Universität Ulm
Sektion Kernresonanzspektroskopie

NMR-Untersuchungen zu inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in Polymerschmelzen

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Markus Kehr
aus Ulm

Ulm 2007

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Kimmich
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Peter Reineker

Tag der Promotion: 22. November 2007

Inhaltsverzeichnis Seite

1 Einführung 1

2 Theoretische Grundlagen 5

2.1 Definition des Begriffs „Relaxation“ 5

2.2 Theoretischer Hintergrund der Relaxation 8

2.3 Exponentielle Korrelationsfunktionen und BBP-Formeln 14

2.4 Diffusion 16

3 Apparaturen und Messmethoden 20

3.1 Fast Field-Cycling Relaxometer 20

3.2 T_1-Hochfeldmessungen 22

3.3 Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 24

3.4 Diffusionsmessungen 26

4 Probensysteme und Probenherstellung 31

4.1 Herkunft und Eigenschaften der Polymere 31

4.2 Herstellung der Polymermischungen 32

5 Polymermodelle 36

5.1 Einführung 36

5.2 Das Rouse-Modell 39

5.3 Das Röhren-Reptationsmodell für verschlaufte Polymerschmelzen 42

5.4 Das Renormalisierte Rouse-Modell 45

5.5 Diskussion der bisherigen Befunde 51

6 Auswertetheorie 53

6.1 Einführung 53

6.2 Auswerteformalismus 56

7 Ergebnisse und deren Diskussion 62

7.1 Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages und des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle 62

7.2 Diskussion und Schlussfolgerungen aus 7.1 66

7.3 Messung des intrasegmentalen Relaxationsbeitrages 68

7.4 Bestimmung des intramolekularen Relaxationsbeitrages 71

7.5 Darstellung des intermolekularen Relaxationsbeitrages 73

7.6 Vergleich intramolekularer und intermolekularer Relaxationsbeiträge beider Polymersorten 74

7.7 Diskussion der Ergebnisse aus 7.3-7.6 Schlussfolgerungen und Schlussbetrachtung 76

Zusammenfassung / Summary 81

Literaturverzeichnis 85

Danksagung & Lebenslauf

Kapitel 1

Einführung

Der Ursprung der NMR (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) oder kernmagnetischen Resonanz liegt wohl im experimentellen Nachweis des Protonenspins durch Otto Stern im Jahre 1933. Otto Stern und Walther Gerlach hatten bereits 11 Jahre zuvor durch den „Stern-Gerlach-Versuch“ die Existenz des schon länger postulierten Elektronenspins experimentell bewiesen. Sie konnten zeigen, dass ein Atomstrahl aus Silberatomen und auch ein Protonenstrahl in einem inhomogenen Magnetfeld in zwei Teilstrahlen aufgeteilt wird, die den beiden Spinzuständen zugeschrieben werden. Otto Stern erhielt für diese Arbeiten, aber im Wesentlichen für die Entdeckung des Protonenspins, im Jahre 1943 den Nobelpreis für Physik.

Isidor Isaac Rabi führte seit 1930 die ersten ESR (**E**lectron **S**pin **R**esonance)- und NMR- Experimente mit modifizierten Stern-Gerlach Apparaturen durch. Im Jahre 1944 erhielt er für die von ihm zur „Aufzeichnung der magnetischen Eigenschaften von Atomkernen entdeckte Resonanzmethode“ [36] den Nobelpreis.

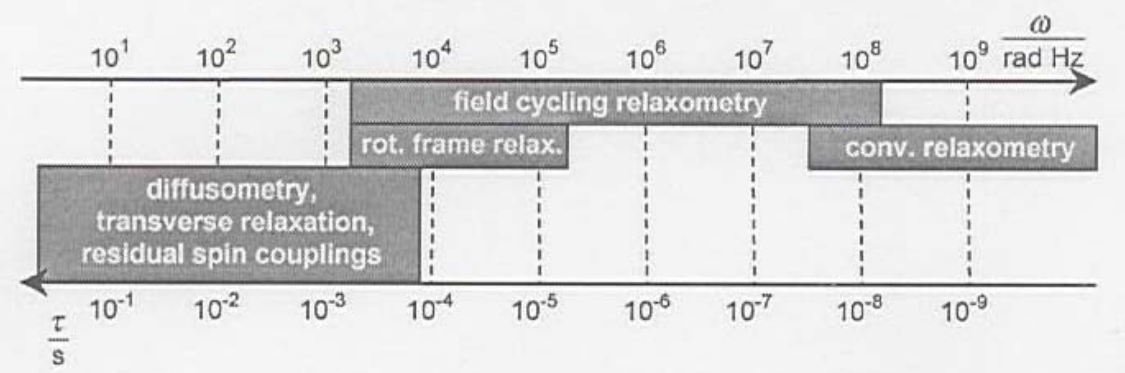
Felix Bloch und Edward Mills Purcell vollzogen 1946 unabhängig voneinander NMR-Experimente in flüssiger und fester Phase. Für ihre Arbeiten und Beiträge zur NMR erhielten beide Physiker 1952 den Nobelpreis für Physik.

Seit ihrer Entdeckung hat sich die NMR zu einer der wichtigsten spektroskopischen Methoden für die Strukturaufklärung entwickelt. Da die exakte Lage der Resonanzlinien und ihre Feinstruktur von der chemischen Umgebung der Atomkerne abhängen, ist die NMR als analytisches Werkzeug für Chemiker und Biologen unabkömmlich. Auch in der Medizin hat die NMR größte Bedeutung. Für diagnostische Zwecke werden die Methoden der NMR- und MRI (**M**agnetic **R**esonance **I**maging)-Tomographie herangezogen, um hoch auflösende mehrdimensionale Bilder vom Körperinneren zu gewinnen.

Zur Untersuchung molekularer Bewegungen, wie beispielsweise in Polymerschmelzen, eignen sich die Techniken Diffusometrie und Relaxometrie. Unter dem Begriff Relaxation versteht man die Rückkehr eines Spinsystems in den Gleichgewichtszustand

nach Anlegen einer äußeren Störung. Dieser Prozess wird maßgeblich durch molekulare Bewegungen beeinflusst.

Diffusionsmessungen erfassen translatorische Verschiebungen der Moleküle, Relaxationsmessungen hingegen erfassen hauptsächlich Kettenbewegungen und decken somit einen Zeitbereich ab, der oberhalb von lokalen Segmentbewegungen (rotatorische Diffusion der Segmente einer Polymerkette) beginnt und mit dem Auftreten translatorischer Schwerpunktsbewegungen der Moleküle endet. Rein technische aber auch substanzabhängige Größen wie Relaxationszeiten weisen den verschiedenen Techniken ihre Grenzen für die Längen- und Zeitbereiche zu, auf denen die jeweiligen molekularen Verschiebungen untersucht werden können. Die nachfolgende schematische Darstellung gibt einen Überblick über die Zeitbereiche, die mit diversen NMR-Techniken zugänglich sind.



(Abb. 1: Schematische Darstellung der Zeit- und Frequenzbereiche, die mit verschiedenen NMR Techniken zugänglich sind. Die Darstellung bezieht sich auf Protonenresonanz [5]).

Die Fast Field-Cycling Relaxometrie Methode überdeckt einen Frequenzbereich von bis zu fünf Dekaden und ist somit geeignet, die Dynamik von Molekülen mit einem breiten Bewegungsspektrum zu untersuchen, vorausgesetzt, ihr Bewegungsspektrum besitzt Frequenzkomponenten, die im Larmorfrequenzbereich des **F**ast **F**ield-**C**ycling Relaxometers (FFC) liegen. Der große Vorteil dieser Technik gegenüber konventionellen Spektrometern ist die Tatsache, dass beim FFC die magnetische Flussdichte durch Änderung des Spulenstroms variiert werden kann. Auf diese Weise ist man in der Lage, die longitudinale Relaxationszeit als Funktion der Larmorfrequenz im Bereich 1 kHz – 40 MHz zu messen und Aussagen über die Moleküldynamik zu treffen.

In Kombination mit Messungen an unseren Hochfeld-Spektrometern ist sogar ein Frequenzbereich bis 400 MHz zugänglich.

Die Fringe-field NMR Diffusometrie Methode gestattet die Untersuchung molekularer translatorischer Bewegungen der Polymerketten auf einer Zeitskala $10^{-3}...10^{0}$ s und erweitert damit den insgesamt mit FFC und Spektrometern zugänglichen Zeitbereich um weitere Dekaden.

Ziel der Arbeit war in erster Linie die Unterscheidung der Relaxationsbeiträge in Polymerschmelzen, deren Moleküle das kritische Molekulargewicht überschreiten. Für derartige Polymere finden die Renomalisierte Rouse-Theorie und das Röhren-Reptationsmodell zur Beschreibung der Dynamik Anwendung. Relaxationsbeiträge in Polymerschmelzen können intramolekularer und intermolekularer Natur sein. Zur näheren Untersuchung wurden Polymermischungen aus deuterierten und nicht deuterierten Ketten hergestellt, wodurch der intermolekulare Relaxationsbeitrag gewonnen werden konnte und mit diesem, wie später gezeigt wird, das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle.

Durch das Mischen nichtdeuterierter und deuterierter Moleküle wird die intermolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkung der Protonen der nichtdeuterierten Moleküle unterdrückt, so dass man davon ausgehen kann, dass in einer derartigen Mischung nur noch intramolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Protonen nichtdeuterierter Moleküle und Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen Protonen und Deuteronen nichtdeuterierter und deuterierter Moleküle vorhanden sind. Aufgrund der jetzigen Kenntnis der intramolekularen Wechselwirkungen können diese durch ein Subtraktionsverfahren eliminiert werden. Die oben angesprochene Proton-Deuteron Wechselwirkung kann berücksichtigt werden, wodurch schließlich die Bestimmung der Relaxationsbeiträge durch intermolekulare Wechselwirkungen in nichtdeuterierten Polymerschmelzen möglich ist (siehe Kapitel 6).

Die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle wurde in Kombination mit Diffusionsmessungen über dem größtmöglichen Zeitbereich dargestellt und gehorchte einem subdiffusiven Potenzgesetz, was im Einklang mit den Vorhersagen der gängigen Polymertheorien steht. Hervorzuheben ist hier, dass molekulare Verschiebungen erstmals mittels der FFC-Technik über einem Zeitbereich von vier bis fünf Dekaden untersucht wurden. Die Diffusionsmessungen lieferten ihrerseits zwei weitere Dekaden im Millisekundenbereich. Das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle konnte so, bis auf eine kleine experimentell

bedingte Lücke, in einem Zeitbereich von Nanosekunden bis etwa 100 Millisekunden, also etwa 9 Dekaden, dargestellt werden.

Die oben angesprochenen intramolekularen Relaxationsbeiträge, hervorgerufen durch intramolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Protonen einer nichtdeuterierten Schmelze, können nochmals unterteilt werden und zwar in Beiträge innerhalb eines Segments einer Polymerkette (intrasegment) und in Beiträge zwischen verschiedenen Segmenten einer Polymerkette (intersegment). Deren experimentelle Unterscheidung war bei nichtdeuterierten Schmelzen nicht möglich. Es wurden daher Untersuchungen an deuterierten Polymeren vorgenommen (nunmehr Deuteronenresonanz), da Deuteronenrelaxation durch lokale Bewegungen innerhalb eines Segmentes (intrasegment) stattfindet. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache begründet, dass Deuteronen im Gegensatz zu Protonen außer dem magnetischen Dipolmoment noch ein elektrisches Quadrupolmoment aufweisen, welches mit inhomogenen elektrischen Feldern nahe des Atomkernes in Wechselwirkung steht. Bezüglich der Kopplung und damit der Relaxation können Deuteronen deshalb als isoliert betrachtet werden (Einteilchenwechselwirkung). Aufgrund der Stärke dieser lokalen Wechselwirkung dominiert sie gegenüber der Dipol-Dipol Wechselwirkung (Mehrteilchenwechselwirkung) und wird nur durch lokale Bewegungen der Segmente (Umorientieren der Segmente) moduliert. Der Relaxationsvorgang wird also im Falle der Deuteronen durch lokale (intrasegmentale) Wechselwirkungen verursacht. Die Relaxationsmechanismen aufgrund der dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkung sind ähnlich, so dass sich die Daten der Relaxationsmessungen an nichtdeuterierten und deuterierten Schmelzen vergleichen lassen.

Die Arbeit gliedert sich in einen Theorieteil, welcher zunächst die Grundlagen der Relaxation vermittelt. In weiteren Abschnitten folgen dann Ausführungen zu den experimentellen Techniken, den Messverfahren und den Probensystemen. Danach folgt ein Abschnitt über die Grundzüge des Renormalisierten Rouse-Modells, wobei auch das Rouse-Modell und das Röhren-Reptationsmodell angesprochen werden sollen. Auf dem Theorieteil basierend wird dann die Auswertetheorie dargestellt. Die Messergebnisse und deren Diskussion bilden den letzten Abschnitt dieser Doktorarbeit.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Definition des Begriffs „Relaxation“

Verweilt eine Probe (Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$) in einem magnetischen Feld der Flussdichte $\vec{B} =$ (0, 0, *B*), so wird sie nach einiger Zeit ihren Gleichgewichtszustand (Curie-Magnetisierung) erreichen. Alle magnetischen Momente der in der Probe vorhandenen Kerne ($\approx 10^{20}$ Momente) haben sich entsprechend ihrer magnetischen Quantenzahl $m = \pm\frac{1}{2}$ entlang der z-Richtung ausgerichtet. Dies bedeutet, dass alle Spin-Kohärenzen verschwunden sind. Die Spinpopulationen sind bei diesem Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik gegeben:

(2.1) $$\frac{N_-}{N_+} = \exp\left[-\frac{\gamma\hbar B}{k_B T}\right]$$

γ...*gyromagnetisches Verhältnis des betrachteten Kerns*

$\hbar$...*Planck´sche Konstante* $(h/2\pi)$

B...*äußere magnetische Flussdichte*

k_B...*Boltzmann-Konstante*

T...*absolute Temperatur*

Dabei ist N_- die Anzahl der Spins, die sich im Zustand $m = -\frac{1}{2}$ und N_+ die Anzahl der Spins, die sich im Zustand $m = +\frac{1}{2}$ befinden. Eine geringe Differenz in den beiden Besetzungszuständen führt zur Ausbildung der Gesamtmagnetisierung parallel zur Richtung des Magnetfelds und genau diese ist messbar.

Das Gleichgewicht des betrachteten Spin-Systems kann nun auf mehrere Arten gestört werden. Eine Möglichkeit besteht im Einstrahlen eines beispielsweise 90°- HF-Pulses (HF=Hochfrequenz), der die Magnetisierung in die x´-y´-Ebene klappt und damit die Besetzungszustände in ihrer Zahl ausgleicht und Kohärenzen erzeugt. Unter dem Begriff Relaxation versteht man nun die Rückkehr des Spinsystems in den Gleichgewichtszustand nach Anlegen einer äußeren Störung. Der Gleichgewichtszustand ist außerdem durch das Verschwinden sämtlicher Kohärenzen gekennzeichnet.
Eine andere Möglichkeit der Störung des Gleichgewichts besteht in der Änderung der äußeren magnetischen Flussdichte des NMR-Magneten, wie es bei der Field-Cycling Methode der Fall ist. Hier wird nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes innerhalb von wenigen Millisekunden die magnetische Flussdichte zu einem neuen frei wählbaren Wert geschaltet und im folgenden Zeitintervall (Evolution) die Relaxation zur neuen Gleichgewichtsmagnetisierung beobachtet.

Relaxationsprozesse können grob in zwei Typen unterteilt werden:

Spin-Gitter Relaxation: Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (Curie-Magnetisierung) durch Spin-Übergänge, welche mit einer Energieabgabe des Spinsystems an die thermische Umgebung „Gitter“ verknüpft ist.
Die Zeitkonstante zur Beschreibung dieses Vorgangs ist die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1.
Spin-Spin Relaxation: Sie beschreibt den Abbau der transversalen Magnetisierung (Kohärenzverlust), bedingt durch Flip-Flop Übergänge im Spin-System. Dies sind Übergänge ohne Energieaustausch (bei gleichartigen Spins).
Die Zeitkonstante zur Beschreibung dieses Vorgangs ist die transversale Relaxationszeit T_2.

Nach Einführung der Relaxationskonstanten lässt sich eine phänomenologische Beschreibung für das zeitliche Verhalten der makroskopischen Magnetisierung in Form der Blochschen Gleichungen anschreiben (Labor-System):

(2.2) $$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}(t) - \frac{1}{T_2}\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{T_1}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z - M_0 \end{pmatrix}$$

γ...*gyromagnetisches Verhältnis des betrachteten Kerns*

M_0...*Gleichgewichtsmagnetisierung*

Der vordere Term beschreibt dabei die Präzessionsbewegung der Kernspins, der hintere Term die Relaxationprozesse. Für die magnetische Flussdichte gilt:

(2.3) $$\vec{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega_c t \\ B_1 \sin \omega_c t \\ B \end{pmatrix}$$

B...*äußere magnetische Flussdichte des NMR-Magneten*

B_1...*halbe Amplitude des HF-Pulses*

Die ersten beiden Komponenten berücksichtigen die mit der Kreisfrequenz ω_c eingestrahlte Hochfrequenz, die letzte Komponente die von außen angelegte magnetische Flussdichte. Spezielle Lösungen der Blochschen Gleichungen werden in späteren Kapiteln diskutiert.

Bisher nicht diskutiert wurde die Frage, aus welchem Grund Relaxation überhaupt stattfindet. Nach einem exakten 90°-HF-Puls sind die Niveaus in den beiden möglichen Spinzuständen effektiv gleich besetzt. Eine Magnetisierung entlang der Magnetfeldrichtung kann sich demnach nur durch Spin-Übergänge ausbilden. Ursache für diese Übergänge sind verschiedenste molekulare Bewegungen, die die Wechselwirkungen der Spins zeitabhängig machen und so fluktuierende Felder erzeugen. Gemäß der zeitabhängigen Störungstheorie werden hierdurch Spinübergänge induziert.

2.2 Theoretischer Hintergrund der Relaxation

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf Kerne mit Spin $I = \frac{1}{2}$ (z.B. Protonen) und $S = 1$ (z.B. Deuteronen). Relaxation bei gleichartigen Spins $I = \frac{1}{2}$ basiert auf fluktuierenden Dipol-Dipol Kopplungen bedingt durch molekulare Bewegung. Kerne mit einem Spin $S = 1$ besitzen zum magnetischen Dipolmoment noch ein elektrisches Quadrupolmoment, was einer nicht kugelsymmetrischen Kernladungsverteilung entspricht. Dieses elektrische Quadrupolmoment kann mit einem kernnahen elektrischen Feldgradienten wechselwirken (lokale Wechselwirkung). Der elektrische Feldgradient am Kernort wird zum einen durch die Elektronenhülle, zum anderen durch die Ladungsverteilung der Nachbaratome (chemische Umgebung) erzeugt. Da die Quadrupolwechselwirkung wesentlich stärker als die dipolare Wechselwirkung ist, kann man die dipolare Wechselwirkung im Zusammenhang mit der Deuteronenrelaxation vernachlässigen. Die Spin-Gitter Relaxationsrate in einem System dipolar gekoppelter Spins ½ kann als Summe der Raten paarweise gekoppelter Spins aufgefasst werden. Für die effektive Spin-Gitter Relaxationsrate in einem System dipolar gekoppelter notiert man dann

(2.4) $$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{N}\sum_{i<j}\frac{1}{T_1^{(i,j)}}$$

N…Anzahl der Wechselwirkungspartner

wobei $\frac{1}{T_1^{(i,j)}}$ die Relaxationsrate, hervorgerufen durch die Wechselwirkung zweier Spins mit den Nummern i und j des Systems, darstellt.

Die Relaxationsmechanismen dipolar und quadrupolar gekoppelter Spins haben viel gemein und führen zu ähnlichen analytischen Ausdrücken, wie im Folgenden gezeigt und erläutert wird.

Der Hamiltonoperator eines Spinsystems setzt sich aus einem stationären Term und einem Störterm zusammen:

(2.5) $$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \mathrm{H}_i$$

H_0.....*Zeeman – Term*
H_i.....*Störterm*

Im Falle von dipolar gekoppelten Spins *I* und *S* (Protonenrelaxation) entspricht der Störterm genau dem Hamiltonian der dipolaren Wechselwirkung:

(2.6) $$H_d = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3}\left(\vec{I}\cdot\vec{S} - 3\frac{(\vec{I}\cdot\vec{r})(\vec{S}\cdot\vec{r})}{r^2}\right)$$

$\vec{r}$...*Spinabstandsvektor*
$r = |\vec{r}|$

Im Falle der Quadrupolwechselwirkung erhält man diesen Störterm (2.7) durch eine Multipolentwicklung der Energie einer Ladungsverteilung [4]. Zu unterscheiden ist dabei im Vorfeld die Ladungsdichte des Kerns $\rho_n(\vec{r})$ (Nullpunkt im Kern) von der Ladungsdichte der Umgebung $\rho_0(\vec{r})$ (chemische Umgebung). Mit Hilfe der Ladungsdichte der Umgebung lässt sich das elektrostatische Potential *V* der Umgebung berechnen und damit auf die Elemente des Feldgradienten-Tensors schließen. Über die Ladungsdichte des Kerns $\rho_n(\vec{r})$ lassen sich die Elemente des Quadrupolmomenten-Tensors berechnen.

(2.7) $$H_Q = \frac{1}{2}\sum_{i,k} Q_{ik} V_{ik}$$

$Q_{ik} = \int (3x_i x_k - r^2\delta_{ik})\rho_n(\vec{r})\, d^3r$ ... *Quadrupolmomenten* (*–Tensor*)
$V_{ik} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k}$ ... *Feldgradienten* (*–Tensor*)
mit x_i, x_k $(i,k = 1,2,3)$ *für* x, y, z
V...elektrostatisches Potential am Kernort
$\rho_n(\vec{r})$*...Ladungsdichte des Kerns am Ort* $\vec{r}$

Da es sich bei der Quadrupolwechselwirkung um eine tensorielle Kopplung handelt, lässt sich der Hamiltonoperator durch irreduzible sphärische Tensoren ausdrücken und ins Hauptachsensystem des Feldgradientensors (molekülfestes System) überführen [4]. Die Gemeinsamkeit bei der Behandlung beider Mechanismen besteht nun darin, dass man den winkelabhängigen Teil beider Störoperatoren durch Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung $Y_{2,m}(\vartheta,\varphi)$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2$ darstellen kann:

(2.8)
$$Y_{2,0}(t) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left[3\cos^2\vartheta(t) - 1\right]$$

$$Y_{2,1}(t) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\left[\sin\vartheta(t)\cos\vartheta(t)\exp(i\varphi(t))\right]$$

$$Y_{2,2}(t) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta(t)\exp(2i\varphi(t))$$

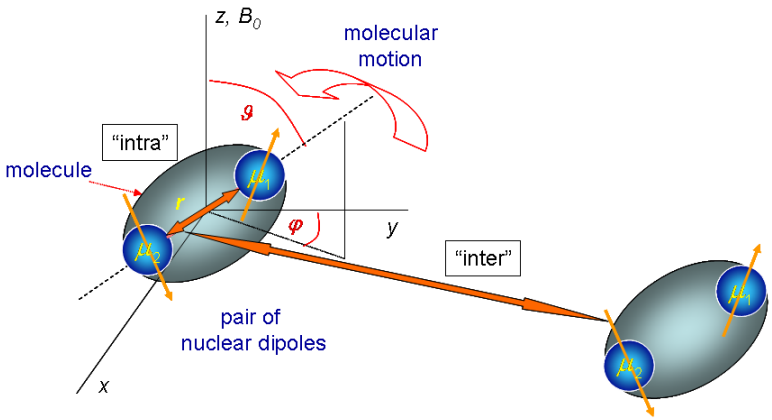
wobei $Y_{2,-1}(t) = Y_{2,1}^*(t)$ *und* $Y_{2,-2}(t) = Y_{2,2}^*(t)$

$\vartheta(t)$...*Polarwinkel*

$\varphi(t)$...*Azimuthwinkel (vgl. Abbildung 2)*

Relevant für die Spin-Gitter Relaxation bei gleichartigen Spins sind in (2.8) nur die Terme mit $m = \pm 1$ und $m = \pm 2$, da diese einfachen und doppelten Spinübergängen Rechnung tragen. Bei Wechselwirkungen ungleichartiger Spins, wie beispielsweise bei der Proton-Deuteron Wechselwirkung, tragen zudem die Terme mit *m=0* zur Relaxation bei, da nun auch diese Spin-Übergänge (Flip-Flop Übergänge) mit einem Energietransfer verknüpft sind.

Die auftretenden Winkel in (2.8) beschreiben, im Falle der dipolaren Kopplung, die Ausrichtung des Kernverbindungsvektors relativ zur Richtung der äußeren magnetischen Flussdichte und im Falle der Quadrupolwechselwirkung, die Ausrichtung des elektrischen Feldgradienten relativ zur Richtung der äußeren magnetischen Flussdichte.



(Abb. 2: Kernverbindungsvektoren relativ zur Richtung der äußeren magnetischen Flussdichte, hier B_0 [5]. (Dipolare Kopplung)).

Die Dynamik der Moleküle führt zu einer Bewegung der Kernspins bzw. zu einer Modulation des Feldgradienten, so dass die Koordinaten (ϑ,φ) in (2.8) zeitabhängig werden. Als Konsequenz davon werden die Störterme (2.6) und (2.7) zeitabhängig, wodurch gemäß der Störungsrechnung die Relaxation der Kernspins verursacht wird [3,4,5].

Bei dipolar gekoppelten Spins ist es nötig, noch eine dritte Variable r einzuführen, die den Betrag des Kernverbindungsvektors darstellt. Dieser kann nur dann als konstant angenommen werden, wenn sich die wechselwirkenden Spins auf demselben Molekülsegment (intrasegment) befinden. Ansonsten ist auch dieser zeitabhängig.

Im Rahmen der Bloch/Wangsness/Redfield (BWR) Theorie führt die Zeitabhängigkeit der Spin Hamiltonians zu sogenannten Autokorrelationsfunktionen

(2.9)
$$G_m(t) = \frac{\left\langle \frac{Y_{2,m}(\vartheta_0,\varphi_0)Y_{2,-m}(\vartheta_t,\varphi_t)}{r_0^3 r_t^3} \right\rangle}{\left\langle \frac{\left|Y_{2,m}(\vartheta_0,\varphi_0)\right|^2}{r_0^6} \right\rangle} \qquad (\textit{dipolare Kopplung})$$

$$G_m(t) = \left\langle Y_{2,m}(\vartheta_0,\varphi_0)Y_{2,-m}(\vartheta_t,\varphi_t) \right\rangle \qquad (\textit{quadrupolare Wechselwirkung})$$

wobei die Indizes *0* und *t* die zeitlichen Grenzen des Beobachtungsintervalls darstellen. Die Dreiecksklammern bringen zum Ausdruck, dass es sich hierbei um einen Ensemble Mittelwert über alle betrachteten Spins in der Probe handelt. In diese Autokorrelationsfunktionen gehen offensichtlich der winkelabhängige Teil der

Kugelflächenfunktionen für den Zeitraum [0, *t*] ein und im Falle der dipolaren Kopplung auch die Betragsänderung des Kernverbindungsvektors. Autokorrelationsfunktionen bergen demzufolge Informationen über molekulare Bewegungsprozesse. Diese können schnell von statten gehen, wie beispielsweise bei der rotatorischen Diffusion von Molekülsegmenten, aber auch langsam, wie es bei der Relativbewegung zweier Polymerketten der Fall ist. Im einfachsten Fall haben Korrelationsfunktionen eine exponentielle Form

(2.10) $$G_1(t) = G_2(t) = e^{\frac{-|t|}{\tau_c}}$$

wobei *t* für den Beobachtungszeitraum [0, *t*] steht und τ_c die sogenannte Korrelationszeit darstellt:

(2.11) $$\tau_c = \int_0^\infty G_m(t)dt$$

Schnelle Bewegungsprozesse weisen ein geringeres τ_c als langsamere Prozesse auf. Damit ist auch klar, dass im Falle schneller Molekülbewegung bereits kleine Zeitintervalle *t* zum kompletten Korrelationsverlust führen. Prinzipiell hängen Korrelationszeiten vom physischen Aufbau der zu messenden Probe (flüssig, viskos) und der absoluten Temperatur *T* ab.

Die Wahrscheinlichkeiten je Zeiteinheit $w_{1,2}$ für einfache und doppelte Spinübergänge, die den Relaxationsprozess gleichartiger Spins verursachen, sind gemäß der Störungstheorie proportional zur spektralen Dichte der zeitabhängigen Kopplungen, welche die Übergänge induzieren. Die spektrale Dichte (Intensitätsfunktion) ist aber durch die Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktionen gegeben:

(2.12) $$I_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t)e^{-i\omega t}dt = 2\int_0^\infty G_m(t)\cos\omega t dt$$

Im Falle schnell abklingender Korrelationsfunktionen mit kurzen Korrelationszeiten τ_c ergeben sich breite Intensitätsfunktionen, wohingegen bei langsam abklingenden Korrelationsfunktionen mit langen Korrelationszeiten τ_c sich schmale spektrale Dichtefunktionen errechnen lassen. Sind die Korrelationsfunktionen von exponentieller Gestalt wie in (2.10), so findet man nach Ausführen der Fouriertransformation lorentzförmige Intensitätsfunktionen:

(2.13) $$I_1(\omega) = I_2(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$$

Die Spin-Gitter Relaxationsrate gleichartiger Spins ist direkt proportional zur Linearkombination der spektralen Dichten, die einfachen und doppelten Spinübergängen Rechnung tragen:

(2.14) $$\frac{1}{T_1} = C_{Kopplung}[I_1(\omega) + 4I_2(2\omega)]$$

Sie kann in einer länglichen Rechnung auch direkt als Linearkombination der Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für einfache (w_1) und doppelte (w_2) Spinübergänge ausgedrückt werden:

(2.15) $$\frac{1}{T_1} = 2w_1 + 2w_2$$

Die Kopplungskonstante in (2.14) ist lediglich eine Konstante, die Informationen über die Art der Kopplung birgt. Der Ausdruck (2.14) gilt für quadrupolar gekoppelte Spins 1 und auch für gleichartige dipolar gekoppelte Spins ½, vorausgesetzt, der Abstand *r* zwischen den wechselwirkenden Kernen kann als konstant angenommen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten je Zeiteinheit, beispielsweise w_1, durch eine störungstheoretische Rechnung über zeitabhängige dipolare Kopplungen berechnet werden. Die Größe w_1 ist schließlich über die Korrelationsfunktionen mit der spektralen Dichte verknüpft. Sie möge nun

der Einfachheit halber („isolierte Spins ½“) den Übergang zwischen zwei Spinniveaus |1> und |2> kennzeichnen. Würde man nur das Spinsystem nicht aber das „Gitter“ im Zusammenhang mit der Spin-Gitter Relaxation betrachten, so wäre ein Übergang von |1> → |2> und ein Übergang von |2> → |1> aufgrund der Aussagen der Störungstheorie gleich wahrscheinlich. Das hätte zur Folge, dass auf Dauer beide Niveaus gleich besetzt wären, wodurch sich keine makroskopische Magnetisierung ausbilden könnte. Tatsächlich wird der Existenz der thermischen Umgebung (Freiheitsgrade der Moleküle) durch Einführung eines Boltzmannfaktors Rechnung getragen,

$$W_{1\to 2} = w_1\left(1-\frac{1}{2}C\right)$$
$$W_{2\to 1} = w_1\left(1+\frac{1}{2}C\right) \qquad (2.16)$$

$$mit \quad C=\frac{\hbar\gamma B}{k_B T} \qquad (\textit{lineare Näherung des Boltzmannfaktors})$$

B...äußere magnetische Flussdichte

so dass der Übergang |2> → |1> bevorzugt wird ($W_{2\to 1} > W_{1\to 2}$) und so Spinenergie an die thermische Umgebung abgegeben wird, also auf die Freiheitsgrade der Moleküle übertragen wird. Wäre der Sachverhalt umgekehrt, so würde im Endeffekt Energie von der thermischen Umgebung auf Kosten der Entropie in das Spinsystem fließen [3,4,5,6].

2.3 Exponentielle Korrelationsfunktionen und BPP-Formeln

Ein Formalismus, der bei der Beschreibung von Relaxationsphänomenen häufig als Basis verwendet wird, sind die von **B**loembergen, **P**urcell und **P**ound vorgestellten BPP-Formeln [5]. Sie beziehen sich vornehmlich auf Relaxation, die durch isotrope rotatorische Diffusion von Molekülen mit einem hohen Grad an Bewegungsfreiheit (z.B Cyclohexan) verursacht wird. Hierbei geht man ausschließlich von

intramolekularen Wechselwirkungen in Zwei-Spin ½ Systemen aus, wodurch internukleare Abstände *r* als konstant angenommen werden können. Die Korrelationsfunktionen sind dann von exponentieller Gestalt (2.10) und die entsprechenden Intensitätsfunktionen lorentzförmig, wie in (2.13) dargestellt. Die kompletten Ausdrücke für die Spin-Gitter Relaxationsraten sind inklusive der dipolaren Kopplungskonstante im Laborsystem, im rotierenden System ($T_{1\rho}$), so wie für die transversale Relaxationszeit wie folgt gegeben:

(2.17)
$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{10r^6}\gamma^4\hbar^2\left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right]$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{20r^6}\gamma^4\hbar^2\left[\frac{3\tau_c}{1+4\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right]$$

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{20r^6}\gamma^4\hbar^2\left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right]$$

wobei $\omega_1 = B_1\gamma$ *(* B_1 *= halbe Amplitude des HF-Pulses (Spin-Lock-Pulses))*

μ_0*...magnetische Feldkonstante*

γ*...gyromagnetisches Verhältnis*

r…konstanter internuklearer Abstand (intramolekular)

Die Formeln bringen direkt die Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeiten zum Ausdruck. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten geht indirekt über die Korrelationszeiten τ_c ein, für deren Temperaturabhängigkeit das Gesetz von Arrhenius $\tau_c \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ (ΔE *Aktivierungsenergie*) angenommen wird. Um diese Formeln zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Polymerschmelzen zu verwenden, müssen sie aufgrund der dort vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungen (*r* nicht mehr konstant) entsprechend modifiziert werden.

Im Falle der Quadrupolwechselwirkung wird die Relaxation durch Umorientieren der Moleküle verursacht. Intersegmentale Wechselwirkungen spielen keine Rolle. Man erhält folgenden Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate und den Intensitätsfunktionen [3]:

(2.18) $$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{eQV_{zz}}{\hbar}\right)^2\left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}+\frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right]$$

Q...elektrisches Quadrupolmoment
e...Elementarladung
$\eta = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}$*...Asymmetrieparameter*
V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}*...Hauptelemente des Feldgradiententensors*

2.4 Diffusion

Unter dem Begriff Diffusion versteht man in den Naturwissenschaften den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bis hin zum praktisch vollständigen Durchmischen, der durch die Bewegung von Atomen, Molekülen oder Ionen entsteht. In jeder Substanz finden temperaturbedingt ungeordnete atomare und molekulare Bewegungen statt, die man je nach Aggregatzustand grob charakterisieren kann. In Festkörpern dominieren Schwingungen um die Gleichgewichtslage, in Flüssigkeiten und Gasen hingegen machen translatorische und rotatorische Verschiebungen den Hauptanteil der Molekülbewegungen aus.
Der Stoffaustausch erfolgt vom Ort höherer Konzentration zum Ort niedrigerer Konzentration. Diffusion erfolgt, im Gegensatz zur Konvektion, ohne Strömung des Mediums, indem sich die Teilchen befinden. Die translatorische Diffusion lässt sich in einer Dimension durch das 1. Fick´sche Gesetz beschreiben:

(2.19) $$j(z,t) = -D\frac{\partial c}{\partial z}$$

Der Konzentrationsgradient $\frac{\partial c}{\partial z}$ verursacht einen Teilchenstrom *j*, der dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt ist. Die Proportionalitätskonstante ist die zeitunabhängige Diffusionskonstante *D*. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung

(2.20) $$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z}$$

erhält man mit (2.19) das 2.Fick´sche Gesetz bzw. die Diffusionsgleichung

(2.21) $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

welche für entsprechende Randbedingungen und Anfangsbedingungen gelöst werden muss. Im Falle unbeschränkter Diffusion findet man als Lösung für (2.21):

(2.22) $$p(z,t) = c(z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{4Dt}}$$

(eindimensional)

wobei über gewisse Analogien die hier für Konzentrationen gemachten Aussagen auf die Selbstdiffusion von Teilchen übertragen werden. Die Konzentration *c(z,t)* entspricht dann der Wahrscheinlichkeitsdichte *p(z,t)* das Teilchen am Ort z zur Zeit *t* zu finden, falls es sich zur Zeit *t=0* am Ort z_0 (Anfangsbedingung) befunden hat. Der Teilchenstrom muss dann als Wahrscheinlichkeitsstrom interpretiert werden. Die Verschiebung der Moleküle relativ zu z_0 ($z(t) = z - z_0$) kann dann durch Angabe der Momente bezüglich *z* unter Verwendung von (2.22) erfolgen. Hierbei gilt für das 1.Moment:

(2.23) $\langle z(t) \rangle = 0$ (keine Nettoverschiebung).

Dies ist wegen der gaussförmigen Gestalt der Wahrscheinlichkeitsdichte (2.22) nicht verwunderlich. Für das 2.Moment (mittleres Verschiebungsquadrat) findet man jedoch:

(2.24) $\left\langle z^2(t)\right\rangle = 2Dt$ (eindimensional)

(2.25) $\left\langle R^2(t)\right\rangle = 6Dt$ (dreidimensional)

Für den Fall, dass der Diffusionskoeffizient zeitunabhängig ist, kann man einen linearen Zusammenhang zwischen mittlerem Verschiebungsquadrat und der Zeit feststellen. In diesem Fall wird Selbstdiffusion als „normal“ bezeichnet. Findet man stattdessen

(2.26) $\left\langle R^2(t)\right\rangle \propto t^{\kappa} \quad mit\ \kappa \neq 1$

so spricht man von anomaler Diffusion, wobei sich folgende Fälle unterscheiden lassen:

$\left\langle R^2(t)\right\rangle \propto t^{\kappa} \quad mit$

(2.27)

$\kappa = 0$	$"localized"$
$0 < \kappa < 1$	$"subdiffusive"$
$\kappa = 1$	$"normal"$
$\kappa = 2$	$"ballistic"$
$\kappa = 3$	$"turbulent"$

Der gaussförmige Propagator (2.22) als Lösung von (2.21) impliziert nicht notwendigerweise einen linearen Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Zeit. Es gibt Situationen, denen ein gaussförmiger Propagator zugrunde liegt und trotzdem ein subdiffusives Potenzgesetz für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats beobachtet wird. Die Anomalie tritt wegen einer Zeitabhängigkeit der „Diffusionskonstante“ $D(t) = \left\langle r^2(t)\right\rangle / (6t)$ auf, obwohl der Propagator nach wie vor gaussförmig ist. Eine Form der anomalen Diffusion (subdiffusiv) wurde bei langkettigen Polymeren nachgewiesen, deren

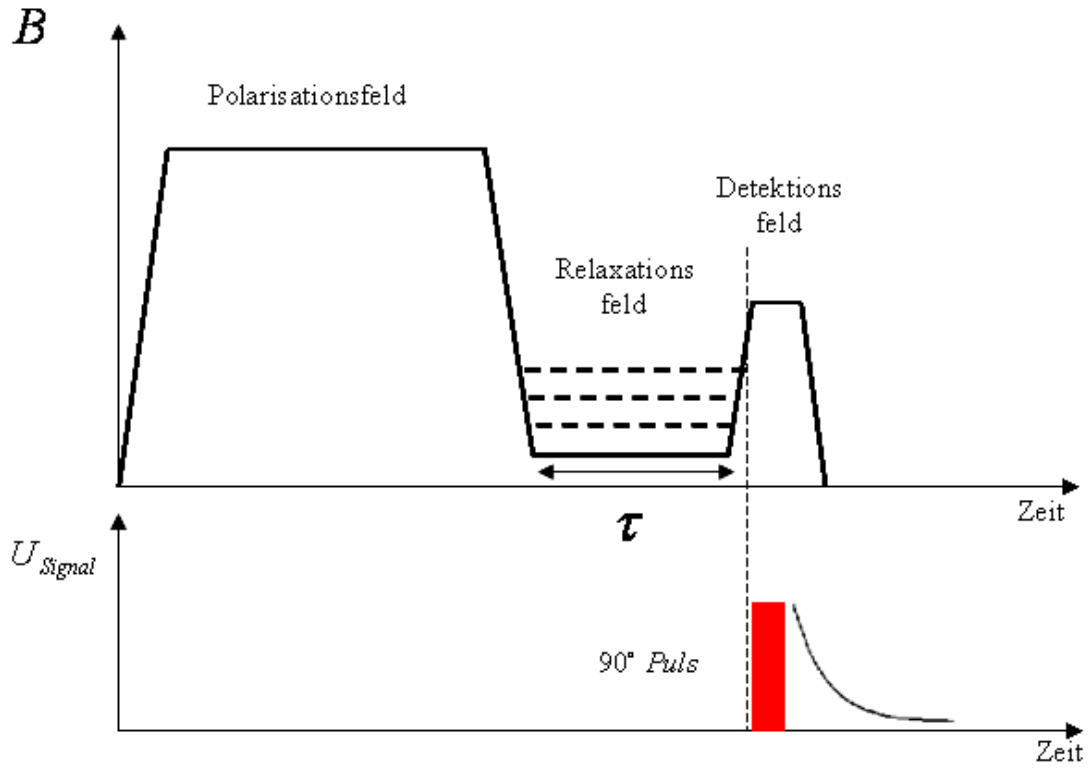
Ursache in der gegenseitigen Behinderung der Polymerketten begründet liegt [7,8,9]. Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle wurden Relaxationsmessungen und Diffusionsmessungen mit verschiedenen Techniken und Messmethoden durchgeführt, auf die im folgenden Kapitel eingegangen werden soll.

Kapitel 3

Apparaturen und Messmethoden

3.1 Fast Field-Cycling Relaxometer

Die Feldmodulationstechnik gestattet es, T_1-Relaxationszeiten in einem Frequenzbereich 1 kHz - 40 MHz (Protonen) bzw. 100 Hz – 6.2 MHz (Deuteronen) zu messen. Das Messprinzip wird im Folgenden anhand von Abbildung 3a erklärt:



(Abb. 3a: Zeitlicher Feldverlauf beim FFC im PP-Modus).

Der Feldzyklus besteht im Wesentlichen aus drei zeitlichen Abschnitten. Im Polarisationsfeld (30 MHz) erfolgt zunächst die Polarisation der Probe auf das maximale Niveau B_{pol}. Um die Polarisationszeit festzulegen, muss zunächst die T_1-

Relaxationszeit bei ν_{pol}=30 MHz abgeschätzt werden, da für das Erreichen der Curie-Magnetisierung die Bedingung $t_{pol} > 5 \cdot T_1(\nu_{pol})$ erfüllt sein muss. Der Zusammenhang zwischen gegebener magnetischer Flussdichte und entsprechender Larmorfrequenz ist hierbei durch die Grundformel der NMR $\nu = \gamma B / 2\pi$ gegeben. Von diesem Ausgangszustand wird nun das Feld schnell auf das gewünschte Evolutionsniveau B_{rel} verändert, wodurch das Gleichgewicht des Spinsystems gestört wird und dieses versucht, den neuen Gleichgewichtszustand im Feld B_{rel} zu erreichen. Dies geschieht mit der für B_{rel} charakteristischen Relaxationszeit $T_1(\nu_{rel})$, welche durch Variation von τ gemessen werden kann. Die am Ende des Evolutionsintervalls τ vorhandene Magnetisierung kann mittels eines 90°-Pulses im Detektionsfeld B_{det} ausgelesen werden und gehorcht folgender Zeitabhängigkeit:

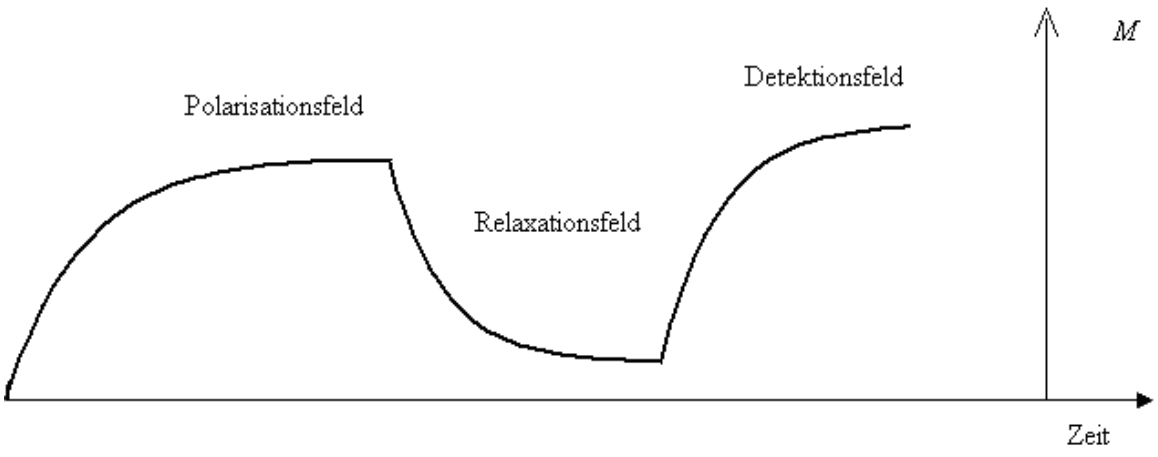
$$M(\tau) = M_0(B_{rel}) + \left[M_0(B_{pol}) - M_0(B_{rel}) \right] e^{-\tau / T_1(B_{rel})} \tag{3.1}$$

$M_0(B_{pol})$...*Gleichgewichtsmagnetisierung im Feld* B_{pol}

$M_0(B_{rel})$...*Gleichgewichtsmagnetisierung im Feld* B_{rel}

In einer Reihe von Zeitschritten wird dieser Verlauf der Magnetisierung ausgelesen und anschließend per Anpassung die Relaxationszeit bestimmt. Da für jedes gewählte τ ein ganzer Zyklus neu durchlaufen werden muss, dauern diese Messungen bei langen Relaxationszeiten unter Umständen mehrere Tage.

Der Verlauf der Magnetisierung *M* passend zum Feldverlauf (Abb.3a) ist in Abbildung 3b qualitativ dargestellt.



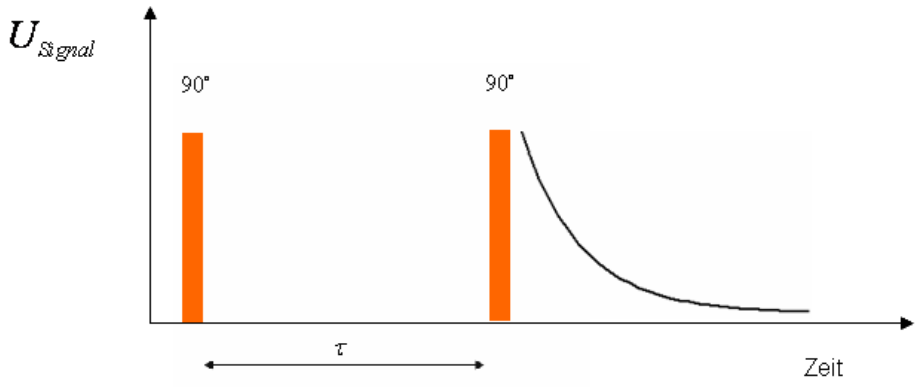
(Abb. 3b: Verlauf der Probenmagnetisierung in einem Field-Cycling Experiment).

Der hier dargestellte Feldzyklus wird bei „kleinen“ Feldern <12 MHz verwendet. Um die T_1-Relaxationszeit bei beispielsweise 30 MHz zu messen, kann dieser Modus nicht verwendet werden. Bei hohen Feldern >12 MHz wird auf die Polarisation verzichtet und der Aufbau der Magnetisierung bei gegebenem B_{rel} beobachtet. Die nach der Evolutionszeit τ erreichte Magnetisierung wird auch hier nach einem 90°-Puls im Detektionsfeld ausgelesen. Probleme bei Messungen mit der Field-Cycling-Technik treten häufig bei niedrigen Frequenzen auf. Hier kommen die Einflüsse des Erdmagnetfelds ($50 \approx \mu T$) und anderen Störfeldern ins Spiel. Dieses Problem kann mittels Kompensationsspulen senkrecht zum *B*-Feld des FFC behoben werden. Bei sehr kleinen Relaxationszeiten, wie es bei Deuteronenmessungen und tiefen Temperaturen der Fall war, kommt der Einfluss der Schaltzeiten ($\approx$ 3ms) ins Spiel. Hier war der Verlust an Magnetisierung bei Feldveränderung so groß, dass irgendwann keine vernünftige Messung mehr möglich war. Bauartbedingt sind Messungen bis zu 43 MHz (1 Tesla) möglich. Aber auch hier gerät man messtechnisch schnell an die Grenze. Bei langen Messzeiten empfiehlt es sich, nicht wesentlich die 30 MHz-Marke zu überschreiten, da ansonsten aufgrund der hohen Ströme die Apparatur massiv beansprucht wird und mit chronischen Mosfet-Ausfällen zu rechnen ist.

3.2 T_1- Hochfeldmessungen

Um den mit dem FFC zugänglichen Frequenzbereich nach oben hin zu ergänzen, wurden T_1-Messungen am Bruker DPX-400 Spektrometer (9,4 T) und am Tomograph (4,7 T) durchgeführt. Die mit dem FFC gemessenen Dispersionskurven (Dispersion= Abhängigkeit der T_1-Relaxationszeit von der Frequenz) konnten so durch zwei zusätzliche Hochfeldpunkte, T_1(200 MHz) und T_1(400 MHz), vervollständigt werden. Die angegebenen Frequenzen beziehen sich jeweils auf Protonenresonanz. Im Falle von Deuteronenresonanz sind diese mit dem entsprechenden gyromagnetischen Verhältnis umzurechnen.

Zur Bestimmung der T_1-Relaxationszeit in einer äußeren magnetischen Flussdichte B werden zwei HF-Pulse angelegt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode zweier 90°-Pulse angewandt („saturation recovery“). Der erste Puls klappt die z-Magnetisierung in die x´-y´-Ebene. Der zweite Puls wird nach einer Wartezeit τ angelegt und dient dazu, die bis zu diesem Zeitpunkt wieder aufgebaute z-Magnetisierung auszulesen, welche proportional zur Intensität des FID´s (**F**ree **I**nduction **D**ecay) ist. Die Pulssequenz kann Abbildung 4 entnommen werden.

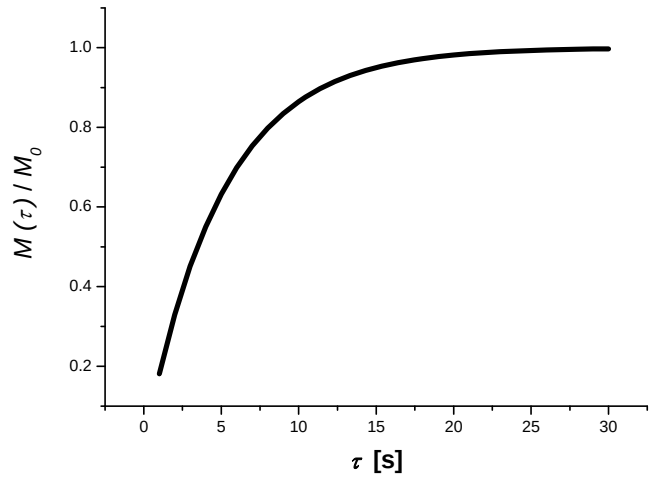


(Abb. 4: Pulssequenz saturation recovery).

Für die Intensität des FID´s findet man in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ:

(3.2) $$M(\tau) = M_0\left(1 - e^{\frac{-\tau}{T_1}}\right)$$

Der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von τ ist in Abbildung 5 gegeben.



(Abb. 5: Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit vom Pulsabstand).

Für Temperaturmessungen an den Spektrometern wurde eine Heizvorrichtung verwendet, deren Glühwendel und Temperaturfühler in den Probenkopf eingebracht werden musste. Durch eine externe Luftzufuhr konnte die heiße Luft, die von der Glühwendel ausgeht, um die Probe strömen. Zur Kalibrierung des Aufbaus wurde ein in Glycerin getauchter PT100-Sensor an die Stelle im Probenkopf gebracht, an welcher sich normalerweise die Probe befindet. Für verschiedene Temperatureinstellungen am Heizgerät konnte so nun die tatsächliche Temperatur im Probenkopf festgestellt werden. Für Messungen unterhalb der Zimmertemperatur wurde der gleiche Versuchsaufbau verwendet, jedoch wurde statt der oben erwähnten Luftzufuhr nun kaltes Stickstoffgas in den Probenkopf eingebracht. Die Heizwendel verblieb dabei im Probenkopf, um eventuell bei zu tiefen Temperaturen gegen heizen zu können.

3.3 Messung der transversalen Relaxationszeit T_2

Das einfachste NMR-Experiment besteht aus der Aufnahme eines FID´s nach Anlegen eines 90°-Pulses. Arbeitet man resonant, so kann man ein exponentielles Abklingen des FID´s beobachten. Ursache für diesen Kohärenzverlust sind die in 2.1 besprochenen Flip-Flop Übergänge im Spin-System aber auch Feldinhomogenitäten, welche Spins an verschiedenen Orten leicht unterschiedliche Larmorfrequenzen zuordnen. Diese Prozesse, die zum Abfall des FID führen, werden durch die Relaxationszeit T_2^* charakterisiert:

(3.3) $$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B$$

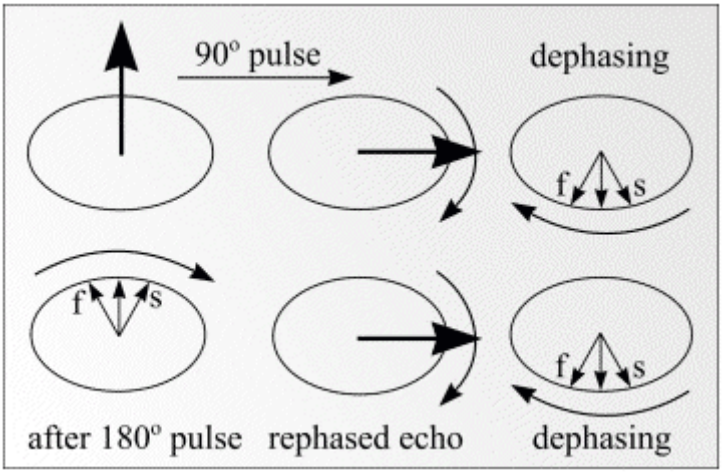
ΔB... *Inhomogenität der magnetischen Flussdichte entlang der Probe*

Bei sehr kurzen Relaxationszeiten (Festkörper) kann T_2 mithilfe des FID näherungsweise bestimmt werden, wobei man auf der Zeitskala den Abfall des FID auf 1/e der Ausgangsintensität abliest. Im vorliegenden Fall war diese Methode zur T_2-Messung in Polymerschmelzen wegen langer Relaxationszeiten nicht brauchbar. Hier

wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass der Einfluss der Feldinhomogenitäten reversibel ist. Dazu wurde die Hahnsche Spin-Echo Methode zur Refokussierung der aufgefächerten Spins angewandt. Einem 90°-Puls folgt in variablem Abstand τ ein 180°-Puls, welcher die aufgefächerten Spins wieder vereinigt. Das Zentrum des Echos erscheint aus Symmetriegründen zur Zeit τ nach Einstrahlen des 180°-Pulses. Die zeitliche Entwicklung der Echoamplitude ist nun vollkommen durch die Relaxationszeit T_2 bestimmt, die Feldinhomogenitäten sind kompensiert. Analytisch auswerten lässt sich die Relaxationszeit durch Beobachtung der Echoamplitude (Variation von τ) wie folgt:

$$M(\tau) = M_0 \, \mathrm{e}^{\frac{-2\tau}{T_2}} \tag{3.4}$$

Abbildung 6 veranschaulicht die Wirkungsweise des eingestrahlten 180°-Pulses:



(Abb. 6: Auffächerung und Refokussierung der Teilmagnetisierungen s und f bei der Hahnschen Spin-Echo Methode; Darstellung im rotierenden Bezugssystem).

Die Teilmagnetisierung s möge eine geringere Larmorfrequenz als die Trägerfrequenz besitzen, Teilmagnetisierung f eine etwas größere. Es kommt zur Dephasierung. Der 180°-Puls klappt die dephasierenden Teilmagnetisierungen abhängig von seiner Einstrahlrichtung im Koordinatensystem um die entsprechende Achse. Da sich dadurch die Larmorfrequenzen nicht ändern, kann Teilmagnetisierung f die Teilmagnetisierung

s einholen. Es kommt zur Rephasierung. Zur Zeit τ nach dem zweiten Puls kann das Hahnsche Spin-Echo beobachtet werden.

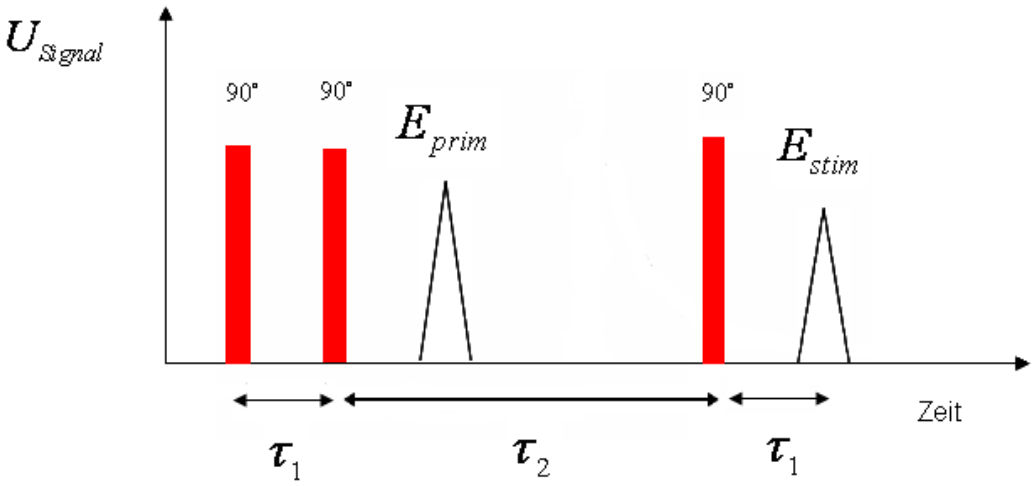
3.4 Diffusionsmessungen

Sämtliche Diffusionsmessungen wurden am Bruker DPX-400 im Randfeld (Fringe-field NMR Diffusometrie), also ohne Verwendung von Gradientenpulsen, durchgeführt. Die Resonanzfrequenz für Protonen im Randfeld Betrug 200 MHz, die Stärke des Gradienten in z-Richtung G = 60 T/m. Im Randfeld ist die Larmorfrequenz der in der Probe enthaltenen Protonenspins demnach ortsabhängig:

(3.5) $$\omega(z) = \gamma\,(B + Gz) = \gamma\,(B + \frac{\partial B}{\partial z} z) = \omega + \omega_G$$

G…konstanter Gradient

Der Gradient bewirkt daher ein Auseinanderlaufen der Phasen relativ zu den Momenten, die mit der Frequenz ω am Ort $z = 0$ präzedieren.



(Abb. 7: Pulsfolge der stimulierten Echosequenz für $T_1 >> T_2$. Alle drei Pulse mögen die Phase x´ im rotierenden Bezugsystem besitzen).

Der erste Puls in x´-Richtung (rotierendes Bezugsystem) klappt die Magnetisierung auf die y´-Achse in die x´-y´-Ebene. Die Situation vor dem zweiten Puls ist dieselbe wie beim Hahnschen Spin-Echo. Zum Zeitpunkt τ_1 hat eine Teilmagnetisierung am Ort z eine Relativphase $\varphi = \gamma G z \tau_1$ gegenüber der mit der Trägerfrequenz bei *z=0* rotierenden Magnetisierung angesammelt. Der zweite Puls klappt die Magnetisierungskomponenten, die senkrecht zur Drehachse stehen, also die y´-Komponenten, in die +z´- oder –z´-Richtung (Speicherung der transversalen Kohärenz als longitudinale Magnetisierung), die Komponenten in x´-Richtung werden davon nicht berührt. Letztere sind später für die Entstehung des primären Echos verantwortlich, dessen Amplitude gerade die Hälfte des Wertes der Gleichgewichtsmagnetisierung widerspiegelt. Die Verteilung der Gesamtmagnetisierung muss man sich nun in der x´-z´-Ebene vorstellen. Wichtig ist, dass die nach dem zweiten Puls in die z´-Richtung geklappten Komponenten keine weitere Dephasierung erfahren. Vor dem dritten Puls sind aber aufgrund des anliegenden Gradienten und wegen T_2 auch die x´-Komponenten verschwunden. Allein die Magnetisierung in z´-Richtung bleibt bestehen. Der dritte Puls dreht sie in die Transversalebene zurück, womit die Phasenumkehr eines 180°-Pulses erreicht ist. Zum Zeitpunkt $t = \tau_2 + 2\tau_1$ erhält man das stimulierte Echo, dessen Amplitude mit der des primären Echos übereinstimmt, falls keine Diffusionsprozesse stattfinden und man zudem Relaxationsprozesse außer Betracht lässt. Tatsächlich haben aber während der Diffusionszeit t_d, die bei gegen τ_2 nicht vernachlässigbaren τ_1-Intervallen zu $t_d = \frac{2}{3}\tau_1 + \tau_2$ definiert ist, Selbstdiffusionsprozesse stattgefunden. Eine Bewegung der Moleküle von einer Position z_1 zu einer anderen Position z_2 führt aufgrund von (3.5) zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung, die eine völlige Refokussierung der Magnetisierung zur Bildung eines stimulierten Echos, dessen Amplitude der des primären Echos entspricht, ausschließt. Zudem ist die Diffusion nicht der einzige Prozess, welcher zur Abschwächung der stimulierten Echoamplitude $A_G(\tau_1, \tau_2)$ führt. Mehrere Faktoren spielen hier eine Rolle [9]

(3.6) $$A_G(\tau_1, \tau_2) = A_{T_2}(2\tau_1) A_{T_1}(\tau_2) A_{dc}(2\tau_1) A_d(\tau_1, \tau_2)$$

wobei $A_{T_2}(2\tau_1)$, $A_{T_1}(\tau_2)$, $A_{dc}(2\tau_1)$ und $A_d(\tau_1,\tau_2)$ Abschwächungsfaktoren aufgrund von transversaler Relaxation, longitudinaler Relaxation, dipolarem Korrelationseffekt (dipolare Kopplung mittelt sich in Flüssigkeiten aus, nicht aber in Polymerschmelzen; Restkopplung!) und der Diffusion darstellen. Den diffusionsbedingten Abschwächungsfaktor für die Echoamplitude erhält man durch eine Ensemblemittelung der Phasenverschiebungen aller Teilmagnetisierungen. Der Abschwächungsfaktor für die Echoamplitude aufgrund von Diffusionsprozessen ist dann gegeben durch [9]

(3.7)

$$A_d(q,t) = \left\langle e^{iqz(t)} \right\rangle$$
$$mit \quad q = \gamma G t$$

wobei die Dreiecksklammern die Mittelung zum Ausdruck bringen und zudem angenommen wird, dass der Feldgradient im Laborsystem in z-Richtung gerichtet und konstant ist. Verschiebungskomponenten *z = z(t)* entlang dieser Richtung führen zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung $\varphi = qz$ innerhalb der präzedierenden Teilmagnetisierungen, die bei der Echoformation nicht kompensiert werden kann (irreversibel) und damit zur Echodämpfung führt. Für kleine *q* und unter der Annahme einer geraden Wahrscheinlichkeitsdichte für molekulare Verschiebungen kann (3.7) in die folgende Taylorreihe entwickelt werden:

(3.8) $$A_d(q,t) = 1 - \frac{q^2}{2!}\left\langle z^2 \right\rangle + \frac{q^4}{4!}\left\langle z^4 \right\rangle \pm .....$$

Falls keine Gauss-Verteilung für molekulare Verschiebungen angenommen werden darf, so folgt für kleine *q*:

(3.9) $$A_d(q,t) \approx 1 - \frac{q^2}{2!}\left\langle z^2 \right\rangle \approx e^{-\frac{1}{2}\left\langle z^2 \right\rangle q^2}$$

Ausdruck (3.9) besitzt Gültigkeit, falls *q* während der Diffusionszeit als konstant angenommen werden kann, also im Fall $\tau_2 >> \tau_1$.

Falls eine Gauss-Verteilung für molekulare Verschiebungen angenommen werden kann, so gilt exakt

$$A_d(q,t) = 1 - \frac{q^2}{2!}\left\langle z^2 \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}\left\langle z^2 \right\rangle q^2} \quad , \tag{3.10}$$

falls q während der Diffusionszeit als konstant angenommen werden kann, also wiederum im Fall $\tau_2 >> \tau_1$.

In (3.10) wird ersichtlich, dass die Echoabschwächung mit der mittleren quadratischen Verschiebung verknüpft ist. Eine gaussförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung für molekulare Verschiebungen liefert aber nach (2.24) $\left\langle z^2(t) \right\rangle = 2Dt$, also einen Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und mittlerem Verschiebungsquadrat der Moleküle. Es besteht daher die Möglichkeit, die Diffusionskonstante aus der Echoabschwächung zu gewinnen.
Falls $\tau_2 >> \tau_1$ nicht zutrifft, muss die Auswerteformel abgeändert werden. Für die Auswertung verwenden wir also eine andere Darstellung für $A_d(q,t)$. Liegt eine Gaußsche Verteilung vor, so kann gezeigt werden [7], dass für $A_d(q,t)$ nach dem ersten Puls gilt:

$$A_d(q,t) = e^{-\frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D t^3} \tag{3.11}$$

Daraus folgt aber für die Amplitude des primären Echos mit $q = \gamma G \tau_1$:

$$A_p(q, 2\tau_1) = e^{-\frac{2}{3}q^2 D \tau_1} \tag{3.12}$$

und für die Echoamplitude des stimulierten Echos:

$$A_{stim}(q, 2\tau_1 + \tau_2) = e^{-\frac{2}{3}q^2 D\tau_1} e^{-q^2 D\tau_2} = e^{-q^2 D\left(\frac{2}{3}\tau_1 + \tau_2\right)}$$

(3.13)

$$= e^{-D(\gamma G)^2\left(\frac{2}{3}\tau_1 + \tau_2\right)\tau_1^2}$$

Hierbei bezeichnet $t_d = \frac{2}{3}\tau_1 + \tau_2$ die Diffusionszeit, die bei der Messung eingestellt wird. Der Gradient und das gyromagnetische Verhältnis von Protonen sind bekannt. Die Variable beim Messvorgang ist also τ_1. Diese wird bei konstantem t_d inkrementiert und dann jeweils die Abschwächung des stimulierten Echos aufgezeichnet. Auf diese Weise kann bei gegebener Diffusionszeit die Diffusionskonstante ausgewertet werden. Bevor die Auswertung stattfindet, muss allerdings erst eine Korrekturmessung durchgeführt werden.

Die beschriebenen Messungen im Randfeld werden auf gleiche Weise im homogenen Feld des Tomographen durchgeführt. Im homogenen Feld misst man keinerlei Diffusionseffekte, jedoch aber den Einfluss der dipolaren Korrelation $A_{dc}(2\tau_1)$ und der Relaxation. Man zeichnet den zeitlichen Verlauf der stimulierten Echoamplitude im Randfeld und im homogenen Feld des Tomographen auf und dividiert diese durcheinander. Auf diese Weise entfällt der Einfluss des dipolaren Korrelationseffekts und der Relaxation. Als Resultat erhält man den zeitlichen Verlauf der stimulierten Echoamplitude wie in (3.13) angegeben. Dieser kann schließlich ausgewertet werden.

Kapitel 4

Probensysteme und Probenherstellung

4.1 Herkunft und Eigenschaften der Polymere

Für die Experimente wurden Proben der linearen Polymere Polyethylenoxid (PEO) und Polybutadien (PB) bereitgestellt. Die Polymere wurden beim Polymer Standard Service, Mainz, Deutschland (PSS) und bei Polymersource, Dorval (Montreal), Kanada (PS) erworben.

Polyethylenoxid ($HO-(CH_2-CH_2-O)_n-O$) liegt, je nach Molekulargewicht, als Flüssigkeit oder Festkörper mit niedrigem Schmelzpunkt (ca. $70^{\circ}C$) vor. Es lässt sich von den meisten organischen Lösungsmitteln auflösen, insbesondere von Chloroform, und hat ein kritisches Molekulargewicht von $M_C = 3500$ [7]. Als Molekulargewichte wurden solche deutlich über dem kritischen Molekulargewicht gewählt, um Schmelzen mit verschlauften Polymerketten untersuchen zu können. Letzteres gilt ebenso für Polybutadien ($(CH_2-CH-CH-CH_2)_n$. Hier liegt das kritische Molekulargewicht bei $M_C = 5600$ [37]. Polybutadien ist auch bei hohen Molekulargewichten von zähflüssiger Substanz und lässt sich innerhalb weniger Minuten in Chloroform auflösen. In der folgenden Tabelle sind Herkunft und Eigenschaften beider Polymersorten zusammengefasst.

Polymer	$M_w\,[g/mol]$	$\frac{M_w}{M_n}$	**Herkunft**
PEO (deuteriert, 98%)	460 000	<1.4	PSS Mainz
PEO (nichtdeuteriert)	460 000	<1.4	PSS Mainz
PEO (deuteriert, 98%)	132 000	1.07	PS Montreal
PEO	178 000	1.06	PS Montreal

(nichtdeuteriert)			
PB (deuteriert, 98%)	191 000	1.03	PSS Mainz
PB (nichtdeuteriert)	196 000	1.02	PSS Mainz
PEO (deuteriert)	867 000	2.4	PSS Mainz

Der Deuterierungsgrad bei den deuterierten Polymerketten wurde vom Hersteller mit 98% angegeben. Es ist demnach davon auszugehen, dass die deuterierten Polymere einen Restprotonenanteil von etwa 2% besitzen. Um Polymermischungen aus deuterierten und nichtdeuterierten Polymeren zu erstellen, wurden die Polymere, wie bereits erwähnt, in Chloroform ($CHCl_3$) verdünnt. Auf diese Weise konnte der Selbstdiffusionskoeffizient der Moleküle erhöht und eine bestmögliche Durchmischung gewährleistet werden. Chloroform erwies sich in einer Testreihe als Bestes unter den vorhandenen Lösungsmitteln. Es löst Polymere rasch auf und ist gleichzeitig ein sehr flüchtiges Lösungsmittel, so dass es nach dem Mischvorgang leicht aus der Polymermischung evaporiert werden kann.

4.2 Herstellung der Polymermischungen

Von Interesse war die Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages in einer Polymerschmelze. Die Idee bestand darin, zunächst den intramolekularen Relaxationsbeitrag so genau als möglich zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein geringer Anteil φ_H nichtdeuterierter Polymerketten mit einem größeren Anteil φ_D deuterierter Ketten vermischt. Auf diese Weise wurde der internukleare Abstand der nichtdeuterierten Ketten vergrößert, so dass man annehmen konnte, dass der intermolekulare Relaxationsbeitrag in solch einer Schmelze fast komplett ausgeschaltet ist.

Zur Relaxation in solch einer Schmelze tragen demnach hauptsächlich der intramolekulare Relaxationsbeitrag der nichtdeuterierten Ketten und zu einem geringen Anteil die intermolekularen Relaxationsbeiträge zwischen den nichtdeuterierten und deuterierten Ketten, sowie unter den nichtdeuterierten Ketten der Schmelze bei. Der letzte Beitrag lässt sich durch ein Extrapolationsverfahren beseitigen, den Einfluss der

Wechselwirkung zwischen den deuterierten und nichtdeuterierten Ketten bekommt man theoretisch in den Griff.
Die deuterierten und nichtdeuterierten Polymere wurden auf einer empfindlichen Waage abgewogen und in einem Glaskolben in einer großzügigen Menge Chloroform aufgelöst, damit sich keine zu zähflüssige Mischung ergab. Die Lösung wurde im Labor mit einer Schüttelvorrichtung für drei Tage durchmischt. Um das Chloroform nach dem Mischvorgang zu entfernen, wurde ein Rotationsverdampfer verwendet. Hierbei war es wichtig, dass die verwendete Chloroformmenge nicht zu großzügig gewählt war, da sonst die Möglichkeit bestand, dass die Flüssigkeit vom Glaskolben des Rotationsverdampfers in die Apparatur aufschäumen und verschmutzt werden konnte.

Die nun folgenden Abbildungen sollen der Veranschaulichung der Funktionsweise eines Rotationsverdampfers dienen.



(Abb. 8: Linker Glaskolben: Richtige Flüssigkeitsmenge, Rechter Glaskolben: zu große Flüssigkeitsmenge).

Die Glaskolben, die zum Einsatz kamen, waren an jeder Stelle abgerundet (Rundkolben). Verwendet man stattdessen gewöhnliche, abgeflachte Kolben, so besteht die Möglichkeit, dass nach der Evaporation in den Winkeln des Glaskörpers geringe Mengen der Polymermischung und flüssiges Chloroform zurückbleiben. Durch die Verwendung von Rundkolben wurde also bewerkstelligt, dass die Polymermischung nach der Evaporation von flüssigem Chloroform befreit und damit „trocken“ war.



(Abb. 9: Rotationsverdampfer).

Der Rotationsverdampfer verfügt über einen „Hals“, an welchem der Glaskolben angebracht werden kann (Abb.9 unten rechts). Nach Fixierung des Kolbens wurde der Rotationsverdampfer in Betrieb genommen, wodurch die Flüssigkeit in Rotation kam und sich weiter durchmischte. Um ein Feinvakuum zu erzeugen, kam eine Wasserstrahlpumpe zum Einsatz. Gleichzeitig wurde kaltes Leitungswasser an die Glasswindungen des Rotationsverdampfers angeschlossen. An ihnen sollte das aufsteigende Chloroform kondensieren und in einen Auffangkolben (Abb.9 unten links) fließen.



(Abb. 10: Windungen im Inneren des Rotationsverdampfers).

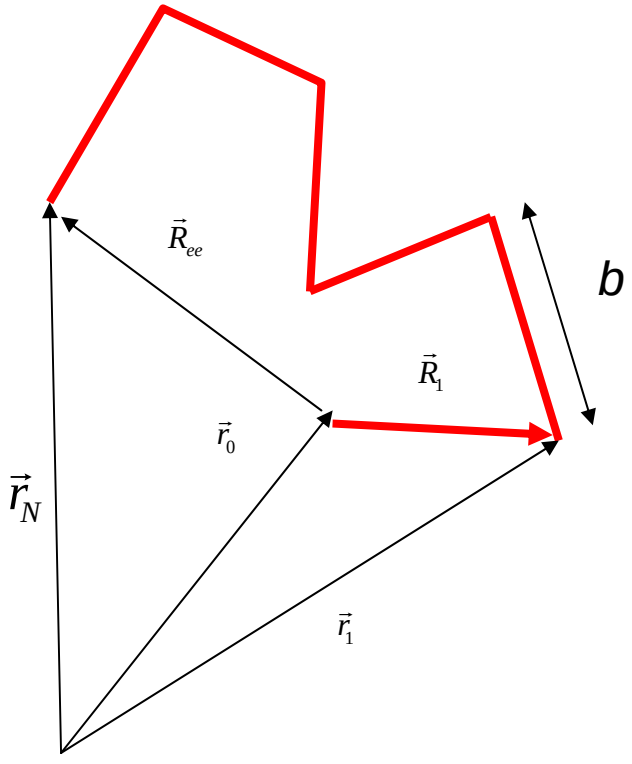
Nachdem sich im Rotationsverdampfer das Vakuum ausgebildet hatte, wurde der Glaskolben mit der Polymermischung in ein heißes Wasserbad ($70^{\circ}C$) getaucht (Abb.9 rechts unten). Nach einigen Minuten kam es zur Blasenbildung im Kolben, das Chloroform verdampfte, stieg auf, kondensierte an den wassergekühlten Windungen des Rotationsverdampfers (Abb.10) und sammelte sich im Auffangkolben an. Zurück blieb das Polymer als dünner Film im Inneren des Rundkolbens, der im Wasserbad eingetaucht war. Die Apparatur blieb für 10 Minuten auf Vakuum, um sicher zu gehen, dass das gesamte Chloroform aus der Polymermischung entfernt wurde. Danach wurde der Kolben abgeschraubt und für 24h bei Zimmertemperatur unter Vakuum gesetzt. Die große Oberfläche und die geringe Dicke des Polymerfilms ermöglichten den restlichen Spuren an Chloroform nun noch leichter zu entweichen. Trotzdem wurde das Polymer anschließend im Vakuum für 24h aufgeschmolzen, um sicher zu gehen, dass sämtliche flüchtigen Verunreinigungen der Probe ausgeschlossen werden konnten. Die Polymermischung wurde in NMR-Gläschen mit etwa 5mm Durchmesser eingefüllt und dann luftdicht zugeklebt.

Kapitel 5

Polymermodelle

5.1 Einführung

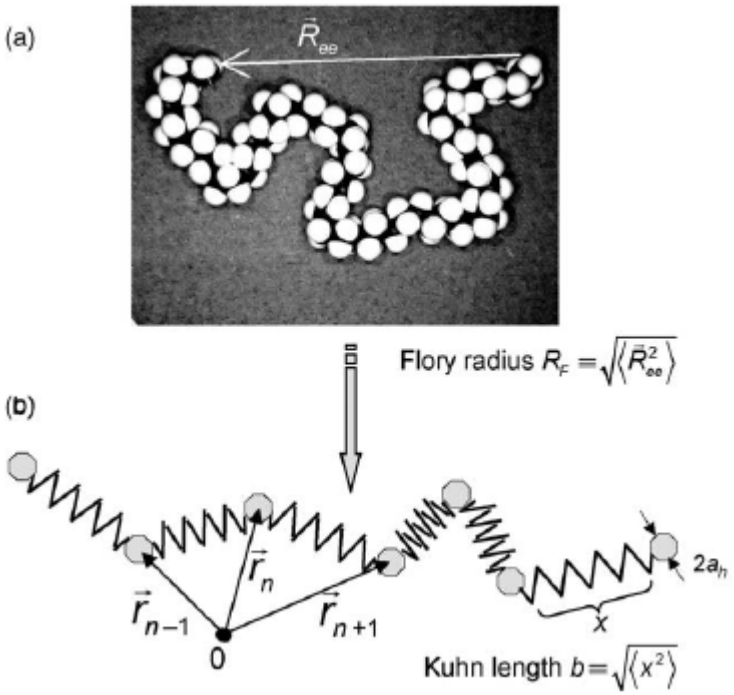
Bei linearen Polymeren handelt es sich um fadenähnliche Makromoleküle, welche je nach Molekulargewicht [g/mol] aus einer großen Anzahl ($10^2 - 10^6$) meist identischer Monomere zusammengesetzt sind. Die komplexen Wechselwirkungen in einer Polymerschmelze können intermolekularer und intramolekularer Art sein, wobei die intramolekularen Wechselwirkungen eine hohe Anzahl an Freiheitsgraden der Bewegungen aufweisen. Begründen lässt sich dies durch die hohe Anzahl an Monomeren, die je nach Bindungsart mehr oder weniger frei um ihre Bindungsachsen rotieren können. Aufgrund der Komplexität der dynamischen Prozesse ist man versucht, Polymere zu modellieren, um mit möglichst wenigen Parametern eine Beschreibung der Dynamik zu ermöglichen.



(Abb. 11 Kette aus N verbundenen Segmenten der Länge *b*).

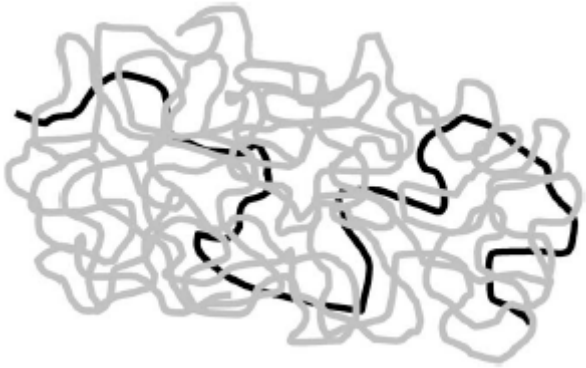
In der Regel wird eine gewisse Anzahl an Monomeren zu einem Kettensegment, dem so genannten Kuhnsegment (Länge im Folgenden *b*), zusammengefasst und die gesamte Polymerkette als Molekül bestehend aus *N* Kuhnsegmenten dargestellt. Die Segmente können dabei jeden beliebigen Winkel zwischen 0° und 360° einnehmen d.h. $\left\langle \vec{R}_n \right\rangle = \left\langle \vec{r}_n - \vec{r}_{n-1} \right\rangle = 0$, für n = 1, 2,….., *N*. Für den Verbindungsvektor $\vec{R}_{ee}$ der Enden des Moleküls lässt sich ein nicht verschwindendes quadratisches Mittel $R_F{}^2 = \left\langle \vec{R}_{ee}{}^2 \right\rangle = Nb^2$ errechnen. Die dadurch definierte Größe R_F eines Moleküls ist demnach proportional zur Wurzel der Anzahl *N* der Kuhnschen Segmente und wird in der Polymerphysik als Flory-Radius bezeichnet.

Die drei bekanntesten Polymermodelle sind das Rouse-Modell, das Renormalisierte Rouse-Modell und das Röhren-Reptationsmodell. Das einfachste Polymermodell ist das Rouse-Modell. Es wird zur Beschreibung kurzkettiger Polymere herangezogen, deren Molekulargewicht unterhalb des kritischen Molekulargewichts liegt, wodurch Verschlaufungseffekte noch keine Rolle spielen. Die an eine Referenzkette angrenzenden Nachbarketten bilden in diesem Modell lediglich ein homogenes viskoses Medium. Die Grundidee besteht darin, die Polymerkette durch eine mechanische Konstruktion aus Federn und punktförmigen Massen, also einem System gekoppelter Oszillatoren, darzustellen (Abb.12b).



(Abb. 12a: Veranschaulichung des Flory-Radius. Abb. 12b: Darstellung einer Polymerkette im Rahmen des Rouse-Modells [6]).

Die gesamte Masse eines Segments konzentriert sich in den Massenpunkten, die durch Federn verknüpft sind. Die Federn vermitteln die intramolekularen Wechselwirkungen der Segmente und werden als masselos betrachtet. Zur Beschreibung der Dynamik verschlaufter Polymerschmelzen ist dieses Modell nicht geeignet, da hier die topologischen Einschränkungen durch Nachbarketten nicht berücksichtigt werden.



(Abb. 13: Verschlaufte Polymerschmelze. Schwarz hervorgehoben ist eine Referenzkette, deren Dynamik durch umliegende Ketten beeinträchtigt wird).

Topologische Einschränkungen durch Nachbarmoleküle werden im von de Gennes, Doi und Edwards entwickelten Röhren-Reptationsmodell berücksichtigt [13,28]. Die Idee besteht hier im Herausgreifen einer Referenzkette, bei der Verschlaufungen „a priori“[7] vorausgesetzt werden. Da sich Polymerfäden nicht durchkreuzen können, stellen die übrigen Polymerketten geometrische Hindernisse dar. Diese Beschränkungen werden in drei Dimensionen durch eine fiktive krummlinige Röhre um die Referenzkette angenähert.

Im zweiten Modell, dem von K.Schweizer [7,30] entwickelten Renormalisierten Rouse-Modell, kommt man ohne „a priori“ Voraussetzungen aus. Die Basis des sehr theoretischen Formalismusses gründet sich auf verallgemeinerte Langevin-Gleichungen, wobei die intermolekularen Wechselwirkungen verschiedener Moleküle durch die Einführung einer sogenannten Memory-Matrix berücksichtigt werden. Diese Memory-Matrix trägt der Tatsache Rechnung, dass eine verschlaufte Polymerschmelze vorliegt.

Die Vorhersagen dieser Theorien sind, was die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle angeht, nicht völlig identisch. Jedoch ist beiden

Modellen gemein, dass im Kettenmodenbereich von einem subdiffusiven Potenzgesetz für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats auszugehen ist.
Im Folgenden wird auf die theoretische Behandlung der oben angesprochenen Polymermodelle eingegangen und es werden wichtige Aussagen über die zeitliche Abhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle festgehalten. Aufgrund der Tatsache, dass das Rouse-Modell für kurze Polymerketten als Grenzfall der Renormalisierten Rouse-Theorie anzusehen ist, wird auf einen kurzen Überblick nicht verzichtet.

5.2 Das Rouse-Modell

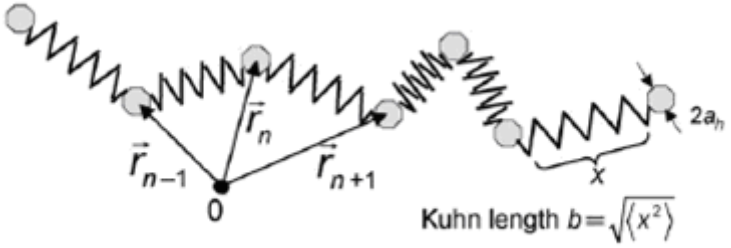
Die effektiven intramolekularen Wechselwirkungen werden in diesem Modell durch Federn vermittelt. Die „Federkonstante“ wird durch thermodynamische Größen ausgedrückt und ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Kuhnsegmentlänge *b*.

(5.1) $$K = \frac{3k_B T}{b^2}$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante. Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch einen Reibungsterm ζ (5.2) und stochastische Kräfte, die auf die Segmente einwirken, berücksichtigt.

(5.2) $$\zeta = 6\pi\eta a_H \quad \text{(Stokes-Reibung)}$$

η stellt ein Maß für die Viskosität des Mediums dar, welches ein betrachtetes Segment umgibt und a_H kann als hydrodynamischer Radius eines Segments aufgefasst werden.



(Abb. 14: Polymerkette im Rouse-Modell).

Die Dynamik einer solchen Rouse-Kette beschreibt man durch Bewegungsgleichungen (Langevin-Gleichungen), welche man aus den Newtonschen Gesetzen, der Annahme eines Reibungsterms (5.2) und der Einführung einer stochastischen Kraft erhält. In Anlehnung an Abb.14 sieht die Bewegungsgleichung für das *n*-te Segment wie folgt aus [10]

$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{p}_n(t) = K(2\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1} - \vec{r}_{n-1}) - \zeta\frac{\partial\vec{r}_n}{\partial t} + \vec{f}_n^{\,L}(t)\,, \tag{5.3}$$

wobei auf der linken Seite der Gleichung die zeitliche Ableitung des Impulses steht und $\vec{f}_n^{\,L}$ die stochastische Kraft darstellt, welche auf das *n*-te Segment wirkt. In Kontinuum-Grenzfall kann die Laufvariable *n* als kontinuierliche Größe für das Intervall [0, *N*] angenommen werden, wodurch Gleichung (5.3) in die kontinuierliche Langevin-Gleichung übergeht:

$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{p}_n(t) \approx K\frac{\partial^2\vec{r}_n}{\partial n^2} - \zeta\frac{\partial\vec{r}_n}{\partial t} + \vec{f}_n^{\,L}(t) \tag{5.4}$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (5.4) repräsentiert intramolekulare Kräfte, wohingegen die beiden übrigen Terme den Einfluss der intermolekularen Kräfte berücksichtigen. Die zeitliche Ableitung des Impulses auf der linken Seite der Gleichung kann für $t >> \tau_s$ vernachlässigt werden. Zwei Randbedingungen tragen der Tatsache Rechnung, dass das erste und letzte Segment eines Polymerfadens nur einen Nachbar hat:

$$\frac{\partial}{\partial n}\vec{r}_n(t)\bigg|_{n=0,N} = 0 \tag{5.5}$$

Mit diesen Informationen kann (5.4) umgeschrieben werden in:

(5.6) $$\zeta \frac{\partial}{\partial t}\vec{r}_n \approx \frac{3k_BT}{b^2}\frac{\partial^2 \vec{r}_n}{\partial n^2} + \vec{f}_n^{\,L}(t)$$

Gleichung (5.6) kann als Differentialgleichung gekoppelter Oszillatoren aufgefasst werden. Der in (5.6) auftretende Differentialoperator $\frac{3k_BT}{b^2}\frac{\partial^2 \vec{r}_n}{\partial n^2}$ repräsentiert entropieelastische Kräfte und besitzt einen diskreten Satz an Eigenfunktionen. Diese werden als Normalkoordinaten bezeichnet und haben die folgende Gestalt:

(5.7) $$\vec{X}_p(t) = \frac{1}{N}\int_0^N dn \cos\left(\frac{\pi p}{N} n\right)\vec{r}_n(t)$$

mit p = 0, 1, 2,…

Mit Hilfe dieser Normalkoordinaten können interessierende Mittelwerte berechnet werden, so auch das mittlere Verschiebungsquadrat $\left\langle R^2(t)\right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left\langle\left[\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0)\right]^2\right\rangle$ einer Rouse-Kette [10]:

(5.8) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi^3}} b^2 \sqrt{\frac{t}{\tau_s}} \qquad \textit{für} \quad \tau_s << t << \tau_R$$

$$\left\langle R^2(t)\right\rangle = 6D_R t \qquad \textit{für} \quad t >> \tau_R$$

wobei D_R ……*Rouse-Diffusionskoeffizient*

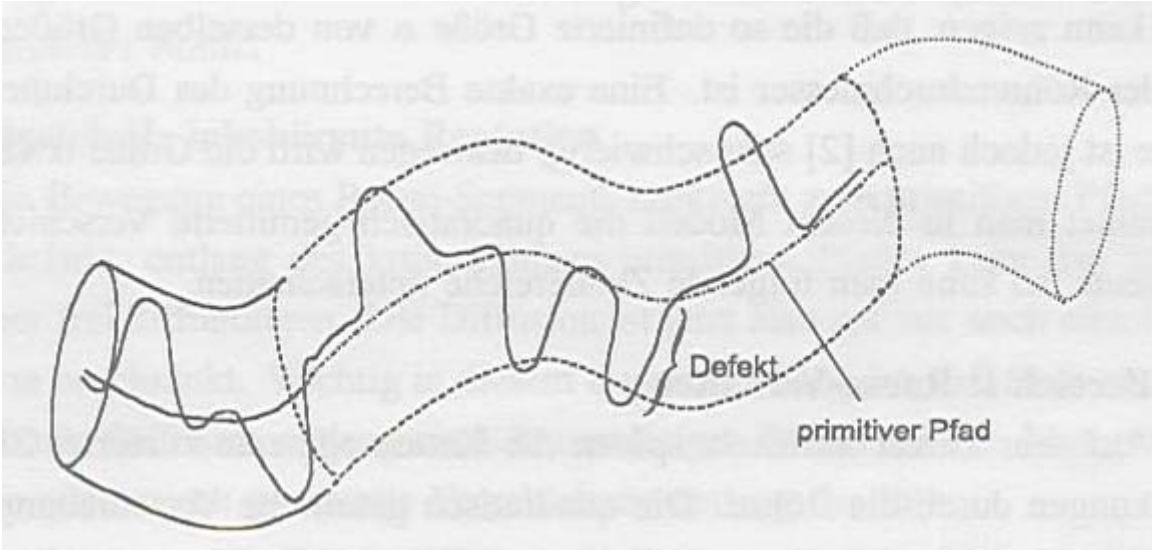
τ_s ……..*Segment-Relaxationszeit*

$\tau_R = N^2\tau_S$ ……*Längste Rouse-Relaxationszeit*

Festzuhalten bleibt, dass die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats im Kettenmodenbereich $t << \tau_R$ durch ein subdiffusives Potenzgesetz beschrieben wird. Das Modell besitzt Gültigkeit, solange keine Wechselwirkungen in Form von Verschlaufungen oder Behinderungen zwischen verschiedenen Polymerketten auftreten.

5.3 Das Röhren-Reptationsmodell für verschlaufte Polymerschmelzen

Die Theorie des Röhren-Reptationsmodells wurde u.a. von de Gennes [7] entwickelt, um dynamische Eigenschaften von Polymeren mit hohem Molekulargewicht erklären zu können. Die Dynamik solcher Polymersysteme wird massiv durch Verschlaufungseffekte innerhalb der langen Polymerfäden beeinflusst. Die grundlegende Idee des Reptationsmodells besteht darin, dass die Bewegung jeder Polymerkette auf eine fiktive Röhre beschränkt ist. Die fiktive Röhre soll die Einschränkung der Dynamik einer herausgegriffenen Kette durch benachbarte Polymerketten modellieren. (Abb.15).



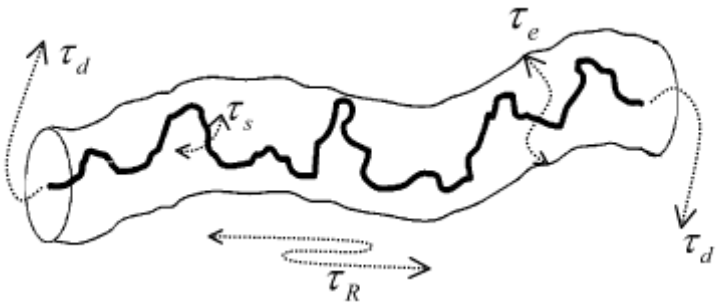
(Abb. 15 Darstellung der Beschränkungen durch eine fiktive Röhre[7]).

Innerhalb dieser Röhre kann die Polymerkette lediglich schlangenähnliche Bewegungen vollziehen, daher der Name Reptations-Modell. Anstatt die Dynamik aller Polymerfäden zu beschreiben, konzentriert man sich in diesem Modell auf die Beschreibung der Dynamik einer aus einem System von Polymerfäden herausgegriffenen Referenzkette. Da die Referenzkette länger als die Röhre ist, bilden sich entlang der Röhre schleifenförmige Ausbuchtungen des Polymerfadens (Defekte), die entlang der Röhre auf und ab laufen können. Diese Defekte können aus der Röhre austreten, wodurch sich ein neues Röhrenstück ausbildet. Gleichzeitig können alte Röhrenstücke verschwinden; die Röhre ändert also zeitlich ihre Gestalt. Der kürzeste

Weg zwischen den beiden Kettenenden wird als „primitiver Pfad“ bezeichnet. Er besitzt dieselbe Topologie wie die Röhre selbst. Für das Quadrat des Flory-Radius erhält man [7]

(5.9) $$R_F^{\,2} = Nb^2 = La$$

wobei *L* die Länge der Röhre und *a* die sogenannte Schrittweite des primitiven Pfads darstellt. Die so definierte Größe *a* ist von derselben Größenordung wie der Röhrendurchmesser [7]. Abhängig von der Länge der Zeitskala, auf welcher die Dynamik einer Kette betrachtet wird, kommen die Einschränkungen durch die Röhre mehr oder weniger zum Tragen. Nach Doi/Edwards [7,10] lassen sich vier Zeitbereiche mit vier charakteristischen Zeitkonstanten unterscheiden.



(Abb. 16: Polymerkette, deren Bewegungsfreiheit durch eine fiktive Röhre eingeschränkt ist. Die gepunkteten Pfeile veranschaulichen die vier charakteristischen Typen dynamischer Prozesse und ihre Zeitkonstanten).

Für sehr kurze Zeiten kann man sich die Bewegung als eine Zitterbewegung um den primitiven Pfad vorstellen. Die Einschränkungen durch die Röhre spielen noch keinerlei Rolle. Für das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle und die Frequenzabhängigkeit der intrasegmentalen Spin-Gitter Relaxationszeit findet man wie beim Rouse-Modell:

Doi/Edwards Grenzfall I

(5.10) $$\left\langle R^2(t) \right\rangle \sim M^0 t^{0.5} \qquad \textit{für} \quad \tau_s << t << \tau_e$$

$$T_1^{\text{intra}}(\omega) \sim \frac{M^0}{\tau_s \ln(\tau_s \omega)}$$

τ_s …..*Segment-Relaxationszeit*

τ_e …..*Verschlaufungszeit*

Die Zeit τ_e beschreibt demnach den Anfang der Einschränkung der Bewegung durch die Röhre. Auf einer längeren Zeitskala $\tau_e << t << \tau_R$ ist die Bewegung des Polymers senkrecht zum primitiven Pfad beschränkt, entlang des primitiven Pfades kann das Polymer aber frei diffundieren. Die Diffusion ist demzufolge auf eine Dimension beschränkt, jedoch lässt sich das mittlere Verschiebungsquadrat für drei Dimensionen abschätzen [7]:

Doi/Edwards Grenzfall II

(5.11) $$\left\langle R^2(t) \right\rangle \sim M^0 t^{0.25} \qquad \textit{für} \quad \tau_e << t << \tau_R$$

τ_R …..*Längste Rouse-Relaxationszeit*

und $$T_1^{\text{intra}}(\omega) \sim M^0 \ \omega^{0.75}$$

Die Reptationsbewegung entlang der Röhre führt dazu, dass sich auch die Röhrengestalt zeitlich ändert. Es werden neue Röhrenstücke erzeugt und gleichzeitig an anderer Stelle abgebaut, wodurch sich auch die Gestalt des primitiven Pfades ändert. Nach einer langen Rechnung erhält man für das mittlere Verschiebungsquadrat unter Einbeziehung der sogenannten Röhrenerneuerungszeit τ_d:

Doi/Edwards Grenzfall III

(5.12) $$\left\langle R^2(t) \right\rangle \sim M^{-0.5} t^{0.5} \qquad \textit{für} \quad \tau_R << t << \tau_d$$

und $$T_1^{\text{intra}}(\omega) \sim M^{-0.5}\ \omega^{0.5}$$

Nach der Zeit τ_d hat sich die Röhre vollständig erneuert. Im Zeitbereich $t >> \tau_d$ dominiert die Schwerpunktsdiffusion und die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats gehorcht der Einstein Relation:

Doi/Edwards Grenzfall IV

(5.13) $$\left\langle R^2(t) \right\rangle = 6 D_{SP}\, t$$

wobei D_{SP}*....Selbstdiffusionskoeffizient des Schwerpunkts*

und $$T_1^{\text{intra}}(\omega) \sim M^{-(1.5...2.0)}\ \omega^{0}$$

5.4 Das ein- und zweimal Renormalisierte Rouse-Modell

Die auf K. Schweizer zurückgehende Theorie [7,11] stellt einen möglichen Weg dar, eine mikroskopische Beschreibung der Dynamik verschlaufter Polymerschmelzen zu formulieren. Die Ausgangslage ist eine verallgemeinerte Langevin-Gleichung, die man aus theoretischen Betrachtungen zur Dynamik einfacher Flüssigkeiten gewinnt und auf das spezielle Problem verschlaufter Polymerschmelzen überträgt. Für das *n*-te Segment einer herausgegriffenen Kette am Ort $\vec{r}_n(t)$ zur Zeit t lautet diese verallgemeinerte Langevin-Gleichung

(5.14) $$\zeta\left[\frac{\partial \vec{r}_n(t)}{\partial t} + \int_0^t \sum_m \Gamma_{nm}(t-\tau)\frac{\partial \vec{r}_m(\tau)}{\partial \tau} d\tau\right] = \frac{3k_B T}{b^2}\frac{\partial^2 \vec{r}_n(t)}{\partial n^2} + \vec{F}_n^{\,Q}(t)$$

wobei ζ*...lokaler Reibungskoeffizient des Kuhn-Segments*

$\vec{F}_n^{\,Q}(t)$*...projizierte stochastische Kraft auf das* $n-te$ *Kuhnsegment*

$\frac{3k_BT}{b^2}\frac{\partial^2\vec{r}_n(t)}{\partial n^2}$ *...entropieelastische Kraft zwischen den Ketten*

Im Gegensatz zum einfachen Rouse-Modell muss hier aber noch berücksichtigt werden, dass eine stark verschlaufte Schmelze vorliegt, in welcher sich auch weiter entfernte Ketten noch beeinflussen können. Es soll außerdem die Zeitabhängigkeit der Reibung zwischen zwei Segmenten näher bestimmt werden. Dies geschieht durch die Einführung einer Gedächtnis-Matrix (Memory-Matrix)

(5.15) $$\Gamma_{nm}(t) = \frac{1}{3k_BT\zeta}\left\langle \vec{F}_n^Q(0)\cdot\vec{F}_m^Q(t)\right\rangle,$$

die als Korrelationsfunktion der stochastischen Kräfte, die auf die Segmente *n* und *m* der betrachteten Kette zu den Zeiten *0* und *t* ausgeübt werden, gegeben ist. Das Problem liegt in der Berechnung der Memory-Matrix. Renormalisierung bedeutet in diesem Zusammenhang lediglich, einen physikalisch plausiblen Ansatz zur Bestimmung dieser Memory-Matrix zu finden. Nach R. Kimmich und N. Fatkullin [7,10,11] hat man für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Segmente wiederum vier Zeitbereiche zu unterscheiden. Für sehr kurze Zeiten spielen die Verschlaufungen in der Schmelze noch keine Rolle und man erhält analog zum Röhren-Reptationsmodell Rouse-Verhalten.

Rouse: $t < \tau_s\psi^{-1}$

(5.16) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle \sim M^0 t^{0.5}$$ (Rouse-Verhalten)

wobei ψ ein dimensionsloser Faktor ist, der die Stärke der Verschlaufungen für die herausgegriffene Kette darstellt. τ_s ist die Segment-Relaxationszeit. Auf einer längeren Zeitskala kommen aber die Verschlaufungseffekte zum Tragen und man erhält für das mittlere Verschiebungsquadrat der Segmente unter Einbeziehung der Elemente des Renormalisierten Rouse-Modells:

(Bereich I) $_{RR}$ **:** Grenzfall großer Modenordnungen $\frac{N}{6\pi} < p < 0.22N\sqrt{\psi}$

Verschlaufte Ketten im Grenzfall hoher Modenzahlen *p*

(5.17) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle \sim M^0 t^{0.25}$$

$$für\ \frac{\tau_s}{1.9\psi} << t << (6\pi)^4 1.9\psi\tau_s$$

(Bereich II) $_{RR}$ **:** Grenzfall kleiner Modenordnungen $p < \frac{N}{6\pi}$ und kurzer Zeiten

Verschlaufte Ketten im Grenzfall kleiner Modenzahlen *p*

(5.18) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle \sim M^0 t^{0.4}$$

$$für\ \frac{(6\pi)^4}{20}\psi\tau_s << t << \tau_1^{RR} \approx 2.14\psi\tau_s N^{2.5}$$

wobei *N* die Anzahl der Kuhnsegmente der betrachteten Polymerkette ist und $\tau_1^{RR} \sim N^{2.5}$ die sogenannte längste Renormalisierte Rouse-Relaxationszeit darstellt. Für $t >> \tau_1^{RR}$ und $p < \frac{N}{6\pi}$ gelangen wir wieder in den Bereich der Schwerpunktsdiffusion

(Bereich III) $_{RR}$ **:** Grenzfall kleiner Modenordnungen und langer Zeiten

(5.19) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle \sim 6D_{RR}t \quad wobei \quad D_{RR} \sim N^{-1.5}$$

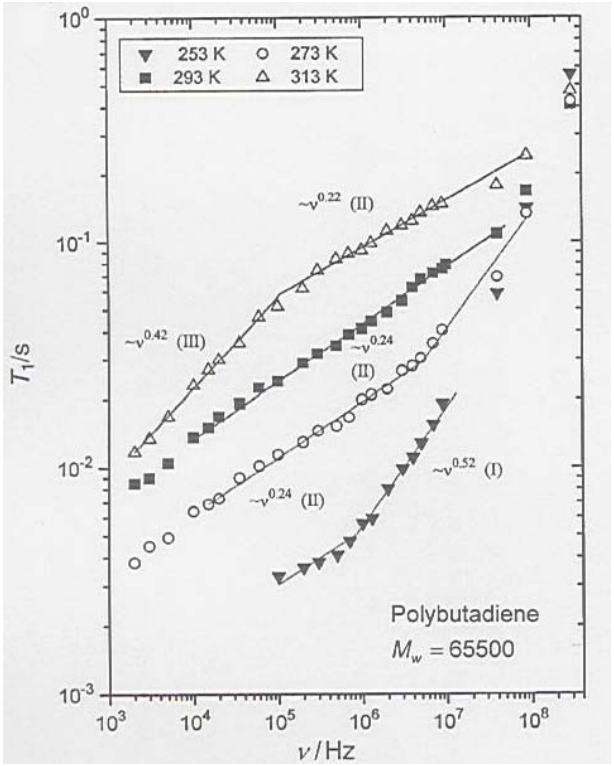
Die Vorhersagen der Renormalisierten Rouse-Theorie stimmen für lange Zeiten nicht mit dem Experiment überein [10]. Die Kettenlängenabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{RR} \sim N^{-1.5}$ und der längsten Renormalisierten Rouse-Relaxationszeit $\tau_1^{RR} \sim N^{2.5}$ sind schwächer als im Experiment nachgewiesen [10]:

$D_{RR} \sim N^{-(2\div 2.5)}$ bzw. $\tau_1^{RR} \sim N^{3.5}$.

Das bedeutet, dass zumindest für lange Zeiten die Memory-Matrix $\Gamma_{nm}(t)$ in Wirklichkeit schwächer abklingt als vom Modell vorhergesagt [10]. Aus diesem Grund wurde von N. Fatkullin [7] eine zweite Renormalisierung durchgeführt. Das bedeutet,

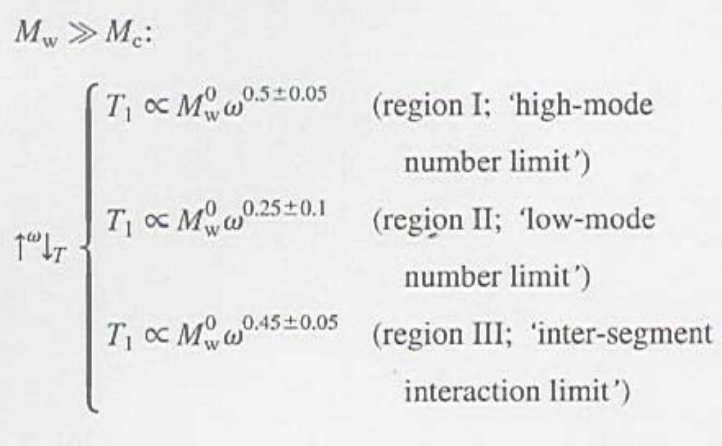
dass die Ergebnisse der ersten Renormalisierung als Näherung für die Bestimmung des Einflusses der Reibungsmatrix herangezogen wurden. Im zweifach Renormalisierten Rouse-Modell ergibt sich für den Bereich II eine $\sim t^{\frac{1}{3}}$ Abhängigkeit für das mittlere Verschiebungsquadrat, eine $\sim N^{-2}$ Abhängigkeit für die Selbstdiffusionskonstante und eine $\sim N^{3}$ Abhängigkeit für die Zeitkonstante τ_1^{RR}. Ansonsten gelten, abgesehen von kleinen Variationen in den Zahlenkonstanten, die Aussagen der Ausdrücke (5.16) - (5.19).

Bei Polymerketten über dem kritischen Molekulargewicht können benachbarte Polymere nicht mehr als unstrukturiertes viskoses Medium aufgefasst werden. Die Folge ist eine dramatische Änderung des dynamischen Verhaltens, was sich ebenso in der T_1 – Dispersion widerspiegelt. Sie gehorcht nicht mehr dem durch die Rouse-Theorie vorhergesagten logarithmischen Gesetz (5.10). In der Vergangenheit [5,10] konnten in dem der Relaxation (Protonen) zugänglichen Frequenz/Zeitfenster drei dynamische Grenzfälle bei der Untersuchung verschlaufter Polymerschmelzen ausgemacht werden.



(Abb. 17a: T_1 – Dispersionskurven von Polybutadien. Klar ersichtlich werden drei dynamische Grenzfälle, die durch Variation der Temperatur in das Zeit/Frequenzfenster des FFC/Spektrometer rücken [5]).

Die dynamischen Grenzfälle/Regionen (I) – (III) werden aufgrund mehrmaliger Messung wie folgt identifiziert [5]:



(Abb. 17b: Einteilung der Regionen (I) – (III) aufgrund der in Abb.17a dargestellten Messergebnisse).

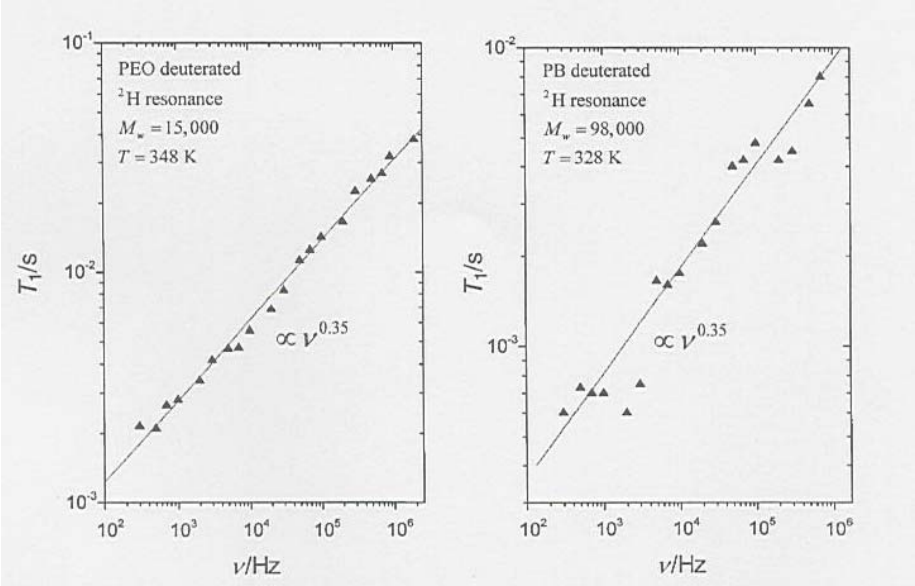
Die drei Dispersionsregionen (Protonenrelaxation) Region I (schnelle Bewegungsprozesse), Region II und Region III (langsame Bewegungsprozesse) erscheinen in dieser Reihenfolge von hohen zu niedrigen Frequenzen und von tiefen zu hohen Temperaturen hin. Bei tiefen Temperaturen dominieren die Regionen I und II, bei hohen Temperaturen die Regionen II und III. Das Erscheinen der Regionen I und II wird im Rahmen des Renormalisierten Rouse-Modells durch intrasegmentale Wechselwirkungen, das der Region III durch intersegmentale Wechselwirkungen begründet [5].

WECHSELWIRKUNG	*ERKLÄRUNG*
intrasegment	Wechselwirkung der Spins innerhalb eines Segments. Nur intramolekularer Art.
intersegment	Wechselwirkung der Spins zwischen zwei Segmenten desselben Moleküls (intramolekular) oder zwischen zwei Segmenten verschiedener Moleküle (intermolekular)

Die zeitliche Zuordnung der Regionen I–III zum (Bereich I)$_{RR}$ (5.17) und zum (Bereich II)$_{RR}$ (5.18) macht insofern Sinn, da man durch FFC-Messungen den Kettenmodenbereich abtastet. Die Anwendung der Rouse-Theorie zur Beschreibung der Phänomene scheitert, da das logarithmische Verhalten für die Zeitabhängigkeit der Relaxationszeit nicht mehr beobachtet wird. Auf der anderen Seite bietet das Röhren-Reptationsmodell in keinem Zeitlimit einen passenden Exponenten für die Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeit in Region II. Unter Verwendung von (Bereich II)$_{RR}$ (5.18) kann die Zeitabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationszeit für intra- und intersegmentale (Region II+III) Wechselwirkungen im Renormalisierten Rouse-Modell berechnet werden

(5.20)
$$T_1^{\text{intra}} \sim \omega^{0.2...0.33} \quad \textit{(Region II)}$$
$$T_1^{\text{inter}} \sim \omega^{0.40...0.50} \quad \textit{(Region III)}$$

in hervorragender Übereinstimmung mit den Experimentellen Daten (Abb.17a). Deuteronenrelaxation wird durch intrasegmentale Wechselwirkungen hervorgerufen. In Abbildung 18 sind Dispersionskurven früherer Arbeiten einzusehen.



(Abb. 18: Dispersionskurven deuterierter Polymere PEO und PB [5] (Deuteronenresonanz)).

Obwohl die Wechselwirkung intrasegmentaler Art ist, kann das Potenzgesetz $T_1^{\text{intra}} \sim \omega^{0.2...0.33}$ nur schwach reproduziert werden. Desweiteren fällt auf, dass bei diesen Daten kein Übergang von Region II zu Region III zu erkennen ist. Es drängt sich die Vermutung auf, dass das Nichterscheinen von Region III auf die fehlende intersegmentale Wechselwirkung zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Daten muss man festhalten, dass das Auftreten von Region III nicht ausdrücklich mit der Polymertheorie in Verbindung steht, sondern eher auf die Präsenz intersegmentaler Wechselwirkungen zurück zu führen ist. In jedem Fall ist Anlass zur näheren Untersuchung gegeben.

5.5 Diskussion der bisherigen Befunde

Für kurze Zeiten spielt die Tatsache, dass eine verschlaufte Polymerschmelze vorliegt, noch keine Rolle. In beiden Modellen kann daher für diesen Grenzfall auf die Aussagen der Rouseschen-Theorie zurückgegriffen werden. Bei sehr langen Zeiten wird der Einfluss der Schwerpunktsdiffusion dominierend. Die dynamischen Prozesse in einer Polymerschmelze können demnach grob in drei Bereiche eingeteilt werden: Lokale Bewegungen, Kettenmoden und globale Bewegungen (Schwerpunktsdiffusion).
Lokale Fluktuationen einzelner Segmente werden durch die Zeitkonstante τ_s beschrieben. Andererseits charakterisiert die längste Renormalisierte Rouse-Relaxationszeit (im Folgenden τ_t) den Beginn des zeitlichen Bereiches, ab dem Schwerpunktsdiffusion dominierend wird. Für den Kettenmodenbereich $\tau_s << t << \tau_t$ treffen die verschiedenen Polymermodelle Aussagen über die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle. Für entsprechende Zeitbereiche ergeben sich Potenzgesetze für $\left\langle R^2(t) \right\rangle$ mit charakteristischen Exponenten α und β für *N* und *t:*

$$\left\langle R^2(t) \right\rangle \sim N^{\alpha} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{\beta} \tag{5.21}$$

Es ist daher von besonderem Interesse, die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats über dem größtmöglichen Zeitbereich zu messen, um Aussagen der Theorie experimentell prüfen zu können.

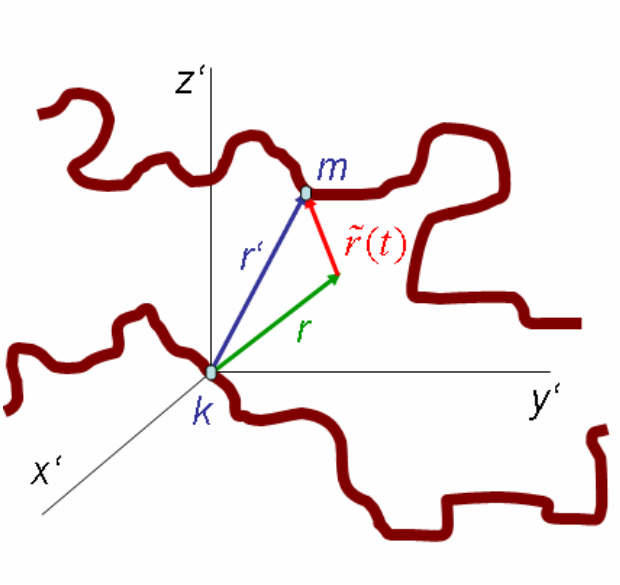
Bei der Untersuchung nichtdeuterierter Polymere mit Hilfe der FFC-Technik lassen sich drei dynamische Bereiche unterscheiden, deren Frequenzabhängigkeiten sich mit der Renormalisierten Rouse-Theorie beschreiben lassen. Dispersionskurven deuterierter Polymere werfen Fragen auf, die im Folgenden geklärt werden sollen.

Kapitel 6

Auswertetheorie

6.1 Einführung

Mit der NMR-Diffusometrie Technik ist bei Flüssigkeiten mit geringem Molekulargewicht ein Zeitbereich von etwa vier Dekaden im Bereich von 100 μs - 1s experimentell zugänglich [15]. Dieser Zeitbereich liegt meist oberhalb des Kettenmodenbereichs von Polymerschmelzen, für den im Folgenden ein subdiffusives Potenzgesetz für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats angenommen wird [16]. Unter der Annahme eines solchen Potenzgesetzes soll nun gezeigt werden, wie mit Hilfe der Field-Cycling Technik und herkömmlichen Spektrometern der oben angesprochene Zeitbereich von vier Dekaden um weitere vier bis fünf Dekaden im Bereich von Nanosekunden bis hin zu etwa 100 μs erweitert wird. Dieser Zeitbereich fällt in den Kettenmodenbereich und entspricht einem Frequenzbereich von 1 kHz – 400 MHz.



(Abb. 19: Veranschaulichung der intermolekularen dipolaren Wechselwirkung).

Die intermolekulare dipolare Wechselwirkung liegt in der translatorischen Verschiebung der Moleküle relativ zueinander begründet. Eine wichtige Frage für das

Verständnis der Dynamik verschlaufter Polymerschmelzen lautet, ob und in welchem Maß sich benachbarte Polymerketten unabhängig voneinander bewegen können. Es wird angenommen, dass jeder erdenkliche Korrelationseffekt die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats beeinflusst. Die formale Definition des mittleren Verschiebungsquadrats wurde im vorherigen Kapitel im Laborsystem gegeben. Die Beschreibung intermolekularer Vorgänge geschieht jedoch aus Sicht einer Polymerkette, die mit einer weiteren Polymerkette in Wechselwirkung steht [5]. Der Ursprung des Koordinatensystems wird, wie in obiger Abbildung ersichtlich, in das Segment *k* des ersten Moleküls gelegt. Es steht in Wechselwirkung mit dem Segment *m* eines anderen Moleküls, was durch sogenannte Kernverbindungsvektoren dargestellt wird. Der Kernverbindungsvektor zum Zeitpunkt *0* ist durch *r* gegeben, jener zum Zeitpunkt *t* durch *r´*. $\tilde{r}(t) = r' - r$ ist der Verschiebungsvektor der Segmente *k* und *m* relativ zueinander innerhalb des Zeitintervalls [0, *t*]. Der intermolekulare Relaxationsbeitrag liefert also zunächst nur das relative mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle. Über eine einfache Beziehung kann daraus jedoch das mittlere Verschiebungsquadrat im Laborsystem gewonnen werden. Der intermolekulare Relaxationsbeitrag kann durch eine Serie von Verdünnungsexperimenten bestimmt werden, wobei angenommen wird, dass durch die Verdünnung kein anderer isotopischer Effekt als eine Veränderung der dipolaren Kopplungen unter den Spins stattfindet [17,18]. Mit Verdünnung ist gemeint, dass nichtdeuterierte Polymerketten mit deuterierten und chemisch äquivalenten Polymerketten gemischt werden. Gemessen wurde in Protonenresonanz.

Die Spin-Gitter Relaxationsrate von Protonen in diamagnetischen Flüssigkeiten wird durch fluktuierende Dipol-Dipol Wechselwirkungen dominiert [10,17,19]. Sie setzt sich demnach aus intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen zusammen. Der Hamiltonian der dipolaren Wechselwirkung zwischen Protonen und Deuteronen ist um das Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_D / \gamma_H \approx 0.15$ relativ zur Proton-Proton Wechselwirkung verringert. Die intermolekulare dipolare Relaxationsrate der Deuteron-Proton Paare ist also um das Quadrat dieses Faktors (≈ 0.023) verkleinert. Hierbei ist anzumerken, dass das gyromagnetische Verhältnis der betrachteten Kerne quadratisch in die Kopplungskonstante (2.17) eingeht. Obwohl der Einfluss der Deuteron-Proton Wechselwirkung gering ist, wird er dennoch berücksichtigt, weil der Anteil solcher Wechselwirkungspartner sehr hoch sein kann und damit doch einen merklichen Beitrag zur Relaxation leisten kann.

Im Folgenden wird gezeigt, dass das mittlere Verschiebungsquadrat durch die Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages in der Polymerschmelze ausgewertet werden kann, vorausgesetzt, es gehorcht einem subdiffusivem Potenzgesetz

$$\left\langle R^2(t)\right\rangle \sim N^{\beta}\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^{\alpha} \text{ mit } \alpha < \frac{2}{3}. \tag{6.1}$$

Abgesehen davon gibt es keine weitere Bedingung, was die Anwendbarkeit des Verfahrens im Abschnitt 6.2 angeht.

Die meisten Relaxationsuntersuchungen der letzten Zeit [5] beschäftigten sich mit Protonenresonanz, welcher die dipolare Kopplung zugrunde liegt. Zur totalen Relaxationsrate tragen bei dipolar gekoppelten Spins intermolekulare und intramolekulare Wechselwirkungen bei, wobei sich die intramolekularen Wechselwirkungen aus Wechselwirkungen von Spins desselben Segments (intrasegment) oder Spins verschiedener Segmente (intersegment) zusammensetzen. Intramolekulare-intrasegmentale Wechselwirkungen werden hauptsächlich durch rotatorische Diffusion der Segmente hervorgerufen, intramolekulare-intersegmentale Wechselwirkungen werden durch Bewegungen hervorgerufen, die zudem auch translatorischen Charakter besitzen. Da der Ursprung der verschiedenen Beiträge in der Kettendynamik begründet liegt und man gewillt ist, die Kettendynamik in Polymerschmelzen mit einem konsistenten Bild zu beschreiben, muss ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Unterscheidung dieser Relaxationsbeiträge in Polymerschmelzen sein. Das Prinzip der Analyse basiert auf verschiedenen Resonanz- und Kopplungseigenschaften von Protonen und Deuteronen. Aufgrund der Tatsache, dass Protonenspins der dipolaren Kopplung unterliegen, kann der intermolekulare Relaxationsbeitrag nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Mit ihm lässt sich die intramolekulare Relaxationsrate bestimmen. Da Quadrupolrelaxation durch lokale Bewegungen der Segmente hervorgerufen wird, kann der intrasegmentale Relaxationsbeitrag direkt durch Aufnahme der Deuteronen-Dispersionskurven dargestellt werden. Intersegment-Wechselwirkung ist bei diesem Prozess also nicht möglich. Da die Quadrupolwechselwirkung zudem stark ist, können sämtliche dipolare Wechselwirkungen der Deuteronenspins untereinander vernachlässigt werden [5]. Wegen des geringeren gyromagnetischen Verhältnisses ist die Resonanzfrequenz bei Deuteronen im Vergleich zu Protonen um den Faktor 6.5 vermindert. Mit dem FFC

lassen sich zwar problemlos die benötigten Resonanzfrequenzen einstellen, jedoch ist aufgrund des geringen gyromagnetischen Verhältnisses bei Deuteronen das NMR-Signal sehr schwach. Desweiteren ist die Linienbreite größer als bei Protonen, was wiederum eine hohe Frequenz-Bandbreite für die Signalaufnahme erfordert. Zum dritten ist der Kopplungsmechanismus bzw. die Kopplungskonstante bei der Deuteronenrelaxation größer als bei Protonen, so dass kurze Relaxationszeiten die Messung mit der FFC Apparatur erschweren bzw. irgendwann, beispielsweise bei tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen, nicht mehr mit genügender Genauigkeit messbar sind. Bedingt durch eine technische Verbesserung der FFC Apparatur ist es nun möglich, eine noch bessere Messgenauigkeit bei Protonen- und Deuteronenmessungen zu erzielen, so dass die oben genannten Studien präziser durchgeführt werden konnten.

6.2 Auswerteformalismus

Mischungen aus deuterierten und nichtdeuterierten aber chemisch gleichen Polymeren werden betrachtet. φ_H sei der Anteil an nichtdeuterierten Ketten, φ_D der Anteil deuterierter Ketten, wobei $\varphi_H + \varphi_D = 1$ gelten soll. Die totale Spin-Gitter Relaxationsrate in solch einem System kann in zwei Beiträge, die inter- und die intramolekularen Beiträge, aufgesplittet werden

$$\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H, \varphi_H)} = \frac{1}{T_1^{\text{intra}}(\omega_H, \varphi_H)} + \frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H, \varphi_H)} \tag{6.2}$$

wobei ω_H die Protonen-Resonanzkreisfrequenz darstellt. Es ist einzusehen, dass die Relaxationsraten von der Konzentration der nichtdeuterierten Ketten abhängen. Da die Verdünnung der nichtdeuterierten Ketten durch gleichartige deuterierte Ketten keinen Einfluss auf die Dynamik der nichtdeuterierten Ketten und damit auf die intramolekulare Relaxationsrate hat, darf

$$\frac{1}{T_1^{\text{intra}}(\omega_H)} = \frac{1}{T_1^{\text{intra}}(\omega_H, \varphi_H)} \tag{6.3}$$

angenommen werden. Der intramolekulare Relaxationsbeitrag ist also unabhängig von der Konzentration φ_H. Die intermolekulare Relaxationsrate setzt sich ihrerseits aus zwei Beiträgen zusammen. Das sind zum einen die Beiträge der Dipol-Dipol Wechselwirkung der Protonen verschiedener Ketten und zum anderen die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Protonen und den Deuteronen der deuterierten Polymerketten. Der letzte Beitrag ist zwar gering, aber dennoch merklich und muss hier auch berücksichtigt werden. Der intermolekulare Relaxationsbeitrag lässt sich also nochmals aufsplitten in

(6.4) $$\frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H)} = \frac{1}{T_{1HH}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H)} + \frac{1}{T_{1HD}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H)}$$

wobei die folgenden Grenzfälle zu berücksichtigen sind:

(6.4.1) $1/T_{1HD}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H = 1) = 0$

Die Proton-Deuteron Wechselwirkung ist nicht vorhanden, falls eine nichtdeuterierte Schmelze betrachtet wird.

(6.4.2) $1/T_{1HH}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H \to 0) \to 0$

Die Wechselwirkung zwischen Protonen verschiedener Moleküle (intermolekular) geht gegen Null, falls die Konzentration φ_H der nichtdeuterierten Ketten gegen Null geht.

Setzt man die Ausdrücke (6.3) und (6.4) in (6.2) ein, so ergibt sich:

(6.5) $$\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H,\varphi_H)} = \frac{1}{T_1^{\text{intra}}(\omega_H)} + \frac{1}{T_{1HH}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H)} + \frac{1}{T_{1HD}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H)}.$$

Gemessen wurde die totale Relaxationsrate eines nichtdeuterierten Systems φ_H = 1 und eines optimal verdünnten Systems $\varphi_H << 1$. Subtrahiert man die Relaxationsrate des

optimal verdünnten Systems von der Relaxationsrate des unverdünnten Systems, so ergibt sich unter Verwendung von (6.4.1):

$$\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H,\varphi_H=1)}-\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H;\varphi_H<<1)}= \frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)}-\frac{1}{T_{1HH}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H<<1)}-\frac{1}{T_{1HD}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H<<1)}. \tag{6.6}$$

Es zeigt sich, dass der intramolekulare Relaxationsbeitrag aufgrund von (6.3) eliminiert wurde. Auf der rechten Seite von (6.6) kommen nur noch intermolekulare Relaxationsbeiträge vor. Das Ziel ist es, den intermolekularen Relaxationsbeitrag in einer unverdünnten Schmelze φ_H = 1 zu bestimmen. Die Lösung besteht darin, die beiden übrigen unbekannten Beiträge auf der rechten Seite von (6.6) durch den intermolekularen Relaxationsbeitrag in der unverdünnten Schmelze auszudrücken. Für Potenzgesetze, wie sie in (6.1) gegeben sind, lässt sich ein Ausdruck für den intermolekularen Relaxationsbeitrag (φ_H = 1) herleiten [1]. Man erhält nach einer längeren Rechnung:

$$\frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)}=\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\frac{16\sqrt{\pi}}{5\sqrt{6}}\,f_1(\alpha)\frac{\gamma_H^4\hbar^2 I(I+1)\rho_s}{\omega_H\left\langle\tilde{r}^2(1/\omega_H)\right\rangle^{3/2}} \tag{6.7}$$

wobei

$$f_1(\alpha)=\frac{\pi\left(1+2\times 2^{3\alpha/2}\right)}{2\cos(3\pi\alpha/4)\Gamma(3\alpha/2)} \tag{6.8}$$

Hierbei ist $\Gamma(x)$ die Gammafunktion, I = ½ die Protonen-Spinquantenzahl, α der Exponent des subdiffusiven Potenzgesetzes (6.1) und ρ_s die Spinanzahldichte. Der erste Term, 1, in der Klammer im Zähler von (6.8) steht für einfache Quantenübergänge der Protonenspins, die durch Dipol-Dipol Wechselwirkung induziert werden. Der zweite Term, $2\times 2^{3\alpha/2}$, stellt die Beiträge der Doppelquantenübergänge dar. $\left\langle\tilde{r}^2(1/\omega_H)\right\rangle$ ist das relative mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle im Zeitintervall $t=1/\omega_H$, das durch den Kehrwert der Resonanzkreisfrequenz der

Protonen gegeben ist. In stark verdünnten Systemen $\varphi_H << 1$ unterscheidet sich die Relaxationsrate der Proton-Proton Wechselwirkung von der im unverdünnten System φ_H = 1 (6.7) nur durch den Faktor φ_H:

(6.9) $$\frac{1}{T_{1HH}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H << 1)} = \underbrace{\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{16\sqrt{\pi}}{5\sqrt{6}} f_1(\alpha) \frac{\gamma_H^4 \hbar^2 I(I+1)\rho_s}{\omega_H \left\langle \tilde{r}^2(1/\omega_H)\right\rangle^{3/2}}}_{1/T_1^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H=1)} \varphi_H .$$

Analog findet man für die Proton-Deuteron Wechselwirkung unter Berücksichtigung des unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisses der Kerne:

(6.10)

$$\frac{1}{T_{1HD}^{\text{inter}}(\omega_H;\varphi_H << 1)} = (1-\varphi_H)\left(\frac{\gamma_D}{\gamma_H}\right)^2 \frac{S(S+1)}{I(I+1)} f_2(\alpha) \frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H = 1)}$$

wobei

(6.11) $$f_2(\alpha) = \frac{1 + 2\left(1+\gamma_D/\gamma_H\right)^{(3\alpha-2)/2} + \left(1-\gamma_D/\gamma_H\right)^{(3\alpha-2)/2}/3}{1+2\times 2^{3\alpha/2}}$$

S = 1 ist die Deuteronen-Spinquantenzahl. Der Faktor $1-\varphi_H = \varphi_D$ stellt die Konzentration der deuterierten Ketten in der Mischung dar. Das Verhältnis $\frac{\gamma_D}{\gamma_H}$ drückt das verminderte dipolare magnetische Feld der Deuteronen im Vergleich zu Protonen aus. Der erste Term, 1, in (6.11) repräsentiert wiederum einfache Quantenübergänge der Protonenspins, welche durch Dipol-Dipol Wechselwirkung mit den Deuteronenspins induziert werden. Der zweite Term, $2\left(1+\gamma_D/\gamma_H\right)^{(3\alpha-2)/2}$, kennzeichnet Doppelquantenübergänge der Protonen- und Deuteronenspins. Der dritte Term, $\left(1-\gamma_D/\gamma_H\right)^{(3\alpha-2)/2}/3$, stellt Flip-Flop Übergänge zwischen Protonen- und Deuteronenspins dar. Diese tragen zur Spin-Gitter Relaxation bei, da es sich bei Protonenspins und Deuteronenspins um ungleiche Spins handelt.

Verwendet man die Gleichungen (6.7), (6.9) und (6.10) so kann man Gleichung (6.6) umschreiben zu:

$$\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H,\varphi_H=1)}-\frac{1}{T_1^{\text{tot}}(\omega_H;\varphi_H<<1)}= \frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)}(1-\varphi_H)\left\{1-\left(\frac{\gamma_D}{\gamma_H}\right)^2\frac{S(S+1)}{I(I+1)}f_2(\alpha)\right\} \tag{6.12}$$

Dieser Ausdruck kann nach der intermolekularen Relaxationsrate des unverdünnten Systems aufgelöst werden:

$$\frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)}=\frac{\dfrac{1}{T_1^{tot}(\omega_H,\varphi_H=1)}-\dfrac{1}{T_1^{tot}(\omega_H,\varphi_H<<1)}}{(1-\varphi_H)\left\{1-\left(\dfrac{\gamma_D}{\gamma_H}\right)^2\dfrac{S(S+1)}{I(I+1)}f_2(\alpha)\right\}} \tag{6.13}$$

Der einzige Parameter, der nicht experimentell bestimmt wurde, ist der Exponent α. Hat man $\frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)}$ aus dem experimentellen Daten bestimmt, so kann mit Hilfe von (6.7) nach dem relativen mittleren Verschiebungsquadrat der Moleküle im Zeitintervall $t=1/\omega_H$ aufgelöst werden. Man erhält:

(6.14)

$$\left\langle\tilde{r}^2(t=1/\omega_H)\right\rangle=\left(\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\frac{16\sqrt{\pi}}{5\sqrt{6}}f_1(\alpha)\frac{\gamma_H^4\hbar^2I(I+1)\rho_s}{\omega_H}T_1^{\text{inter}}(\omega_H,\varphi_H=1)\right)^{2/3}$$

Falls sich die Moleküle unabhängig voneinander bewegen, so ist das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle im Laborsystem gerade die Hälfte des relativen Verschiebungsquadrats:

(6.15) $$\left\langle R^2(t)\right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle \tilde{r}^2(t)\right\rangle$$

Es soll noch einmal hervorgehoben werden, dass Gleichung (6.14) auf der Annahme eines subdiffusiven Potenzgesetzes ($\alpha < \frac{2}{3}$) für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats basiert. Ein typisches Beispiel, bei dem subdiffusives Diffusionsverhalten beobachtet wird, sind verschlaufte Polymerschmelzen. Das hier vorgestellte Verfahren kann jedoch auch auf andere Systeme mit subdiffusivem Diffusionsverhalten übertragen werden [1].

Um die gemessenen Daten mit Gleichung (6.14) auszuwerten, muss der numerische Wert α bekannt sein, um $f_1(\alpha)$ (6.8) ausrechnen zu können. Theorien zur Polymerdynamik sagen für α Werte im Bereich $1/4 \le \alpha \le 1/2$ voraus [10,13,14]. Das ist ein äußerst schmaler Bereich und der Exponent 2/3 auf der rechten Seite von (6.14) lässt vermuten, dass die Kenntnis eines exakten Wertes α nicht dringend erforderlich ist. Aus mathematischen Gründen macht es daher Sinn, $\alpha = 1/3$ zu setzen, da dann die Gammafunktion in Gleichung (6.8) einen exakten Wert $\Gamma(3\alpha/2) = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ annimmt. Interessanterweise liegt $\alpha = 1/3$ sehr nahe an einem Wert, der durch Computersimulationen bestätigt wurde [21,22,23].

Die aus den Diffusionsmessungen bei höheren Zeiten gemessenen Diffusionskonstanten liefern mit Hilfe der Einstein-Relation $\left\langle R^2(t)\right\rangle = 6Dt_d$ weitere Werte für das mittlere Verschiebungsquadrat im Laborsystem. Hierbei stellt t_d die Diffusionszeit dar.

Durch den dipolaren intermolekularen Relaxationsbeitrag lässt sich der dipolare intramolekulare Relaxationsbeitrag bestimmen [2]. Gleichung (6.2) kann nach dem intramolekularen Relaxationsbeitrag umgestellt und mit der Kenntnis des totalen Relaxationsbeitrages in der unverdünnten Schmelze (φ_H = 1) ausgewertet werden.

Messungen an deuterierten (Quadrupolresonanz) Polymerschmelzen liefern schließlich Informationen über den intrasegmentalen Relaxationsbeitrag. Dieser kann aufgrund der lokalen Quadrupolwechselwirkung also direkt gemessen werden.

Kapitel 7

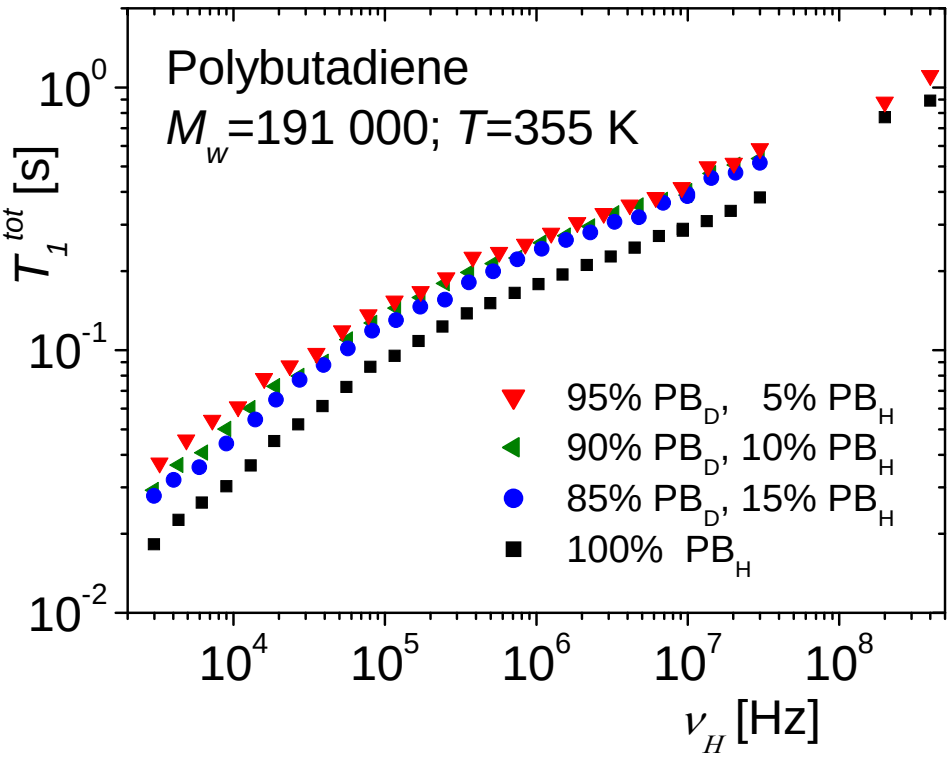
Messergebnisse und deren Diskussion

7.1 Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages und des mittleren Verschiebungsquadrates der Moleküle

Zur Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages sind Messungen an unverdünnten und verdünnten Polymerschmelzen notwendig. Hergestellt wurden Mischungen mit einem Protonenanteil von 5%, 10% und 15% (φ_H =0.05, φ_H =0.10 und φ_H =0.15). Außerdem wurde eine unverdünnte Schmelze (φ_H =1) bereitgestellt.

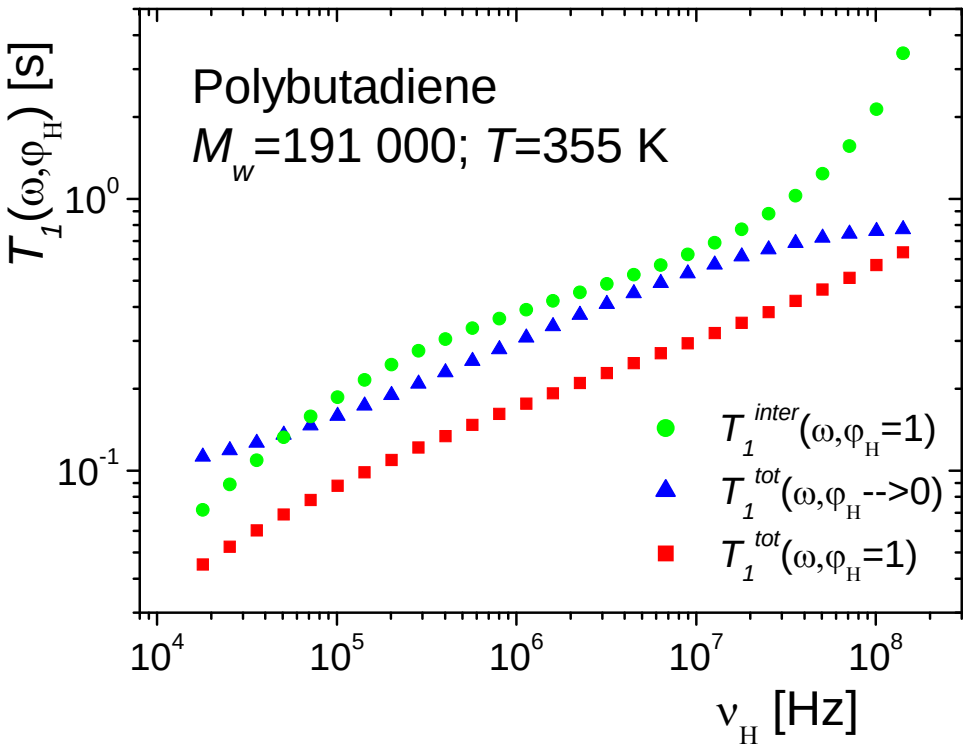
Alle Messungen beziehen sich auf Protonenresonanz. Die Messungenauigkeiten überschritten zu keiner Zeit die 5%-Marke.

Abbildung 20 zeigt die Dispersionskurven oben genannter Polymersysteme am Beispiel von Polybutadien (PB).



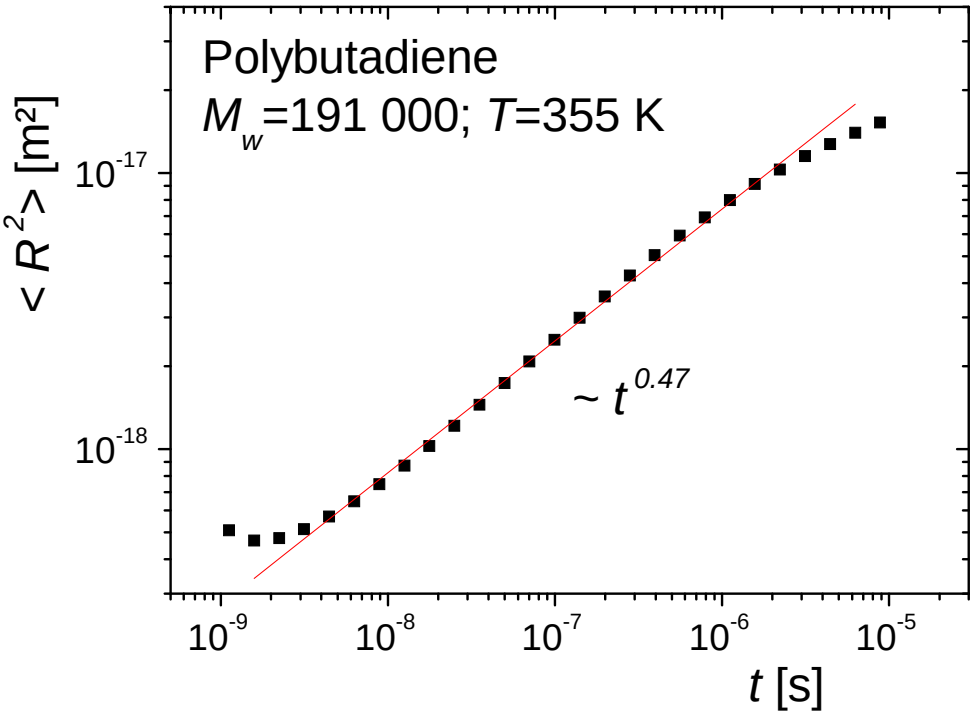
(Abb. 20: Spin-Gitter Relaxationszeit vs. Frequenz $\nu_H = \omega_H / 2\pi$ für PB-Schmelzen mit unterschiedlicher Protonen-Konzentration φ_H).

Den Datensatz für eine optimal verdünnte Schmelze (φ_H <<1 oder auch $\varphi_H \to 0$) erhält man, indem man bei gegebener Frequenz die Relaxationsraten über die Konzentration φ_H aufträgt und dann zur Konzentration *0* ($\varphi_H \to 0$) hin extrapoliert. Extrapoliert man die Raten bei jeder gemessenen Frequenz, so gewinnt man die Dispersionskurve des intramolekularen Relaxationsbeitrages plus den Beitrag der Proton-Deuteron Wechselwirkung. Dieses Extrapolationsverfahren ist nicht wirklich notwendig. Genauso gut kann man eine 5%-Mischung (φ_H =0.05) als optimal verdünnt auffassen, jedoch ist durch das Extrapolationsverfahren gewährleistet, dass Fehler aufgrund unvollständiger Durchmischung der Moleküle eliminiert werden. Liegt außer dem optimal verdünnten Datensatz noch der Datensatz der unverdünnten Schmelze vor, so kann mittels (6.13) der intermolekulare Relaxationsbeitrag ausgewertet werden. Abbildung 21 zeigt die Dispersionskurven des unverdünnten und des optimal verdünnten Systems, sowie den gesuchten Beitrag durch dipolare intermolekulare Wechselwirkung.



(Abb. 21: Frequenzabhängigkeit ($\nu_H = \omega_H / 2\pi$) der Spin-Gitter Relaxationszeit in PB-Schmelzen nach Extrapolation zur Konzentration $\varphi_H \to 0$ und für φ_H=1. Dargestellt ist auch die mit (6.13) berechnete Dispersionskurve der intermolekularen Spin-Gitter Relaxationszeit).

Mit den Gleichungen (6.14) und (6.15) lässt sich nun das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle im Laborsystem berechnen und gegen die Zeit auftragen.

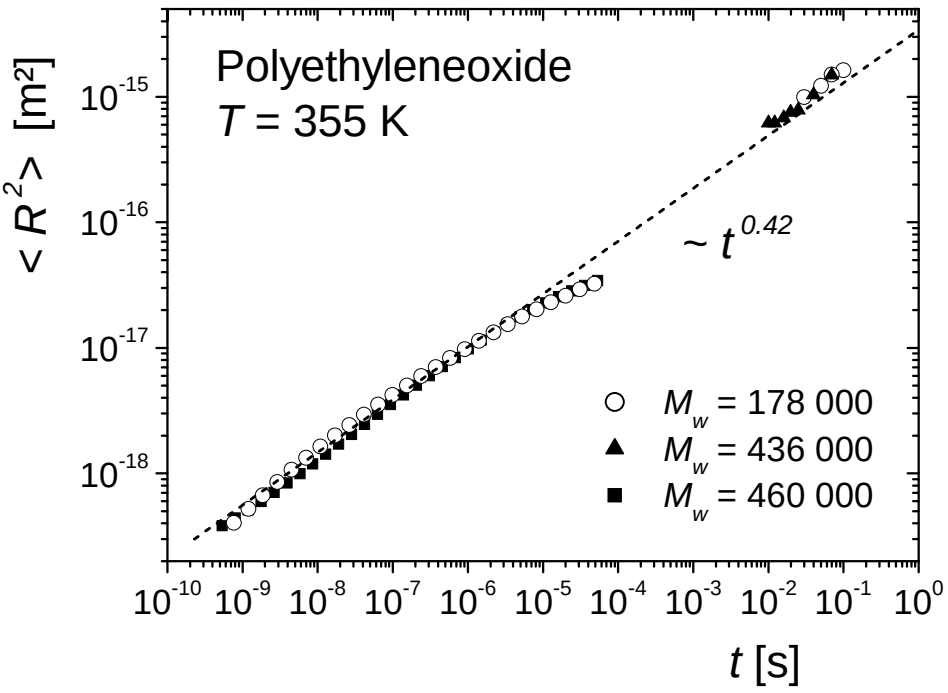


(Abb. 22: Mittleres Verschiebungsquadrat der Moleküle vs. Diffusionszeit in einer PB-Schmelze).

Der Übergang zu einem Plateau zu kurzen Zeiten hin zeigt die Grenzen dieser Messtechnik auf. Das Potenzgesetz in Abbildung 22 gilt für den mittleren Bereich des Graphen und wird durch die eingezeichnete Gerade repräsentiert. Es soll darauf hingewiesen werden, dass ab etwa t =1 μs ein Übergang zu einer flacheren als der eingezeichneten Steigung zu beobachten ist.

Analoge Experimente wurden mit PEO durchgeführt. Abbildung 23 zeigt das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle im Vergleich mit den durch Diffusionsmessungen gewonnenen Daten. Die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats bewegt sich über

dem gesamten Zeitbereich zwischen 0.5*nm* und 50*nm*, also im Bereich von etwa zwei Dekaden.



(Abb. 23: Mittleres Verschiebungsquadrat der Moleküle vs. Diffusionszeit für PEO. Die Messungen wurden durch die Daten der Diffusionsmessungen ergänzt).

Die Messungen im Bereich kurzer Zeiten beziehen sich auf Relaxometrie-Messungen, diejenigen bei höheren Zeiten t >10*ms* auf Diffusionsmessungen im Randfeld. Die Molekulargewichte der deuterierten und undeuterierten Polymere betrugen M_w=178 000, M_w=436 000 und M_w=460 000. Die Relaxometrie-Messungen an PEO M_w=178 000 wurden nach dem Extrapolationsverfahren ausgewertet, die für M_w=460 000 direkt anhand einer 5%-Mischung und einer unverdünnten Schmelze gemäß (6.13)-(6.15). Die Diffusionsmessungen für M_w=436 000 entstammen einer älteren Veröffentlichung [9], diejenigen für M_w=178 000 sind aktuell und reproduzieren die älteren Daten vorzüglich. Dieselben Diffusionsmessungen wurden auch für $M_w \approx 1000000$ durchgeführt, die hier nicht aufgeführt sind, da sie mit den eingezeichneten Daten für t >10*ms* zusammenfallen. Im Rahmen dieser Proben wurde keine Molekulargewichtsabhängigkeit über dem gesamten Zeitbereich hinweg festgestellt. Die Messungen im Nanosekundenbereich und darunter kennzeichnen den wachsenden

Einfluss lokaler Segmentbewegungen, die nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden. Die gepunktete Linie und das Potenzgesetz erwecken den Anschein, als wäre über dem gesamten Zeitbereich von 8-9 Dekaden nur ein einziges Potenzgesetz gültig. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auch hier auf, dass ab $t > 5\,\mu s$ ein Übergang zu einer flacheren Steigung nicht von der Hand zu weisen ist.

7.2 Diskussion und Schlussfolgerungen aus 7.1

Der Beitrag der intermolekularen dipolaren Wechselwirkung zur Spin-Gitter Relaxationszeit hängt von der translatorischen Bewegung verschiedener Moleküle relativ zueinander ab [17,19]. Informationen über molekulare Bewegungsprozesse können daher über molekulare Verdünnungsexperimente, speziell durch Messung des intermolekularen Relaxationsbeitrages, gewonnen werden. Es wurde gezeigt, dass das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle auf dieser Basis direkt bestimmt werden kann, vorausgesetzt, ein subdiffusives Potenzgesetz für dessen Zeitabhängigkeit besitzt Gültigkeit. In Kombination mit Field-Cycling NMR Relaxometrie [5] kann die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats über viele Dekaden, von Nanometern bis nahezu Millisekunden, berechnet werden. Dieser Zeitbereich ist mit der üblichen Messtechnik, der NMR Randfeld-Diffusometrie Technik, nicht zugänglich. Das hier vorgestellte Messverfahren kann also als Ergänzung zu üblichen Messtechniken betrachtet werden.

Die Messungen wurden an Polymerschmelzen durchgeführt, jedoch ist dieses Verfahren für alle Systeme anwendbar, bei denen subdiffusives Diffusionsverhalten vorliegt. Polymersysteme sind besonders für diese Art der Untersuchung geeignet, da alle Polymermodelle ein subdiffusives Diffusionsverhalten der Ketten für den Zeitbereich vorhersagen, bei dem Schwerpunktsdiffusion noch nicht dominierend ist. Unter diesen Umständen wurde die vorgestellte Theorie entwickelt, die es gestattet, das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle als Funktion der Zeit zu bestimmen (6.14).

In einer der Vorläuferarbeiten zu diesem Thema wurde vorgeführt [27], wie man analytisch zum Ausdruck (6.14) gelangt. Es wurde gezeigt, dass die Korrelationsfunktion für intermolekulare dipolare Wechselwirkung die folgende Zeitabhängigkeit besitzt

(7.1) $$G(t) \propto \frac{\rho_s}{\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle^{3/2}}$$

wobei ρ_s die Anzahldichte der Protonenspins in der Probe ist. Man geht nun im dem für Segmentdiffusion relevanten Zeitbereich $\tau_s << t << \tau_t$ (Kettenmodenbereich) von einem subdiffusiven Potenzgesetz (6.1) für die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats aus, wobei τ_S und τ_t die kürzeste und die längste Kettenmoden-Relaxationszeit darstellt. Die Frequenzabhängigkeit des intermolekularen Beitrages zur Spin-Gitter Relaxationszeit erhält man in Anlehnung an den Theorieteil dieser Arbeit durch die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion, also in diesem speziellen Fall durch die Fouriertransformation von (7.1)

(7.2) $$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{\text{inter}}(\omega_H, \varphi_H = 1)} &\propto \int_0^\infty \frac{\rho_s}{\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle^{3/2}} \cos(\omega_H t) dt \\ &\propto \frac{\rho_s}{\omega \left\langle \tilde{r}^2(1/\omega_H) \right\rangle^{3/2}} \end{aligned}$$

wobei für den Exponenten $\alpha < \frac{2}{3}$ angenommen wird. Die Diffusionszeit kann $t = 1/\omega_H$ gesetzt werden, da für Kreisfrequenzen $\omega_H >> 1/\tau_t$ der Hauptbeitrag auf der rechten Seite von (7.2) durch Zeiten der Größenordnung $t \approx 1/\omega_H$ herrührt. Die einfache Beziehung in (7.2) erlaubt es nun, die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats von der Frequenzabhängigkeit des intermolekularen Beitrages zur Spin-Gitter Relaxationszeit abzuleiten. Man erhält

(7.3) $$\left\langle \tilde{r}^2(t = 1/\omega_H) \right\rangle \propto \left(\frac{\rho_s T_1^{\text{inter}}(\omega_H, \varphi_H = 1)}{\omega_H} \right)^{2/3}$$

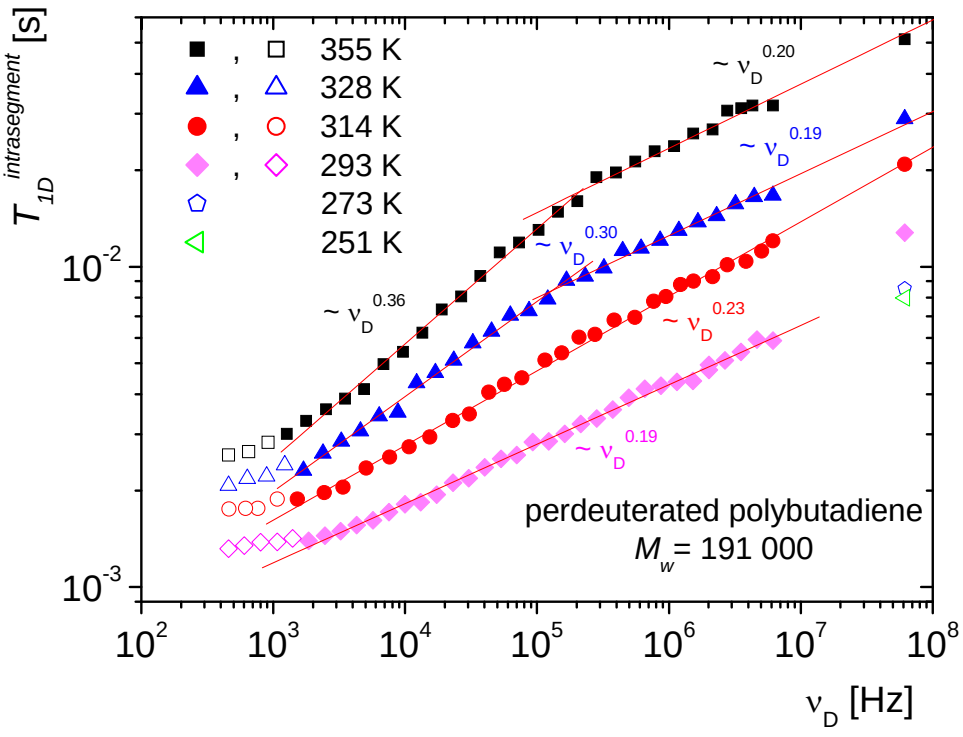
in Übereinstimmung mit Gleichung (6.14).

Die zeitlichen Grenzen bei derartigen isotopischen Verdünnungsexperimenten werden im wesentlichen durch die Field-Cycling-Apparatur bestimmt. Die Apparatur lässt einen Frequenzbereich von wenigen Kilohertz bis 40 Megahertz zu, was sich selbstverständlich auch auf die zeitliche Abtastbarkeit des mittleren Verschiebungsquadrats auswirkt. Im Bereich niedriger Frequenzen spielen lokale Störfelder eine Rolle [5], die vom Erdmagnetfeld oder anderen NMR-Geräten herrühren. Der Grenzbereich für kleine Frequenzen $\omega_H \approx 1/\tau_t$, der sogenannte Spin-Gitter-Relaxation-Abbruch, spielt bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht aufgrund der starken *N*-Abhängigkeit (*N*=Anzahl der Segmente) der Zeitkonstante τ_t keine Rolle, da die Frequenz $\omega_H \approx 1/\tau_t$ aufgrund der oben begründeten Kleinheit jenseits des Frequenz-Fensters des mit dem FFC abtastbaren Bereiches liegt. Die messtechnische Grenze bei kleinen Frequenzen wird also durch lokale Felder bestimmt.
Bei kleinen Zeiten und hohen Frequenzen spielen wiederum zwei Faktoren eine Rolle. Die maximal einstellbare Frequenz liegt beim FFC bei $\nu_H \leq 4\times10^7$ Hz [5]. Die experimentelle Genauigkeit wird aber umso schlechter, je näher man an diese messtechnische Grenze gerät. Übliche Spektrometer liefern deutlich höhere Felder, wobei dann aber die Gefahr besteht, dass eine zweite Bedingung $\omega_H << 1/\tau_s$ verletzt wird. Ab hier dominieren lokale Bewegungen und intermolekulare Wechselwirkungen verlieren ihre Relevanz. Im Rahmen der hier verwendeten Polymere ist eine untere Messgrenze für kurze Zeiten im Bereich von Nanosekunden typisch. In derartigen Zeitbereichen manifestiert sich das Erreichen dieser messtechnischen Grenze durch das Verschwinden der Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats (vgl. Abb. 22).

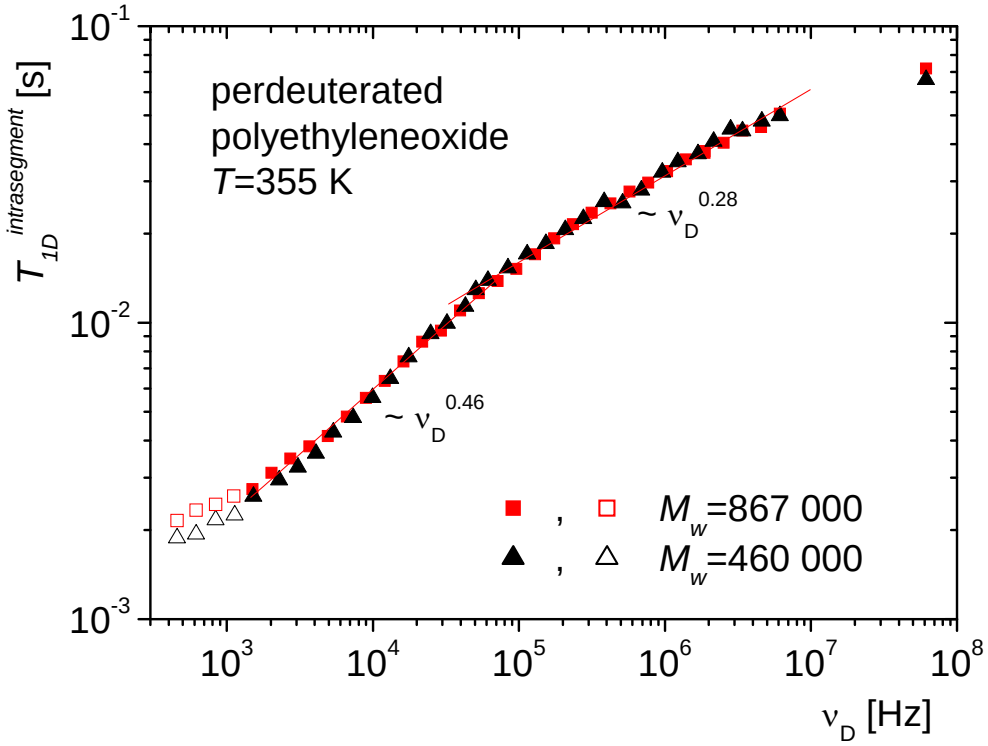
7.3 Messung des intrasegmentalen Relaxationsbeitrages

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen die Dispersionskurven der Deuteronen-Spin-Gitter Relaxationszeiten von Polybutadien und Polyethylenoxid. Aufgrund der Dominanz der Quadrupolwechselwirkung beziehen sich diese Daten ausschließlich auf intrasegmentale Wechselwirkungen. Die Molekulargewichte wurden auch hier hoch genug gewählt, um oberhalb der Abbruch-Frequenz zu bleiben. Aus diesem Grund kann

eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Daten ausgeschlossen werden, was vor allem an den Messungen in Abbildung 25 ersichtlich wird. Die Polybutadien-Schmelzen wurden im größtmöglichen Temperaturbereich gemessen, wobei die messtechnische Grenze bei tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen durch zu kurze Relaxationszeiten in der Größenordnung der Schaltzeiten des FFC erreicht wurde. Durch Variation der Temperatur rücken verschiedene dynamische Grenzfälle in das experimentell zugängliche Frequenz-Fenster des FFC. Die Steigungen der Dispersionskurven erinnern an jene der Protonenmessungen (Abb.17a+20). Wichtig ist dabei, dass nun auch ein Übergang von Region II zu Region III bei Deuteronenrelaxation zu beobachten war. Dieser Übergang war vorher nur bei Protonenmessungen identifiziert worden und konnte nun aufgrund der verbesserten FFC-Technik für beide deuterierten Polymersorten nachgewiesen werden.



(Abb. 24: Deuteronen Spin-Gitter Relaxationszeiten in volldeuterierten PB-Schmelzen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Steigungen verschiedener Dispersionsregionen sind eingezeichnet. Die unausgefüllten Datenpunkte bei niedrigen Frequenzen zeigen die Grenzen der Messtechnik auf. Hier erreichen die Korrelationszeiten die Größenordnung der Relaxationszeiten).



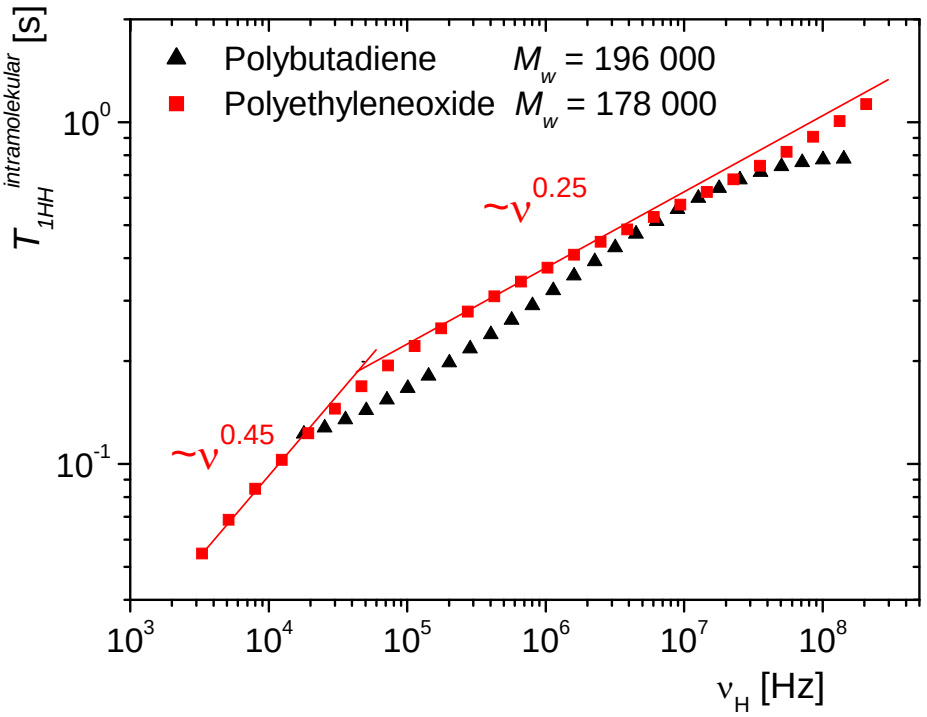
(Abb. 25: Spin-Gitter Relaxationszeiten in volldeuterierten PEO-Schmelzen für zwei verschiedene Molekulargewichte. Zwei Dispersionsbereiche entsprechend den Regionen II und III können klar identifiziert werden. Die unausgefüllten Datenpunkte zeigen auch hier wieder die Grenzen der Messtechnik auf).

Desweiteren wurde bei Messungen an nichtdeuterierten Schmelzen erstmals Region I identifiziert [9]. Hier konnte durch Einstellen tiefer Temperaturen das zu dieser Region gehörige Bewegungsspektrum in das Frequenzfenster des FFC gerückt werden. Die Region ist ähnlich wie Region III durch eine Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationszeit gemäß $T_1 \sim \nu_H^{0.5}$ gekennzeichnet. Diese Region konnte bei den vorliegenden Deuteronenmessungen nicht nachgewiesen werden, da das Frequenzfenster bei Deuteronenrelaxation um fast eine Dekade zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist. Die Region III (Abb.24+25) wird durch ein Potenzgesetz $T_{1D}^{\text{intrasegment}} \propto \nu_D^{0.4\pm0.08}$ charakterisiert, Region II durch ein solches von $T_{1D}^{\text{intrasegment}} \propto \nu_D^{0.23\pm0.05}$. Die Tatsache, dass aufgrund der verbesserten FFC-Apparatur diese beiden Regionen auch bei deuterierten Polymeren aufgelöst werden konnten, ist von besonderem Interesse. Das Auftreten der Region III bei Deuteronen

Dispersionskurven führt zu der Schlussfolgerung, dass die bisher ausgemachten Regionen I-III [27] ihren Ursprung in der Kettendynamik begründet sehen und nicht an intersegmentale oder intrasegmentale Wechselwirkungsmechanismen gekoppelt sind. Ein Polymermodell ist nur dann akzeptabel, falls es diese Grenzfälle vorhersagt. Das von Doi/Edwards [13] vorgestellte Röhren-Reptationsmodell definiert zwar dynamische Grenzfälle, jedoch stimmen diese nicht mit denen der vorliegenden Daten überein. Die Vorhersagen der Renormalisierten Rouse-Theorie [30] sind hier, was das Auftreten der dynamischen Grenzfälle angeht, treffender.

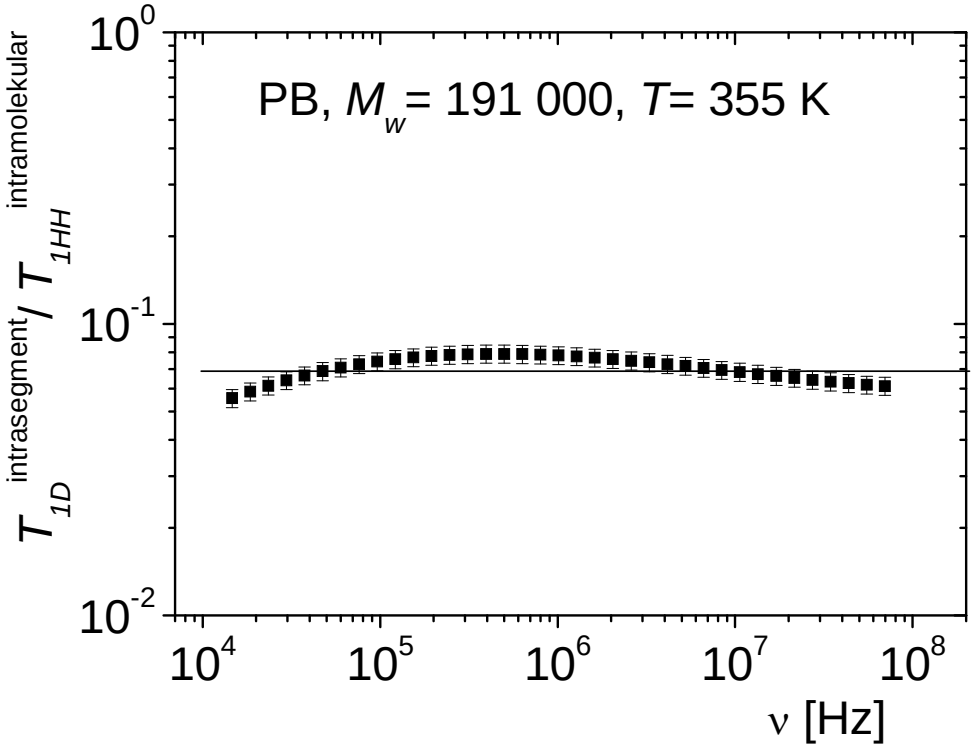
7.4 Bestimmung des intramolekularen Relaxationsbeitrages

Die Bestimmung des intermolekularen Relaxationsbeitrages ermöglicht gleichzeitig über (6.2) die Berechnung des intramolekularen Relaxationsbeitrages (Protonenresonanz). In Abbildung 26 ist die Spin-Gitter Relaxationszeit beider Polymersorten aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen dargestellt.

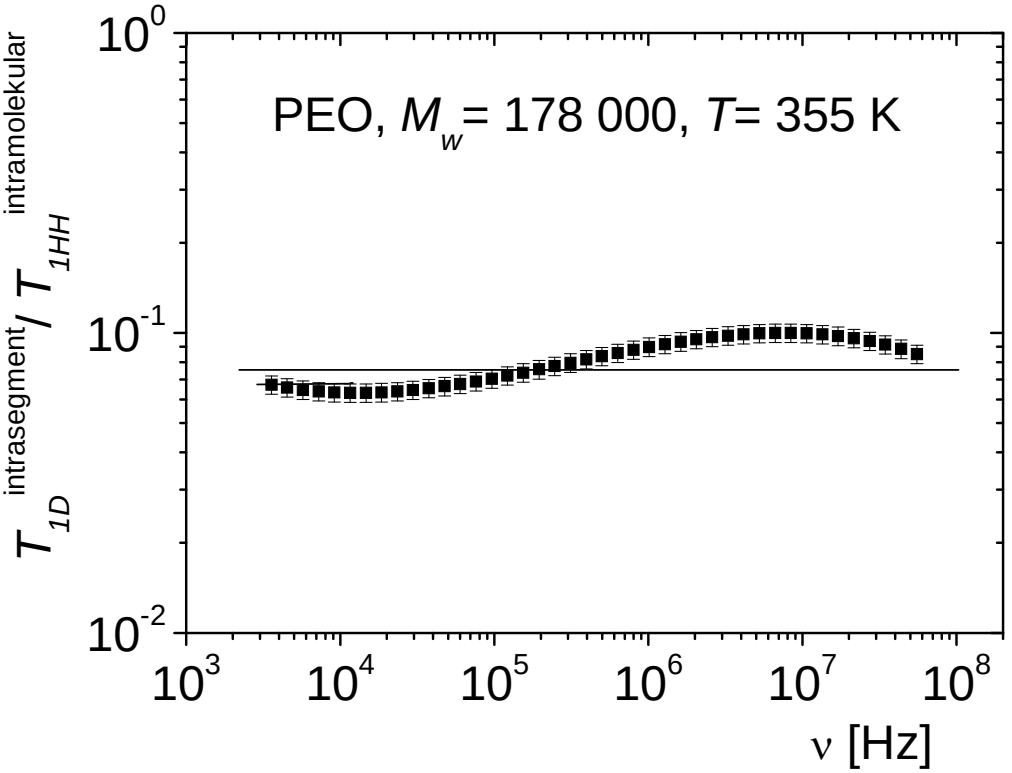


(Abb. 26: Frequenzabhängigkeit der intramolekularen Relaxationszeit für PEO und PB. Die Daten wurden aus den intermolekularen Beiträgen nach (6.2) gewonnen).

Die Basisdaten, deren Auswertung zur vorliegenden Abbildung geführt hat, sind in einer älteren Veröffentlichung ersichtlich [1]. Besonders bei Polyethylenoxid tauchen die beiden Regionen II + III mit Steigungen von etwa 0.25 und 0.45 wiederum auf. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ist das Verhältnis der intrasegmentalen zu den intramolekularen Dispersionsdaten nahezu konstant und gleich dem Verhältnis der Kopplungskonstanten im dipolaren und quadrupolaren Fall. Es sei daran erinnert, dass intramolekulare Wechselwirkungen eine Kombination von intramolekularen-intrasegmentalen und intramolekularen-intersegmentalen Wechselwirkungen darstellen. Eine Analyse der letzteren Wechselwirkung scheiterte an der limitierten experimentellen Genauigkeit. Jedenfalls muss aufgrund der Abbildungen 27+28 davon ausgegangen werden, dass die intrasegmentalen Wechselwirkungen entweder vom gleichen Typ wie die intramolekularen Wechselwirkungen sind oder dass die intramolekularen-intersegmentalen Wechselwirkungen aufgrund der Dominanz der intramolekularen-intrasegmentalen Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind.



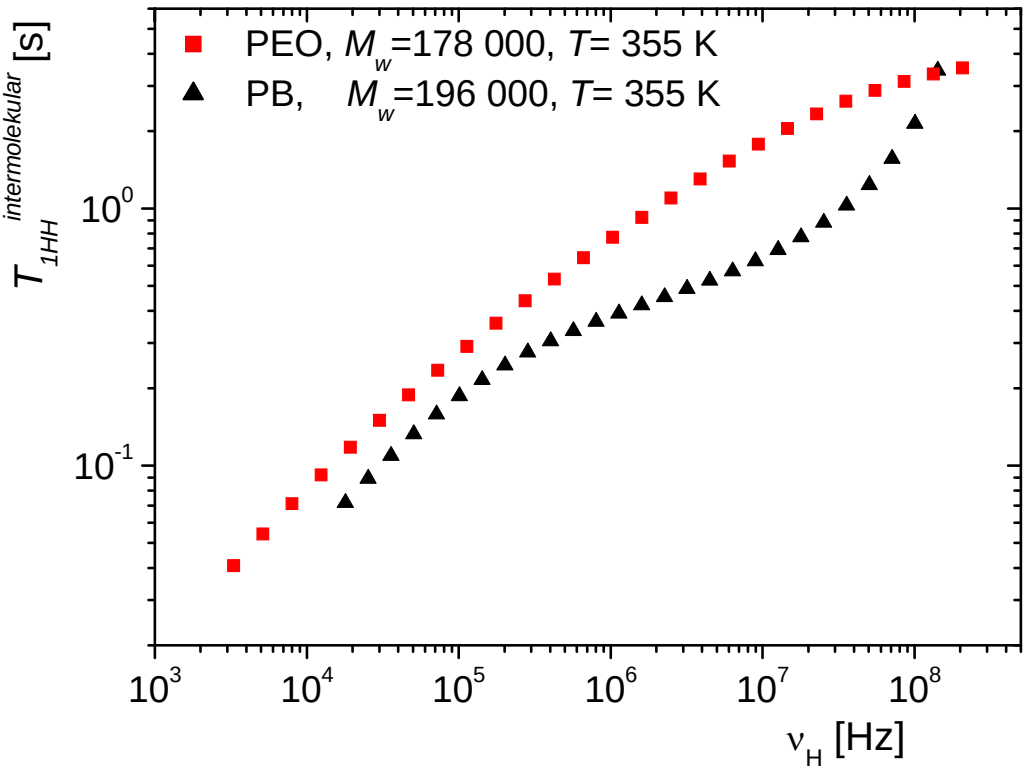
(Abb. 27: Quotient aus den intrasegmentalen und intramolekularen Spin-Gitter Relaxationszeiten als Funktion der Frequenz für PB (Protonen- und Deuteronenresonanz)).



(Abb. 28: Quotient aus den intrasegmentalen und intramolekularen Spin-Gitter Relaxationszeiten als Funktion der Frequenz für PEO (Protonen- und Deuteronenresonanz)).

7.5 Darstellung des intermolekularen Relaxationsbeitrages

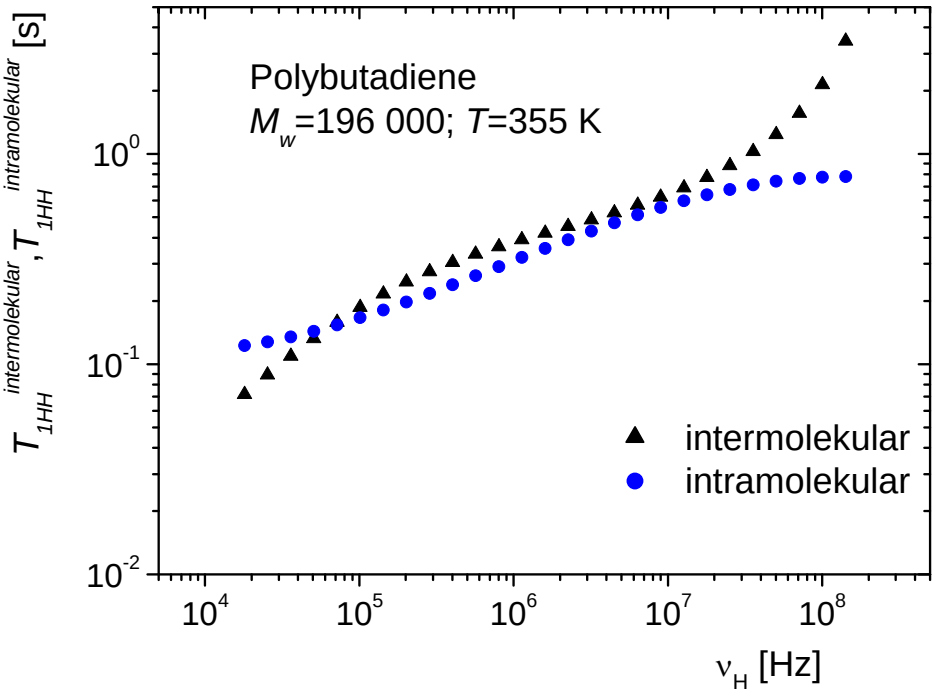
Die intermolekularen Relaxationsbeiträge wurden in vorherigen Studien bereits zur Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle bestimmt. In Abbbildung 29 sind die Spin-Gitter Relaxationszeiten für intermolekulare Wechselwirkungen dargestellt. Tendenziell sind wiederum zwei Sorten dynamischer Grenzfälle zu beobachten.



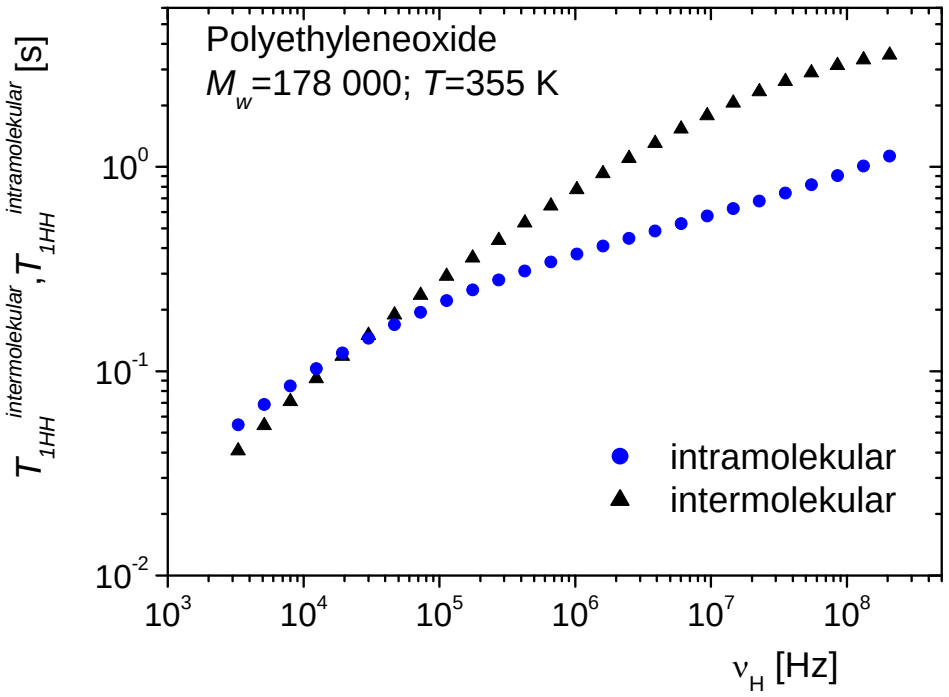
(Abb. 29: Darstellung der Spin-Gitter Relaxationszeiten aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen für beide Polymersorten PEO und PB. Die Daten wurden gemäß (6.13) ausgewertet).

7.6 Vergleich intramolekularer und intermolekularer Relaxationsbeiträge beider Polymersorten

In Abbildung 30+31 sind die Spin-Gitter Relaxationszeiten aufgrund intramolekularer und intermolekularer Wechselwirkungen im Vergleich für beide Polymersorten dargestellt.



(Abb. 30: Vergleich der intermolekularen und intramolekularen Spin-Gitter Relaxationszeiten für PB).



(Abb. 31: Vergleich der intermolekularen und intramolekularen Spin-Gitter Relaxationszeiten für PEO).

Auffallend ist hierbei, dass bei beiden Polymersorten unter einer Frequenz von 10^5 Hz der intermolekulare Relaxationsbeitrag dominierend wird. Diese Dominanz erkennt man an der Tatsache, dass die Dispersionskurve der intermolekularen Relaxationszeit unter die Dispersionskurve der intramolekularen Relaxationszeit fällt. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass die intermolekulare Relaxationsrate ab dem Schnittpunkt beider Kurven dominierend wird.

7.7 Diskussion der Ergebnisse aus 7.3-7.6 Schlussfolgerungen und Schlussbetrachtung

Mit Hilfe der Field-Cycling NMR Daten von deuterierten und nichtdeuterierten Polymerschmelzen konnten intrasegmentale, intramolekulare und intermolekulare Relaxationsbeiträge unterschieden werden, wobei nochmals erwähnt werden soll, dass intramolekulare Wechselwirkungen auch intersegmentaler Art sein können. Der Vergleich dieser Daten gestattet es, eine Fülle an wichtigen Schlussfolgerungen für das Gebiet der Polymerdynamik zu treffen. Im Folgenden wird sowohl für Protonenresonanz als auch für Deuteronenresonanz einfach die Bezeichnung ω verwendet.

In Referenz [27] wurde angenommen, dass unter einer Frequenz von 10^6 Hz (Region III) intersegmentale Wechselwirkungen die Spin-Gitter Relaxation völlig dominieren. Aus dem Vergleich der intramolekularen und intrasegmentalen Relaxationsbeiträge kann geschlossen werden, dass der intramolekulare-intersegmentale Relaxationbeitrag zu vernachlässigen ist. Im Folgenden ist also intersegment mit intermolekular und intrasegment mit intramolekular gleichzusetzen. Die Aussage in Ref. [5], Region III würde durch die Dominanz intermolekularer Wechselwirkung in Erscheinung treten, muss verworfen werden. Bei Messungen an deuterierten Schmelzen konnten die Regionen II+ III ebenso nachgewiesen werden, obwohl Deuteronenrelaxation aufgrund intrasegmentaler Wechselwirkung stattfindet. Die Protonen- und Deuteronendispersionskurven sind unter diesem Gesichtspunkt gleichartig.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das relative mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle mit Hilfe der intermolekularen Relaxationsrate ausgewertet. Die Protonen Spin-Gitter Relaxationsrate ist durch die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion der Dipol-Dipol Wechselwirkung gegeben. Für intermolekulare Beiträge ergibt sich gemäß der Referenzen [10,27]

(7.4) $$\left\langle H_d^{\text{intermolekular}}(t) H_d^{\text{intermolekular}}(0) \right\rangle \propto \frac{1}{\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle^{3/2}}$$

wobei $H_d^{\text{intermolekular}}(t)$ den winkelabhängigen Teil des Hamiltonians der dipolaren Wechselwirkung zur Zeit t und $\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat eines Dipols relativ zu einem Kopplungspartner einer anderen Kette darstellen. Das relative mittlere Verschiebungsquadrat $\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle$ ist mit dem absoluten mittleren Verschiebungsquadrat $\left\langle R^2(t) \right\rangle$ über $\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle = 2\left\langle R^2(t) \right\rangle$ verknüpft [1]. Die in (7.4) angegebene Proportionalität ist modellunabhängig gültig, falls Zeitbereiche oberhalb der Segment-Relaxationszeit $t >> \tau_s$ betrachtet werden. Alle modellspezifischen Annahmen und Details verbergen sich in der Gleichung $\left\langle \tilde{r}^2(t) \right\rangle = 2\left\langle R^2(t) \right\rangle$. Falls ein Potenzgesetz $\left\langle R^2(t) \right\rangle \propto t^{\alpha}$ mit einem konstanten Exponenten $\alpha < \frac{2}{3}$ für einen dynamischen Grenzfall Gültigkeit besitzt, und davon kann man nach den Aussagen der Modell-Theorien ausgehen, so kann Gleichung (7.4) umgeschrieben werden in

(7.5) $$\left\langle H_d^{\text{intermolekular}}(t) H_d^{\text{intermolekular}}(0) \right\rangle \propto t^{-3\alpha/2}$$

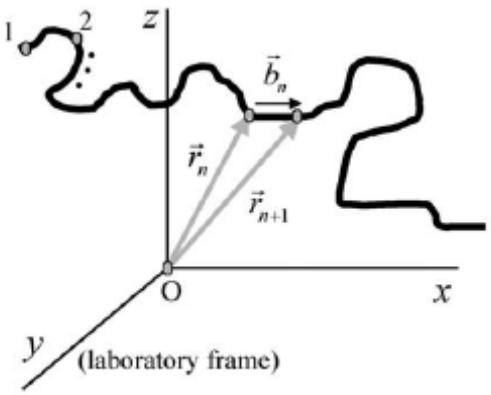
woraus

(7.6) $$T_{1HH}^{\text{intermolekular}} \propto \omega^{1-3\alpha/2}$$

folgt. Auf der anderen Seite können intramolekulare Wechselwirkungen und Beiträge zur Spin-Gitter Relaxationszeit als Fouriertransformation der Korrelationsfunktion [10,33]

(7.7) $$\left\langle b_a(t)b_a(0)b_b(t)b_b(0)\right\rangle \propto t^{-2\beta}$$

dargestellt werden, wobei b_a und b_b die kartesischen Komponenten des Segment-Tangentenvektors $\vec{b}$ sind.



(Abb. 32: Veranschaulichung des Segment-Tangentenvektors herausgegriffener Segmente $\vec{r}_n$ und $\vec{r}_{n+1}$. Darstellung im Labor-System [5]).

In gewissen modellspezifischen Grenzfällen gelten Potenzgesetze mit konstanten Exponenten $\beta < 1/2$, so dass die intramolekulare Relaxationszeit wie folgt angegeben werden kann:

(7.8) $$T_{1HH}^{\text{intramolekular}} \propto \omega^{1-2\beta}.$$

Ziehen wir nun das Röhren-Reptationsmodell [13,28] zur Beschreibung der Resultate heran. Im experimentell relevanten Frequenzbereich 10^3 Hz $\leq \omega/2\pi \leq 10^8$ Hz kommen zwei Doi/Edwards Grenzfälle zur Beschreibung in Frage, nämlich der Grenzfall $(II)_{DE}$ ($\tau_e << (t,1/\omega) << \tau_R$) und der Grenzfall $(III)_{DE}$ ($\tau_R << (t,1/\omega) << \tau_d$). Die Bezeichnung der Konstanten wurde bereits im Theorieteil durchgeführt. Die längste Relaxationszeit ist in diesem Modell durch die Röhrenerneuerungszeit, also $\tau_d = \tau_t$, gegeben. Da bei allen Daten keine Molekulargewichtsabhängigkeit festgestellt wurde, muss der Grenzfall $(III)_{DE}$ ($\tau_R << (t,1/\omega) << \tau_d$) für die weiteren Betrachtungen ausscheiden.

Nach [10] ergeben sich für die oben genannten Exponenten im Grenzfall $(II)_{DE}$ $(\tau_e << (t, 1/\omega) << \tau_R)$ $\alpha = \frac{1}{4}$ und $\beta = \frac{1}{8}$. Gemäß den Gleichungen (7.6) und (7.8) ergeben sich die folgenden Frequenzabhängigkeiten für die Spin-Gitter Relaxationszeiten in einer undeuterierten Schmelze:

(7.9) $$T_{1HH}^{\text{intermolekular}} \propto \omega^{5/8}$$

(7.10) $$T_{1HH}^{\text{intramolekular}} \propto \omega^{3/4}$$

Keines dieser beiden Gesetze konnte in den vorliegenden Daten undeuterierter Schmelzen identifiziert werden. Das Potenzgesetz in (7.10) wurde generell in Systemen, wie sie hier vorliegen, nie beobachtet. Jedoch konnte es in einer älteren Arbeit bei Polymeren nachgewiesen werden, die in Porenräumen, deren Porendurchmesser im Nanometerbereich lag, eingeschlossen und damit extrem in ihrer Dynamik behindert wurden [35]. Abgesehen davon gibt es eine weitere Auffälligkeit in den Datensätzen, die nicht im Rahmen des Röhren-Reptationsmodells erklärt werden kann. In den Abbildungen 30+31 sind die Dispersionskurven der intramolekularen und intermolekularen Spin-Gitter Relaxationszeiten abgebildet. Bei niedrigen Frequenzen überkreuzen sich diese, was bedeutet, dass die intermolekulare Relaxationsrate ab dem Schnittpunkt dominierend wird. Die Ursache für den steileren Verlauf der intermolekularen Spin-Gitter Relaxationszeit bei niedrigen Frequenzen liegt in der Tatsache begründet, dass die Korrelationsfunktionen der intermolekularen Dipol-Dipol Wechselwirkung langsam fluktuieren. Langsame Bewegungsprozesse werden aber bei niedrigen Frequenzen abgetastet, so dass der intermolekulare Relaxationsbeitrag ab einer gewissen Frequenz an Dominanz gewinnen sollte. Die Gleichungen (7.9) und (7.10) sagen jedoch voraus, dass aufgrund des wesentlich stärkeren Potenzgesetzes der intramolekularen Spin-Gitter Relaxationszeit der Sachverhalt genau umgekehrt als oben beschrieben sein müsste. Das Röhren-Reptationsmodell ist also als Modell für die hier gefundenen Messergebnisse nicht geeignet. Ein Modell, welches eine entgegengesetzte Tendenz vorhersagt, würde benötigt werden. Unglücklicherweise ist derzeit keine Polymertheorie zur Hand, die alle gefundenen Resultate beschreiben könnte. Ein Hauptgrund, weshalb das Röhren-Reptationsmodell hier zur Beschreibung der Ergebnisse versagt, müsste im stark anisotropen Charakter dieses Modells begründet

liegen, bei dem die Polymerketten aufgrund der Röhrenvorstellung eine extreme Einschränkung in ihrer Dynamik erfahren. Formalismen, die einen ausreichend isotropen Charakter besitzen, sind zu fordern. Einen guten Ansatz liefert hier die Renormalisierte Rouse-Theorie [10,12], wobei auch diese sich nicht in der Lage sieht, alle experimentellen Daten zu erklären. Ursachen dafür sind im extrem isotropen Charakter dieser Modellvorstellung zu suchen. Eine Theorie, die zwischen diesen beiden Modellvorstellungen liegt, könnte der Realität am nächsten kommen.

Zusammenfassung

Die dynamischen Prozesse in einer Polymerschmelze können grob in drei Bereiche eingeteilt werden: Lokale Bewegungen, Kettenmoden und globale Bewegungen (Schwerpunktsdiffusion).

Lokale Fluktuationen einzelner Segmente werden durch die Zeitkonstante τ_s beschrieben. Andererseits charakterisiert die längste Kettenrelaxationszeit τ_t den Beginn des zeitlichen Bereiches, ab dem Schwerpunktsdiffusion dominierend wird. Für den Kettenmodenbereich $\tau_s << t << \tau_t$ treffen die verschiedenen Polymermodelle Aussagen über die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle und über die Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit. Es war daher von besonderem Interesse, die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats und die Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit über dem größtmöglichen Zeit/Frequenzbereich zu messen, um Aussagen der Theorie experimentell prüfen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Formalismus dargestellt, der es gestattet, die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats der Moleküle über den Beitrag der intermolekularen Relaxationsrate zu bestimmen. Die einzige Bedingung für die Anwendbarkeit des Verfahrens war, dass die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates einem subdiffusiven Potenzgesetz gehorcht. Diese Bedingung ist laut Vorhersagen der gängigen Polymertheorien bei Polymerschmelzen in einem Zeitbereich, bei welchem Kettenmoden dominieren, erfüllt. Mit Hilfe der Field-cycling Technik konnte das mittlere Verschiebungsquadrat in einem Zeitbereich von Nanosekunden bis beinahe Millisekunden abgetastet werden. Die intermolekularen und intramolekularen Relaxationsbeiträge konnten durch Verdünnungsexperimente mit deuterierten und undeuterierten Polymerketten unterschieden werden. Die Experimente wurden mit Polyethylenoxid und Polybutadien durchgeführt. Die Molekulargewichte der beiden Polymersorten wurden derart gewählt, dass das kritische Molekulargewicht jeweils deutlich überschritten war. Das mittlere Verschiebungsquadrat konnte über einem Zeitbereich von fünf Dekaden ausgewertet und durch ein Potenzgesetz beschrieben werden. Diffusionsmessungen im Randfeld vervollständigten den mit dem FFC abtastbaren Zeitbereich bis hin zu 100 Millisekunden. Insgesamt konnte das

mittlere Verschiebungsquadrat, bis auf eine kleine experimentell bedingte Lücke, über einem Zeitbereich von 8-9 Dekaden dargestellt werden.

Relaxationsexperimente mit deuterierten Polymeren (Deuteronenresonanz) wurden ebenfalls an beiden oben genannten Polymersorten durchgeführt. Relaxation findet hier, im Gegensatz zu den undeuterierten Polymerketten, durch quadrupolare Wechselwirkungen statt. Aufgrund der Eigenschaften der quadrupolaren Wechselwirkung spiegeln diese Dispersionsdaten intrasegmentale Wechselwirkungen wider. Die intermolekularen, intramolekularen und intrasegmentalen Wechselwirkungen konnten ausgewertet und verglichen werden. Es zeigte sich, dass nur Polymermodelle mit ausreichend isotropem Charakter alle Versuchsergebnisse erklären können. Sowohl der extrem anisotrope Charakter des von Doi/Edwards vorgestellten Röhren-Reptationsmodells, als auch der extrem isotrope Charakter der Renormalisierten Rouse-Theorie verhindern eine durchgehende Beschreibung aller experimentell bestimmten Daten.

Summary

Polymer chain dynamics may be subdivided into three time regimes: Local motions, chain modes, and global motions. Local motions are characterized by the segment fluctuation time τ_s. On the other hand, the so-called terminal chain relaxation time τ_t indicates the onset of the dominance of global center-of-mass motions. For the chain mode regime in between, $\tau_s << t << \tau_t$, model theories predict anomalous power laws for the time dependence of the mean-squared segment displacement and the frequency dependence of the spin-lattice relaxation time which are often taken to be indicative for the model assumptions. It was therefore of interest to probe the mean-squared segment displacement as a function of time and the frequency dependence of the spin-lattice relaxation time in ranges as wide as possible.

A formalism was presented permitting the evaluation of the relative mean-squared displacement of molecules from the interchain contribution to spin-lattice relaxation dispersion of dipolar coupled spins. The only condition for the applicability was the subdiffusive power law character of the time dependence of the mean-squared displacement as it is typical for the chain mode regime in polymer liquids. Using field-cycling NMR relaxometry, an effective diffusion time range from nano- to almost milliseconds was probed. The interchain and intrachain spin-lattice relaxation contribution could be distinguished with the aid of isotopic dilution, that is mixtures of undeuterated and deuterated molecules. Experiments have been performed with melts of polyethyleneoxide and polybutadiene with molecular weights above the critical value. The mean-squared segment displacements have been evaluated as a function of time over five decades. The data could be described by a power law. The extrapolation to the much longer time scale of ordinary field-gradient NMR diffusometry gave good coincidence with literature data. The total time range thus covered nine decades.

Deuteron field-cycling NMR relaxometry was applied to deuterated bulk polyethyleneoxide and polybutadiene melts with molecular weights above the critical value. Spin-lattice relaxation data due to intrasegment (quadrupolar) interactions was probed. Diverse dynamic limits were identified both with the proton and deuteron frequency dispersion data. The comparison between the intrachain, intrasegment and the interchain contributions led to the conclusion that only model theories based on largely isotropic chain dynamics can account for the experimental findings. The extremely

anisotropic character of the well-known tube/reptation model and the extremely isotropic character of the Renormalized Rouse model are not compatible with the experimental data.

Literaturverzeichnis

[1] Markus Kehr, Rainer Kimmich, Nail Fatkullin, *Molecular diffusion on a time scale between nano- and milliseconds probed by field-cycling NMR relaxometry of intermolecular interactions: Application to polymer melts,* J. Chem. Phys. **126**, 094903 (2007)

[2] Markus Kehr, Rainer Kimmich, Nail Fatkullin, *Deuteron and proton spin-lattice relaxation dispersion of polymer melts: Intra-segment, intra-chain, and inter-chain contributions*

[3] Siegfried Gerd Stapf, Dissertation, *NMR-Untersuchungen zur Relaxations- und Diffusionsdynamik von Flüssigkeiten und Polymeren in Materialien mit eingeschränkter Geometrie,* Ulm 1996

[4] Ralf-Oliver Seitter, Dissertation, *NMR-Untersuchungen der Moleküldynamik an Grenzflächen mit Hilfe der Deuteronen-Field-Cycling-Relaxometrie,* Ulm 1999

[5] Rainer Kimmich and Esteban Anoardo , *Field-Cycling NMR relaxometry,* Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **44** (2004) 257-320

[6] Levitt, Malcolm H., *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance,* 2001

[7] Elmar Fischer, Dissertation, *NMR- Feldgradienten-Diffusometrie an hochmolekularen Polymerschmelzen,* Ulm 1998

[8] Rainer Kimmich, Nail Fatkullin, Markus Kehr, Yujie Li

Anomalous molecular displacement laws in porous media and polymers probed by nuclear magnetic resonance techniques, 2007

[9] Elmar Fischer, Rainer Kimmich, Nail Fatkullin, *Spin diffusion in melts of entangled polymers,* J. Chem. Phys. **106** (23), 15 June 1997

[10] Rainer Kimmich, Nail Fatkullin, *Polymer chain dynamics and NMR,* Advan. Polym. Sci. **170** (2004) 1- 113

[11] Nail Fatkullin, Rainer Kimmich, *Nuclear Spin-Lattice relaxation dispersion and segment diffusion in entangled polymer melts. Renormalized Rouse formalism.* J. Chem. Phys. Vol. **101**, No. 1, 1994

[12] M.A. Krutyeva, Nail Fatkullin, Rainer Kimmich, *Numerical study of dynamical properties of entangled polymer melts in term of the Renormalized Rouse Models, Polym. Sci.,* A **47**, 2005

[13] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Clarendon, Oxford, 1986)

[14] V.N. Pokrovskii, *The mesoscopic theory of polymer dynamics* (Kluwer, Dordrecht, 2000)

[15] G. Farherr, I. Ardelean, and R. Kimmich, J. Magn. Reson. **182**, 215 (2006)

[16] R. Metzler and J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 1 (2000)

[17] C. A. Sholl, J. Phys. C **14**, 447 (1981)

[18] S. Stapf and R. Kimmich, Mol. Phys. **92**, 1051 (1997)

[19] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, (Clarendon, Oxford, 1961)

[20] R. Kimmich, Chem. Phys., **284**, 253 (2002)

[21] K. Binder and W. Paul, J. Polym. Phys. **35**, 1 (1997)

[22] J. S. Schaffer, J. Chem. Phys. **103**, 761 (1995)

[23] J.T. Padding and W. Briels, J. Chem. Phys. **117**, 925 (2002)

[24] I. Ardelean and R. Kimmich, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **49**, 43 (2003)

[25] B. Blümich, *NMR Imaging of materials* (Clarendon, Oxford 2000)

[26] J. Kärger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites* (Wiley, New York, 1992)

[27] R. Kimmich, N. Fatkullin, R.-O. Seitter, and K.Gille, J. Chem. Phys. **108**, 2137 (1998)

[28] P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell, Ithaca, 1979)

[29] A. Yu. Grosberg and A. R. Khokholov, *Statistical physics of macromolecules* (AIP, New York, 1994)

[30] K.S. Schweizer, J. Chem. Phys. **91**, 5802 (1989)

[31] P. J. Rouse, J. Chem. Phys. **21,** 1272 (1953)

[32] V. A. Kargin and G. L. Slonimskii, Journal Fizhimii (USSR) **23,** 563 (1949)

[33] A. Denissov, M. Kroutieva, N. Fatkullin, and R. Kimmich, J. Chem. Phys. **116,** 5217 (2002)

[34] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. **55,** 572 (1971)

[35] N. Fatkullin, R. Kimmich, E. Fischer, C. Mattea, U. Beginn, and M. Kroutieva, New J. Phys. **6,** 46 (2004)

[36] I. I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millmann, P. Kusch, Phys. Rev. **38** 318 (1938)

[37] G. V. Vinogradov, *Fundamental problems concerning the interrelation of the structureof polymers and their rheological properties in the fluid state*, 1974

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt…

…Herrn Prof. Dr. R. Kimmich für die Ermöglichung und Betreuung dieser interessanten Doktorarbeit.

…Herrn Prof. Dr. Nail Fatkullin für seine Beiträge zum Gelingen der vorliegenden Arbeit.

…Herrn Prof. Dr. Peter Reineker für die Übernahme des 2.Gutachtens.

…Herrn Hans Wiringer und Frau Brigitte Kast für die Hilfe und Unterstützung bei allen technischen und nicht-technischen Fragen und Problemen.

…Herrn Dr. Karl-Heinz Spohn für die Unterstützung bei allen chemischen Fragestellungen.

…den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Buhai, Dr. Mattea, Dr. Kausik und Dr. Farrher für die Unterstützung bei wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Problemen und für die nette Zusammenarbeit.

…Simone und Daniel für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

... meiner Mutter, der ich diese Arbeit widmen möchte.

Lebenslauf

Name:	Markus Kehr
Adresse:	Lehrer-Tal-Weg 13, 89075 Ulm
Geburtsdatum:	31. Juli 1978
Geburtsort:	Ulm
Familienstand:	ledig
Nationalität:	deutsch
Schulbildung:	1985-1989 Martin-Schaffner-Grundschule Ulm 1989-1998 Lessing-Gymnasium Neu-Ulm
Wehrdienst:	Sept.1998-Juni 1999 KRK-Lazarett Ulm Dornstadt
Studium:	Okt.1999-Okt.2004 Studium der Mathematik und Physik für das höhere Lehramt an Gymnasien Abschluss: 1.Staatsexamen Thema der wissenschaftlichen Arbeit: „Der Stern-Gerlach-Versuch als Demonstrationsexperiment“
Promotion:	Ab Nov.2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Sektion Kernresonanzspektroskopie der Universität Ulm Anfertigung der Dissertation: „NMR-Untersuchungen zu inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in Polymerschmelzen“
Tag der Promotion:	22. November 2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Markus Kehr