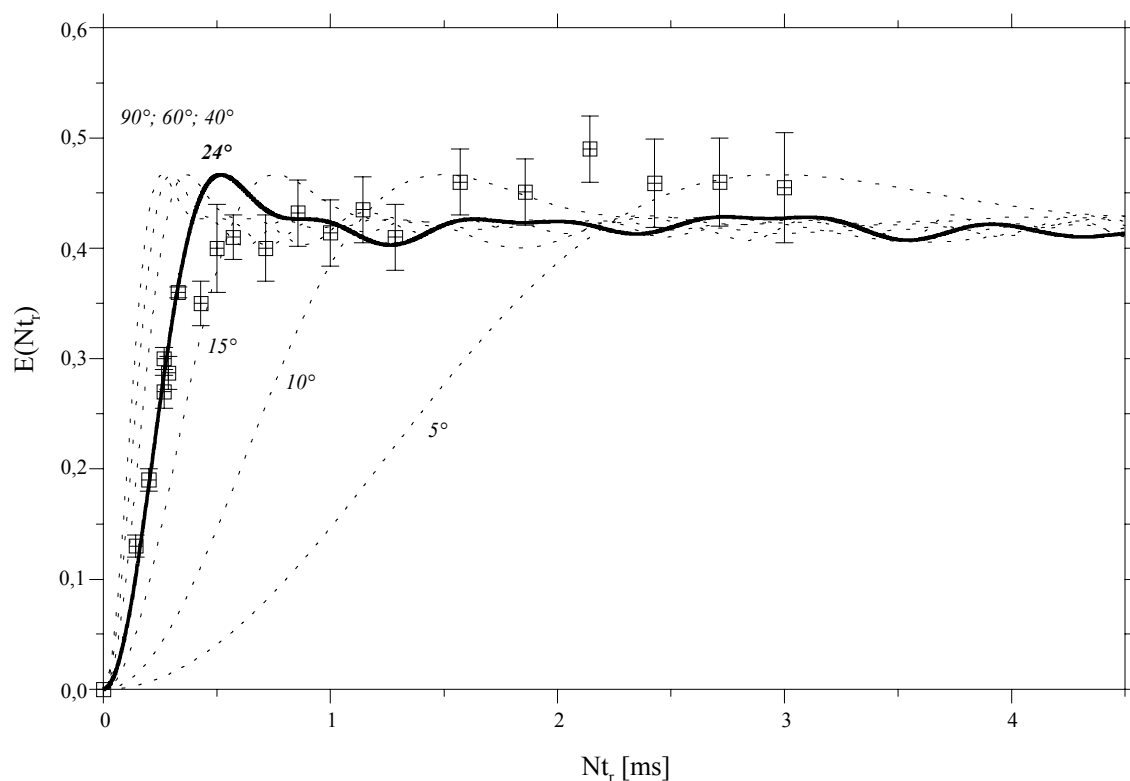


Abbildung 5.13. Normierte reine CODEX Austauschintensität als Funktion von Nt_r für die aromatischen ternären Kohlenstoffe in $Td-G_2(-Me)_{16}$ ($t_m = 1,5$ s, $T = 361$ K). Überlagert sind entsprechende Simulationen für verschiedene definierte Reorientierungswinkel β_R . Die Plateauwerte der berechneten Kurven sind auf den experimentell beobachteten Wert $E(t_m = 1,5s) = 0,42$ normiert.

Untersuchungen an alkylsubstituierten Triphenylenen haben gezeigt, daß in diesen diskotischen Systemen die langsame Reorientierungsdynamik des aromatischen Kerns durch eine Überlagerung von 120° Sprüngen und uniaxialer Rotationsdiffusion beschrieben werden kann [Leisen 92]. Anschaulich bewegen sich die Moleküle durch Großwinkelsprünge zwischen energetisch äquivalenten lokalen Minima, in deren flachen Potentialmulden gering aktivierte Kleinwinkellibrationen stattfinden (Abbildung 5.14a). Durch MD Simulationen wurde verifiziert, daß die reale Reorientierungswinkelverteilung zu zwei um 0° bzw. 120° zentrierte Gaußverteilungen vereinfacht werden kann. Dieses Bewegungsmodell wurde auf strukturell verwandte Hexabenzocoronene übertragen. Für letztere wurden Zwei- und Vier-Zeiten-CODEX Experimente erfolgreich implementiert, um dann 60° Reorientierungen des aromatischen Grundgerüsts nachzuweisen, wie sie aufgrund der molekularen Geometrie bereits imp-

liziert wurden [Fischbach 00]. – Die für die untersuchten Polyphenylen-Dendrimere postulierte Reorientierungswinkelverteilung wird vor diesem Hintergrund als eine Überlagerung von Gaußkurven angenommen, deren Maxima um 0° bzw. 24° zentriert sind.⁶ Diffusive Reorientierungen ($M \gg 1$) führen aber zu einer Erhöhung des Plateuwertes ($E_\infty = f_m \cdot M / (M-1)$), wobei für eingeschränkte diffusive Prozesse allerdings lange Wiedereinkopplungszeiten nötig sind, um diesen finalen Zustand letztlich zu erreichen [deAzevedo 00a]. Tatsächlich resultiert aus Gaußverteilungen mit einer Standardabweichung $\sigma \geq 20$ ein Austauschaufbau auf $E_\infty = f_m$. Der innerhalb des N_{tr} -Meßbereiches beobachtete, relativ geringe Anstieg der Austauschintensität um etwa 25 % gegenüber dem aus der entsprechenden t_m -Abhängigkeit erhaltenen Plateau kann durch eine sehr schmale Verteilung mit $\sigma \approx 1,0$ repräsentiert werden (*Abbildung 5.14b*).

Eine denkbare Ursache für die Abflachung des ausgeprägten Maximums in Simulationen für einen diskreten Sprungprozeß bzw. für eine schmale Reorientierungswinkelverteilung ist die Verteilung der chemischen Verschiebungen der zugrunde liegenden Tensor-Hauptwerte. Packungseffekte führen zu einer heterogenen Linienverbreiterung [Ochsenfeld 01a], [Brown 01], welche in einem Bereich zwischen 1 ppm und 5 ppm liegen kann und die insbesondere aufgrund der hohen intramolekularen Packungsdichte der Polyphenylen-Dendrimere an dieser Stelle vermutlich nicht vernachlässigbar ist [Ochsenfeld 01b]. Die Unsicherheit in den CSA-Parametern, welche intrinsisch aus dem experimentellen Fehler des SUPER-Experimentes folgt (s. oben), liegt dabei in der gleichen Größenordnung, so daß solche Packungseffekte experimentell an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden können. Der Einfluß des resultierenden Fehlers im Asymmetrieparameter $\Delta\eta_{\text{CS}} = \pm 0,14$ auf den N_{tr} -Aufbau der CODEX Austauschintensität ist in *Abbildung 5.14b* veranschaulicht.

Das Austauschverhalten der quaternären aromatischen Kohlenstoffe in Abhängigkeit von N_{tr} läßt sich ebenfalls über das diskutierte Bewegungsmodell eng verteilter 24° -Reorientierungen beschreiben. So können die Austauschintensitäten der quaternären Kohlenstoffe durch Multiplikation mit einem Faktor $E_\infty(\text{CH}_{\text{tern}}) / E_\infty(\text{C}_q) \approx 2$ mit denen der ternären Kohlenstoffe zur Deckung gebracht werden (Daten nicht gezeigt). Ferner führt die Untersuchung der CODEX Austauschintensität als Funktion von N_{tr} bei einer kürzeren Mischzeit von $t_m = 150$ ms zu analogen Ergebnissen (Daten nicht gezeigt). Der Einfluß von Kleinwinkel-librationen auf die finale Austauschintensität sollte hier gegenüber der Messung bei $t_m = 1,5$ s geringer sein. Ob es allerdings für längere Wiedereinkopplungszeiten N_{tr} auch für $t_m = 150$

⁶ Für die Simulationen der Reorientierungswinkelverteilungen wurde ein von Dipl.-Chem. Ingrid Fischbach entwickeltes Programm genutzt, welches auf einen C++-Programmpool von Dr. Kay Saalwächter zurückgeht.

ms zu einem Anstieg des Plateauwertes aufgrund von diffusiven Prozessen kommt, kann angesichts der absolut gesehen geringeren Austauschintensität innerhalb der Fehlergrenzen hier nicht entschieden werden. Es sei angemerkt, daß die Unabhängigkeit des Austauschverhaltens und damit der Winkelcharakteristik von der gewählten Mischzeit mit dem Fehlen einer strukturellen Grundlage für die biexponentielle Anpassung der CODEX Daten als Funktion der Mischzeit korrespondiert.

Auswirkungen von Bewegungen auf der Zeitskala der Wiedereinkopplung bzw. des z-Filters im Referenzexperiment werden in *Abschnitt 5.4* diskutiert. In der Folge soll die Übertragbarkeit des vor allem anhand von $\text{Td-G}_2(-\text{Me})_{16}$ entwickelten Bewegungsmodells auf andere dendritische Systeme geprüft werden.

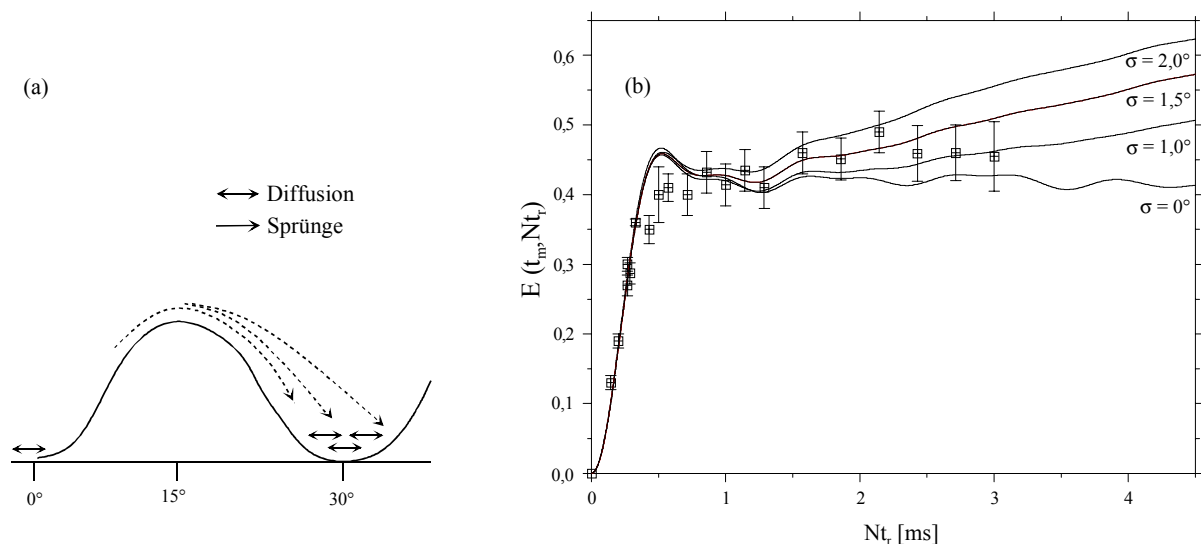


Abbildung 5.14. (a) Beschreibung einer Reorientierungswinkelverteilung durch Überlagerung zweier um $\theta_0 = 0^\circ$ bzw. $\theta_0 = 24^\circ$ zentrierter Gaußfunktionen der Form $g(\theta) = (1/(\sigma(2\pi)^{0.5}) \cdot \exp\{-(\theta-\theta_0)^2/2\sigma^2\})$. (b) Nt_r -Aufbaukurve der CODEX Austauschintensität für die aromatischen ternären Kohlenstoffe in $\text{Td-G}_2(-\text{Me})_{16}$ ($t_m = 1,5$ s, $T = 361$ K) sowie zugehörige Simulationen, denen Reorientierungswinkelverteilungen mit $\sigma = 1, 1,5$ bzw. 2 zugrunde liegen. Es erfolgt keine zusätzliche Anpassung des berechneten Plateauwertes. Das hinterlegte Feld deutet die Unsicherheit im Asymmetrieparameter aufgrund der experimentellen Bestimmung der CSA-Hauptwerte durch das SUPER-Experiment an.

Vergleichbare Ergebnisse für $\text{Td-G}_1(-\text{Me})_8$, $\text{Td-G}_3(-\text{Me})_{32}$ sowie die übrigen untersuchten Systeme bestätigen die Vorstellung einer langsamen lokalen Dynamik, in welcher Bewegungsprozesse auf Reorientierungen einzelner Phenylringe um definierte Achsen beschränkt bleiben. So liegen die reinen CODEX Austauschintensitäten im Limit langer Mischzeiten unabhängig von der Temperatur für sämtliche betrachteten Derivate bei $E_\infty = 0,40 \pm$

0,08 (*Tabelle B.1*) und damit im Bereich des Wertes, der sich auch auf der Grundlage des in *Abbildung 5.12* illustrierten Bewegungsmodels für das jeweilige Dendrimer ergibt. In einer vergleichenden Betrachtung der methylierten bzw. der entsprechenden unsubstituierten Derivate zeigt sich, daß die mittleren Korrelationszeiten innerhalb einer Serie mit steigender Generation zunächst jeweils abnehmen, um bei G_3 ein Minimum zu durchlaufen (*Tabelle B.1*). Für Polyphenylen-Dendrimere der ersten vier Generationen kann das auf deGennes zurückgehende Konzept einer dichtesten intramolekularen Packung [deGennes 83] nicht bestätigt werden. Letzteres impliziert sukzessiv höhere Dichten in äußeren dendritischen Schalen aufgrund eines exponentiellen Wachstums der Verzweigungspunkte gegenüber einem linearen Anstieg des Dendrimerdurchmessers. Tatsächlich scheint demgegenüber für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme die sterische Hinderung, welche als der entscheidende Parameter für die beobachteten Korrelationszeiten angesehen wird, von G_1 über G_2 bis G_3 abzunehmen, was auf ein *steigendes* freies Volumen V_f hindeutet. Letzteres kann unter der Annahme einer globulären Form der tetraedrischen Dendrimere mit gestreckten Armsegmenten in einem empirischen Ansatz mit dem Quotienten aus Oberfläche O und der Anzahl der Verzweigungspunkte N_{ges} korreliert werden. Da der Radius linear mit der Generation G zunimmt (*Kapitel 5.1*), ist die Oberfläche direkt proportional G^2 . Demgegenüber steigt N_{ges} exponentiell (*Gleichung 5.2*).

$$V_f \propto \frac{O}{N_{\text{ges}}}(G) \propto \frac{G^2}{N_{\text{Td}} \cdot 2^{G-1}}; \quad G = 1, 2, 3, 4 \quad (5.2)$$

$$N_{\text{Td}} = 4$$

Wird G als kontinuierliche Variable eingeführt, so ist das freie Volumen für $G = 2,9$ maximal und gibt damit den in den experimentellen Korrelationszeiten gefundenen Trend wieder. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der parabolische Verlauf der sterischen Hinderung auch innerhalb der REPT-Messungen zur schnellen Dynamik durch den Grad der Überhöhungen der Seitenbanden erster Ordnung reflektiert wird. *Abbildung 5.15* veranschaulicht die diskutierte schwache Generationsabhängigkeit der Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren, wobei – im Hinblick auf eine vergleichende Darstellung zu der aus den REPT-Seitenbandenmuster extrahierten Störung – der nach *Gleichung 5.2* berechnete Kehrwert des freien Volumens V_f^{-1} bzw. die Korrelationsrate k_c der CODEX-Messungen gegen die Generationenzahl aufgetragen ist.

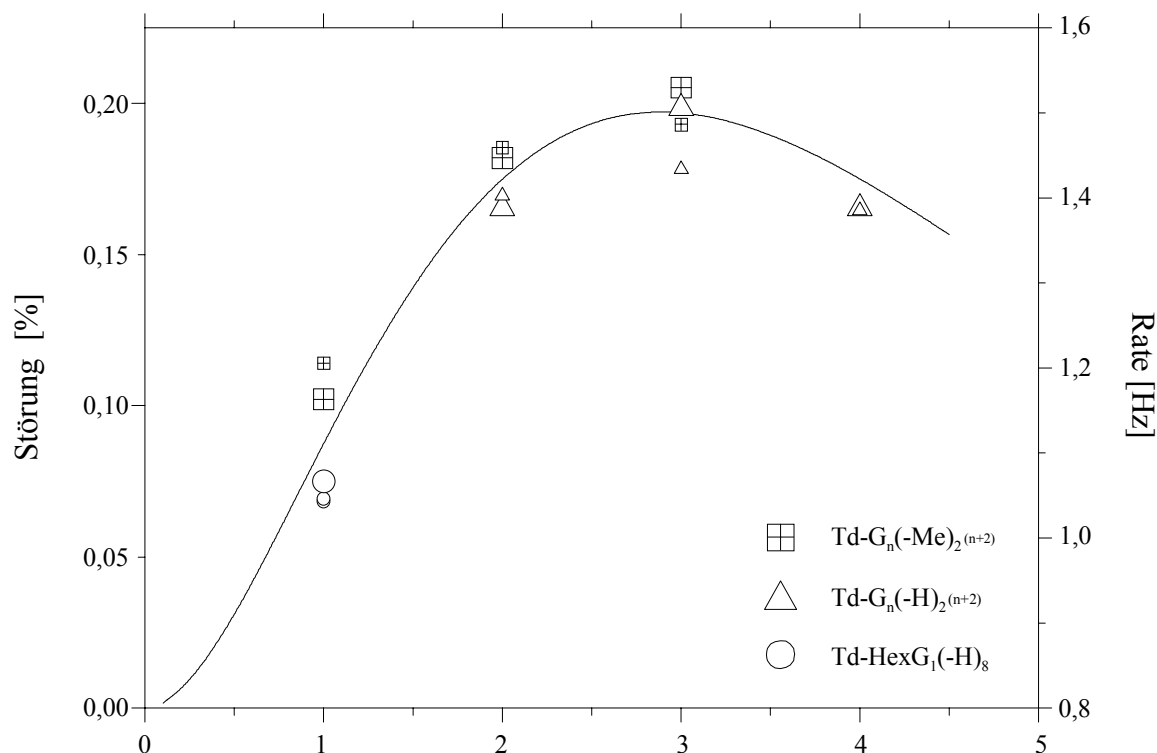


Abbildung 5.15. Generationsabhängigkeit der Dynamik in den Polyphenylen-Dendrimeren $Td-HexG_1(-Me)_8$ (amorph), $Td-G_n(-Me)_{2(n+2)}$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 2^{n+2}$) und $Td-G_n(-H)_{2(n+2)}$ ($n = 2, 3, 4$; $m = 2^{n+2}$). Langsame Dynamik: Die Korrelationsraten (große Symbole) sind CODEX-Austauschkurven bei $T = 349$ K entnommen. Schnelle Dynamik: Die Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung (kleine Symbole) wurde aus REPT-Seitenbandenmustern extrahiert ($T = 313$ K). Die durchgezogene Linie gibt das reziproke freie Volumen V_f^{-1} als Funktion der Generation mit frei angepaßtem Skalierungsfaktor gemäß Gleichung 5.2 wieder.

Die diskutierte Generationsabhängigkeit des freien Volumens wurde durch rudimentäre MM Simulationen bereits impliziert [Weil 01a]. Insbesondere das Absinken des freien Volumens von der dritten zur vierten Dendrimergeneration, welches anschaulich mit einer sterischen Überfrachtung der äußeren dendritischen Schale korreliert ist, spiegelt sich darüber hinaus in der synthetischen Praxis wieder. Während die Polyphenylen-Dendrimere der Generationen G_1 bis einschließlich G_4 unter moderaten Synthesebedingungen in hoher Ausbeute und mit hoher Monodispersität erhalten werden, führt die entsprechende Diels-Alder Umsetzung von $Td-G_4(-H)_{64}$ trotz eines großen Überschusses Tetraphenylcyclopentadienon, erhöhter Temperatur sowie verlängerter Reaktionszeit auf Produktgemische. Offensichtlich sind nicht sämtliche reaktive Ethinylgruppen der Dendrimeroberfläche sterisch zugänglich [Wiesler 01b]. Unabhängig von der in dieser Arbeit experimentell nachgewiesenen Korrelation von langsamer Dynamik und freiem Volumen konnte die hier empirisch abgeleitete Generationsabhängigkeit des freien Volumens auch durch Lebenszeitmessungen von Positronen, welche sich in molekularen Hohlräumen einlagern, bestätigt werden [Süvegh 01]. Da ihre Lebenszeit

Funktion der umgebenden Elektronendichte ist, können sie als Sonden für die Messung des freiem Volumens genutzt werden. Die Abhängigkeit der Lebenszeit von der Oberflächenfunktionalisierung verdeutlicht allerdings, daß sich die Positronen unselektiv sowohl in intra- als auch in intermolekulare Hohlräume einlagern. Im Gegensatz dazu ist die NMR-spektroskopisch verifizierte *lokale* Dynamik einzelner Phenylringe intrinsisch mit dem freien *inneren* Dendrimervolumen verknüpft. Das Vorliegen der definierten intramolekularen Hohlräume wurde in einer ersten Anwendung der Polyphenylen-Dendrimere als empfindliche Sensorschichten für Quarz-Mikrowaagen genutzt, um massensensitiv und chemisch selektiv Einlagerungsverbindungen quantitativ nachzuweisen [Schlupp 01].

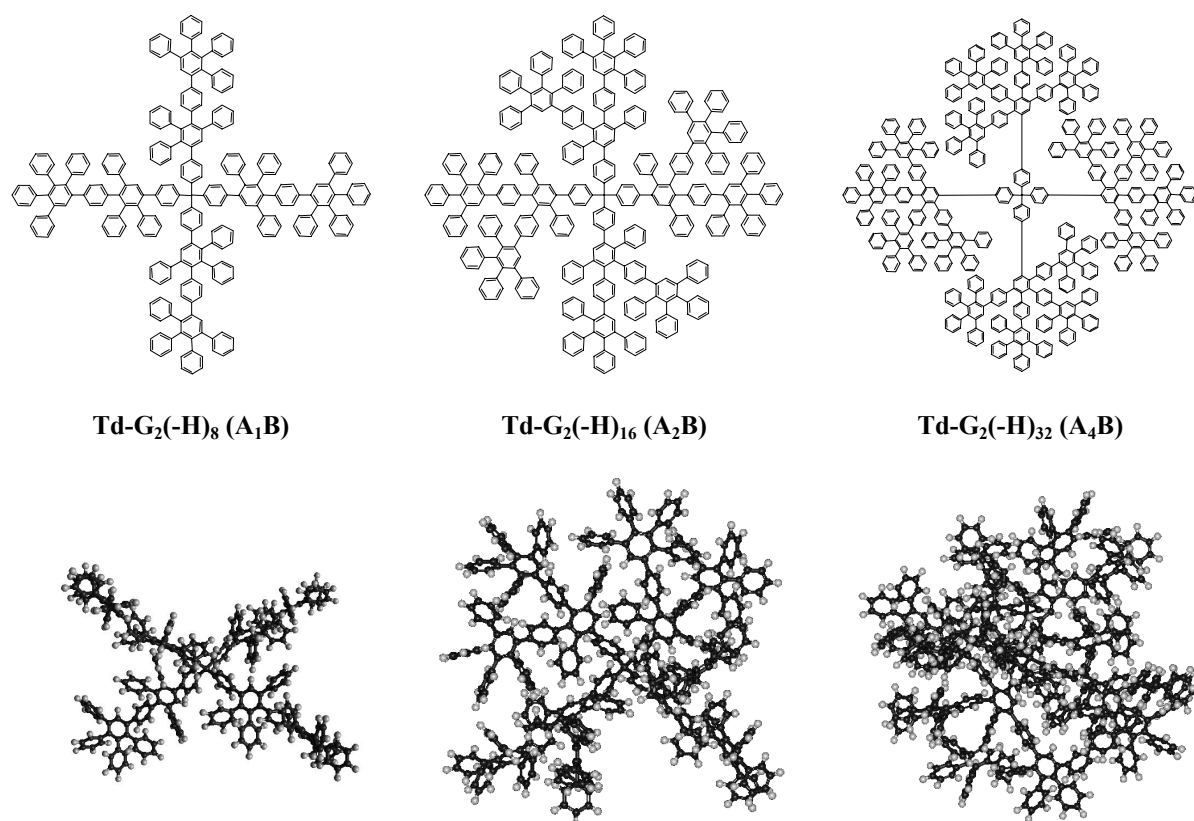


Abbildung 5.16. Chemische Struktur der Polyphenylen-Dendrimere Td-G₂(-H)₄ (A₁B), Td-G₂(-H)₈ (A₂B) und Td-G₂(-H)₁₆ (A₄B). Die zugehörigen MM Simulationen veranschaulichen die Abnahme des freien inneren Volumens mit dem Verzweigungsgrad.

Das freie innere Volumen hängt für eine gegebene Dendrimergeneration gemäß (5.1) von der Natur der Verzweigungsstruktur A_nB ab ($V_f \propto 1/n$). Die Zunahme der Ausdehnung intramolekularer Hohlräume von Td-G₂(-H)₈ (A₁B) über Td-G₂(-H)₁₆ (A₂B) nach Td-G₂(-H)₃₂

(A₄B) kann bereits durch MM Simulationen visualisiert werden (*Abbildung 5.16*).⁷ Aus CODEX Austauschkurven extrahierte mittlere Korrelationszeiten $t_{\text{c, KWW}}$ sollten demnach diesen Trend wiedergeben. Bemerkenswert ist die relativ deutlich erhöhte Sprungrate von Td-G₂(-H)₄ (A₁B-Verzweigung), während die zunehmende sterische Hinderung von Td-G₂(-H)₈ (A₂B) nach Td-G₂(-H)₁₆ (A₄B) nicht zu einer signifikanten Änderung des Austauschverhaltens führt (*Tabelle 5.2*). Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß eine Variation des intramolekularen freien Volumens in verschiedenen dendritischen Generationen oder Verzweigungsstrukturen die sterische Hinderung einzelner terminaler Phenylringe nur geringfügig beeinflussen kann. Vielmehr ist die sterische Hinderung für den hier identifizierten Bewegungsprozeß lokaler Phenylreorientierungen, die zudem durch relativ kleine Auslenkungen von etwa 24° charakterisiert sind, hauptsächlich durch die Geometrie *einer* solchen Penta- bzw. Hexaphenylbenzoleinheit und derjenigen ihrer unmittelbaren Packungsnachbarn vorgegeben.

Polyphenylen-Dendrimer	Td-G ₂ (-H) ₈	Td-G ₂ (-H) ₁₆	Td-G ₂ (-H) ₃₂
Korrelationszeit $t_{\text{c, KWW}}$	320 ± 42	440 ± 54	423 ± 32
KWW-Exponent β	0,48 ± 0,04	0,57 ± 0,05	0,55 ± 0,04

Tabelle 5.2. Abhängigkeit der langsamen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren von der Verzweigungsstruktur: Mittlere Korrelationszeiten $t_{\text{c, KWW}}$ und β -Exponenten von Td-G₂(-H)_n (n = 8, 16, 32), erhalten aus KWW-Fits an CODEX NMR Messungen bei T = 349 K.

Aus E_{∞} allein können der Anteil mobiler Segmente f_{m} sowie die Anzahl molekularer Reorientierungspositionen M nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. So liegt der denkbare Wertebereich von f_{m} mit $E_{\infty} < f_{\text{m}} \leq 2 \cdot E_{\infty}$ bei einer für Td-HexG₁(-H)₈ (amorph) und T = 337 K bestimmten Plateauintensität von $E_{\infty} = 0,41 \pm 0,03$ (*Tabelle B.1*) *a priori* zwischen 37% und 74%. Um das diskutierte Bewegungsmodell weiter zu untermauern, wird daher M für Td-HexG₁(-H)₈ getrennt über das Vier-Zeiten CODEX Experiment ermittelt. Letzteres fungiert durch Aneinanderreihen zweier Zwei-Zeiten CODEX Pulssequenzen als ein dynamischer Filter, indem zunächst in einem konventionellen PUREX [deAzevedo 00b] MAS Differenzexperiment mit einer Mischzeit $t_{\text{m,1}}$ mobile Gruppen ausgewählt werden, deren Austauschverhalten dann selektiv in der zweiten CODEX Teilsequenz in Abhängigkeit von einer Mischzeit $t_{\text{m,2}}$ untersucht werden kann [deAzevedo 00a]. Um optimale Signalausbeute zu er-

⁷ Die MM Simulationen, auf denen die in *Abbildung 5.17* dargestellten Strukturen beruhen, wurden freundlicherweise von Dipl.-Chem. Tanja Weil zur Verfügung gestellt.

zielen, wurden vier Spektren mit den Mischzeitpaaren (1 ms, 1 ms), (2 s, 1 ms), (2 s, 1 ms) und (2 s, 2 s) aufgenommen. Die Differenz der beiden ersten Spektren führt auf den mobilen Anteil ohne Austausch während $t_{m,2}$, während die Differenz aus drittem und vierten Spektrum einem 2s CODEX Spektrum des beweglichen molekularen Anteils entspricht (Abbildung 5.17a).

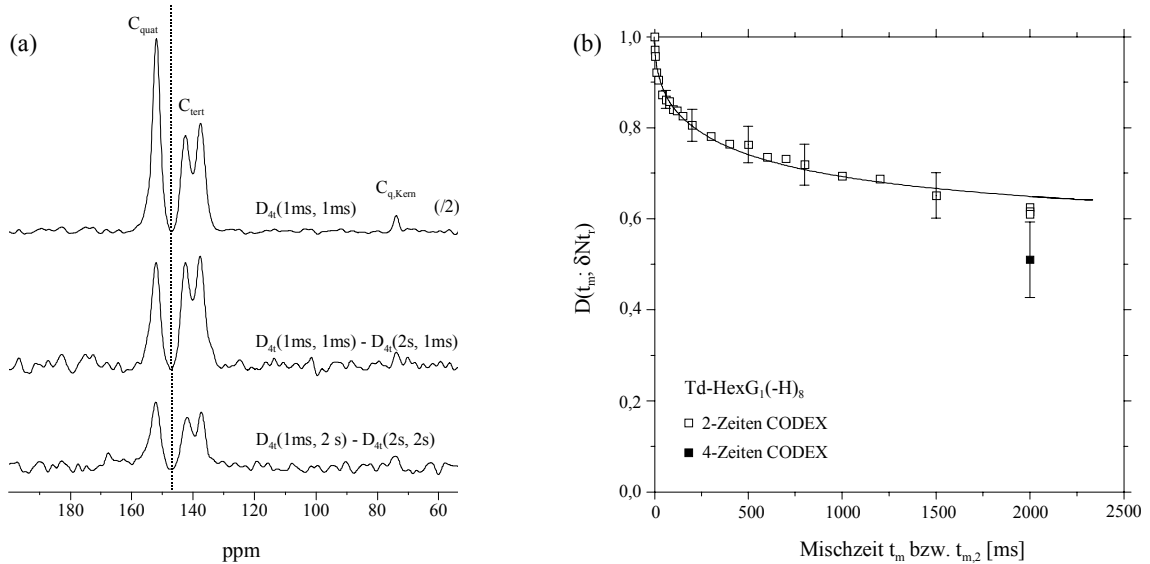


Abbildung 5.17. (a) Vier-Zeiten CODEX Experiment zur Bestimmung der Anzahl reorientierender Molekülpositionen am Beispiel der aromatischen Kohlenstoffsignale in $Td-HexG_1(-H)_8$ ($T = 337$ K). Oben: Referenzspektrum; Mitte: Selektives Spektrum mobiler Segmente; Unten: Selektives Spektrum mobiler Segmente nach einer Dephasierungszeit von 2s. Für das CODEX Spektrum der beweglichen Segmente wird eine stärkere Dephasierung beobachtet. – (b) Mischzeitabhängige Dephasierung $D(t_m; \delta N t_r)$ der 2- und 4-Zeiten CODEX Intensitäten für die ternären aromatischen Kohlenstoffe in $Td-HexG_1(-H)_8$ ($N t_r = 0,8$ ms, $T = 337$ K).

M ist dann als Differenzenquotient der auf $D_{4t}(1$ ms, 1 ms) normierten Vier-Zeiten CODEX Intensitäten $D_{4t}(t_{m,1}, t_{m,2})$ zugänglich (Gleichung 5.3).

$$\frac{1}{M}(CH_{tern}) = \frac{D_{4t}(1ms, 2s) - D_{4t}(2s, 2s)}{D_{4t}(1ms, 1ms) - D_{4t}(2s, 1ms)} = \frac{0,663 - 0,487}{1 - 0,640} = 0,489 \pm 0,083 \quad (5.3)$$

Die beobachtete Reduktion der dephasierten Intensität auf $0,51 \pm 0,09$ entspricht dabei in erster Näherung zwei äquivalenten Reorientierungspositionen der ternären aromatischen Kohlenstoffe. Die ohnehin redundante Bestimmung von M aus den Signalen der quaternären aromatischen Kohlenstoffe gelingt nicht, da die Dephasierung der Signale mobiler Segmente absolut gesehen sehr gering ist, was zu großen Fehlern in M führt. Insgesamt kann die Vor-

stellung eines definierten lokalen Sprungprozesses aller mono-substituierten terminalen Phenylringe hier am Beispiel von Td-HexG₁(-H)₈ verifiziert werden. Der experimentell beobachtete Wert für $f_m = E_\infty \cdot M / (M-1) = 0,82 \pm 0,06$ korrespondiert weitgehend mit demjenigen, der auf der Grundlage des in *Abbildung 5.12* veranschaulichten Bewegungsmodells ermittelt wird ($f_m = 100/116 = 0,86$). Die beobachtete lokale Dynamik ist also nicht homogen über die Probe verteilt. So kann die stärkere Dephasierung der mobilen Segmente gegenüber der gesamten Substanz durch einen Vergleich von zwei- und Vier-Zeiten CODEX Intensitäten, deren Spektren mit gleicher Wiedereinkopplungszeit $Nt_r = 0,8$ ms aufgenommen wurden, veranschaulicht werden (*Abbildung 5.17b*). Während sich bei einer Mischzeit von $t_m = 2$ s die Zwei-Zeiten CODEX Daten ihrem Endwert $1 - E_\infty = 0,59$ angenähert haben, ist die aus dem Vier-Zeiten Experiment gemäß *Gleichung 5.3* extrahierte Intensität bereits auf 0,51 abgefallen.

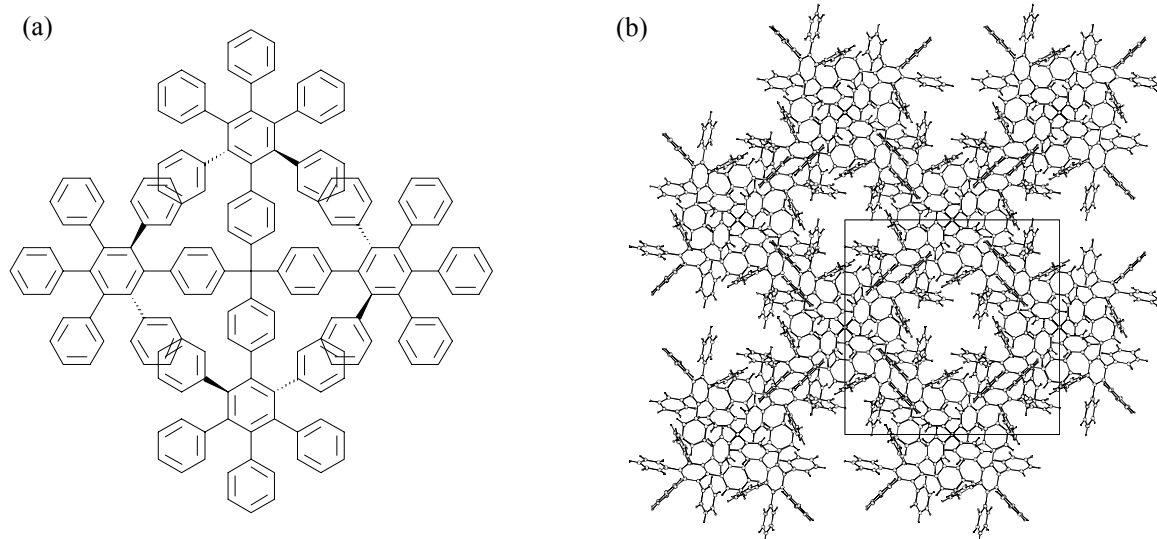


Abbildung 5.18. (a) Td-HexG₁(-H)₈. (b) (a,b)-Projektionsebene der Kristallstruktur von Td-HexG₁(-H)₈ mit $a = b = 21,808 \text{ \AA}$, $c = 18,649 \text{ \AA}$. ($T = 185 \text{ K}$, reproduziert aus [Wiesler 01a]).

In der bisherigen Darstellung der Dynamik in amorphen Polyphenylen-Dendrimern wurde ein Bewegungsmodell lokaler Reorientierungen einzelner Phenylringe entwickelt und sowohl im Hinblick auf die Zeitskala als auch auf die intramolekulare Strukturabhängigkeit der Bewegung diskutiert. Der Einfluß von Packungseffekten auf die lokale Dynamik kann nun anhand des dendritischen Modellsystems Td-HexG₁(-H)₈ untersucht werden (*Abbildung 5.18a*), für das neben der amorphen auch eine kristalline Modifikation zugänglich ist. Neben

dem deutlich besseren Lösungsverhalten ist möglicherweise auch die gegenüber Td-G₁(-H)₈ höhere Molekülsymmetrie für das Auftreten einer kristallinen Form entscheidend. Td-HexG₁(-H)₈ kristallisiert in einer tetragonal innenzentrierten Gitterstruktur ($a = b \neq c$), deren Elementarzelle in Analogie zu der dichtesten *cbc*-Kugelpackung einiger Metalle nahezu kubische Symmetrie aufweist ($a = b \approx c$) [Wiesler 01a].⁸ Die einzelnen sphärischen Moleküle verhalten sich kristallographisch wie starre Kugeln. Die in *Abbildung 5.18b* gezeigte Projektion der Kristallstruktur auf die (a,b)-Ebene veranschaulicht die propellerartige Anordnung der Phenylsubstituenten um einen zentralen Benzolkern, wie sie auch dem in obigen Abschnitten diskutierten Bewegungsmodell zugrunde liegt. Die Bewegung einzelner terminaler Phenylringe ist sterisch ebenso eingeschränkt wie die Reorientierung ganzer dendritischer Hexaphenylbenzolarme.

Um die Atomlagen mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können und um eine Zerstörung der Einkristalle durch Diffusion von eingelagertem Lösungsmittel zu verhindern, erfolgt die diffraktometrische Strukturbestimmung bei tiefer Temperatur ($T = 185\text{ K}$) [Enkelmann 01]. Eine ungewöhnliche Positionsungenauigkeit der röntgenographischen Daten aufgrund der hier diskutierten, lokalen Phenylreorientierungen wurde nicht beobachtet und vor dem Hintergrund der sehr kurzen Wechselwirkungszeit (10^{-12} s) von Röntgenstrahlung und Materie auf der einen und der Datenmittelung über eine große Anzahl von Einzelreflexen auf der anderen Seite auch nicht erwartet. Ein Hinweis darauf, daß lokale Bewegungsmechanismen in Polyphenylen-Dendrimeren nicht nur in der amorphen Phase, sondern auch im Kristall möglich sein könnten, findet sich in einer aktuellen Arbeit von Haeberlen et al., in der Phenylreorientierungen in der kristallinen Phase von *ortho*-Terphenyl nachgewiesen werden konnten [Stumber 01].

Aufgrund des zusätzlichen Phenylsubstituenten innerhalb jedes Armsegmentes ist die Bewegung in Td-HexG₁(-H)₈ gegenüber Td-G₁(-H)₈ weiter eingeschränkt. Diese erhöhte sterische Hinderung wird sowohl durch eine geringere CODEX Sprungrate als auch durch einen geringeren Anteil der über REPT-Messungen abgefragten schnellen Kleinwinkellibrationen reflektiert (*Abbildung 5.15*). Die schnelle Dynamik wird von Packungseffekten offenbar kaum bzw. nicht meßbar beeinflußt. So ist die Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung in den REPT-Spektren für amorphes und kristallines Td-HexG₁(-H)₈ innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Demgegenüber sind langsame Großwinkelreorientierungen im Kristall leicht verlangsamt, ohne jedoch vollständig einzufrieren (*Abbildung 5.19*). Die Breite der korrespondierenden Korrelationszeitenverteilungen, die aufgrund der heterogenen Umgebung der Mo-

⁸ Die Struktur wurde von Dr. Volker Enkelmann am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durch

leküle im amorphen Zustand erhöht sein könnte, ist demgegenüber von der Morphologie weitgehend unabhängig (*Tabelle B.1*). Insgesamt fügt sich der geringe Einfluß der Modifikation von Td-HexG₁(-H)₈, die extern über WAXS Messungen verifiziert wurde (*Abbildung 5.19*), und damit der molekularen Packung auf die langsame Dynamik in das Bild lokaler Reorientierungen einzelner Phenylringe. Die Molekülform bleibt unverändert, so daß sich intermolekulare Wechselwirkungen lediglich marginal auf die Dynamik auswirken. Die in *Abbildung 5.19* ebenso angedeutete Temperaturabhängigkeit der langsamen segmentellen Bewegung wird im folgenden Abschnitt eingehend besprochen.

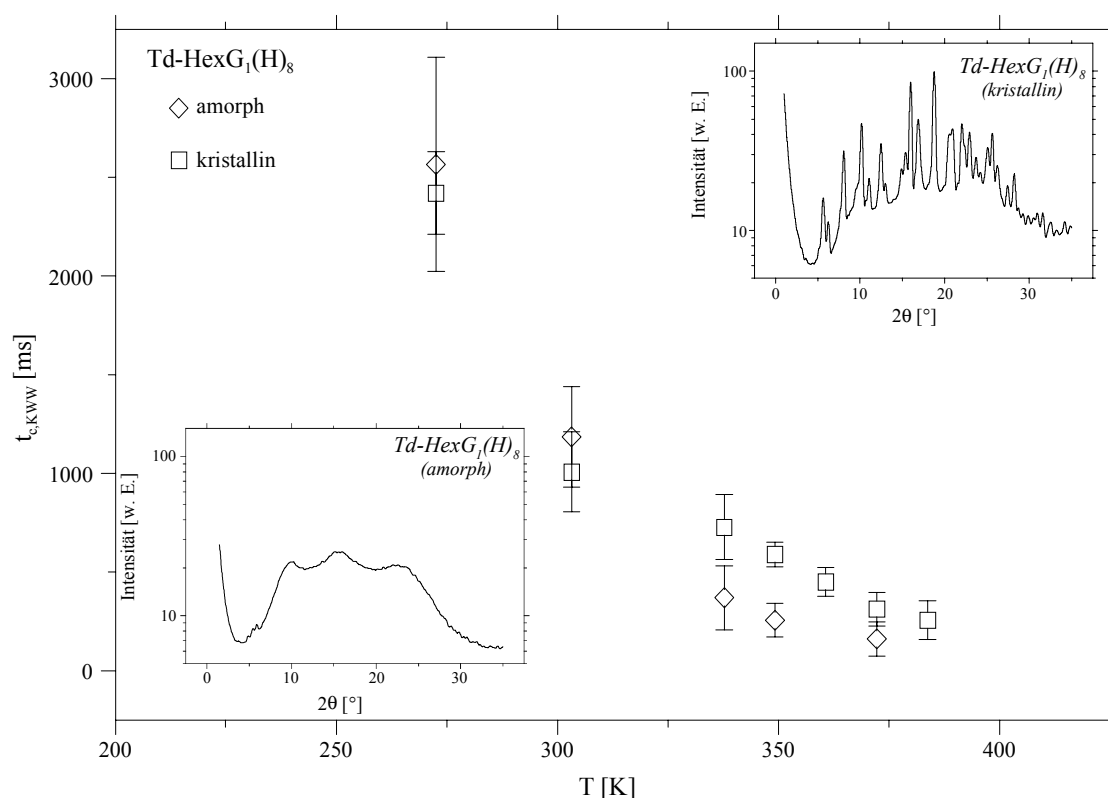


Abbildung 5.19. Abhängigkeit der aus KWW Anpassungen erhaltenen mittleren CODEX Korrelationszeiten für Td-HexG₁(-H)₈ von der Morphologie (und der Temperatur). Die mittleren Korrelationszeiten liegen im amorphen Zustand bis zu einem Faktor 2,5 unter denen im Kristall. Die WAXS Messungen wurden mit Cu-K_α Strahlung aufgenommen und zeigen deutlich, daß beide Modifikationen nahezu ausschließlich jeweils kristallin bzw. amorph vorliegen.

Die thermische Aktivierung langsamer Phenylreorientierungen wird für die methylierten Polyphenylen-Dendrimere Td-G_n(-Me)_{2ⁿ} sowie für das dodecylsubstituierte Derivat Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ in einem Temperaturbereich von 206 K bis 373 K untersucht. *Abbildung*

5.20a veranschaulicht den Aufbau der CODEX Austauschintensität für die ternären aromatischen Kohlenstoffe von Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ als Funktion der Temperatur. Da der Bewegungsprozeß dabei durch Reorientierungen zwischen zwei Molekülpositionen beschrieben werden kann, ist die zugehörige Sprungrate k_c gemäß $k_c = 1/(2t_c)$ mit der Korrelationszeit t_c der Bewegung verknüpft (Gleichung 3.18). Die Ratenkonstanten zeigen über einen begrenzten Temperaturbereich (scheinbar) lineares Arrheniusverhalten, wobei der experimentell zugängliche dynamische Bereich bei tiefen Temperaturen durch ein temperaturunabhängiges Spindiffusionslimit, beschrieben über die Spindiffusionskonstante k_{SD} , begrenzt wird (Abbildung 5.20b).⁹

$$\ln(k(T)) = \ln\left(k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} + k_{SD}\right) \quad (5.4)$$

Die erweiterte ARRHENIUS-Gleichung 5.4 [Gédédon 99] erlaubt lediglich eine Parametrisierung der komplexen langsamen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren innerhalb des durch CODEX-NMR zugänglichen Temperaturbereiches. Man erhält für Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ eine apparente Aktivierungsenergie von $E_a = 30,2 \pm 3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, einen präexponentiellen Faktor $k_0 = (3,3 \pm 2,5) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und eine effektive Spindiffusionsrate von $k_{SD} = 0,32 \pm 0,06 \text{ s}^{-1}$. Für Td-G₂(-Me)₁₆ ergeben sich, repräsentativ ebenso für die methylierten Polyphenylen-Dendrimere der ersten und der dritten Generation, mit $E_a = 35,8 \pm 9,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $k_0 = (1,9 \pm 2,4) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_{SD} = 0,29 \pm 0,04 \text{ s}^{-1}$ ähnliche Werte. Im Detail sind insbesondere die Frequenzfaktoren k_0 unphysikalisch. Die Bestimmung eines präexponentiellen Faktors, d. h. eine Extrapolation der experimentellen Daten hin zu $T \rightarrow \infty$, ist unter Berücksichtigung des hier experimentell zugänglichen, stark eingeschränkten dynamischen Bereiches erheblich fehlerbehaftet. So sind auch k_0 -Werte im Bereich von $k_0 = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen noch mit den experimentellen Daten vereinbar (Abbildung 5.20b). Während ein präexponentieller Faktor $k_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für einen definierten Elementarsprung erwartet wird, deuten die hier beobachteten, auch innerhalb des experimentellen Fehlerintervalls geringen Frequenzfaktoren möglicherweise auf konzertierte, langsame Phenylreorientierungen hin, wie sie aufgrund der sterischen Überfrachtung durch die einzelnen, um einen zentralen aromatischen Ring angeordneten Phenylsubstituenten auch strukturell impliziert werden. Mit den Frequenzfaktoren werden auch die Aktivierungsenergien unterschätzt. Die deduzierten Aktivierungsenergien korrelieren dennoch mit Werten, wie sie auch für Phenylreorientierungen in anderen komple-

⁹ In CODEX-Experimenten ist eine signifikante Verlangsamung des dipolaren ¹³C-Spinaustausches, der Spindiffusion, durch Anwendung von (sehr) schnellem MAS möglich [Reichert 01].

nen Systemen wie Poly(ethylenterephthalat) (PET, 42 kJ mol^{-1}) [Wilhelm 95] oder Polycarbonat (PC, 37 kJ mol^{-1}) [Wehrle 87] beobachtet werden. Der Grund für die scheinbar geringe thermische Aktivierung der Phenylreorientierungen ist im Falle des PET bzw. des PC aber ein anderer. Experimentell ist in den angeführten Arbeiten lediglich ein Ausschnitt einer breiten Korrelationszeitenverteilung zugänglich, so daß schnelle Anteile unterschätzt und langsame Anteile damit zu stark gewichtet werden, was zu einer systematischen Unterschätzung von k_0 und E_a führt. Für die langsame Dynamik in Polyphenylen-Dendrimern greift diese Argumentation nicht, da Korrelationszeiten von $t_c < 10^{-3} \text{ s}$ bei den beobachteten KWW-Exponenten von $\beta \approx \frac{1}{2}$ innerhalb des betrachteten dynamischen Bereiches keinen signifikanten Beitrag zur Korrelationszeitenverteilung leisten (vgl. *Anhang B, Tabelle B1*).

Die beobachtete, temperaturunabhängige Spindiffusionskonstante schließlich liegt mit $k_{SD} \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$ in der Größenordnung, wie sie beispielsweise auch für die aromatischen Kohlenstoffe in Duren (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) gefunden wurde [Reichert 98], aber unter typischen Spinaustauschraten in partiell ^{13}C -markierten Benzolderivaten ($k_{SD} = 1,3 \text{ s}^{-1}$ [Gédéon 99]). Im Detail ordnet sich der hier für die Polyphenylen-Dendrimere bestimmte, mittlere Wert von k_{SD} zwischen die von Reichert et al. über Magnetisierungstransfer ermittelten Spinaustauschraten des Durens von aromatischen Kohlenstoffen untereinander ($k_{SD} \approx 0,15 \text{ s}^{-1}$) sowie von aromatischen und Methylohlenstoffen ($k_{SD} \approx 0,4 - 0,6 \text{ s}^{-1}$) ein.

Die Korrelationsraten der Phenylreorientierungen sind für Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ signifikant gegenüber denen der methylierten Dendrimere erhöht. Diese Beobachtung korreliert mit einer teilweisen Isolierung des aromatischen Kerns durch eine lamellare Anordnung der Alkylketten in der flüssigkristallinen Phase (*Kapitel 5.1*), welche in den CH₃-substituierten Systemen gänzlich fehlt. Dennoch können die Arrheniusdaten für die verschiedenen Systeme, wie es anhand der korrespondierenden Parameter E_a , k_0 und k_{SD} zum Ausdruck kommt, über einen multiplikativen Temperatur-Shiftfaktor in einem Masterplot zur Deckung gebracht werden (Zeit-Temperatur-Superposition). Die langsame Dynamik des aromatischen Kerns ist damit unabhängig von systemspezifischer, peripherer Substitution für sämtliche tetraedrischen polyaromatischen Dendrimere durch *einen* Bewegungsmechanismus charakterisiert. Bemerkenswert erscheint ferner die Beobachtung, daß für das dodecylsubstituierte Dendrimer Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ die Bewegung des aromatischen Gerüsts unabhängig vom Tieftemperaturphasenübergang der Alkylketten bei $T_{fl,NMR} \approx 250 \text{ K}$ (*Abbildung 5.8*) nicht vollständig einfriert. Damit muß die beobachtete langsame Dynamik lokal sein, da die Bewegungsfreiheitsgrade für die Alkylketten in der festen Phase stark eingeschränkt sind (*Kapitel 5.2.2*).

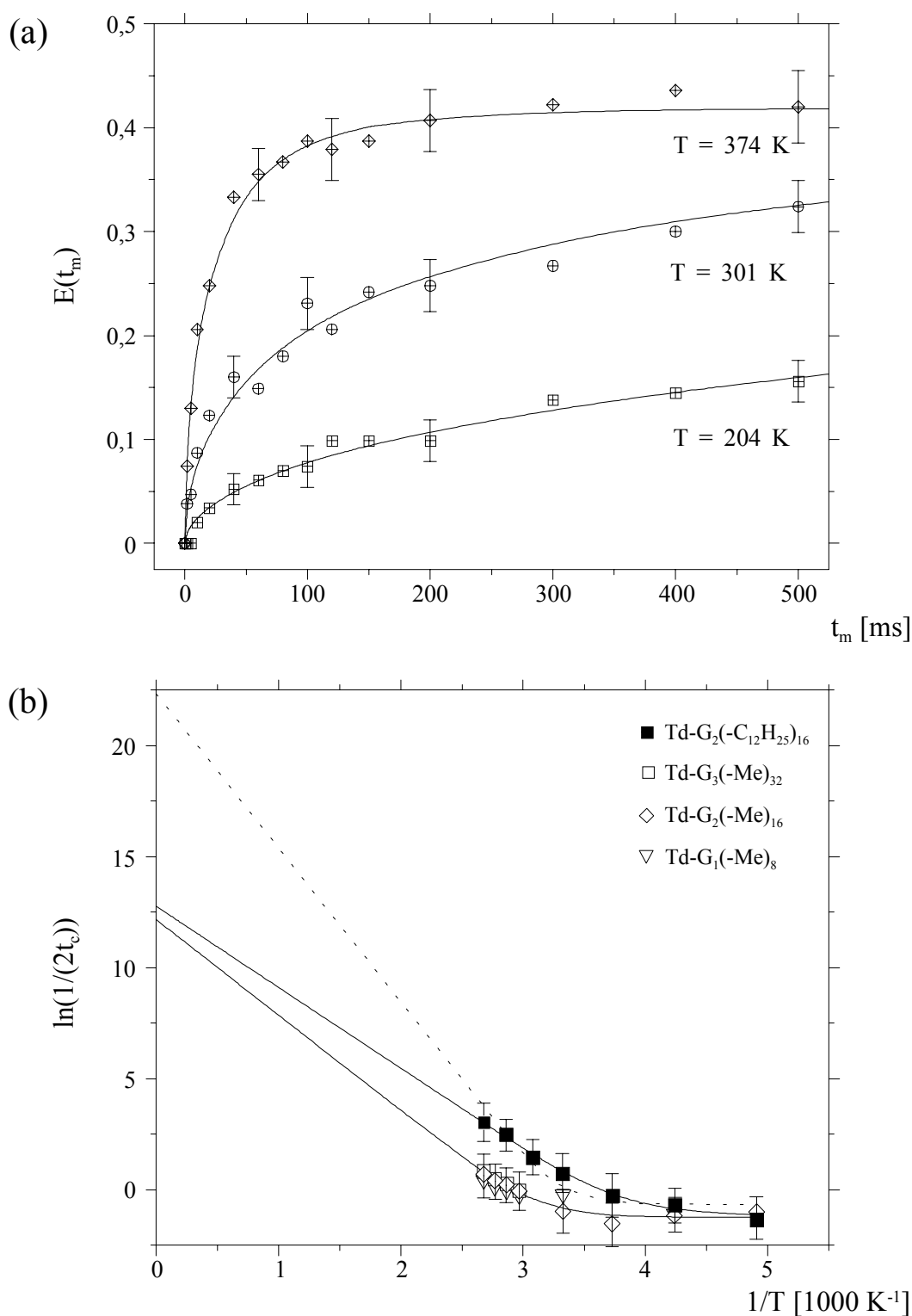


Abbildung 5.20. (a) Aufbau der CODEX-Austauschintensität für $Td-G_2(-C_{12}H_{25})_{16}$ als Funktion der Mischzeit für verschiedene Temperaturen ($Nt_r = 0,8$ ms; $\nu_R = 7,5$ kHz). (b) Arrheniusdarstellung der Temperaturabhängigkeit der Korrelationsraten für $Td-G_2(-C_{12}H_{25})_{16}$ sowie für die Polyphenylen-Dendrimere der Serie $Td-G_n(-Me)_m$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 2^{(n+2)}$). Die ausgezogene Linien repräsentieren einen Fit der Funktion $\ln(k_0 \exp(-E_a/RT) + k_{SD})$ für $Td-G_2(-C_{12}H_{25})_{16}$ und $Td-G_2(-Me)_{16}$, der resultierende Ordinatenabschnitt k_0 ist unphysikalisch. Eine analoge Anpassung mit fixem $k_0 = 5 \cdot 10^9$ s⁻¹ (gestrichelte Linie) ist innerhalb der Fehlergrenzen immer noch mit den Meßdaten vereinbar.

5.4 Bewegungsmodell für Polyphenylen-Dendrimere

In diesem Abschnitt sollen die bisher zusammengetragenen Ergebnisse zur langsamen und schnellen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren kurz dargestellt werden, um auf dieser Grundlage ein globales Bewegungsmodell zu entwickeln.

Insgesamt zeichnen die durchgeführten Festkörper-NMR-Experimente das Bild formstabiler polyaromatischer Dendrimermoleküle. Die stark eingeschränkte Dynamik kann dabei grundsätzlich als eine streng lokalisierte Reorientierung einzelner terminaler Phenylsubstituenten um definierte Achsen beschrieben werden. Strukturelle Korrelationen zur Art des Verzweigungsbausteines oder zur Generationenzahl weisen das intramolekulare freie Volumen als den entscheidenden Parameter für die beobachtete Dynamik aus: Sowohl langsame als auch schnelle Phenylreorientierungen sind mit der *intramolekularen* Oberflächenpackungsdichte korreliert. Auf einer Zeitskala von ms bis s werden Arrhenius-aktivierte Phenylreorientierungen mit Winkelauslenkungen von etwa $24^\circ (\pm 12^\circ)$ beobachtet, denen Kleinwinkelkibrationen im 1° -Bereich überlagert sind. Die schnelle μ s-Dynamik ist heterogener Natur: Ein mobiler Anteil an Phenylringen mit schnellen Großwinkelreorientierungen bzw. Rotationen, in Abhängigkeit von Temperatur und Generation typischerweise zwischen 10 % und 20 % gelegen, ist in ein auf dieser Zeitskala starres aromatisches Kerngerüst eingebettet. Die Natur der Dynamik des aromatischen Grundgerüsts ist von der peripheren Substitution weitgehend entkoppelt, wobei die Phenylreorientierungen durch Einlagerung des aromatischen Kerns in eine durch Dodecylsubstituenten gebildete aliphatische Matrix beschleunigt werden.

Vor diesem Hintergrund sind *a priori* verschiedene Szenarien denkbar, die die beschriebene dynamische Phänomenologie zusammenfassen. Beispielsweise kann zunächst eine extrem breite Verteilung von Korrelationsraten angenommen werden, wobei in Abhängigkeit vom zeitlichen Fenster der jeweiligen Methode lediglich ein dynamischer Teilbereich experimentell zugänglich ist. Im Gegensatz dazu existiert aber auch die Möglichkeit, daß auf einer logarithmischen Zeitskala getrennte, voneinander unabhängige Bewegungsprozesse nebeneinander vorliegen, die potentiell jeder für sich durch geeignete Wahl des NMR-Experimentes abgefragt werden können. Mittels der NMR Experimente CODEX bzw. REPT konnte für die Polyphenylen-Dendrimere Dynamik auf einer ms- bis s- bzw. auf einer μ s-Zeitskala beobachtet werden. In *Abbildung 5.21* sind mögliche Bewegungsmodelle einer kontinuierlichen und einer bimodalen Korrelationszeitenverteilung zusammengefaßt. Als entscheidend für ihre nachstehende Diskussion wird sich der Begriff des „Intermediate Motional Regimes“ (IMR) erweisen. Das IMR umfaßt dabei den Zeitbereich, in welchem die Rate eines beobachteten Bewegungsprozesses vergleichbar zu einer charakteristischen Frequenz des gewählten Expe-

rimentes ist. So ist es ein bekanntes Faktum, daß hochauflösende NMR MAS-Techniken durch Signalverlust und Linienverbreiterung gekennzeichnet sind, wenn die Ratenkonstante der Bewegung der detektierten Dynamik im Bereich der MAS-Frequenz, der inversen Länge der Pulsfolge oder der Stärke eingestrahelter RF-Pulse liegt [Long 94] [Schmidt 86]. Es ist dabei insbesondere die Komplexität der in dieser Arbeit für die Untersuchung der Polyphenylen-Dendrimere verwendeten Multipuls-Wiedereinkopplungssequenzen, die die Wahrscheinlichkeit einer möglichen Interferenz von molekularer Dynamik und Experiment erhöht.

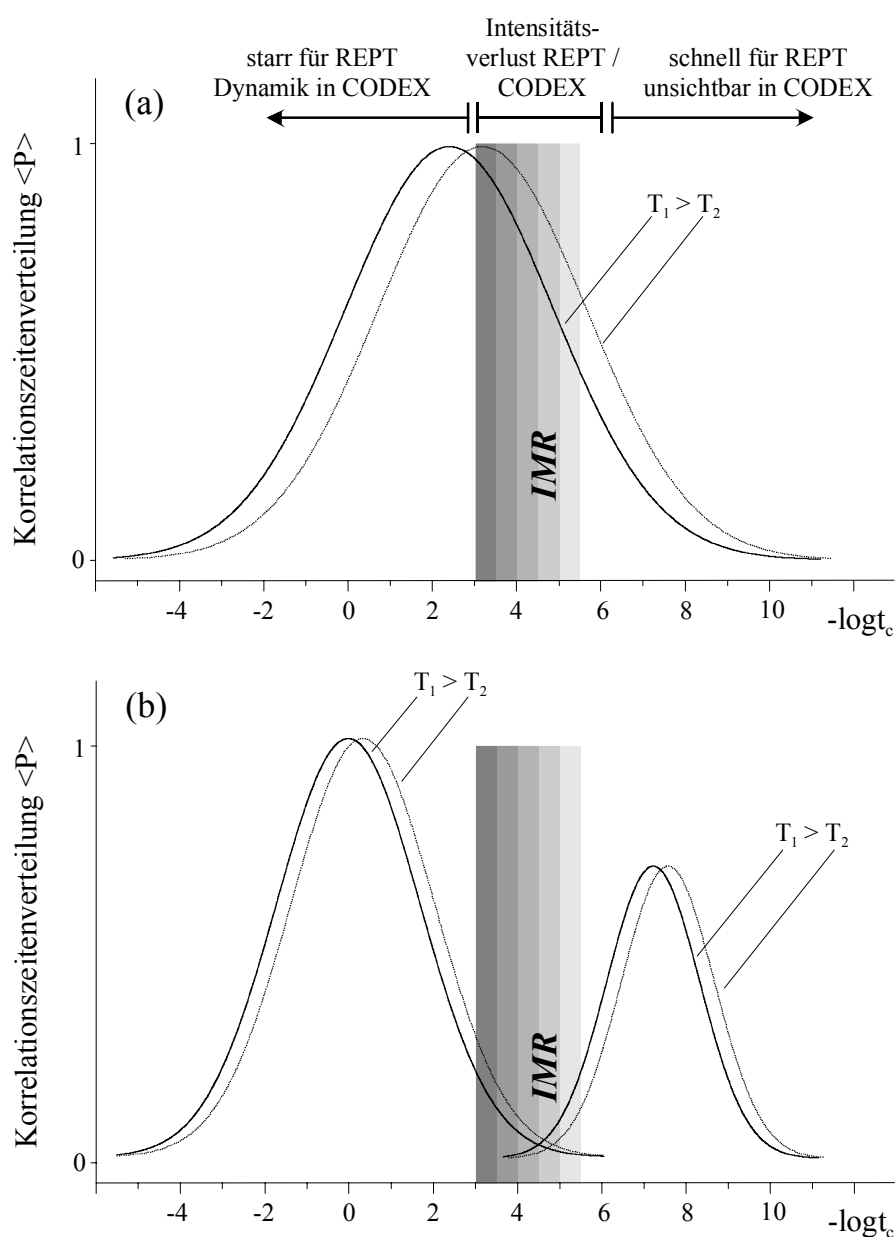


Abbildung 5.21. Bewegungsmodelle der komplexen Dynamik in Polyphenylen-Dendrimeren. (a) Kontinuierliche und (b) bimodale Korrelationszeitenverteilung als Funktion der Temperatur.

Das CODEX Experiment wird bezüglich der Detektion schneller Bewegungen durch die Implementierung einer endlichen Referenzmischzeit $t_{m,Ref}$ bzw. bei längeren Wiedereinkopplungszeiten Nt_r durch die Pulssequenz selbst begrenzt (hier: $t_{m,Ref} = 1\text{ ms}$; $Nt_r = 0,8\text{ ms}$). Das Eintreten des Bewegungsprozesses in das IMR ist dabei durch kontinuierlich zunehmenden Signalverlust gekennzeichnet, der sich offenkundig in einer Reduktion der finalen CODEX-Austauschintensität E_∞ zeigt [Saalwächter 01d]. Die kürzesten mittleren Korrelationszeiten $t_{c,KWW}$ der langsamen Dynamik werden hier für das dodecylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimer Td-G₂(-C₁₂H₂₅)₁₆ beobachtet. Die gemessene Plateauintensität E_∞ bleibt aber auch für hohe Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Tatsächlich liegt $\langle t_{c,KWW} \rangle = (t_{c,KWW}/\beta_{KWW}) \cdot \Gamma(1/\beta_{KWW})$ hier noch immer annähernd zwei Größenordnungen über einem Eintritt in das IMR ($T = 374\text{ K}$: $\langle t_{c,KWW} \rangle = 70,7\text{ ms}$). Gleichzeitig ist bei einem β von 0,42 lediglich ein Anteil der Korrelationszeitenverteilung von ungefähr 5 % in einem Bereich kleiner 1ms. Der bei gleicher Temperatur über REPT-HDOR beobachtete signifikante Anteil schneller μs -Dynamik (*Abbildungen 5.4 und 5.5*) kann demnach über die in β wiedergegebene Breite der Verteilung der langsamen Dynamik *nicht* erklärt werden. Bis zu diesem Punkt der Diskussion erscheint ein bimodales Bewegungsmodell plausibler.

Die über die Abhängigkeit der Dephasierung der CODEX-Austauschintensität von der Wiedereinkopplungszeit deduzierte Auslenkung von etwa 24° ist zu gering, um alleinig die Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung aus REPT-HDOR Spektren zu erklären. Im Detail durchläuft die Intensität der REPT-Seitenbandenmuster ausgehend vom starren Grenzfall $k_c \geq 0,1\text{ s}^{-1}$ im IMR hin zu höheren Ratenkonstanten ein Minimum, bevor bei $k_c \approx 1\text{ MHz}$ wieder volle Intensität erreicht wird [Saalwächter 01c]. Im Grenzfall schneller Bewegungen ist dabei nahezu die gesamte Intensität in den Seitenbanden erster Ordnung fokussiert. Diese Phänomenologie ist dabei innerhalb der experimentell verifizierten geometrischen Einschränkungen vom exakten Wert der Winkelauslenkung der schnellen Phenylreorientierungen weitgehend unabhängig. Da aber der dynamische Bereich des IMR für das REPT-Experiment über den erlittenen Intensitätsverlust quasi unsichtbar ist, sind die konstruierten Fälle einer kontinuierlichen bzw. einer bimodalen Korrelationszeitenverteilung anhand des relativen Verhältnisses der REPT-Seitenbanden ununterscheidbar. Die Intensität der (temperaturkorrigierten) REPT-Seitenbandenspektren ist aber nur schwach temperaturabhängig (Daten nicht gezeigt). Da Bewegungen auf der Zeitskala des IMR mit signifikantem Intensitätsverlust einhergehen, liegt an dieser Stelle die Vorstellung der Zusammensetzung des Seitenbandenspektrums aus einem dominierenden starren Anteil und einem Anteil schneller Kleinwinkellibrationen nahe – wie sie im übrigen der gesamten strukturellen Diskussion der schnellen Dynamik anhand der Überhöhung der Seitenbanden erster Ordnung zugrunde liegt (*Kapitel 5.2.1*).

Auch die Analyse der REPT-Daten favorisiert also ein bimodales Bewegungsmodell, welches gegenüber der Vorstellung einer einzigen, breiten Verteilung von Korrelationszeiten als das wahrscheinlichere dynamische Szenario herausgearbeitet werden konnte.

In einer letzten Anmerkung soll schließlich auf eine experimentell und inhaltlich verwandte, aktuelle Arbeit von Schaefer et al. eingegangen werden, in welcher REDOR-Messungen an ^{13}C - und ^{19}F -markierten Poly(phenylether)-Dendrimern verwendet wurden, um aus den CF-Kopplungskonstanten eine C-F-Abstandsinformation abzuleiten [Kao 00]. Vor dem Hintergrund der hier beobachteten komplexen Dynamik dendritischer Systeme, die auch auf der charakteristischen Zeitskala der verwendeten Wiedereinkopplungssequenzen stattfindet, erscheint eine direkte strukturelle Interpretation dipolarer Kopplungen in Form fixer Abstände problematisch. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Dynamik des betrachteten Dendrimers nicht, wie im Fall der Polyphenylen-Dendrimere, auf lokale Bewegungen beschränkt bleibt, sondern aufgrund eines eher aliphatischen Charakters die Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade deutlich erhöht ist [Saalwächter 01d].

Es ist zum Abschluß dieses Kapitels noch einmal herauszustellen, daß die hier dargelegte, detaillierte Analyse der molekularen Dynamik der Substanzklasse der Polyphenylen-Dendrimere weitgehend ohne andere experimentelle Techniken oder Vorkenntnisse, allein auf der Grundlage moderner Festkörper-NMR-Methoden entwickelt werden konnte. Die Untersuchungen wurden an amorphen Systemen ohne jede Isotopenmarkierung ausgeführt. Neben der Formstabilität der Polyphenylen-Dendrimere unter der lokalen Dynamik ihrer Phenylringe [Wind 01a] ist die Korrelation von Dynamik und intramolekularer Oberflächenpackungsdichte gesondert herauszustellen. Dieser letzte Aspekt wird im Zentrum einer in Vorbereitung befindlichen Publikation stehen [Wind / Saalwächter 01], welche die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse unter eben diesem Leitmotiv bündelt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit behandelten Substanzklassen, Poly(methacrylate) und Polyphenylen-Dendrimere, das eine lineare Vinylpolymere, das andere globuläre Polyaromaten, sind hinsichtlich ihrer strukturellen Beschaffenheit und ihrer gängigen polymerphysikalischen Eigenschaften so vollkommen unterschiedlich, daß sie rein gar nichts zu verbinden scheint. Im Hinblick auf ihre molekulare Dynamik sollte man aufgrund der Komplexität dieser Systeme eine Überlagerung einer Vielzahl verschiedenster Bewegungsformen erwarten, die eine einfache und anschauliche Beschreibung ihres molekularen Bewegungsverhaltens in weite Ferne rücken läßt. Tatsächlich aber ist die molekulare Dynamik sowohl in Poly(methacrylat)-Schmelzen als auch in amorphen, festen Polyphenylen-Dendrimern durch ein hohes Maß an Anisotropie gekennzeichnet. Aufgrund spezifischer, struktureller Besonderheiten finden nicht alle denkbaren Bewegungen, sofern sie denn überhaupt auftreten, auf einer einheitlichen Zeitskala statt. Hier setzte die vorliegende Arbeit an, in der es zunächst galt, die Phänomenologie der anisotropen molekularen Dynamik dieser Substanzen durch Anwendung moderner Festkörper-NMR-Methoden herauszuarbeiten, um dann durch systematische Variation chemischer Systemparameter die strukturellen Ursachen ihres ungewöhnlichen Bewegungsverhaltens aufzuspüren. Lag eine Herausforderung bei der Untersuchung der Poly(methacrylate) darin, auf diesem seit langem sehr intensiv bearbeiteten wissenschaftlichen Feld einen zentralen, neuen Aspekt zur molekularen Dynamik in der polymeren Schmelze beizusteuern zu können, so verhielt es sich für die Polyphenylen-Dendrimere genau andersherum. Hier war es das Ziel, ein Bewegungsmodell für diese relativ junge, physikalisch wenig untersuchte Substanzklasse ohne wesentliche experimentelle Vorarbeiten zu entwickeln.

Im Gegensatz zu der Mehrzahl amorpher Polymere ist die molekulare Dynamik in der Poly(ethylmethacrylat)-Schmelze anisotrop. Diese Anisotropie kann durch die Zeitskalenseparation der herkömmlichen, segmentellen α -Relaxation von einem hier erstmals quantifizierten, bis zu 2 Größenordnungen langsameren Relaxationsprozeß, welcher die Isotropisierung der Polymerhauptkette wiedergibt, beschrieben werden. Ist der α -Prozeß ein polymerspezifischer Glasprozeß, so konnte anhand von PEMA sowie seiner höheren Homologen PBMA und PHMA gezeigt werden, daß die Isotropisierungsdynamik der Polymerhauptkette – mit Ausnahme von PMMA – eine universelle, nicht-korrelationszeitenverteilte Relaxationsmode der Poly(methacrylate) darstellt, deren Temperaturabhängigkeit (nahezu) durch einen einheitlichen WLF-Parametersatz beschrieben werden kann. Zeitlich deutlich abgetrennt von der α -Relaxation auf der einen Seite sind die Korrelationszeiten t_i der Hauptkettenisotropisierung für PEMA aber auf der anderen Seite auch eindeutig schneller als polymerphysikalische Zeitskalen aus deGennes Reptationsmodell wie beispielsweise die Entanglementzeit. Geometrisch läßt sich die Isotropisierung der Hauptkette durch Sprungprozesse beliebiger Amplitude eines ausgezeichneten Kettenstückes beschreiben. Dieses „Random Jump“ Modell, obschon bereits vor mehr als drei Jahrzehnten als theoretisches Bewegungsmodell für die Simulation dynamisch anisotrop gemittelter Resonanzspektren entwickelt, konnte bisher nicht oder zumindest nicht in der in dieser Arbeit gezeigten Breite experimentell verifiziert werden. Durch anionische Polymerisation von Poly(ethylmethacrylaten) mit definiertem, geringen Polymerisationsgrad weit unterhalb des Entanglement-Molekulargewichtes gelang die Aufhebung der Zeitskalentrennung zwischen α - und Isotropisierungsprozeß, und die Länge des zugrunde liegenden Kettenstückes kann mit 5 bis 10 Monomereinheiten angegeben werden. Der Wechsel der Taktizität von einem überwiegend syndiotaktischen hin zu einem isotaktischen Poly(ethylmethacrylat) führte demgegenüber nicht zu einer Reduktion des bemerkenswert hohen dynamischen lokalen Ordnungszustandes der Kette auf der Zeitskala der α -Relaxation. Durch statische DQ-NMR-Experimente und MD-Simulationen, die, durch die vorliegenden Festkörper-NMR-Ergebnisse motiviert, außerhalb dieser Arbeit entstanden, konnte aber gezeigt werden, daß sowohl s- als auch i-PEMA durch einen ungewöhnlich hohen Anteil an trans-trans-Konformeren gekennzeichnet ist. Abschnitte des Polymerrückgrates eben dieser Konformation haben offenbar eine bemerkenswerte Stabilität und bilden den Kettenbaustein, der dann der Isotropisierungsdynamik unterliegt. Tatsächlich konnte explizit gezeigt werden, daß Konformationsumlagerungen mit der Isotropisierungsdynamik auf einer Zeitskala zusammenfallen, daß also die Kette durch Konformationsumlagerungen isotropisiert wird. Aber auch intersegmentelle Wechselwirkungen spielen eine Rolle. Temperaturabhängige WAXS-Messungen deuten für PEMA und seine höheren Homologen die Existenz einer Schichtstruktur an, in der

sich die steifen, polaren Hauptketten aufgrund ihrer Inkompatibilität mit den aliphatischen, unpolaren Seitenketten lokal in Monolagen anordnen, welche durch Bereiche zusammengelagerter Seitengruppen getrennt sind. In diesem Wechselspiel thermodynamischer Kräfte und topologischer Zwänge kann sich die PEMA-Kette in der polymeren Schmelze nicht frei, d. h. nicht isotrop bewegen. Tatsächlich wird eine solche intersegmentelle Ordnung für PMMA mit seiner kurzen Seitenkette nicht beobachtet. α -Relaxation, Isotropisierungsdynamik und konformative Umlagerungen verschmelzen hier, wie es auch bei der ganz überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Polymere beobachtet wird, zu einem universellen Glasprozeß. Die experimentell gefundene, konformative Stabilität der Poly(methacrylate) kann im Vergleich mit Polyisobutylen und schließlich Polyethylen durch MD-Simulationen auf einer sehr viel kürzeren, ps-Zeitskala bestätigt werden.

Die Festkörper-NMR-Untersuchungen an Polyphenylen-Dendrimern bringen zwei zentrale Aspekte in der wechselseitigen Beziehung von Struktur und Dynamik hervor. Zum einen ist die beobachtete molekulare Dynamik auf lokale Reorientierungen einzelner, terminaler Phenylringe um definierte Achsen beschränkt. Polyphenylen-Dendrimermoleküle sind unter diesen Bewegungen formstabil. Zum anderen können sowohl schnelle, als auch langsame Phenylreorientierungen nachgewiesen werden, wobei jeweils das freie intramolekulare Volumen als der entscheidende Parameter für die beobachtete, bimodale Dynamik herausgearbeitet werden konnte. Die intramolekulare Packungsdichte der Phenylringe kontrolliert das dynamische Verhalten der Polyphenylen-Dendrimere. Grundsätzlich zeigen dabei strukturelle Änderungen der Verzweigungsstruktur, der Generation oder auch der Morphologie aufgrund der lokalen Begrenzung der Bewegungen nur geringen Einfluß. Im einzelnen werden Phenylreorientierungen auf einer Zeitskala von ms bis s mit Winkelauslenkungen von etwa 24° gefunden, denen Kleinwinkellibrationen im 1° -Bereich überlagert sind. Diesen langsamen, Arrhenius-aktivierten Reorientierungen der Phenylringe ist ein temperaturunabhängiger ^{13}C - ^{13}C -Spindiffusionsbeitrag überlagert. Die schnelle μs -Dynamik ist heterogener Natur: Während ein mobiler Anteil an Phenylringen, der in Abhängigkeit von Generation und Temperatur typischerweise zwischen 10 % und 20 % liegt, schnelle Großwinkelreorientierungen oder Rotationen ausführt, ist der Großteil der aromatischen Ringe auf dieser Zeitskala starr. Die Dynamik innerhalb des aromatischen Kerngerüsts ist von peripherer Substitution weitgehend entkoppelt. Sowohl schnelle als auch langsame Phenylreorientierungen können aber über die dynamische Isolierung des aromatischen Grundgerüsts durch eine aus Dodecylsubstituenten gebildete aliphatische Matrix beschleunigt werden.

Literaturverzeichnis

- [Abragam 61] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford (1961).
- [Adam 65] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [Adam 90] A. Adam, H. W. Spiess, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **11**, 249 (1990).
- [Allen 85] P. E. M. Allen, D. M. Host, V. T. Troung, D. R. G. Williams, *Eur. Polym. J.* **21**, 603 (1985).
- [Andrew 58] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **182**, 1659 (1958).
- [Angell 85] C. A. Angell, in *Relaxations in Complex Systems*, K. L. Ngai, G. B. Wright (Hrsg.), NRL, Washington DC (1985).
- [Angell 91] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **13**, 131-133 (1991).
- [Apel 95] U. M. Apel, R. Hentschke, J. Helfrich, *Macromolecules* **28**, 1778 (1995).
- [Arbe 96] A. Arbe, D. Richter, J. Colmenero, B. Farago, *Phys. Rev. E* **54**, 3853 (1996).
- [Arrighi 00] V. Arrighi, A. Triolo, I. J. McEwen, P. Holmes, R. Triolo, H. Amenitsch, *Macromolecules* **33**, 4989 (2000).
- [Baas 91] J. M. A. Baas, B. van de Graf, J. Heijboer, *Polymer* **32**, 2141 (1991).
- [Ballauf 89] M. Ballauf, *Angew. Chem.* **101**, 261 (1989).
- [Barlow 66] A. J. Barlow, J. Lamb, A. J. Matheson, *Proc. R. Soc. Lond. A* **292**, 322 (1966).
- [Baskaran 99] D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules* **32**, 1356 (1999).
- [Beatty 75] C. L. Beatty, J. M. Pochmann, M. F. Froix, D. D. Hinmann, *Macromolecules* **8**, 547 (1975).
- [Beckmann 00] P. A. Beckmann, C. Dybowski, *J. Magn. Reson.* **146**, 379 (2000).
- [Beevers 60] R. B. Beevers, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 744 (1960).

- [Beiner 94] M. Beiner, F. Garwe, K. Schröter, E. Donth, *Polymer* **35**, 4127 (1994).
- [Beiner 96] M. Beiner, J. Korus, H. Lockwenz, K. Schröter, E. Donth, *Macromolecules* **29**, 5183 (1996).
- [Beiner 97] M. Beiner, S. Reissig, K. Schröter, E. Donth, *Rheol. Acta* **36**, 187 (1997).
- [Beiner 98] M. Beiner, S. Kahle, E. Hempel, K. Schröter, E. Donth, *Macromolecules* **31**, 8973 (1998).
- [Beiner 99] M. Beiner, K. Schröter, E. Hempel, S. Reissig, E. Donth, *Macromolecules* **32**, 6278 (1999).
- [Beiner 01] M. Beiner, *Macrom. Comm.* **22**, 869 (2001).
- [Bennett 95] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **103**, 6951 (1995).
- [Berry 68] G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.* **5**, 261 (1968).
- [Böhmer 93] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99**, 4201 (1993).
- [Böhmer 94] R. Böhmer, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 628 (1994).
- [Bonagamba 01] T. J. Bonagamba, F. Becker-Guedes, E. R. de Azevedo, K. Schmidt-Rohr, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, im Druck (2001).
- [Boothroyd 93] A. T. Boothroyd, A. R. Rennie, G. D. Wignall, *J. Chem. Phys.* **99**, 9135 (1993).
- [Born 94] R. Born, H. W. Spiess, W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *Macromolecules* **27**, 1500 (1994).
- [Born 95] R. Born, H. W. Spiess, *Macromolecules* **28**, 7785 (1995).
- [Bosscher 82] F. Bosscher, G. ten Brinke, A. Eshius, G. Challa, *Macromolecules* **15**, 1364 und 1442 (1982).
- [Bovey 82] F. A. Bovey, *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York (1982).
- [Boyer 66] R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.* **14**, 3 (1966).
- [Brandrup 89] M. Kurata, Y. Tsunashima in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut (Hrsg.), Wiley, New York (1989).
- [Brocorens 99] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **100**, 141 (1999).
- [Brown 81] D. W. Brown, T. T. Nakashima, D. L. Rabenstein, *J. Magn. Reson.* **45**, 302 (1981).
- [Brown 01] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 717 (2001).

- [Bueche 59] F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **30**, 748 (1959).
- [Bunn 81] A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 15 (1981).
- [Bunn 82] A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, **23**, 694 (1982).
- [Buhleier 78] E. W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **155**, 34 (1978).
- [Chen 97] W. Chen, M. Pyda, A. Habenschuss, J. D. Londono, B. Wunderlich, *Polym. Adv. Technol.* **8**, 747 (1997).
- [Child 57a] W. C. Child, J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.* **12**, 327 (1957).
- [Child 57b] W. C. Child, J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.* **12**, 389 (1957).
- [Clauss 92] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, A. Adam, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **25**, 5208 (1992).
- [Corezzi 99] S. Corezzi, E. Campani, P. A. Rolla, S. Capaccioli, D. Fioretto, *J. Chem. Phys.* **111**, 9343 (1999).
- [Dabbagh 96] G. Dabbagh, D. P. Weliky, R. Tycko, *Macromolecules* **17**, 6183 (1994).
- [deAzevedo 99] E. R. de Azevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8411 (1999).
- [deAzevedo 00a] E. R. de Azevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Chem. Phys.* **112**, 8988 (2000).
- [deAzevedo 00b] E. R. de Azevedo, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Magn. Reson.* **142**, 86 (2000).
- [deBaecker 98] S. de Baecker, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5451 (1998).
- [deGennes 71] P. G. deGennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- [deGennes 83] P.-G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **44**, L351 (1983).
- [DejeandelaBatie 89a,b] R. Dejean de la Batie, F. Laupretre, L. Monnerie, *Macromolecules* **22**, 122 (1989) und *Macromolecules* **22**, 2617 (1989).
- [Demus 98] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [Denny 86] L. R. Denny, R. F. Boyer, H.-G. Elias, *J. Macrom. Sci.* **B25**, 227 (1986).
- [De Paul 00] S. M. De Paul, K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **146**, 140 (2000).
- [Doi 88] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford (1986).
- [Dollase 01] T. Dollase, R. Graf, A. Heuer, H. W. Spiess, *Macromolecules* **34**, 298 (2001).

- [Donth 92] E. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers. Glass Transition*, Akademie-Verlag, Berlin (1992).
- [Domberger 95] W. Domberger, D. Reichert, F. Garwe, H. Schneider, E. Donth, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7419 (1995).
- [Donth 96a] E. Donth, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **34**, 2881 (1996).
- [Donth 96b] E. Donth, M. Beiner, S. Reissig, J. Korus, F. Garwe, S. Vieweg, S. Kahle, E. Hempel, K. Schröter, *Macromolecules* **29**, 6589 (1996).
- [Donth 99] E. Donth, K. Schröter, S. Kahle, *Phys. Rev. E* **60**, 1099 (1999).
- [Donth 01] E. Donth, *The Glass Transition*, Springer, Berlin (2001).
- [D'Orazio 00] L. D'Orazio, R. Guarino, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Cecchin, *J. Appl. Polym. Sci.* **75**, 553 (2000).
- [Dunbar 98] M. G. Dunbar, B. M. Novak, K. Schmidt-Rohr, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **12**, 119 (1998).
- [Eckstein 00] E. Eckstein, J. Q. R. Hentschke, T. Thurn-Albrecht, W. Steffen, E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.* **113**, 4751 (2000).
- [Ediger 96] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [Elias 90] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Bd. 2 Grundlagen*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1992).
- [Elias 92] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Bd. 2 Technologien*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1992).
- [Elias 97] H.-G. Elias, *An Introduction to Polymer Science*, VCH, New York (1997).
- [Enkelmann 01] V. Enkelmann, persönliche Mitteilung (2001).
- [Ernst 87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, G. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [Fechtenkötter 99] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbinson, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3039 (1999).
- [Feike 96] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. A* **122**, 214 (1996).
- [Feldmann 95] H. Feldmann, R. Neumann, *Kunststoffe* **85**, 1583 (1995).
- [Ferry 57] J. D. Ferry, W. C. Child, Jr., R. Zand, D. M. Stern, M. L. Williams, R. F. Landel, *J. Colloid Sci.* **12**, 53 (1957).
- [Ferry 80] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Aufl., Wiley, New York (1980).

- [Fetters 98] L. J. Fetters, D. J. Lohse, W. W. Graessley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **37**, 1023 (1998).
- [Fetters 94] L. J. Fetters, D. J. Lohse, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules* **27**, 4639 (1994).
- [Fetters 96] L. J. Fetters, D. J. Lohse, R. H. Colby in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark (Hrsg.), AIP Press, New York (1996).
- [Fetters 99] L. J. Fetters, D. J. Lohse, W. W. Graessley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **37**, 1023 (1999).
- [Fischbach 00] I. Fischbach, *Festkörper-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik in Hexabenzocoronen*, Diplomarbeit, Mainz (2000).
- [Fischbach 01] I. Fischbach, K. Saalwächter, H. W. Spiess, eingereicht bei *J. Chem. Phys.* (2001).
- [Fischer 91] E. W. Fischer, I. G. Voigt-Martin, in *Chemistry and Physics of Macromolecules, Final Report*, E. W. Fischer, R. C. Schulz, H. Sillescu (Hrsg.), VCH, Weinheim (1991).
- [Fischer 92] E. W. Fischer, E. Donth, W. Steffen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2344 (1992).
- [Fischer 93] E. W. Fischer, *Physica A* **201**, 183 (1993).
- [Fischer 99] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **111**, 934 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 884 (1999).
- [Filip 99] C. Filip, S. Hafner, I. Schnell, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **110**, 423 (1999).
- [Flory 69] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York (1969).
- [Floudas 92] G. Floudas, J. S. Higgins, *Polymer* **33**, 4121 (1992).
- [Floudas 98] G. Floudas, P. Stepanek, *Macromolecules* **31**, 6951 (1998).
- [Fox 50] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* **21**, 581 (1950).
- [Floudas 98] G. Floudas, P. Stepanek, *Macromolecules* **31**, 6951 (1998).
- [Franck 88] A. Franck, K. Biederbick, *Kunststoff-Kompendium*, Vogel, Würzburg (1988).
- [Friedrich 87] J. Friedrich, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **20**, 1975 (1987).
- [Friedrich 98] U. Friedrich, I. Schnell, S. P. Brown, A. Lupulescu, D. E. Demco, H. W. Spiess, *Mol. Phys.* **95**, 1209 (1998).
- [Fulcher 25] G. S. Fulcher, *J. Amer. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
- [Fytas 82] G. Fytas, A. Patowski, G. Meier, T. Dorfmueller, *Macromolecules* **15**, 214 (1982).

- [Fytas 83] G. Fytas, A. Patowski, G. Meier, T. Dorfmueller, *Polymer* **24**, 2214 (1983).
- [Fytas 85a] G. Fytas, C. H. Wang, G. Meier, E. W. Fischer, *Macromolecules* **18**, 1492 (1985).
- [Fytas 85b] G. Fytas in *Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems*, E. Sedlacek (Hrsg.), Walter de Gruyter & Co., New York (1985).
- [Fytas 88] G. Fytas, C. H. Wang, E. W. Fischer, *Macromolecules* **21**, 2253 (1988).
- [Gabrys 87] B. Gabrys, F. Horii, R. Kitamaru, *Macromolecules* **20**, 175 (1987).
- [Garwe 96] F. Garwe, A. Schönhals, M. Beiner, K. Schröter, E. Donth, *Macromolecules* **29**, 247 (1996).
- [Gédéon 99] A. Gédéon, D. E. Favre, D. Reichert, J. MacNeil, B. F. Chmelka, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6691 (1999).
- [Gény 79] F. Génny, L. Monnerie, *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 147 (1979).
- [Giebel 92] L. Giebel, G. Meier, G. Fytas, E. W. Fischer, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **30**, 1291 (1992).
- [Goetze 92] W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [Goni 92] I. Goni, M. Gurruchaga, M. Valero, G. M. Guzmán, *Polymer* **33**, 3089 (1992).
- [Gottwald 95] J. Gottwald, D. E. Demco, R. Graf, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 314 (1995).
- [Graf 98] R. Graf, A. Heuer, H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5738 (1998).
- [Guinier 94] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, New York (1994).
- [Gurruchaga 92] M. Gurruchaga, I. Goni, B. Vazquez, M. Valero, G. M. Guzmán, *Macromolecules* **25**, 3009 (1992).
- [Hagemeyer 89] A. Hagemeyer, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Adv. Magn. Reson.* **13**, 85 (1989).
- [Hahn 50] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [Hall 82] C. K. Hall, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **77**, 3275 (1982).
- [Hansen 97] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.* **107**, 1986 (1997).
- [Harris 99] D. J. Harris, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules* **32**, 6718 (1999).
- [Hartmann 62] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042 (1962).

- [Hatada 85] K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, T. Kitayama, Y. Okamoto, *Polym. J.* **17**, 977 (1985).
- [Hatada 00] K. Hatada, T. Kitayama, *Polym. Int.* **49**, 11 (2000).
- [Havriliak 66] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci. C (Polym. Symp.)* **14**, 99 (1966).
- [Havriliak 67] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [Heijboer 82] J. Heijboer, in *Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State*, R. A. Pethrick, R. W. Richards (Hrsg.), Reidel, London (1982).
- [Helfand 71] E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **71**, 54 (1971).
- [Helfand 81] E. Helfand, Z. R. Wassermann, T. A. Weber, J. Skolnick, J. H. Runnels, *J. Chem. Phys.* **75**, 4441 (1981).
- [Hempel 99] E. Hempel, S. Kahle, R. Unger, E. Donth, *Thermochim. Acta* **329**, 97 (1999).
- [Hentschel 81] D. Hentschel, H. Sillescu, H. W. Spiess, *Macromolecules* **14**, 1605 (1981).
- [Herwig 96] P. Herwig, C. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **8**, 510 (1996).
- [Herzfeld 80] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **73**, 6021 (1980).
- [Hobson 93a] R. J. Hobson, A. H. Windle, *Makrom. Chem. – Theor.* **2**, 257 (1993).
- [Hobson 93b] R. J. Hobson, A. H. Windle, *Macromolecules* **26**, 6903 (1993).
- [Hodge 96] I. M. Hodge, *J. Non-Cryst. Solids* **202**, 164 (1996).
- [Hong 97] M. Hong, J. D. Gross, R. G. Griffin, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5869 (1997).
- [Hong 00] M. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3762 (2000).
- [Ishida 61] Y. Ishida, K. Yamafuji, *Kolloid-Z.* **177**, 97 (1961).
- [Janco 00] M. Janco, T. Hirano, T. Kitayama, K. Hatada, D. Berek, *Macromolecules* **33**, 1710 (2000).
- [Jeener 67] J. Jeener, P. Broekaert, *Phys. Rev. Lett.* **157**, 232 (1967).
- [Jeener 79] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546 (1979).
- [Jelinski 86] L. W. Jelinski in *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, R. A. Komoroski (Hrsg.), VCH, Weinheim (1986).
- [Johari 70] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970).
- [Johari 71] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 4245 (1971).
- [Johari 72] G. P. Johari, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **6**, 42 (1972).
- [Jülich 91] 22. IFF Ferienkurs, *Physik der Polymere*, Forschungszentrum Jülich (1991).
- [Kabisch 01] O. Kabisch, M. Beiner, E. Donth, persönliche Mitteilung.

- [Kahle 99] S. Kahle, K. Schröter, E. Hempel, E. Donth, *J. Chem. Phys.* **111**, 6462 (1999).
- [Kao 00] H.-M. Kao, A. D. Stefanescu, K. L. Wooley, and J. Schaefer, *Macromolecules* **33**, 6214 (2000).
- [Kaji 00] H. Kaji, K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules* **33**, 5169 (2000).
- [Kaji 01a] H. Kaji, T. Tai, F. Horii, *Macromolecules* **34**, 6318 (2001).
- [Kaji 01b] H. Kaji, M. Wind, H. W. Spiess, K. Schmidt-Rohr, in Vorbereitung.
- [Karni 99] Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. De Schyver, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9378 (1999).
- [Kaufmann 90] S. Kaufmann, S. Wefing, D. Schaefer, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **93**, 197 (1990).
- [Killian 62] H.-G. Killian, K. Boueke, *J. Polym. Sci.* **58**, 311 (1962).
- [Kitayama 92] T. Kitayama, E. Masuda, M. Yamaguchi, T. Nishiura, K. Hatada, *Polym. J.* **24**, 817 (1992).
- [Kohlrausch 47] R. Kohlrausch, *Ann. Phys. Chem.* **72**, 393 (1947).
- [Kresse 90] H. Kresse, S. Ernst, W. Wedler, D. Demus, F. Kremer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1478 (1990).
- [Kudlik 97] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz, E. Rössler, *Europhys. Lett.* **40**, 649 (1997).
- [Kudlik 98] A. Kudlik, C. Tschirwitz, T. Blochowicz, S. Benkhof, E. Rössler, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 406 (1998).
- [Kuebler 96] S. C. Kuebler, A. Heuer, H. W. Spiess, *Macromolecules* **29**, 7089 (1996).
- [Kuebler 97] S. C. Kuebler, D. J. Schaefer, C. Boeffel, U. Pawelzik, H. W. Spiess, *Macromolecules* **30**, 6597 (1997).
- [Kuhn 34] W. Kuhn, *Kolloid Z.* **68**, 2 (1934).
- [Kulik 94a] A. S. Kulik, D. Radloff, H. W. Spiess, *Macromolecules* **27**, 3111 (1994).
- [Kulik 94b] A. S. Kulik, H. W. Beckham, K. Schmidt-Rohr, D. Radloff, U. Pawelzik, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **27**, 4746 (1994).
- [Kulik 94c] A. Kulik, H. W. Spiess, *Macrom. Chem. Phys.* **195**, 1755 (1994).
- [Kusanagi 94] Kusanagi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer* **35**, 2028 (1994).
- [Kusuyama 83] H. Kusuyama, N. Miyamoto, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polym. Commun.* **24**, 119 (1983).
- [Langer 99] B. Langer, I. Schnell, H. W. Spiess, A.R. Grimmer, *J. Magn. Reson.* **138**, 182 (1999).
- [Laughlin 72] W. T. Laughlin, D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem.* **76**, 2317 (1972).

- [Leisen 92] J. Leisen, M. Werth, C. Boeffel, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **97**, 3749 (1992).
- [Leisen 94] J. Leisen, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 737 (1994).
- [Liu 01] S.-F. Liu, J.-D. Mao, K. Schmidt-Rohr, eingereicht bei *J. Magn. Reson.* (2001).
- [Long 94] J. R. Long, B. Q. Sun, A. Browen, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11950 (1994).
- [Lovell 77] R. Lovell, A. H. Windle, in *The Structure of Noncrystalline Materials*, P. H. Gaskell (Hrsg.), Taylor and Francis, London (1977).
- [Lovell 81] R. Lovell, A. H. Windle, *Polymer* **22**, 175 (1981).
- [Lowe 59] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285 (1959).
- [Macho 01] V. Macho, L. Brombacher, H. W. Spiess, *Appl. Magn. Reson.* **20**, 405 (2001).
- [Mark 89] J. K. Sears, N. W. Touchette in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz (Hrsg.), Wiley, New York (1989).
- [McBrierty 93] V. J. McBrierty, K. J. Packer, *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [McCreight 99] K. W. McCreight, J. J. Ge, M. M. Guo, I. Mann, F. M. Li, Z. Shen, X. M. Jin, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **37**, 1633 (1999).
- [McCrum 91] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Inelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1991).
- [McElheny 00] D. McElheny, E. DeVita, L. Frydman, *J. Magn. Reson.* **143**, 321 (2000).
- [Murthy 89] S. S. N. Murthy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **85**, 581 (1989).
- [Mehring 83] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer Verlag, Berlin (1983).
- [Meier 84] G. Meier, G. Fytas, T. Dorfmueller, *Macromolecules* **17**, 957 (1984).
- [Meier 00] G. Meier, U. Pawelzik, W. Schweika, W. Kockelmann, *Physica B* **276-278**, 369 (2000).
- [Mierzwa 01] M. Mierzwa, G. Floudas, M. Neidhöfer, R. Graf, H. W. Spiess, W. H. Meyer, G. Wegner, in Vorbereitung für *Macromolecules* (2001).
- [Miller 84a] R. L. Miller, R. F. Boyer, J. Heijboer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **22**, 2021 (1984).

- [Miller 84b] R. L. Miller, R. F. Boyer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **22**, 2043 (1984).
- [Miller 90] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **2**, 346 (1990).
- [Miura 90] H. Miura, J. Hirschinger, A. D. English, *Macromolecules* **23**, 2169 (1990).
- [Monnerie 91] L. Monnerie, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49**, 125 (1991).
- [Morgenroth 97] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mat. Chem.* **7**, 1207 (1997).
- [Morgenroth 98] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **10**, 1139 (1998).
- [Moorsel 95] G.-J. M. P. van Moorsel, E. R. H. van Eck, C. P. Grey, *J. Magn. Reson.* **A113**, 159 (1995).
- [Neue 96] G. Neue, C. Dybowski, M. L. Smith, M. A. Hepp, D. L. Perry, *Solid State NMR* **6**, 241 (1996).
- [Ngai 95] K. L. Ngai, D. J. Plazek, *Rubber Chem. Technol.* **68**, 376 (1995).
- [Nishi 99] M. Nishi, M. Hikosaka, S. K. Ghoshi, A. Toda, K. Yamada, *Polym. J.* **31**, 749 (1999).
- [Ochsenfeld 01a] C. Ochsenfeld, S. B. Brown, I. Schnell, J. Gauss, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2597 (2001).
- [Ochsenfeld 01b] C. Ochsenfeld, persönliche Mitteilung.
- [Pakula 96] T. Pakula, S. Geyler, T. Edling, D. Boese, *Rheol. Acta* **35**, 631 (1996).
- [Pakula 98] T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromolecules* **31**, 8931 (1998).
- [Patowski 00] A. Patowski, T. Thurn-Albrecht, E. Banachowicz, W. Steffen, P. T. Bösecke, T. Narayanan, E. W. Fischer, *Phys. Rev. E* **61**, 6909 (2000).
- [Patterson 80] G. D. Patterson, J. R. Stevens, C. P. Lindsey, *J. Macromol. Sci., Phys.* **18**, 641 (1980).
- [Patterson 83] G. D. Patterson, P. J. Carroll, J. R. Stevens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 613 (1983).
- [Pechold 67] W. Pechold, S. Blasenbrey, *Kolloid Z.* **216/217**, 235 (1967).
- [Pechold 68] W. Pechold, S. Blasenbrey, *Kolloid Z.* **228**, 1 (1968).
- [Pfaadt 95] M. Pfaadt, G. Moessner, D. Pressner, S. Valiyaveetil, C. Boeffel, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Mater. Chem.* **5**, 2265 (1995).
- [Pfandl 84] W. Pfandl, G. Link, F. R. Schwarzl, *Rheol. Acta* **23**, 277 (1984).
- [Pham 84] Q. T. Pham, R. Petiaud, H. Watson, M.-F. Llauro-Darricades, *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Wiley, London (1984).
- [Pines 72] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **56**, 1776 (1972).

- [Plazek 71] D. J. Plazek, V. M. O'Rourke, *J. Polym. Sci. A2* **9**, 209 (1971).
- [Plazek 74] D. J. Plazek, V. Tan, V. M. O'Rourke, *Rheol. Acta* **13**, 367 (1974).
- [Plazek 96] D. J. Plazek, K. L. Ngai, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark (Hrsg.), AIP Press (1996).
- [Pschorn 91] U. Pschorn, E. Rössler, H. Sillescu, S. Kaufmann, D. Schaefer, H. W. Spiess, *Macromolecules* **24**, 398 (1991).
- [Redfield 75] A. G. Redfield, S. D. Kunz, *J. Magn. Reson.* **19**, 250 (1975).
- [Reichert 98] D. Reichert, G. Hempel, R. Poupko, Z. Luz, Z. Olejniczak, P. Tekely, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **13**, 137 (1998).
- [Reichert 01] D. Reichert, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Magn. Reson.* **151**, 129 (2001).
- [Reissig 99] S. Reissig, M. Beiner, S. Zeeb, S. Höring, E. Donth, *Macromolecules* **32**, 5701 (1999).
- [Ribelles 85] G. J. Gómez Ribelles, R. J. Diaz Calleja, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **23**, 1297 (1985).
- [Ribelles 95] G. J. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, A. Vidaurre Garayo, F. Romero Colomer, J. Más Estellés, J. M. Meseguer Duenas, *Macromolecules* **28**, 5878 (1995).
- [Richert 94] R. Richert, A. Blumen, *Disorder Effects on Relaxational Processes*, Springer Verlag, Berlin (1994).
- [Rössler 90] E. Rössler, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1595 (1990).
- [Rössler 96] E. Rössler, A. Kudlik, K.-U. Hess, D. B. Dingwell, A. P. Solokov, V. N. Novikov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1402 (1996).
- [Rogers 57] S. S. Rogers, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.* **61**, 985 (1957).
- [Rouse 53] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- [Saalwächter 99] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **140**, 471 (1999).
- [Saalwächter 00] K. Saalwächter, *Heteronuclear Recoupling Methods in Solid-State NMR*, Dissertation, Mainz (2000).
- [Saalwächter 01a] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **148**, 398 (2001).
- [Saalwächter 01b] K. Saalwächter, persönliche Mitteilung.
- [Saalwächter 01c] K. Saalwächter, I. Fischbach, H. W. Spiess, *Complex Dynamics as Probed by MAS NMR Methods: The Intermediate Motional Regime*, DPG Frühjahrstagung, Berlin (2001).
- [Saalwächter 01d] K. Saalwächter, I. Fischbach, eingereicht bei *J. Magn. Reson.* (2001).
- [Schaefer 83] J. Schaefer, R. A. Mc Kay, E. O. Stejskal, W. T. Dixon, *J. Magn. Reson.* **52**, 123 (1983).

- [Schaefer 90] D. Schaefer, H. W. Spiess, U. W. Suter, W. W. Fleming, *Macromolecules* **23**, 3431 (1990).
- [Schaefer 92] D. Schaefer, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **97**, 7944 (1992).
- [Schaefer 95] D. Schaefer, J. Leisen, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. A* **115**, 60 (1995).
- [Schatzki 65] T. F. Schatzki, *Polym. Reprints* **6**, 646 (1965).
- [Scherrenberg 98] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* **31**, 456 (1998).
- [Schilling 85] F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch, S. A. Kozlowski, *Macromolecules* **18**, 1418 (1985).
- [Schlupp 01] M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U.-M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.*, eingereicht (2001).
- [Schmidt 85] C. Schmidt, H. W. Spiess, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **71**, 71 (1985).
- [Schmidt 86] A. Schmidt, S. O. Smith, D. P. Raleigh, J. E. Roberts, R. G. Griffin, S. Vega, *J. Chem. Phys.* **85**, 4248 (1986).
- [Schmidt 88] C. Schmidt, B. Blümich, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **79**, 269 (1988).
- [Schmidt-Rohr 91] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- [Schmidt-Rohr 94a] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR Polymers*, Academic Press, London (1994).
- [Schmidt-Rohr 94b] K. Schmidt-Rohr, A. S. Kulik, H. W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **27**, 4733 (1994).
- [Schnell 99] I. Schnell, *¹H-NMR-Spektroskopie im Festkörper: Schnelle Probenrotation und Mehrquantenkohärenzen*, Dissertation, Mainz (1999).
- [Schnell 01] I. Schnell, K. Saalwächter, H. W. Spiess, in Vorbereitung für *J. Magn. Reson.* (2001).
- [Schönhals 93] A. Schönhals, F. Kremer, A. Hofmann, E. W. Fischer, E. Schlosser, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3459 (1993).
- [Schönhals 97] A. Schönhals, in *Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, M. Giordano (Hrsg.), World Scientific, Singapur (1997).
- [Sillescu 71] H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **54**, 2110 (1971).
- [Sillescu 99] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999).
- [Slichter 90] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 2. Auflage, Springer, Heidelberg (1990).
- [Sozzani 93] P. Sozzani, R. Simonutti, M. Galimberti, *Macromolecules* **26**, 5782 (1993).

- [Sorensen 83] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectrosc.* **16**, 163 (1983).
- [Speváček 90] J. Speváček, B. Schneider, J. Straka, *Macromolecules* **23**, 3042 (1990).
- [Spiess 78] H. W. Spiess in „*NMR – Basic Principles and Progress*“, Bd. **15**, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [Spiess 80] H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **72**, 6755 (1980).
- [Spiess 81] H. W. Spiess, H. Sillescu, *J. Magn. Reson.* **42**, 381 (1981).
- [Spiess 83] H. W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.* **261**, 193 (1983).
- [Spiess 85] H. W. Spiess in „*Advances in Polymer Science*“, Bd. **66**, H. H. Kausch und H. G. Zachmann (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin (1985).
- [Spiess 97] H. W. Spiess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 153 (1997).
- [States 82] D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **48**, 286 (1982).
- [Stickel 95] F. Stickel, E. W. Fischer, R. Richert, *J. Chem. Phys.* **102**, 6251 (1995).
- [Strobl 96] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin (1996).
- [Stryer 97] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Verlag, Berlin, 4. Auflage (1997).
- [Stumber 01] M. Stumber, H. Zimmermann, H. Schmitt, U. Haeberlen, *Mol. Phys.*, im Druck (2001).
- [Su 97] D. Su, F. M. Menger, *Tetrahedron Lett.* **9**, 1485 (1997).
- [Süvegh 01] K. Süvegh, T. Marek, A. Vértés, T. Weil, R. Bauer, U.-M. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules*, eingereicht (2001).
- [Szwarc 56] M. Szwarc, *Nature* **178**, 1168 (1956).
- [Takeuchi 91a,b] H. Takeuchi, R.-J. Roe, *J. Chem. Phys.* **94**, 7446 (1991) und *J. Chem. Phys.* **94**, 7458 (1991).
- [Tammann 26] G. Tammann, G. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **76**, 245 (1926).
- [Thompson 66] E. V. Thompson, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2**, 199 (1966).
- [Titman 92] J. J. Titman, Z. Luz, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3756 (1992) und *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3765 (1992).
- [Tobolsky 56] A. V. Tobolsky, E. Catsiff, *J. Polym. Sci.* **19**, 111 (1956).
- [Toda 99] A. Toda, T. Arita, C. Tomita, M. Hikosaka, *Polym. J.* **31**, 790 (1999).
- [Tomaselli 93] M. Tomaselli, B. H. Meier, P. Robyr, U. W. Suter, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 145 (1993).
- [Tonelli 89] A. E. Tonelli, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*, VCH, New York (1989).

- [Tracht 98] U. Tracht, *Dynamische Heterogenitäten am Glasübergang: Mehrdimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie an Polymeren*, Dissertation, Mainz (1998).
- [Tracht 99] U. Tracht, A. Heuer, H. W. Spiess, *J. Phys. Chem.* **111**, 3720 (1999).
- [Tsunurata 66] T. Tsunurata, T. Makimoto, H. Kanai, *J. Macromol. Chem.* **1**, 31 (1966).
- [Tycko 90] R. Tycko, G. Dabbagh, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 461 (1990).
- [Urbanek 99] S. Urbanek, K. Tashiro, T. Kitayama, K. Hatada, *Polymer* **40**, 3345 (1999).
- [Ute 95] K. Ute, N. Nobuo, K. Hatada, *Polymer* **36**, 1415 (1995).
- [Vacatello 86] M. Vacatello, P. J. Flory, *Macromolecules* **19**, 405 (1986).
- [Vacatello 92] M. Vacatello, D. Y. Yoon, *Macromolecules* **25**, 2502 (1992).
- [Valeur 75 a,b] B. Valeur, J.-P. Jarry, F. Geny, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 668 (1975) und *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 675 (1975).
- [vanderHart 81] D. L. van der Hart, W. L. Earl, A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **44**, 361 (1981).
- [Waugh 68] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 180 (1968).
- [Veeman 84] W. S. Veeman, *Progress in NMR Spectroscopy* **16**, 193 (1984).
- [Vieweg 75] R. Vieweg (Hrsg.), F. Esser, *Kunststoff Handbuch, Band IX Polymethacrylate*, Hanser, München (1975).
- [Vögtle 01] U.-M. Wiesler, T. Wheil, K. Müllen, *Dendrimers III: Design, Dimension, Function*, F. Vögtle (Hrsg.), Springer, Berlin (2001).
- [Voelkel 88] R. Voelkel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **27**, 1468 (1988).
- [Vogel 21] H. Vogel, *Phys. Z.* **22**, 645 (1921).
- [Wefing 88a] S. Wefing, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **89**, 1219 (1988).
- [Wefing 88b] S. Wefing, S. Kaufmann, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **89**, 1234 (1988).
- [Wehrle 87] M. Wehrle, G. P. Hellmann, H. W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.* **265**, 815 (1987).
- [Wheil 01a] T. Wheil, *Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern*, Dissertation, Mainz (2001).
- [Wheil 01b] T. Wheil, U.-M. Wiesler, A. Hermann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. de Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8101 (2001).
- [Wiesler 01a] U.-M. Wiesler, *Charakterisierung und Funktionalisierung von Polyphenylendendrimern*, Dissertation, Mainz (2001).
- [Wiesler 01b] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **34**, 187 (2001).
- [Wilhelm 96] M. Wilhelm, H. W. Spiess, *Macromolecules* **29**, 1088 (1996).

- [Williams 55] M. L. Williams, R. F. Landel, *J. Colloid Sci.* **12**, 53 (1955).
- [Williams 66] G. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 2091 (1966).
- [Williams 70] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [Wind 00] M. Wind, D. J. Harris, R. Graf, L. Brombacher, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, Proceedings 30th Congress Ampère, Lissabon (2000).
- [Wind 01a] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **13**, 752 (2001).
- [Wind 01b] M. Wind, R. Graf, L. Brombacher, A. Heuer, H. W. Spiess, in Vorbereitung für *Phys. Rev. Lett.* (2001).
- [Wind 01c] M. Wind, R. Graf, A. Heuer, U. Pawelzik, H. W. Spiess, in Vorbereitung für *Macromolecules* (2001).
- [Wind /
Saalwächter 01] M. Wind, K. Saalwächter, H. W. Spiess, in Vorbereitung.
- [Witten 89] T. A. Witten, S. T. Millner, Z.-G. Wang, In *Multiphase Macromolecular Systems*, B. M. Culbertson (Hrsg.), Plenum, New York (1989).
- [Wooley 97] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 53 (1997).
- [Wu 89] S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **27**, 723 (1989).
- [Yang 87] Y. Yang, M. Schuster, B. Blümich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 239 (1987).
- [Yen 83] Y. S. Yen, A. Pines, *J. Chem. Phys.* **78**, 3579 (1983).
- [Yoon 93] D. Y. Yoon, G. D. Smith, T. Matsuda, *J. Chem. Phys.* **98**, 10037 (1993).
- [Yoon 01] D. Y. Yoon, W. Jeong, J. Chang, (M. Wind, R. Graf, H. W. Spiess), in Vorbereitung.
- [Young 84] R. N. Young, R. P. Quirk, L. J. Fetters, *Adv. Polym. Sci.* **56**, 1 (1984).
- [Young 91] R. Y. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2. Aufl., Chapman-Hall, New York (1991).
- [Zhang 00] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Langmuir* **16**, 9009 (2000).
- [Zeeb 97] S. Zeeb, S. Höring, F. Garwe, M. Beiner, E. Hempel, A. Schönhals, K. Schröter, E. Donth, *Polymer* **38**, 4011 (1997).
- [Zemke 91] K. Zemke, B. F. Chmelka, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Macromolecules* **24**, 6874 (1991).

- [Zemke 94a] K. Zemke, *Untersuchungen zur Konformation und Dynamik von amorphen Polymeren mit mehrdimensionaler Festkörper- ^{13}C -NMR*, Dissertation, Mainz (1994).
- [Zemke 94b] K. Zemke, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **45**, 148 (1994).
- [Zetschke 94] A. Zetschke, E. W. Fischer, *Acta Polym.* **45**, 168 (1994).
- [Zundel 98a] T. Zundel, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 2433 (1998).
- [Zundel 98b] T. Zundel, C. Zune, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 4089 (1998).
- [Zune 99] C. Zune, T. Zundel, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **37**, 2525 (1999).

Anhang

A Experimentelle Angaben

NMR. Die zur Bestimmung der Konfigurationsstatistik der Poly(methacrylate) (*Kapitel 4.1.3*) aufgenommenen hochaufgelösten, integrierbaren ^{13}C Flüssig-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 500 Spektrometer bei einer Kohlenstoffresonanzfrequenz von 125,8 MHz in CDCl_3 aufgenommen.

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an verschiedenen digitalen Bruker Avance Spektrometern mit kommerziellen Doppelresonanzprobenköpfen variabler Temperatur der Serie HP WB 73A, ebenfalls von der Fa. Bruker, durchgeführt. Alle ^1H - und ^{13}C -Spektren des *Kapitels 4* wurden an einem DSX300 Spektrometer (Magnetfeldstärke 7,1 Tesla) bei Resonanzfrequenzen von 300,22 (^1H) bzw. 75,49 MHz (^{13}C) akquiriert. Für die statischen ^{13}C -Messungen wurde ein entsprechender Doppelresonanzprobenkopf (Frequenzbereiche von 298 - 320 MHz bzw. 44 - 122 MHz) mit einem Spulendurchmesser von 7,5 mm verwendet. Die 90° -Pulslängen für ^1H und ^{13}C lagen bei 5 μs . Die Aufnahme der ^{13}C CP MAS- (*Kapitel 4.3.2* und *4.3.3*) sowie der SLF- (*Kapitel 5.2.2*) und CODEX-Spektren (*Kapitel 5.3.2*) erfolgte mit einem 4,5 mm MAS Doppelresonanzprobenkopf (Frequenzbereiche 298 – 322 MHz bzw. 44 – 122 MHz) bei typischen MAS Rotationsfrequenzen von 3,5, 7,5 bzw. 10 kHz und einer 90° -Pulslänge von 3 μs auf beiden Kanälen. Doppelquanten-gefilterte ^1H -Messungen (*Kapitel 4.2.2*) wurden mit einem 2,5 mm MAS Doppelresonanzprobenkopf (Frequenzbereiche 298 – 308 MHz bzw. 44 – 122 MHz) bei 25 kHz MAS und 90° -Pulslängen von 2,5 μs ausgeführt. – Die REPT-Spektren in *Kapitel 5.2.1* wurden an einem hochentschirmten DRX700 Spektrometer (Magnetfeldstärke 16,7 Tesla) mit enger Bohrung in einem 2,5 mm Doppelresonanzprobenkopf aufgenommen. Als typische 90° -Pulslängen wurden 2 μs auf beiden Kanälen gewählt, was einem B_1 -Feld von $\omega_1/2\pi = 125$ kHz entspricht. Dabei wurde dipolare TPPM-

Entkopplung [Bennett 95] gleicher Feldstärke unter Verwendung von 160° -Pulsen und einem Phasenmodulationswinkel von 30° genutzt.

Temperaturkontrolle auf $\pm 0,1$ K erfolgt über ein Thermoelement in den jeweiligen Probenköpfen. Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten NMR-Messungen wurden an Probenköpfen ausgeführt, welche mit Hilfe sogenannter linearer chemischer Verschiebungsthermometer kalibriert wurden. Die tatsächliche absolute Temperatur am Probenort wurde dabei für den statischen Doppelresonanzprobenkopf aus dem temperaturabhängigen Hauptwert $\delta_\perp = \delta_{\max}$ des axialsymmetrischen ^{207}Pb -CSA-Tensors von Blei(II)-nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Abbildung A.1) gemäß der in [Beckmann 00] angegebenen Beziehung

$$T_{\text{ist}} - T^* = 1,50 \text{ K/ppm} \cdot (\delta_{\max} - \delta_{\max}^*) \quad (\text{A.1})$$

bestimmt ($T^* = 295\text{K}$, $\delta_{\max}^* = -3474$ ppm). Um eine absolute chemische Verschiebungsskala für Blei zu erhalten, wird deren Nullpunkt, die Resonanzfrequenz von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, als das $(2,0920597 \cdot 10^7 / 10^8)$ fache der ^1H -Resonanzfrequenz von TMS berechnet [Neue 96]. Für die Kalibrierung des 2,5 mm bzw. des 4,5 mm Probenkopfes wird die Temperaturabhängigkeit der isotropen chemischen ^{119}Sn -Verschiebung innerhalb der MAS NMR-Spektren des Lanthanoidstannates $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ genutzt, wobei Zinn(IV)-oxid als interner Standard fungiert [Moorsel 95], [Langer 99]. In Tabelle A.1 sind diese Ergebnisse der Temperaturkalibrierung gemeinsam mit solchen aus bereits bestehenden Arbeiten aufgeführt.

Spektrometer		DSX300	DRX700
Probenkopf	7,5 mm statisch ^[i]	$T_{\text{soll}} = 295 \text{ K} - 450 \text{ K}$ $a = 1,222; b = -38,201 \text{ K}$ ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	—
	4,5 mm MAS ^{[ii]/[iii]}	$T_{\text{soll}} = 300 \text{ K} - 420 \text{ K}$ $a = 0,809; b = 55,748 \text{ K}$ ($\nu_r = 3,5 \text{ kHz}$) $a = 0,770; b = 69,137 \text{ K}$ ($\nu_r = 7,5 \text{ kHz}$) $a = 0,774; b = 72,906 \text{ K}$ ($\nu_r = 10 \text{ kHz}$) ($\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)	—
	2,5 mm MAS ^{[i]/[iii]} ($\nu_r = 25 \text{ kHz}$)	$T_{\text{soll}} = 300 \text{ K} - 420 \text{ K}^{[i]}$ $a = 0,779; b = 81,442 \text{ K}$ ($\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)	$T_{\text{soll}} = 240 \text{ K} - 350 \text{ K}^{[iii]}$ $a = 1,040; b = 27,197 \text{ K}$ ($\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)

Tabelle A.1. Temperaturkalibrierung der genutzten Probenköpfe: Temperaturintervall der Kalibrierung, linearer Zusammenhang zwischen Ist- oder Bearinggastemperatur und Soll- oder Proben-temperatur ($T_{\text{ist}} = a \cdot T_{\text{soll}} + b$), und chemisches Verschiebungsthermometer. [i] diese Arbeit, [ii] [Fischbach 00], [iii] [Langer 99].

Ferner führt bei allen Experimenten unter schnellem MAS ($\nu_r > 15$ kHz) der hohe Druck der Lagerungsluftzufuhr (*bearing*) von 3-4 bar aufgrund der entstehenden Reibung zu einem Temperaturanstieg am Probenort. Diese Effekte sind detailliert untersucht [Langer 99], und alle Temperaturen entsprechender Messungen wurden demgemäß korrigiert.

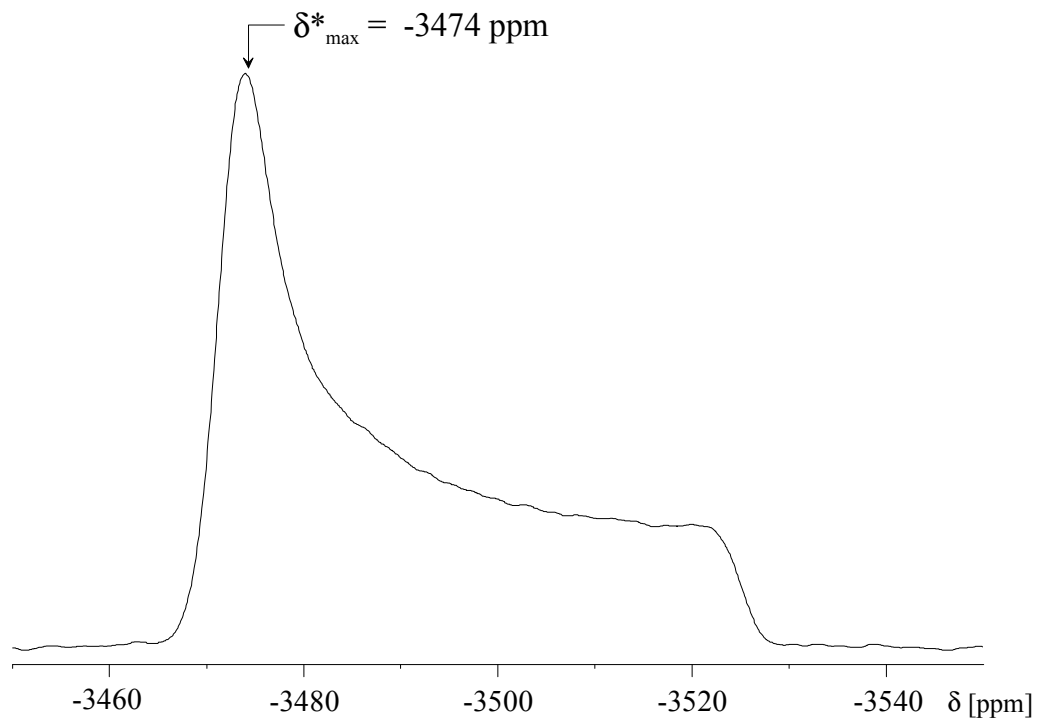


Abbildung A.1: Axialsymmetrischer ^{207}Pb -CSA-Tensor bei $T_{\text{ist}} = T_{\text{soll}} = 295\text{K}$.

GPC. Die Aufnahme sämtlicher Elugramme zur Bestimmung von Polymermolekulargewichten und deren Verteilung erfolgte an einer Millipore Cooperation GPC-Anlage mit automatisierter Probeninjektion. PMMA und PB Standardpolymere dienen der Kalibrierung der Molekulargewichtsskala, THF wurde als Eluent verwendet. Retentionszeiten wurden sowohl über einen RI- als auch über einen UV-Detektor ($\lambda = 254$ nm) ermittelt.

DSC. Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Poly(methacrylate) und Polybutadiene wurden an einem Mettler DSC 30 Kompensationskalorimeter bestimmt. Um während des Glasbildungsprozesses potentiell auftretende, thermische Erinnerungseffekte auszuschließen, kam ein repetitiver Heizen-Kühlen-Heizen Temperaturzyklus mit einer Rate der Temperaturänderung von 10 K min^{-1} zur Anwendung, wobei lediglich der abschließende Heizdurchgang für die Analyse der Glasstufe herangezogen wurde.

WAXS. Die temperaturabhängigen Weitwinkel-Röntgenmessungen wurden in einem horizontal angeordneten Kupferprobenhalter an einem Siemens Kristalloflex 500 Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) durchgeführt.

Mechanische Spektroskopie. Die dynamisch-mechanischen Daten der untersuchten Poly(methacrylaten) wurden an einem mechanischen Rheometrics Scientific RMS-800 Spektrometer über einen Frequenzbereich von 0,1 rad / s bis 100 rad / s akquiriert. Die Proben wurden kleinen oszillatorischen Scherkräften definierter Amplitude ausgesetzt, so daß die Messungen sämtlich innerhalb des linearen viskoelastischen Antwortbereiches erfolgen konnten. Die Frequenzabhängigkeit des Speicher- (G') bzw. des Verlustmoduls (G'') wurde in der Schmelze in einem Temperaturbereich von T_g bis etwa $T_g + 100$ K bestimmt, wobei in Abhängigkeit von den temperaturabhängigen Viskositätseigenschaften der Probe planparallel angeordnete Scherplatten mit verschiedenen Durchmessern (6 mm bis 25 mm) eingesetzt wurden. Sämtliche Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Dielektrische Spektroskopie. Die dielektrischen Messungen wurden mit Hilfe einer kombinierten experimentellen Anlage bestehend aus einem Solartron-Schlumberger FRA 1260 Frequenzanalysator und einer Kondensatorzelle durchgeführt, welche die Analyse eines Frequenzbereiches von 10^{-2} Hz bis 10^6 Hz erlaubt. Das komplexe dielektrische Modul $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$ wurde in Analogie zur mechanischen Spektroskopie in einem Temperaturbereich von T_g bis etwa $T_g + 100$ K untersucht, wobei die jeweilige Position der Maxima von $M''(\omega)$ für eine Bestimmung der Korrelationszeiten der zugrundeliegenden Relaxationsprozesse herangezogen wurde.

B CODEX-Korrelationsfunktionen

Der mischzeitabhängige Aufbau reiner CODEX-Austauschintensität kann für die ternären aromatischen Kohlenstoffe der untersuchten Polyphenylen-Dendrimere sowohl durch eine biexponentielle als auch über eine KWW-Anpassung beschrieben werden (vgl. Kapitel 5.3.2). Dabei wurde der gesamte Temperatur-Spezifikationsbereich der Lagerungsluft des 4,5 mm MAS-Probenkopfes von +120 °C bis –120°C genutzt. Die Akquisition sämtlicher Spektren erfolgte bei $\nu_R = 7,5$ kHz MAS und einer Wiedereinkopplungszeit von $Nt_r = 0,8$ ms. Da für geringe Temperaturen die Plateauintensität E_∞ auch im Limit langer Mischzeiten nicht annähernd erreicht wird, wird E_∞ durch einen biexponentiellen Fit unterschätzt und die An-

passung erfolgt dann ausschließlich durch das KWW-Modell. E_∞ wird dabei für diese tiefen Temperaturen unter der Annahme, daß über den gesamten Temperaturbereich sämtliche detektierte Molekülpositionen in den Bewegungsprozeß involviert sind ($f_m = 1$), auf einen mittleren Wert festgesetzt, der aus Messungen bei erhöhter Temperatur extrahiert wurde. *Tabelle B.1* faßt die gesamten Ergebnisse der Anpassung zusammen. Auszüge sowie Erweiterungen auf der Grundlage dieser Daten wurden, soweit sie zum Verständnis des Textes notwendig erscheinen, bereits in *Kapitel 5.3.2* eingearbeitet.

<i>Dendrimer</i>	<i>T [K]</i>	<i>Bimodaler Fit</i>			<i>KWW-Fit</i>		
		$\% t_{c,1}$	$t_{c,1} [ms]$	$t_{c,2} [ms]$	E_∞	$t_{c,KWW} [ms]$	β
<i>Td-G₁(-Me)₈</i>	393	$0,25 \pm 0,03$	$7,2 \pm 2,5$	544 ± 87	$0,39 \pm 0,03$	325 ± 41	$0,56 \pm 0,04$
	378	$0,24 \pm 0,03$	$7,4 \pm 2,3$	720 ± 75	$0,36 \pm 0,03$	439 ± 47	$0,53 \pm 0,03$
	363	$0,24 \pm 0,03$	$12,0 \pm 3,6$	840 ± 40	$0,37 \pm 0,02$	519 ± 21	$0,54 \pm 0,03$
	348	$0,26 \pm 0,04$	$22,5 \pm 4,5$	1011 ± 123	$0,37 \pm 0,02$	647 ± 38	$0,54 \pm 0,02$
	303	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	$0,45 \pm 0,10$	1078 ± 56	$0,58 \pm 0,09$
	223	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	$0,47 \pm 0,12$	2634 ± 150	$0,60 \pm 0,13$
<i>Td-G₂(-Me)₁₆</i>	393	$0,37 \pm 0,05$	$18,6 \pm 2,8$	518 ± 20	$0,44 \pm 0,02$	249 ± 20	$0,52 \pm 0,04$
	378	$0,33 \pm 0,05$	$18,6 \pm 2,4$	674 ± 18	$0,44 \pm 0,02$	332 ± 18	$0,50 \pm 0,02$
	363	$0,32 \pm 0,03$	$15,5 \pm 2,8$	795 ± 28	$0,40 \pm 0,02$	401 ± 15	$0,51 \pm 0,02$
	348	$0,30 \pm 0,07$	$20,5 \pm 2,7$	1022 ± 30	$0,43 \pm 0,01$	529 ± 30	$0,50 \pm 0,01$
	303	$0,20 \pm 0,09$	$16,3 \pm 4,9$	912 ± 87	$0,37 \pm 0,03$	695 ± 120	$0,54 \pm 0,05$
	263	$0,11 \pm 0,13$	$28,2 \pm 8,2$	1076 ± 133	$0,36 \pm 0,03$	840 ± 232	$0,60 \pm 0,08$
	223	$0,17 \pm 0,13$	$13,3 \pm 4,7$	1232 ± 243	$0,35 \pm 0,04$	1166 ± 359	$0,56 \pm 0,07$
	183	$0,19 \pm 0,15$	$24,8 \pm 9,6$	1020 ± 355	$0,36 \pm 0,05$	990 ± 417	$0,56 \pm 0,06$
<i>Td-G₃(-Me)₃₂</i>	393	$0,34 \pm 0,04$	$12,3 \pm 1,9$	402 ± 22	$0,44 \pm 0,03$	217 ± 26	$0,52 \pm 0,04$
	378	$0,28 \pm 0,04$	$6,2 \pm 1,8$	574 ± 31	$0,42 \pm 0,02$	305 ± 46	$0,52 \pm 0,03$
	363	$0,31 \pm 0,03$	$11,2 \pm 2,2$	710 ± 34	$0,43 \pm 0,02$	376 ± 18	$0,49 \pm 0,02$
	348	$0,26 \pm 0,05$	$13,6 \pm 2,5$	886 ± 37	$0,41 \pm 0,02$	511 ± 36	$0,53 \pm 0,02$
<i>Td-HexG₁(-H)₈</i> (amorph)	393	0,42	13,3	700 ± 128	$0,44 \pm 0,05$	148 ± 14	$0,48 \pm 0,03$
	363	0,39	25,5	717 ± 154	$0,46 \pm 0,04$	243 ± 22	$0,49 \pm 0,03$
	348	0,34	20,8	958 ± 239	$0,40 \pm 0,05$	357 ± 41	$0,51 \pm 0,02$
	303	0,31	17,2	1392 ± 350	$0,37 \pm 0,04$	1172 ± 254	$0,53 \pm 0,02$
	263	0,31	11,5	2123 ± 421	$0,39 \pm 0,05$	2556 ± 542	$0,60 \pm 0,06$

$Td-HexG_1(-H)_8$ (kristallin)	408	$0,33 \pm 0,07$	$15,2 \pm 2,1$	531 ± 67	$0,47 \pm 0,06$	244 ± 49	$0,50 \pm 0,03$
	393	$0,33 \pm 0,05$	$12,2 \pm 2,4$	640 ± 78	$0,40 \pm 0,03$	300 ± 43	$0,49 \pm 0,02$
	378	$0,33 \pm 0,03$	$13,8 \pm 1,8$	887 ± 75	$0,39 \pm 0,03$	438 ± 38	$0,46 \pm 0,02$
	363	$0,30 \pm 0,04$	$11,7 \pm 1,7$	1102 ± 43	$0,40 \pm 0,02$	577 ± 31	$0,46 \pm 0,02$
	348	$0,32 \pm 0,06$	$12,9 \pm 2,0$	1366 ± 121	$0,35 \pm 0,02$	716 ± 82	$0,44 \pm 0,02$
	303	$0,26 \pm 0,08$	$26,0 \pm 5,1$	1280 ± 211	$0,32 \pm 0,05$	996 ± 103	$0,48 \pm 0,02$
	263	$0,25 \pm 0,10$	$12,8 \pm 3,5$	2498 ± 509	$0,33 \pm 0,06$	2002 ± 210	$0,53 \pm 0,03$
$Td-G_2(-C_{12}H_{23})_{16}$	393	$0,39 \pm 0,04$	$5,8 \pm 1,6$	$27,7 \pm 3,8$	$0,44 \pm 0,05$	$24,5 \pm 2,1$	$0,42 \pm 0,02$
	363	$0,32 \pm 0,03$	$3,5 \pm 1,3$	$95,6 \pm 10,2$	$0,39 \pm 0,03$	$42,7 \pm 8,9$	$0,45 \pm 0,03$
	333	$0,40 \pm 0,03$	$12,1 \pm 2,1$	357 ± 39	$0,45 \pm 0,04$	117 ± 42	$0,48 \pm 0,03$
	303	$0,38 \pm 0,04$	$16,7 \pm 4,1$	646 ± 82	$0,44 \pm 0,03$	240 ± 53	$0,55 \pm 0,07$
	263	$0,37 \pm 0,04$	$23,3 \pm 5,2$	1395 ± 104	$0,42 \pm 0,02$	656 ± 85	$0,51 \pm 0,06$
	223	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	$0,40 \pm 0,05$	1000 ± 210	$0,40 \pm 0,05$
	183	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	$0,41 \pm 0,04$	1920 ± 320	$0,41 \pm 0,01$

^{a)} Kein stabiler Fit möglich.

Tabelle B.1. Bimodale und KWW-Anpassung der CODEX-Korrelationsfunktionen $E(t_m)$ bei verschiedenen Temperaturen für die ternären aromatischen Kohlenstoffe der untersuchten Polyphenylen-Dendrimere.

Danksagung

Mancher mag sich wundern, daß die vielen Kollegen und Freunde, durch die die Fertigstellung der Arbeit in ihrer abschließenden Form ermöglicht worden ist und bei denen ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken möchte, auf den folgenden drei Seiten Platz finden. Ich hoffe, niemanden vergessen zu haben. Mein Dank gilt

Hans-Wolfgang für sein begeisterndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, das in zahlreichen visionären, aber auch sehr konkreten Gesprächen die Basis für eine erfolgreiche Promotion war. Insbesondere möchte ich mich für die gewährte vollkommene Freiheit im täglichen wissenschaftlichen Arbeiten mit herausragender technischer Ausstattung bedanken, die wesentlich dazu beigetragen haben, daß ich mich während meiner Mainzer Jahre sehr wohl gefühlt habe.

Robert für die komplette wissenschaftliche Begleitung der Arbeit, die vorbildliche Wartung des Spektrometerpools und auch für die zahlreichen Squash-Duelle.

Kay für die freundschaftliche Betreuung meiner Forschung der Dynamik an Polyphenylen-Dendrimeren, die auf NMR-spektroskopischen Methoden und zugehörigen Simulationen beruht, welche entweder direkt aus seiner eigenen Doktorarbeit hervorgingen oder die erst durch ihn der Gruppe zugänglich wurden. In Portugal hatten wir einfach eine gute Zeit.

Andreas für seine richtungsweisende Unterstützung in polymerphysikalischen Fragestellungen während zahlreicher Empfänge in Münster und für die wertvollen Korrekturen der Arbeit, die wesentlich zu ihrem Fortschritt beigetragen haben.

Lothar für die Bereitstellung der äußerst benutzerfreundlichen Simulationsprogramme zur PEMA-Dynamik und die prompte Mithilfe bei ihrer Anpassung auf spezifische Fragestellun-

gen. Ihm verdanke ich auch die Einsicht, daß Magnum Ego neben einem Deklinationsfehler vor allem ein nicht ganz preiswertes Eis ist.

Manfred für die ständige Präsenz bei jedweden Fragestellungen eines NMR-Analphabeten und das Einbringen seiner Erfahrung mit Austauschmethoden.

Werner für die Exklusivbetreuung der Röntgen- und Lichtstreuexperimente – welcher Doktorand hat schon seinen eigenen Professor? – und so manchen Blick über den NMR-Tellerrand hinaus.

Michael für die Instandhaltung von WuWa und Kratky, seine Bereitschaft, Messungen zu jeder Tag und Nachtzeit zu starten und die Erkenntnis, daß man besser absteigt, wenn man merkt, daß der Gaul, den man gerade reitet, bereits tot ist.

Stefan, der sich als einer der letzten Glasforscher mit mir gegen die Flut der DQ-Anwender stemmte und neben vielen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen einem armen Chemiker bei so mancher Implementierung von Puls- oder C-Programmen hilfreich zur Seite stand. Ihm verdanke ich auch die Einsicht, daß man 15 km nicht nur mit dem Auto zurücklegen kann.

Burkhard, Gillian und Pierre für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Luxusbüro 1.108 und die vielen netten Geschichtchen, die für einen eingemauerten Naturwissenschaftler unentbehrlich sind, um sich nicht vollkommen von der übrigen Gesellschaft zu entfremden.

Michael für einige nette Abende in der Mainzer Altstadt, für seine schöne Dummschwätzerei und einige harte, aber faire Tennis- und Fußballkämpfe, *Ben, Thilo und Torsten* für Ihre euphorische, parteiergreifende Fußballbegeisterung vor dem Stubenfernseher und die regelmäßige Vernichtung der heimischen Biervorräte.

Uwe-Martin und Tanja für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Polyphenylen-Dendrimere, die bei Bedarf in Rekordzeit neu synthetisiert wurden und für neue Messungen zur Verfügung standen.

Steven für die geduldige Korrektur meiner Entwürfe in englischer Sprache („I’m afraid, I don’t like the article in its current form“).

Uta für die Synthese und Archevierung der ^{13}C -markierten Poly(methacrylate), für unzählige DSC- und GPC-Messungen und für die stetige Hilfsbereitschaft gegenüber einem Abtrünnigen, der sich in einem Chemielabor erst immer wieder zurecht finden mußte.

Sabine für die anionische Synthese der kurzkettigen ataktischen Poly(ethylmethacrylate) und Ihre große Unterstützung und Geduld bei der Darstellung von isotaktischem PEMA.

Achim für seine Übersetzung kristallographischer Zahlen in eine graphische Visualisierung der PEMA-Strukturen sowie für so manches gelungenes Mittwochskino am MPI-P.

Manfred, Hans-Peter und Frank, den ersten beiden für ihre spontane und ständige Hilfsbereitschaft bei der Instandsetzung von Probenköpfen und sonstiger Spektrometerhardware, letzterem für die Unterstützung bei PC-Problemen jedweder Art.

Volker, Patrick und Uli, für den reibungslosen Ablauf des Netzwerkzugriffes sowie für die stillschweigende Duldung eines ausufernden alphix-Homeverzeichnis.

Ingrid für ihre Hilfestellung bei der Nutzung der Programmbibliothek sowie für die konstruktiven Kommentare zum Dendrimerkapitel.

Klaus und Hiro, erstem für die Bereitstellung der CODEX- und PUREX-Pulssequenzen sowie beiden für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Konformationsanalyse der Poly(ethylmethacrylate).

Do und Wonhee für ihre komplexen neuen MD-Simulationen an PEMA sowie für Ihre ausdauernden Versuche, mich ein kleines bißchen daran Teil haben zu lassen.

Frau D. für ihre immer gute Laune und ihre unkomplizierte Art, die Dinge am Laufen zu halten, sowie für so manches nettes Pläuschchen zwischendurch.

AK Spiess für das nette Arbeitsklima, gelungene Weihnachtsfeiern einschließlich deren Vorbereitung und einige fiese Cocktailabende.

Meinen Eltern und Jennifer für die Komplettbetreuung des außeruniversitären Rahmenprogramms, ihre geduldige Hinnahme meiner wissenschaftlichen Exkursionen nach Madison und Mainz und Ihren ständigen Zuspruch, ohne den 9 Jahre Chemiestudium weit weniger leicht zu ertragen gewesen wären bzw. weit weniger Spaß bereitet hätten.

Lebenslauf

Name: Michael Wind
Geburtsdatum: 17. September 1971
Geburtsort: Lemgo

Schulbildung:

1978 bis 1982 Grundschohle, Hohenhausen
1982 bis 1991 Engelbert-Kämpfer-Gymnasium, Lemgo
Juni 1991 Abitur

Wehrdienst: 01. Juli 1991 bis 30. Juni 1992, Munster, Augustdorf

Studium:

10/1992 - 09/1998 Studium Chemie (Diplom) an der Universität Bielefeld
Oktober 1994 Diplom-Vorprüfung
03/1995 - 06/1998 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
02/1996 - 05/1996 Forschungsaufenthalt bei Prof. R. West (Metallorganische Chemie),
University of Wisconsin, Madison, USA
12/1997 - 09/1998 Diplomarbeit zum Thema „LIF-Untersuchung radikalischer Minoritäten-Spezies in Flammen durch ps-Laserpulse“ bei Prof. K. Kohse-Höhringhaus, Physikalische Chemie, Universität Bielefeld
September 1998 Abschluß als Diplom-Chemiker, Schwerpunkt: Physikalische Chemie
seit Dezember 1998 Promotion auf dem Gebiet Makromolekulare physikalische Chemie / Kernresonanzspektroskopie zum Thema „Festkörper-NMR-Spektroskopie: Anisotrope molekulare Dynamik polymerer Schmelzen und dendritischer Systeme“ bei Prof. H. W. Spiess, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
04/1999 – 09/2000 Kollegiat im Graduiertenkolleg „Chemie und Physik supramolekularer Systeme“

Sonstige Tätigkeiten:

07/1996 - 08/1996 Industriepraktikum, Bayer AG, Leverkusen
10/1999 – 09/2000 Wissenschaftliche Hilfskraft im AK Prof. Fischer, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

