

NMR-Untersuchungen von Polymerschmelzen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Marie-Luise Stefanie Trutschel

geboren am 7. Juli 1985 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Kay Saalwächter (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Wolfgang Paul (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Claudia Schmidt (Universität Paderborn)

öffentliche Verteidigung: 25.01.2019

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1. Motivation	5
1.2. Aufbau der Arbeit	9
2. Polymerphysikalische Grundlagen	11
2.1. Wichtige Größen	11
2.1.1. Molekulargewicht	11
2.1.2. Kuhnlänge	12
2.1.3. Strukturelle Isomerie	13
2.1.4. Reibungskoeffizient	13
2.1.5. Glastemperatur	15
2.2. Bewegungsmodelle	15
2.2.1. Rousemodell	15
2.2.2. Reptationsmodell	18
2.2.3. Konturlängenfluktuation und Constraint Release	19
2.2.4. Orientierungsautokorrelationsfunktion (OAKF)	21
3. Theoretische Grundlagen der NMR	26
3.1. Wechselwirkungen	27
3.1.1. Chemische Verschiebung	28
3.1.2. J-Kopplung	28
3.1.3. Dipolare Kopplung	29
3.1.4. Quadrupolare Kopplung	29
3.2. Relaxation	30
3.3. Dichteoperator und Wirkung von Pulsen	32
3.4. Average Hamiltonian Theorie	33
3.4.1. Average Hamiltonian Theorie am Beispiel der Baum-Pines-Sequenz	34
3.5. Wirkung des Doppelquanten Hamiltonian	38
3.6. Multiquanten- NMR (MQ NMR)	40
3.7. MQ-NMR für kurze Evolutionszeiten	47
4. Messmethoden und -sequenzen	50
4.1. Freier Induktionszerfall (FID)	50
4.2. Hahnechosequenz	50
4.3. Diffusion	51
4.4. Messmethoden basierend auf DQ-Kohärenzen	53
4.4.1. Baum-Pines-Sequenz	54
4.4.2. Dreipuls-Sequenz (3p)	57
4.4.3. 2p Sequenz	59
5. Proben	62
5.1. Probencharakterisierung	62
5.2. Phasenseparation	66

6. Diffusionskoeffizienten und T2-Filtereffekte	71
6.1. Diffusionskoeffizienten aus der Feldgradientendiffusometrie	71
6.2. T_2 -Filtereffekte und Magnetisierungsaustausch	79
6.2.1. Qualitative Beobachtungen durch Variation der Messbedingungen	80
6.2.2. Effektive T_2 - Relaxationszeit	83
6.2.3. Zerlegung der gefilterten Hahn-Echokurven	85
6.2.4. Spindiffusionsmodelle	92
7. Auswertung der Orientierungsautokorrelationsfunktionen	101
7.1. Auswertung OAKF	101
7.2. ^2H -DQ NMR und der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf ^1H -DQ NMR	105
7.3. Mischungen aus protonierten und deuterierten Polybutadien gleichen Molekulargewichtes	113
7.4. Triblocke mit deuterierten Enden	116
7.5. Mischungen protonierter Ketten in deuterierter Matrix	121
8. Zusammenfassung	127
A. Anhang	130
A.1. Beispiel für Simpson- Simulationscode	130
A.2. 3p-Sequenz	131
A.3. Optimierung 2p-Sequenz	133
A.4. Modellrechnung dreidimensionale Diffusion in ein ausgedehntes Loch von außen	135
Publikationen	148
Danksagung	149
Lebenslauf	150
Eidesstattliche Erklärung	151

1. Einleitung

1.1. Motivation

Polymere wie Stärke, Zellulose und Kautschuk werden seit Jahrhunderten genutzt. Die gezielte Veränderung z.B. von Kautschuk begann aber erst 1839 mit der von Charles Goodyear entwickelten Vulkanisation. Dabei handelt es sich um ein rein empirisch gefundenes Verfahren zur Vernetzung von Kautschuk. Über den genauen Aufbau von Kautschuk war damals wenig bekannt. 1826 hatte Faraday die Summenformel C_5H_8 hergeleitet, aber erst Williams entdeckte durch Destillation von Kautschuk 1860 das Isopren [1].

Bereits zu 1835 wurden die Reaktion von Styrol zu Polystyrol beobachtet [2], aber erst seit Ende des 19. Jahrhunderts wurden die Reaktionen von Monomeren zu gel- oder gummiartigen Substanzen genauer untersucht und als Polymerisation bezeichnet. Wie die Ausgangsstoffe im Polymer verbunden sind, war viel diskutiert. Erst Anfang des 20. Jahrhunderts konnte Staudinger zeigen, dass es sich um kettenförmige Makromoleküle handelt mit der Grundeinheit eines Isoprens. Die einzelnen Isoprene sind durch kovalente Bindungen verbunden. Ein Molekül kann dabei aus vielen Tausend Grundeinheiten bestehen.

Der Kautschukmangel während der Weltkriege führte zu einer gesteigerten Erforschung und Herstellung von Synthetikautschuk. Durch die bahnbrechenden Entdeckungen des Titan-basierten Katalysators zur Herstellung von Polyethylen durch Ziegler und deren Anwendung zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen durch Natta, konnten Polymere günstig und in großen Mengen produziert werden. Dafür erhielten sie 1963 den Nobel-Preis für Chemie. Mit der Zeit haben synthetische Polymere nach und nach natürliche Rohstoffe wie Holz ersetzt. Der Marktanteil von Synthetikautschuk gegenüber natürlichem Kautschuk lag 2005 bei 57%, was 12 Mio. Tonnen entspricht [3].

Polymere haben heute in alle Bereiche des modernen Lebens Einzug gehalten. Aus ihnen werden Isolatoren, Reifen, Dichtungen, Lacke, Textilien, Schutzhandschuhe, Einwegspritzen, Verpackungsmaterial, Salbengrundlagen oder beschusshemmende Westen hergestellt. So vielfältig die Anwendungsgebiete sind, so vielfältig sind auch die physikalischen Eigenschaften. Je nach verwendetem Monomer, der Kettenlänge, Grad der Verzweigung und Vernetzung lassen sich die Glastemperatur, die Kristallinität, die Elastizität, die Festigkeit, Löslichkeit und viele weitere Stoffeigenschaften einstellen. Die Variation dieser Eigenschaften geschieht heute aber immer noch meist auf empirischem Weg [4]. Die genauen Zusammenhänge von Struktur und den resultierenden Eigenschaften sind trotz intensiver Forschung unvollständig.

Die Charakterisierung der Polymereigenschaften erfolgt mittels vielfältiger Messverfahren: mechanische Analysen, Streuung, Kalorimetrie und verschiedenste spektroskopische Methoden dienen der Bestimmung von Kettenlänge, chemischer Struktur und dem thermodynamischen Verhalten. Sie beruhen alle auf unterschiedlichen physikalischen Modellen mit verschiedenen Anwendungs- und Gültigkeitsbereichen. Ergänzt werden die Messungen durch Theorie und Simulation. Die Ergebnisse all dieser Techniken ermöglichen ein umfassendes Bild der physikalischen Eigenschaften. Beim Vergleich

der Ergebnisse verschiedener Messverfahren und Modellpolymere zeigen sich universelle Verhaltensweisen sowohl in Abhängigkeit der Kettenlänge [5, 6, 7, 8] als auch in Abhängigkeit der Zeit (Relaxationskurven und Korrelationsfunktionen). Essenziell sind die besonderen mechanischen Eigenschaften die aus dem Aufbau aus langen Ketten herrühren.

Polymere bestehen, vom altgriechisch basierten Namen her, aus vielen (poly) Teilen (meros). Durch die Verknüpfung dieser (vielen) Teile zu einer Kette ergeben sich vollkommen neue Eigenschaften, die das Monomer (ein Teil) allein nicht hat. Ist die Kette lang genug um sich zu verschlaufen, lässt sich Gummielastizität beobachten. Durch eine einwirkende Kraft wird das Polymer verformt und kehrt danach wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Ein Beispiel dafür ist ein Gummiball, der auf den Boden fällt und annähernd wieder auf seine Ausgangshöhe springt. Sind die Ketten nicht lang genug, kann dieses Verhalten auch durch chemische Vernetzung der Ketten hervorgerufen werden. Die dabei entstehenden Vernetzungspunkte sind unlösbar. Die Verschlaufungen hingegen, welche im weiteren auch Entanglements genannt werden, verbinden die Ketten nur temporär miteinander.

Nachdem eine Kraft auf das Polymer gewirkt und es verformt hat, erfolgt die Rückkehr in den Ausgangszustand über Relaxation der Ketten. Mit Hilfe des Fluktuation-Dissipationstheorems kann die Relaxation, welche auf molekularer Ebene stattfindet mit makroskopischen Größen, wie dem Schermodul in Verbindung gebracht werden. Der Schermodul $G(t)$ ist eine Größe mit der die Relaxation auf einer breiten Zeitskala beobachtet werden kann. Hierbei ist der Schermodul bei homogenem und inkompressiblem Material der Quotient aus mechanischer Spannung $\sigma(t)$ und Deformation γ ($G(t) = \sigma(t)/\gamma$). Das Fluktuation-Dissipationstheorem liefert folgenden Zusammenhang zwischen dem Schermodul und kleinen Fluktuationen der Spannung $\langle \sigma(0), \sigma(t) \rangle < \sigma(0), \sigma(t) \rangle = G(t)kT/V$ [9]. Ein typischer Verlauf des Schermoduls ist in Abbildung 1(a) dargestellt. Der Schermodul fällt für kurze Zeiten zunächst ab. Das Polymer verhält sich zunächst wie ein Glas. Es finden nur sehr lokale Umordnungen von Atomen statt. Für größere Zeiten beginnen sich im Übergangsbereich auch Monomere und kurze Kettenabschnitte zu verschieben. Der Glaszustand und der Übergangsbereich sind für alle Molekulargewichte zu beobachten und gehen auf die Relaxation kleiner Untereinheiten der Polymerkette zurück. Wenn die Kette Entanglements besitzt, also das Molekulargewicht größer als das Entanglementmolekulargewicht M_e , so ergibt sich für längere Zeiten ein Plateau (siehe Abb. 1(a)). Das heißt, obwohl das System mehr Zeit hat zu relaxieren, wird es solange in seinem Zustand gehalten bis die Lebensdauer der Entanglements erreicht ist. Bei Zeiten, welche länger als die Lebensdauer der Entanglements sind, sinkt $G(t)$ wieder und die Polymerkette relaxiert weiter. Ohne Entanglements fällt die Gesamtkurve ohne Plateau ab. Je länger die Kette, und somit auch sein Molekulargewicht M , ist, desto größer ist auch das Plateau. Die Höhe des Plateaus hängt von der Dichte der Entanglements ab. Bei vernetzten Ketten ist das Plateau unendlich lang [10].

Eine weitere Möglichkeit der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bietet die dynamisch-mechanische Analyse mit Hilfe einer periodischen Kraft. Die mechanische Spannung ist dann z. B. sinusförmig moduliert und die linear viskoelastische Probe antwortet mit einer phasenverschobenen sinusförmigen Deformation [4]. Der Schermo-

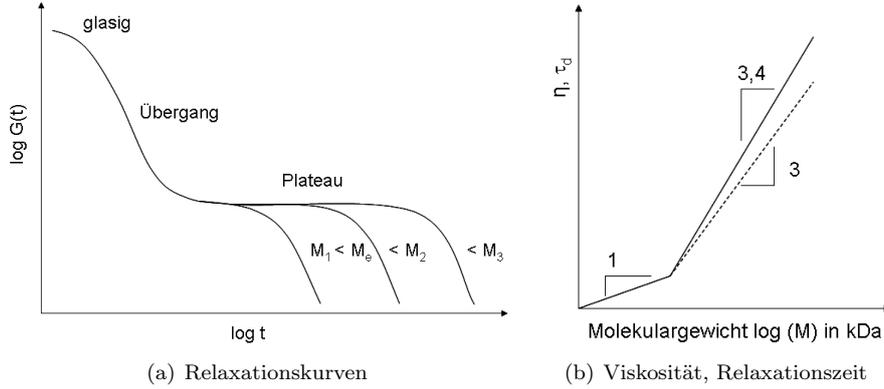


Abbildung 1: (a) Schermodul in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Kettenlängen (Molekulargewicht M). M_e ist das Molekulargewicht zwischen zwei Verschlaufungen (Entanglements). (b) Viskosität η und die Relaxationszeit τ_d in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Der Anstieg 1 gilt für nicht verschlaufte Polymere. Für verschlaufte Polymere wird ein Anstieg von 3,4 gemessen und ein Anstieg von 3,0 durch deGennes Reptationsmodell vorhergesagt.

dul wird dann eine komplexe Größe $G^*(t)$. Der Realteil ist der Speichermodul und der Imaginärteil der Verlustmodul. Auch der Speichermodul besitzt einen Plateaubereich für verschlaufte oder vernetzte Ketten, dessen Höhe unabhängig von der Kettenlänge ist. Der Verlustmodul besitzt ein Maximum an der Stelle ω_{max} . Das Reziproke von ω_{max} wird als Relaxationszeit τ_d bezeichnet. Bei Messungen der Relaxationszeiten für verschiedene Kettenlängen ergibt sich für unverschlaufte Polymere eine Potenzfunktion mit dem Exponenten eins [11] und für verschlaufte Polymere eine Potenzfunktion mit einem Exponenten von 3,3-3,6 [12, 13, 11, 14] (siehe Abbildung 1(b)).

Für die Viskosität gilt die gleiche Abhängigkeit von der Kettenlänge, wie für die Relaxationszeit. Unterhalb des kritischen Wertes M_c , der in der Größenordnung von M_e liegt, wird für die Viskosität ein Exponent von eins beobachtet und oberhalb des kritischen Wertes von 3,4 [15]. Die Existenz eines kritischen Wertes für die Kettenlänge und die Exponenten von 1 und ca. 3,4 für die Ketten unterhalb bzw. oberhalb des kritischen Wertes sind universelle Eigenschaften der Polymere, die aber nur schwer theoretisch zu beschreiben sind [10]. Das Röhrenmodell von deGennes sagt einen Exponenten von 3 voraus [16]. Hierbei wird jedoch die Annahme getroffen, dass sich eine Testkette durch eine Röhre aus unbeweglichen Ketten bewegt. Durch Einführung einer zusätzlichen Konturlängenfluktuation (CLF) konnte Doi den Exponenten von 3,4 erklären [17]. Die CLF basiert auf der Bewegung der Kettenenden und wird in Abschnitt 2.2 zusammen mit weiteren Modellen näher erklärt. Die rheologischen Messungen von Liu et al. an Testketten in einer umgebener Matrix aus extrem langen Ketten zeigten einen Exponenten von 3,1 [13], d.h. das der Exponent 3,4 auch von der Bewegung der

Ketten, welche die Röhre bilden herrühren könnte. Dieser Effekt wird als *constrained release* (CR) bezeichnet. Wenn die Polymerketten also extrem lang sind, dann sollten sowohl CR als auch CLF zu vernachlässigen sein und ein Exponent von 3 sich für die Molekulargewichtsabhängigkeit ergeben. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit soll es sein den Einfluss von CR und CLF mit verschiedenen Festkörper-NMR-Methoden zu untersuchen. Die NMR bietet die Möglichkeit die Relaxationszeiten τ_d , aber auch den Diffusionskoeffizienten D von Polymeren zu bestimmen. Des weiteren können über die Definition einer Orientierungsautokorrelationsfunktion die Bewegung der Polymerkette auf einem breiten Zeitbereich beobachtet werden. Der Vergleich mit den Ergebnissen einer Vielzahl von Untersuchungsmethoden soll die Vor- und Nachteile der verschiedenen Messungen aufzeigen.

Ein Exponent von 3.0 konnte zuvor auch mittels dielektrischer Spektroskopie von Adachi et al. [18] in Mischungen mit extrem langkettiger Matrix bestimmt werden. Bei der dielektrischen Spektroskopie (DS) wird die Polarisation der Probe in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Wechselfeld mit variiert Frequenz gemessen. Der Proportionalitätsfaktor zwischen den beiden Größen ist die komplexe dielektrische Funktion. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion zeigt auch primär ein Maximum bei $\omega_{max} = \tau_d^{-1}$ bei Typ A Polymeren, wie Polyisopren. In Polyisopren liegen die Dipolmomente der Monomere entlang des Polymerrückrades, sodass das Gesamtdipolmoment dem End-zu-Endvektor entspricht. Bei zwei verschiedenen Kettenlängen ergeben sich dabei auch zwei Maxima mit unterschiedlichen ω_{max} . Um das Problem der Separierbarkeit dieser zwei Maxima zu umgehen, hat Adachi et al. eine mit dielektrischer Spektroskopie messbare Testkette (Polyisopren) und eine nicht mit DS messbare Kette (Polybutadien) als Matrix verwendet. Gemische aus verschiedenen Polymeren entmischen sich meist und nur wenige Polymere können über einen breiten Temperaturbereich in Mischung bleiben. Die Mischbarkeit von Polymeren wird in Abschnitt 5.2 diskutiert.

Die Exponenten für dielektrische und rheologische Messungen in Proben mit nur einer Kettenlänge sind gleich, was bestätigt, dass dielektrische und viskoelastische Relaxation die gleiche globale Kettenbewegung messen [19]. Dennoch sind die dielektrische und die viskoelastische Relaxationsfunktion (Imaginärteile in Abhängigkeit von der Frequenz) nicht gleich. Das viskoelastische Relaxationsspektrum ist breiter als das dielektrische und die Maxima bei ω_{max} sind leicht verschoben [14]. Die dielektrische Spektroskopie ist insensitiv gegenüber CR, was Wang et al. mittels Simulation [20] und Glomann et al. experimentell [14] gezeigt haben. Dies ist in dem Sinne überraschend, da Adachi et al. berichten CR mit dielektrischer Spektroskopie beobachtet zu haben. Doch auch bei rheologischen Messungen in langkettiger Matrix, welche sensitiv gegenüber CR ist, gibt es auch Veröffentlichungen die keinen Exponenten von 3.0, sondern weiterhin 3,4 bzw. 3,3 für beide, Mischung und reines Polymer, sehen [21, 12]. Eine Ursache für die verschiedenen Exponenten sind Unterschiede in der Bestimmung der Maxima. Eine weitere Ursache kann die unterschiedliche Probenqualität hinsichtlich der einheitlichen Länge der verwendeten Polymere sein. Auch unterschiedliche Modellannahmen und Fitintervalle haben Einfluss auf den erhaltenen Exponenten. Zur Vereinfachung der weiteren Diskussion und Auswertung der Daten werden in Kapitel 2 zunächst grundlegende Größen definiert und die wichtigsten Modelle vorgestellt.

Mechanische und dielektrische Messverfahren können das gesamte Bewegungsspektrum der Polymerketten untersuchen. Dieser große Zeitbereich kann auch mit Hilfe verschiedener Techniken der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) komplett abgedeckt werden. T_1 Relaxometrie, zu der auch fieldcycling NMR gehört, detektiert die Bewegung zwischen $10^2\text{Hz} < \nu < 10^8\text{Hz}$ [22]. T_2 - Relaxometrie [23] und Multiquanten NMR [24, 25, 26] untersuchen die mittlere Zeitskala. Mit pulsed field gradient NMR lassen sich Diffusionsbewegungen in der Größenordnung bis zu wenigen Sekunden messen.

Die NMR nutzt die Ausrichtung von Kernspins parallel und antiparallel zum Magnetfeld. Die Anzahl der Spins, die parallel ausgerichtet sind, ist etwas größer als die die antiparallel ausgerichtet sind. Dieser kleine Unterschied lässt sich mit einem elektromagnetischen Puls auslesen. Das empfangene Signal enthält Informationen über die Umgebung der Kerne, deren Bewegung und Orientierung im Magnetfeld. Mit spezialisierten Pulsfolgen lassen sich gezielt Informationen der Spins herausfiltern. Ein großer Nachteil ist die geringe Anzahl an Spins, die zum Signal beitragen.

Die NMR hat gegenüber anderen Spektroskopischen Methoden den Vorteil keine Farbstoff oder Sensormoleküle zu benötigen und kaum Einschränkungen in der Wahl der Testpolymere. Bei sowohl ^1H -NMR als auch Neutronenspin echo (NSE) ist es möglich Ketten unsichtbar zu machen, indem Wasserstoff (^1H) durch Deuterium ersetzt wird. Der untersuchte Zeitbereich von NSE liegt im ns Bereich und der von fieldcycling NMR im ns- μs Bereich. Fieldcycling NMR besitzt somit eine breite Zeitskala zur Messung der Bewegung der Polymere.

In dieser Arbeit wird mit Hilfe von Doppelquanten-NMR die Bewegung von Polybutadien (PB) im Bereich von Nanosekunden bis Millisekunden beobachtet. Mittels PFG-STE wird der Diffusionskoeffizient bestimmt. Dies geschieht für PB mit verschiedenen Kettenlängen, in langkettiger Matrix aus deuteriertem PB und für partiell deuteriertes PB. Die Ergebnisse sind in [8, 27] publiziert.

1.2. Aufbau der Arbeit

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden Definitionen von charakteristischen Größen und Eigenschaften von Polymeren vorgestellt. Die schon genannten Bewegungsmodelle werden detailliert beschrieben und der derzeitige Stand der Forschung daran diskutiert. Die Orientierungsautokorrelationsfunktion (OAKF) wird eingeführt um die mikroskopische Bewegung der Polymerkette auf verschiedenen Zeitskalen zu veranschaulichen. Die Bewegungsmodelle werden mit der OAKF in Verbindung gebracht und mit anderen Korrelationsfunktionen verglichen. Das dritte Kapitel behandelt die NMR und die Möglichkeiten der Berechnung der wirkenden Hamiltonoperatoren im NMR-Experiment, sowie Simulationen der Pulssequenzen. Im Anschluss wird der Zusammenhang zwischen den Messsignalen der Doppelquantenpulssequenz und der OAKF erklärt. Die daraus folgende kürzere DQ-Pulssequenz ist in [27] veröffentlicht. Die technischen Details der verwendeten Pulssequenzen werden im vierten Kapitel beschrieben. Danach werden die Proben vorgestellt und einige Besonderheiten, die beachtet werden müssen aufgezeigt. Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse der Echomessungen vor-

gestellt und diskutiert. Die Diffusionskoeffizienten sind in [27] publiziert worden. Die Ergebnisse der Doppelquantenmessungen werden im siebenten Kapitel dargestellt und mit Ergebnissen anderer Messmethoden verglichen. Der Einfluss der deuterierten Polybutadiene auf die DQ-NMR-Messungen ist in [8] publiziert worden. Die Auswertung der DQ-Messungen von Testketten in deuterierter, hochmolekulargewichtiger Matrix sowie die partiell deuterierten Polybutadiene sind in [27] veröffentlicht worden. Das letzte Kapitel ist eine kurze Zusammenfassung.

2. Polymerphysikalische Grundlagen

2.1. Wichtige Größen

Die Polymerphysik ist ein noch vergleichsweise junger Forschungsbereich in dem sich die verwendeten Größen erst nach und nach herauskristallisiert haben. Beim Vergleich von Literaturdaten muss daher genau auf die Definition der verwendeten Größen geachtet werden. So werden verschiedene Zahlenmittel für die Angabe des Molekulargewichtes verwendet. Auch die Bedeutung eines Kuhnsegmentes kann in verschiedenen Modellen unterschiedlich sein. Im Folgenden werden einige wichtige polymerphysikalische Größen erklärt und die im Verlauf dieser Arbeit betrachteten Bewegungsmodelle für Polymere vorgestellt.

2.1.1. Molekulargewicht

Ausgangspunkt jeder Polymerkette sind einzelne Monomere, die während der Polymerisation zu langen Ketten verbunden werden. Die Masse eines Monomers ist M_0 . Die Anzahl an Monomeren, die in einer Kette aneinander kovalent gebunden sind ist der Polymerisationsgrad N . Die Masse einer Kette ergibt sich zu $M_N = NM_0$. Die Molmasse einer Kette wird auch Molekulargewicht genannt und in [g/mol] oder dem äquivalenten Dalton [Da] angegeben.

Bei der Polymerisation im Labor entstehen Polymerketten unterschiedlicher Länge. Die Anzahl an Ketten mit N Monomeren ist dann n_N . Bei der Angabe des Molekulargewichtes kann auf verschiedene Mittelwerte zurückgegriffen werden. Um diese beschreiben zu können, werden zunächst die Momente m_k wie folgt definiert:

$$m_k = \sum_N n_N M_N^k \quad (1)$$

Die Ordnung des Moments ist durch den Exponenten k von M_N gegeben. Das nullte Moment m_0 ist normiert auf 1 [28].

$$m_0 = \sum_N n_N = 1 \quad (2)$$

Das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichtes ist wie folgt definiert:

$$M_n = \frac{m_1}{m_0} = \sum_N n_N M_N \quad (3)$$

Das Massenmittel M_w des Molekulargewichtes ist wie folgt definiert:

$$M_w = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\sum_N n_N M_N^2}{\sum_N n_N M_N} \quad (4)$$

Beide Mittelwerte werden verwendet um die Molekulargewichtsabhängigkeit verschiedener physikalischer Größen zu untersuchen.

Das Verhältnis aus Massenmittel und Zahlenmittel wird als Polydispersitätsindex PDI bezeichnet und gibt an, wie breit die Verteilung der Molmassen ist.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} > 1 \quad (5)$$

Je näher der PDI an 1 ist, desto schmaler ist die Verteilung der Molekulargewichte. Die Breite der Verteilung lässt sich durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Je schmaler die Verteilung, desto besser lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss des Molekulargewichtes schließen.

2.1.2. Kuhnlänge

Das Monomer, wie es im oberen Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird, ist die Grundeinheit der Kette aus chemischer Sicht. Daneben gibt es auch die Definition einer kleinsten Einheit aus physikalischer Sicht. Die Basis dafür ist die Annahme, dass die Polymerkette als flexible, ideale Kette angesehen werden kann. Dazu müssen sich die anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den Monomeren gegenseitig aufheben. Zur Beschreibung der Polymerkette wird das *freely rotating chain* Modell verwendet. Es werden dabei nur der Torsionswinkel, der Bindungswinkel und die Bindungslänge betrachtet. Die Flexibilität kommt durch die variablen Torsionswinkel zustande. Bindungswinkel und Bindungslänge sind weitestgehend konstant. Eine Kette verhält sich ideal, wenn es keine Wechselwirkungen zwischen weit entfernten Monomeren einer Polymerkette gibt. Dies kann durch Lösen in einem guten Lösungsmittel bei θ -Temperatur realisiert werden. Zu den idealen Ketten zählen auch Polymerschmelzen. Die umgebenden Polymerketten der Schmelze schirmen die Monomere ab. Die Wechselwirkungen mit weit entfernten Monomeren der selben Polymerkette sind dann zwar noch möglich, aber lassen sich nicht von denen von/mit anderen Ketten unterscheiden.

Eine ideale Kette besteht im *freely rotating chain* Kettenmodell aus N_{kuhn} frei verbundenen effektiven Bindungen mit einer jeweiligen Bindungslänge b . Die Bindungslänge b wird auch als Kuhnlänge bezeichnet. Hierbei handelt es sich um den kleinsten Kettenabschnitt, der sich verhält wie ein steifes Kettenglied bzw. der hinsichtlich seiner Orientierung unabhängig vom Vorgängerabschnitt ist. Dies sind meist einige Monomere, die dann das Kuhnsegment bilden. Das *freely rotating chain* Kettenmodell ist anwendbar für alle idealen Ketten. Die maximale Länge der idealen Polymerkette R_{max} ist gleich der der realen Kette.

$$R_{max} = Nl \cos \frac{\alpha}{2} = N_{kuhn}b \quad , \quad (6)$$

wobei l die Bindungslänge zwischen den Monomeren und α der Bindungswinkel ist. In Abbildung 2 ist eine Polymerkette in trans Konformation schematisch dargestellt. Der Bindungswinkel α , die Bindungslänge l und die maximale Polymerlänge R_{max} sind darin eingezeichnet.

Auch das quadratische Mittel des End-zu-End-Abstandes $\langle R^2 \rangle$ ist bei idealer und

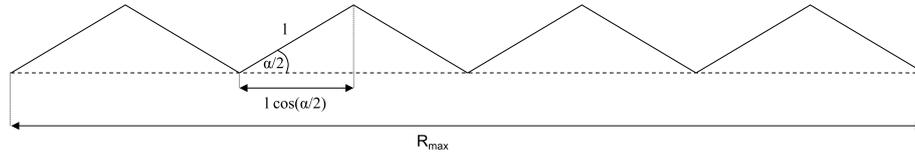


Abbildung 2: Schema einer idealen Polymerkette in trans Konformation mit dem Bindungswinkel α , der Bindungslänge l zwischen zwei Monomeren und der maximalen Länge der Polymerkette R_{max} [29]

realer Kette gleich:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = (N-1)C_\infty l^2 = N_{kuhn} b^2 \quad (7)$$

Hierbei sind \vec{l} die Bindungsvektoren zwischen den Monomeren und $C_\infty = \frac{1+\langle \cos \alpha \rangle}{1-\langle \cos \alpha \rangle}$ das Charakteristische Verhältnis. Die Kuhnlänge ist somit [28]:

$$b = \frac{(N-1)C_\infty l^2}{R_{max}} \quad (8)$$

2.1.3. Strukturelle Isomerie

Die chemische Mikrostruktur der Polymere lässt sich nicht bei allen physikalischen Eigenschaften vernachlässigen. Besonders die Glastemperatur und der Reibungskoeffizient zeigen Abhängigkeiten vom Einbau der Monomere. Zwei Substanzen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Mikrostruktur heißen Isomere. Die Umwandlung zwischen den Isomeren ist nur durch Brechen kovalenter Bindungen möglich. Bei Polymeren mit Doppelbindung oder Ringsystemen gibt es Bindungen die nicht frei rotieren können. Diese Polymere können strukturelle Isomerie besitzen. Die Isomere unterscheiden sich anhand des Einbaus der Monomere in die Polymerkette. Bei Polybutadien gibt es trans-, cis- und vinyl-Isomere die alle innerhalb einer Polymerkette auftreten können. Die Häufigkeit der Isomere hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

2.1.4. Reibungskoeffizient

Der molekulare Reibungskoeffizient ζ ist definiert über die Kraft, die benötigt wird um ein einzelnes Molekül durch ein Lösungsmittel mit Einheitsgeschwindigkeit zu ziehen [30].

$$F_R = \zeta v \quad (9)$$

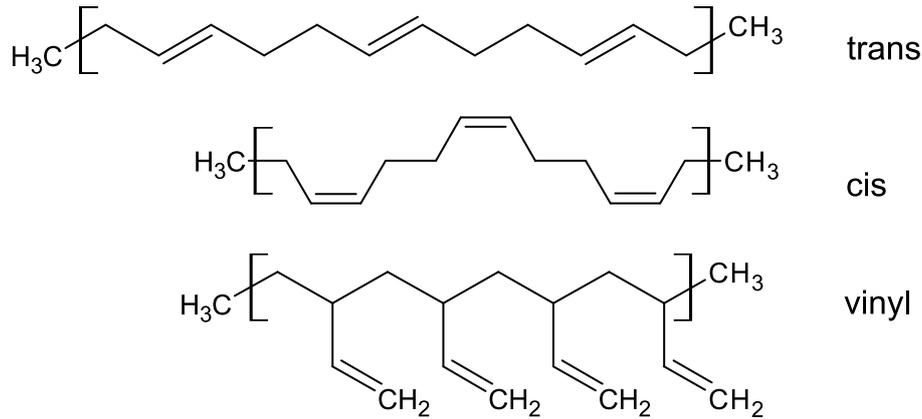


Abbildung 3: Strukturelle Isomerie von Polybutadien

Bewegt sich eine Kugel langsam durch eine Newtonsche Flüssigkeit, so ergibt sich das Gesetz von Stokes:

$$\zeta = 6\pi\eta R \quad (10)$$

η ist die Viskosität des Lösungsmittels und R der Radius der Kugel. Diese Definition für eine kolloidale Lösung ist auch übertragbar auf unverschlaufte Polymerschmelzen. In einer Polymerschmelze sind die Ketten gleichzeitig der Probekörper und das Lösungsmittel. Aus dem Gesetz von Stokes folgt, dass der Reibungskoeffizient direkt proportional zur Viskosität ist. Für Polymerketten unterhalb des Entanglementmolekulargewichts M_e gilt $\eta \sim M$. Daraus folgt, dass auch ζ abhängig vom Molekulargewicht ist. Unter der Bedingung, dass alle Segmente der Kette den gleichen Reibungskoeffizienten ζ_s besitzen, gilt

$$F_R = N\zeta_s v \quad (11)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Segmente der Kette. ζ_s ist dann unabhängig vom Molekulargewicht.

Genauso wie die Viskosität η ist auch der Reibungskoeffizient temperaturabhängig in Form einer Vogel-Fulcher-Funktion

$$\zeta = \zeta_0 \exp\left(\frac{1}{A(T - T_{VF})}\right) \quad (12)$$

Hierbei sind ζ_0 und A zwei Konstanten, die nur vom Polymer abhängen. T_{VF} ist die Vogel-Temperatur und liegt etwa 50K oberhalb der Glasübergangstemperatur, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Die Polymere verhalten sich nur wie eine Newtonsche Flüssigkeit, wenn sie frei diffundieren können. Auf kurzen Zeitskalen stellen sie keine Newtonsche Flüssigkeit dar, wodurch das Gesetz von Stokes nicht mehr anwendbar ist. Für die Viskosität gilt oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes M_c : $\eta \propto M^{3,5}$. Dennoch kann der Reibungskoeffizient der Kettensegmente weiterhin als molekulargewichtsunabhängig betrachtet werden, wenn $\eta \propto M^{3,5}\zeta_s$ angenommen wird. Büche, Fox und Allen konnten zeigen, dass

dann alle Reibungskoeffizienten von verschiedenen Molekulargewichten eines Polymers wieder auf einer Kurve mit der Form einer Vogel-Fulcher-Funktion liegen [30, 31]. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität geht somit auf die Temperaturabhängigkeit des segmentellen Reibungskoeffizienten zurück.

2.1.5. Glastemperatur

Eine der charakteristischen Eigenschaften der Polymere ist das Vorhandensein einer Glastemperatur T_g . Dabei handelt es sich nicht um einen Phasenübergang wie bei der Schmelz- oder Siedetemperatur. Es handelt sich viel mehr um den Temperaturbereich in dem die kinetische Energie des Systems nicht mehr ausreicht das System in ausreichend kurzer Zeit ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Unterhalb der Glastemperatur liegt das Polymer in einem Nichtgleichgewichtszustand vor. Bewegung findet zwar auch im glasigen Zustand statt, aber der Bewegungsbereich ist stark eingeschränkt auf Grund eines geringeren freien Volumens. Glas besitzt, im Gegensatz zu Kristallen, keine geordnete Struktur über große Bereiche, sondern nur eine Nahordnung wie Flüssigkeiten. Die Nahordnung beschreibt den mittleren Abstand zum nächsten Molekül. Oberhalb der Glastemperatur ist das Polymer flüssig und im thermischen Gleichgewicht.

Wirkt auf ein Polymer, oberhalb der Glastemperatur, eine periodische Kraft, deren Frequenz schneller als die Segmentrelaxation des Polymers ist, so verhält es sich auch wie ein Glas [9]. Die Zeit, die zur Relaxation bei einer bestimmten Temperatur benötigt wird, heißt τ_α . Diese Relaxationszeit bestimmt den Übergang vom Glas zum gummielastischen Verhalten und zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die dem Vogel-Fulcher-Gesetz folgt [9] (analog Gleichung 12).

Die Glastemperatur lässt sich mittels *differential scanning calorimetry* (DSC) bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass es keinen abrupten Knick oder Sprung in der Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur gibt. Die Wärmekapazität verändert sich stark im Bereich um die Glastemperatur. Der genaue Verlauf hängt aber von der Heiz- bzw. Kühlrate ab. Auch das Molekulargewicht hat bei kurzen Polymerketten einen Einfluss auf T_g . Die Ursache dafür ist, dass die Kettenenden mehr freies Volumen zur Verfügung haben als die Mitte. Bei großen Molekulargewichten sind die Kettenenden vernachlässigbar und T_g konstant. Je niedriger die Temperatur ist, desto geringer ist das freie Volumen. An der Vogel-Fulcher-Temperatur ist das freie Volumen kleiner als ein kritisches Volumen V_{crit} . Die Glastemperatur liegt ungefähr 50 K oberhalb der Vogel-Fulcher-Temperatur.

2.2. Bewegungsmodelle

2.2.1. Rousemodell

Das Rousemodell ist ein mikroskopisches Modell zur Beschreibung der Dynamik unverschlaufener linearer Polymerketten. Die Polymerkette besteht dabei aus N_R Kugeln mit einem Reibungskoeffizienten ζ_R , welche durch Federn miteinander verbunden sind. Die Federn ermöglichen das Dehnen und Zusammenziehen der Kette, um die elastischen Eigenschaften der Polymere zu berücksichtigen. Als mittlere Länge einer Feder

wird b , die Kuhnlänge, gewählt, da diese Länge den Übergang von der steifen zur flexiblen Kette kennzeichnet [28]. Jedes einzelne Kugel-Federpaar beschreibt dabei das Verhalten eines Polymerkettensegments aus mehreren Monomeren. Die Segmente sind so groß gewählt, dass die Kette gaußsches Verhalten zeigt. Das heißt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung des End-zu-Endabstandes gaußförmig ist.

$$p(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp - \frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \quad (13)$$

Die gaußsche oder „ideale“ Kette hat annähernd keine Wechselwirkungen basierend auf dem ausgeschlossenen Volumen [9]. Es gibt somit auch keine Effekte, die auf verschiedene freie Volumina zurückgehen.

Auf die Kette wirken Reibungskräfte $\vec{F} = \zeta \frac{d\vec{r}}{dt}$ und elastische Kräfte (entropisch) $\vec{F} = \frac{3kT}{\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle} \vec{r}$. Daraus folgt für die Bewegung jeder inneren Kugel i mit $i \in \{2, N_R - 1\}$ [32]:

$$\zeta \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{3kT}{b^2} (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) + \frac{3kT}{b} (\vec{r}_{i-1} - \vec{r}_i) \quad (14)$$

[9] mit \vec{r}_i dem Vektor zwischen Koordinatenursprung und der Position der i -ten Kugel. Auf das System wirken zudem noch stochastische Kräfte auf Grund von thermischer Bewegung. Diese können in Form einer zusätzlichen Kraft \vec{F}_{therm} auf der rechten Seite berücksichtigt werden (Langevin DGL) oder indem alle Orte r_i als mittlere Position einer Verteilungsfunktion betrachtet werden. Die Lösung der Langevin DGL ist grundsätzlich einfacher, enthält aber nicht alle Informationen, die aus den Verteilungsfunktionen herrühren. Die Lösungen dieses Systems in einer Dimension haben folgende Form:

$$x_i \sim \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \exp(i\delta) \quad (15)$$

Hierbei ist τ eine Relaxationsrate, welche durch die Reibungseffekte verursacht wird. Die abfallende Exponentialfunktion dämpft die Schwingung der Federn. Die Schwingung ist charakterisiert durch die Phasenverschiebung δ . Auf Grund der losen Kettenenden, auf die keine elastischen Kräfte wirken, folgt die Randbedingung:

$$\vec{r}_2 - \vec{r}_1 = \vec{r}_{N_R} - \vec{r}_{N_R-1} = 0 \quad (16)$$

[9] Für die Phasenverschiebung δ ergeben sich durch die Randbedingung dann:

$$\delta_p = \frac{p\pi}{N_R - 1} \quad (17)$$

mit $p \in \{0, N_R - 1\}$. Die dazugehörigen Relaxationsraten können durch Diagonalisierung der Langevin DGL gewonnen werden. Eine ausführliche Beschreibung dazu gibt McLeish in Ref. [33]. Ausgangspunkt ist die Rousegleichung, welche bis auf den zusätzlichen Term für das Rauschen identisch ist mit Gleichung 14.

$$\zeta \frac{\partial \vec{R}(n, t)}{\partial t} = \frac{3kT}{b^2} \frac{\partial^2 \vec{R}(n, t)}{\partial n^2} + \vec{F}_{therm}(n, t) \quad (18)$$

Der Term $\vec{R}(n, t)$ beschreibt die Position auf der Kettenkontur in Abhängigkeit von n (Bogenmaß). Für die kontinuierlichen Randbedingungen gilt dann:

$$\frac{\partial \vec{R}(n, t)}{\partial t} \Big|_{n=1} = 0 \quad \frac{\partial \vec{R}(n, t)}{\partial t} \Big|_{n=N} = 0 \quad (19)$$

Durch harmonische Analyse von $\vec{R}(n, t)$ lässt sich Gleichung 18 diagonalisieren. Die dabei gewonnenen Fourierkoeffizienten $\vec{X}(p, t)$ werden auch als Rousemoden bezeichnet und sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \vec{R}(n, t) &= \vec{X}(0, t) + \sum_{p=1}^{\infty} \vec{X}(p, t) \exp\left(\frac{ip\pi n}{N}\right) \\ \vec{X}(p, t) &= \frac{1}{N} \int_0^N \vec{R}(n, t) \exp\left(\frac{ip\pi n}{N}\right) dn \end{aligned} \quad (20)$$

Auf Grund der Randbedingungen bleiben von den komplexen Exponentialfunktionen nur die Kosinustherme übrig. Durch Substitution von $\vec{R}(n, t)$ durch $\vec{X}(p, t)$ in Gleichung 18 lautet die Differentialgleichung dann:

$$2\zeta \frac{\partial \sum_{p=1}^{\infty} \vec{X}(p, t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right)}{\partial t} = -\frac{3kT}{b^2} \frac{\pi^2}{N^2} 2 \sum_{p=1}^{\infty} \left(p^2 \vec{X}(p, t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) + \vec{F}_{therm}(p, t) \right) \quad (21)$$

Von der doppelten partiellen Ableitung nach n bleibt nur das Quadrat der inneren Ableitung des Kosinusterns und ein negatives Vorzeichen. Durch Anwendung des Integraloperators

$$\frac{2}{N} \int_0^N \cos\left(\frac{p\pi m}{N}\right) dm \quad (22)$$

auf beiden Seiten der Gleichung 21 [33] ergibt sich für $p > 0$

$$2\zeta \frac{\partial \vec{X}(p, t)}{\partial t} = -\frac{3kT}{b^2} \frac{p^2 \pi^2}{N^2} 2\vec{X}(p, t) + \vec{F}_{therm}(p, t) \quad (23)$$

und für $p = 0$

$$\zeta \frac{\partial \vec{X}(0, t)}{\partial t} = \vec{F}_{therm}(0, t) \quad (24)$$

Die Relaxationsrate τ_p folgt aus Gleichung 23 nach Division durch 2ζ .

$$\tau_p = \frac{\zeta b^2 N^2}{\kappa p^2 k_B T} \quad (25)$$

Hier ist k_B die Boltzmannkonstante. Der numerische Faktor κ liegt zwischen 1 und $6\pi^2$ je nach Approximation [7]¹. Im weiteren wird $\kappa = \pi$ gesetzt, analog zu Dollase et al. [34]. Bei $p = 0$ wird die Kette transversal verschoben und diffundiert frei durch die

¹In Referenz [28] werden $6\pi^2$ angegeben und in [32] $3\pi^2$, wie es sich auch in der hier gezeigten Rechnung ergibt. Da in dieser Arbeit die Relaxationszeiten in Bezug auf τ_e (siehe Abschnitt 2.2.2) bestimmt und verglichen werden, kürzt sich der Vorfaktor meist heraus.

Schmelze. Die Mode mit $p = 1$ ist die „Rousemode“ mit der längsten Relaxationszeit τ_R (Rousezeit) [28]:

$$\tau_R = \frac{\zeta b^2 N^2}{\pi k_B T} \quad (26)$$

Die kürzeste Relaxationszeit, die eines einzelnen Segments, wird durch die Mode $p = N_R - 1 \approx N_R$ für große N_R beschrieben:

$$\tau_s = \frac{\zeta b^2}{\pi k_B T} \quad (27)$$

Zwischen der Relaxationszeit des Segments und der Gesamtkette hat die mittlere Segmentverschiebung eine Zeitabhängigkeit von [32]

$$\langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

. Während der freien Selbstdiffusion bei $t > \tau_R$ gilt die von Einstein für suspendierte Teilchen in ruhenden Flüssigkeiten hergeleitete Gleichung [35]:

$$\langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \rangle = 6Dt \quad (29)$$

mit D dem Diffusionskoeffizienten. Die Selbstdiffusion beruht auf der Brownschen Molekularbewegung und benötigt keinen Konzentrationsgradienten. Auf Grund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen, wird die Selbstdiffusion häufig mittels Tracerdiffusion, bei der eine kleine Menge isopenmarkierte Probe beigemischt wird, genähert gemessen. Eine Methode die Selbstdiffusion direkt zu messen ist die gepulste Feldgradienten-NMR, die in Abschnitt 4.3 näher beschrieben wird.

2.2.2. Reptationsmodell

Zur Beschreibung verschlaufter Polymerketten wurde von deGennes das Reptationsmodell entwickelt. Dabei bewegt sich eine sehr lange Polymerkette durch eine Röhre bestehend aus anderen Polymerketten. Die Ketten der Röhre werden als unbeweglich angenommen. Zu Beginn befindet sich die Testkette in einer Röhre der Länge L und des Durchmessers $a^2 = N_e b^2$ [36]. Hierbei ist N_e die Anzahl an Kuhnsegmenten zwischen zwei Entanglements. Der Durchmesser der Röhre ist unabhängig vom Molekulargewicht der Kette, was auch experimentell gezeigt ist [37]. Die Bewegung der Kette innerhalb der Röhre findet auf einer Zeitskala von τ_e bis τ_R statt. Mit [16]:

$$\tau_e = \frac{\zeta b^2 N_e^2}{\pi k_B T} = \tau_s N_e^2 \quad (30)$$

$$\langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{4}} \quad (31)$$

In diesem Bereich wird die Bewegung als eingeschränkt rouseförmig beschrieben. Oberhalb von τ_R diffundiert die Testkette entlang ihrer Kontur aus der von den umgebenden

Ketten gebildeten Röhre hinaus. Diese eindimensionale Selbstdiffusion erfolgt bis die Kette ihre alte Röhre komplett verlassen hat zum Zeitpunkt

$$\tau_d = \frac{\zeta b^2 N^3}{\pi^2 k_B T N_e} = \tau_s \frac{N^3}{N_e} \quad (32)$$

. Für die mittlere quadratische Verschiebung gilt dabei [32]

$$\left\langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \right\rangle \sim t^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

. Der numerische Faktor im Divisor der Disentanglementzeit enthält nur π^2 [16] und ist somit ein Sechstel kleiner als die anderen Relaxationszeiten [28] bzw. ein Drittel [32] je nach Definition von τ_p . Auf Grund der starken Molekulargewichtsabhängigkeit ist τ_d mehrere Größenordnungen länger als die anderen Relaxationszeiten.

Die Bewegung durch die Röhre wird auch als Reptation bezeichnet. Oberhalb der Disentanglementzeit τ_d diffundiert die Kette frei in drei Dimensionen.

$$\left\langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \right\rangle \sim t^1 \quad (34)$$

Aus Gleichung 32 folgt eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Disentanglementzeit von M^3 . Gleiches gilt für die Scherviskosität $\eta_0 \sim \tau_d$ [38].

$$\eta_0 \sim M^3 \quad (35)$$

Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich

$$D \sim M^{-2} \quad (36)$$

Der Zusammenhang zwischen der Disentanglementzeit und dem Diffusionskoeffizienten

$$\tau_d \simeq R^2/D \quad (37)$$

wird kontrovers hinsichtlich seiner Gültigkeit, aber auch seiner Aussagekraft diskutiert, so z.B in den Referenzen [20, 39, 10].

Das Reptationsmodell kommt der experimentell beobachteten Abhängigkeit von $\tau_d \sim M^{3.3-3.6}$ recht nah. Die Abweichungen können auf der Annahme sehr langer Ketten beruhen, die schwer zu synthetisieren und zu untersuchen sind. Wichtiger aber ist die Einschränkung, dass die Röhre selbst sich nicht bewegt, obwohl sie auch aus Polymerketten gebildet wird. Des weiteren wurde die höhere Beweglichkeit der Kettenenden bewusst vernachlässigt [16].

2.2.3. Konturlängenfluktuation und Constraint Release

Der Einfluss mobilerer Kettenenden auf die Bewegung des Polymers hängt von der Länge der betrachteten Polymerkette ab. Je länger die Kette, desto geringer der Anteil der Kettenenden und desto besser die Übereinstimmung mit dem Reptationsmodell. Für die Betrachtung wird meist die Anzahl an Entanglements pro Kette $Z = \frac{M}{M_e}$

verwendet. Die Konturlängenfluktuation ist ein Einzelketteneffekt, da auch hier angenommen wird, dass die Röhre weiterhin unbeweglich ist. Die Testkette bewegt sich rouseförmig entlang der Linie in der Mitte der Röhre. Da die Kettenenden durch die Röhre nicht in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind, können sie die Röhre schneller verlassen und somit die effektive Konturlänge verringern. Die Testkette scheint sich dadurch schneller aus der Röhre zu bewegen, obwohl sich die Kettenmitte wie im Reptationsmodell verhält. Die Disentanglementzeit τ_d verkürzt sich dann um:

$$\tau_d^{CLF} = \tau_d \left(1 - \mu \left(\frac{M_e}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (38)$$

Hierbei ist μ ein numerischer Faktor in der Größenordnung 1,47 [32]. Mit diesem Modell konnte Doi eine Abhängigkeit von: $\tau_d \sim M^{3,4}$ für $20 < Z \lesssim 200$ zeigen [32]. Die Weiterentwicklungen des Modells durch Likhtman und McLeish [40] haben sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen der Neutronenstreuung gezeigt [41].

Der Einfluss der kollektiven Bewegung der Ketten, die die Röhre bilden, wird in dem Modell „Constraint Release“ (CR) beschrieben. Die Röhre löst sich dabei nicht auf- der Röhrendurchmesser bleibt konstant- daher muss sie sich verschieben. Die Bewegung der Röhre sollte damit gleich der Bewegung der Testkette sein. Die mathematische Behandlung von CR ist schwierig, da es sich um ein Vielkörperproblem handelt. Je nachdem, welche Kettenabschnitte sich treffen, ist der Effekt unterschiedlich groß, sodass es ein ganzes Bewegungsspektrum zur Folge hat. Die Beobachtung von CR ist am effektivsten in Polymermischungen aus zwei monodispersen Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Stärke des Effekts lässt sich dabei durch die Wahl von Mischungsverhältnis und Kettenlänge variieren. Je nach Mess- oder Simulationmethode haben sich verschiedene weitere Modelle herausgebildet. Einen Überblick darüber gibt der Übersichtsartikel von Watanabe [42].

CR führt dazu, dass bei NMR-Messungen der Exponent in Gleichung 31 größer als ein Viertel ist. Experimentell ließ sich die mittlere quadratische Verschiebung in diesem Regime zunächst ausschließlich mittels NSE direkt messen [43]. NSE untersucht den Zeitbereich bis zu 200ns, was bis zu 40 τ_e von Polyethylen entspricht [43]. Es können somit nur das rouseförmige und eingeschränkt rouseförmige Verhalten untersucht werden. 10 Jahre später ist es auch mit fieldcycling NMR möglich diese beiden Regime bei PDMS und PB zu beobachten [44]. Im Zeitbereich von Millisekunden kann pulsed field gradient NMR verwendet werden um Reptation und vor allem Diffusion zu messen. Es gibt aber keine Methode, welche die mittlere quadratische Verschiebung in allen Regimen messen kann.

Eine weitere Möglichkeit CR zu beobachten, ist die Verwendung von Techniken, die eine segmentelle Orientierungsautokorrelationsfunktion zweiter Ordnung messen. Hierzu gehört zum Beispiel die Multiquanten-NMR und fieldcycling NMR. Bei segmentellen Orientierungsautokorrelationsfunktion erster Ordnung, wie mit Dielektrischer Spektroskopie gemessen, kann CR nicht direkt beobachtet werden [20]. Was eine segmentelle Orientierungsautokorrelationsfunktion (OAKF) ist, wird im nächsten Abschnitt 2.2.4 erklärt.

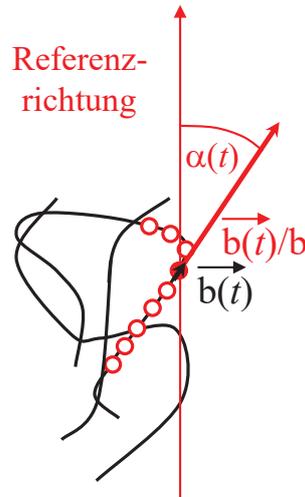


Abbildung 4: Das Kuhnsegment $\vec{b}(t)$ einer Polymerkette schließt zusammen mit der frei wählbaren Referenzrichtung den Winkel α ein.

2.2.4. Orientierungsautokorrelationsfunktion (OAKF)

Segmentelle Orientierungsautokorrelationsfunktionen sind Grundlage einiger, viel verwendeter Messtechniken in der Polymerphysik. Zum einen der Dielektrischen Spektroskopie mit der die dielektrische Funktion in einem großen Frequenzbereich gemessen werden kann. Aus dem Imaginärteil können für Typ A-Polymere die Relaxationszeiten τ_R für unverschlaufte und τ_d für verschlaufte Polymerketten bestimmt werden [18]. Zum anderen misst die Multiquanten-NMR direkt die OAKF. Mit dieser Methode konnte bisher die Bewegung von Polybutadien in Regime II-IV verfolgt werden [45]. Dieser große untersuchbare Zeitbereich ermöglicht es die Bewegung des Polymers kontinuierlich zu verfolgen ohne dabei auf verschiedene Messmethoden zurückgreifen zu müssen.

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, lässt sich die Polymerkette als Aneinanderreihung von Kuhnsegmenten $\vec{b}(t)$ betrachten. Jedes Kuhnsegment schließt mit einer frei wählbaren Achse einen Winkel α ein. Mit jeder Bewegung der Kette ändern sich dabei auch die Winkel $\alpha(t)$. Die Bewegungen reichen dabei von lokalen Fluktuationen weniger Bindungen bis hin zur kollektiven Verschiebung der Gesamtkette.

Eine segmentelle Orientierungsautokorrelationsfunktion(OAKF) $C(t)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Segment nach einer Zeit t die gleiche Orientierung besitzt, wie zum Zeitpunkt $t = 0$.

$$C_n(t) = \langle P_n(\cos \alpha(t)) P_n(\cos \alpha(0)) \rangle \quad (39)$$

Die eckigen Klammern stehen für eine räumliche und zeitliche Mittlung aller Winkel. P_n sind die Legendrepolynome n -ter Ordnung. Es gibt auch noch eine äquivalente Formulierung der Form:

$$C_n^*(t) = \left\langle P_n \left(\frac{\vec{b}(t) \cdot \vec{b}(0)}{b^2} \right) \right\rangle \quad (40)$$

mit $\vec{b}(t) \cdot \vec{b}(0)/b^2 = \cos \theta(t)$ [20]. Der Winkel θ verdeutlicht somit die Änderung der Orientierung des Segments innerhalb der Zeit t . Für $t = 0$ ist eine Korrelationsfunktion immer eins. Die OAKF erster Ordnung lässt sich mit dielektrischer Spektroskopie messen und beschreibt die Relaxation einer Polymerkette [42]. [20]

$$C_1^*(t) = \left\langle P_1 \left(\vec{b}(t) \cdot \vec{b}(0)/b^2 \right) \right\rangle = \langle \cos \theta(t) \rangle \quad (41)$$

Die OAKF zweiter Ordnung ist u. a. mit optischen Methoden messbar, aber auch direkt mit MQ NMR [20].

$$C_2(t) = 5 \langle P_2(\cos \alpha(t)) P_2(\cos \alpha(0)) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\alpha(t)) - 1 \rangle \quad (42)$$

Die OAKF $C_2(t)$ für verschlaufte Polymere hat in den verschiedenen zeitlichen Regimen unterschiedliche Zeitabhängigkeiten. Nach Ball et al [24] hängt $C_2(t)$ in Regime II und III direkt von der Wahrscheinlichkeit ab, dass die Kette sich nicht weiter bewegt, als die Röhre groß ist. Dies wird in Ref. [24] mit einer vergrößerten *return to origin* Wahrscheinlichkeit $\psi_{RTO}(t) = \langle (s(t) - s(0)) \rangle \lesssim a^2$ mathematisch beschrieben. Die Länge a entspricht dem Abstand zwischen zwei Entanglements und $s(t)$ ist ein Stück entlang der Konturlänge des Polymeres, was einige Kuhnlangen lang ist. Die $\psi_{RTO}(t)$ können grob mit dem Inversen der Wurzel der mittleren quadratischen Verschiebung abgeschätzt werden [24]. In Regime III kommt noch der über die Gesamtkette gemittelte Anteil der noch vorhandenen Röhre $\sum_{p=\text{ungerade}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right)$ hinzu.

$$C_2(t) \sim \begin{cases} t^{-1} & \tau_s < t < \tau_e & \text{Regime I [20]} \\ t^{-\frac{1}{4}} & \tau_e < t < \tau_R & \text{Regime II [24]} \\ t^{-\frac{1}{2}} \sum_{p=\text{ungerade}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right) & \tau_R < t & \text{Regime III, IV [24]} \end{cases} \quad (43)$$

Im Unterschied zur mittleren quadratischen Verschiebung ändert sich beim Übergang von Regime III zu IV die Zeitabhängigkeit von $C_2(t)$ nicht. Simulationen von PB in Ref. [8] haben gezeigt, dass es nur zu Beginn von Regime III kurz eine Abhängigkeit von $C_2(t) \sim t^{-\frac{1}{2}}$ gibt und danach die Summe den größeren Anteil der Bewegung beschreibt. Die OAKF und die mittlere quadratischen Verschiebung verhalten sich somit nur in Regime II wie folgt: $C(t) \sim \langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \rangle^{-1}$. Eine Zusammenfassende Darstellung von mittlerer quadratischer Verschiebung und OAKF ist in Abbildung 5 gezeigt.

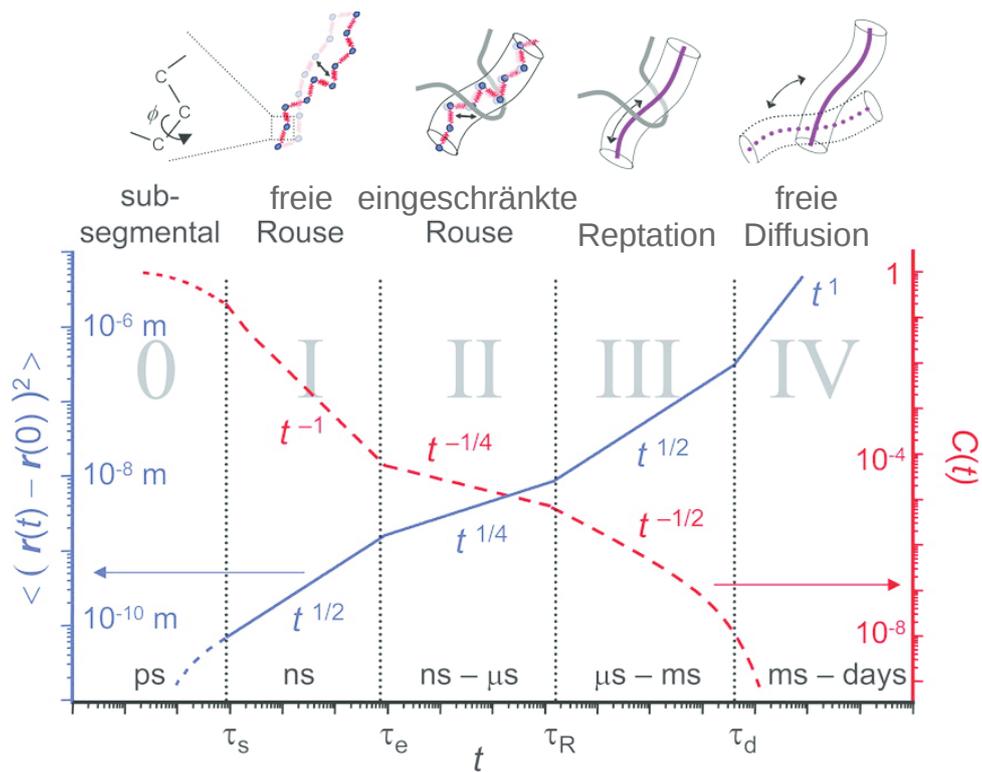


Abbildung 5: Die mittlere quadratische Verschiebung und die OAKF $C(t)$ sind in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Regime, Regimegrenzen und die Zeitabhängigkeit sind eingezeichnet. Leicht modifiziert nach Ref. [8].

Der Exponent von $-\frac{1}{4}$ in Regime II, kann nur von extrem langen Polymerketten erreicht werden. Für alle anderen verschlauften Polymerketten ist der Exponent betragsmäßig größer. Er wird im weiteren als ε bezeichnet. Die Abhängigkeit ε vom Molekulargewicht ist für Polybutadien von Vaca Chávez und Saalwächter mittels MQ NMR bestimmt worden [45]. Dabei wurden für niedrigere Molekulargewichte Daten von Fieldcycling NMR [46] und für höhere Molekulargewichte Daten von MQ NMR ausgewertet. Es zeigte sich, dass sich die beiden Techniken gut ergänzen. Fieldcycling NMR misst im weitesten Sinne eine Fouriertransformierte von $C_2(t)$ in Regime 0-II. Die Fouriertransformation ist für $M_{PB} \leq 18$ kDa möglich [46]. Eine Einschränkung hinsichtlich des Molekulargewichtes gibt es bei MQ NMR grundsätzlich auch, hier sollten die Ketten ausreichend verschlauft sein, also $M > 2 - 3M_e$.

Um die beiden OAKF von FC NMR und MQ NMR zu überlagern wurde nur die x-Achse angepasst, indem $\tau_s \approx 13\tau_\alpha$ gesetzt wurde [45]. Die sich ergebende OAKF ist stetig ohne Versetzungen. In einer darauf folgenden Veröffentlichung von A. Hermann et. al 2012 wurden auch Molekulargewichte gemessen, die zuvor schon mittels MQ NMR untersucht wurden und es zeigten sich Unterschiede im ε . Während PB24kDa, mittels MQ NMR vermessen, ein ε von 0,44 ergab, maß FC NMR 0,53 [44]. Dieser Unterschied von rund 0,1 zeigte sich jedoch nicht bei PB196kDa, wo ein ε von 0.31 zu 0,32 im Rahmen der Messunsicherheit das gleiche ist. Hermann et al. gaben als Ursache für die größeren ε den zusätzlichen Beitrag von intramolekularen Kopplungen zwischen den Wasserstoffkernen an. Sie gehen davon aus, dass nur bei intermolekularen Beiträgen die Fouriertransformierte ihrer Masterkurven die OAKF darstellt. Ohne intramolekulare Beiträge haben sie für PB24kDa ein ε von 0.45 und für PB196kDa von 0.28 [44]. Grundsätzlich steuern aber auch bei der MQ NMR sowohl inter- als auch intramolekulare Beiträge zum Messergebnis bei.

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, zum einen die MQ NMR weiter zu entwickeln, so dass auch Regime I vermessen werden kann. Dadurch können auch kürzere Molekulargewichte untersucht werden und die Ergebnisse können mit denen von FC NMR auf einer breiteren Zeitskala sowohl qualitativ als auch teilweise quantitativ verglichen werden.

Zum anderen wird am Modellsystem Polybutadien der Einfluss von CR und CLF auf die Kettendynamik untersucht werden. Der Effekt einer verringerten CLF soll mit Hilfe von Triblockpolymeren mit deuterierten Enden beobachtet werden und mit Literaturdaten qualitativ verglichen werden. Um die Bedeutung von CR zu beleuchten, sollen Mischungen verschiedener Molekulargewichte in einer deuterierten extrem langen Matrix den Einfluss der Umgebung auf die Testkette verdeutlichen, da in diesem Mischungssystem CR vernachlässigbar klein ist. Speziell wird hier τ_d quantitativ bestimmt. Erste Messungen an protonierten Polybutadien in Mischungen mit deuteriertem Polybutadien wurden von Vaca Chávez durchgeführt [45].

Des weiteren soll an den selben Proben auch der Translationsdiffusionskoeffizient gemessen werden um die vorhandenen Literaturwerte für geringere Molekulargewichte zu ergänzen. Ein Problem bei Diffusionsmessungen an Proben mit großem Molekulargewicht ist, dass die Pulssequenzen lange Wartezeiten enthalten um dem System genug Zeit zur Bewegung zu geben und dabei die Signalintensität stark abnimmt. Mo-

bilere Verunreinigungen tragen dann stärker zum Messignal bei als die zu vermessende Polymerkette. Es wird im Rahmen dieser Arbeit auch gezeigt werden, dass die Magnetisierung während der Wartezeiten in der Pulssequenz sich wieder auf alle Bereiche der Polymerkette verteilen kann. Mit den Diffusionsmessungen wird ein qualitativer und direkter Vergleich der Molekulargewichtsabhängigkeit der Disentanglementzeit und des Diffusionskoeffizienten mit und ohne CR ermöglicht. Ein Alleinstellungsmerkmal dieser Arbeit ist, dass sowohl die Diffusionskoeffizienten, als auch die Disentanglementzeit an den selben unter Vakuum in Glasröhrchen abgeschmolzenen Proben bestimmt werden und somit keine Präparationsunterschiede den Vergleich der Molekulargewichtsabhängigkeit verfälschen.

Abschließend sollen Messungen an deuteriertem Polybutadien die Beiträge von intramolekularen Kopplungen zwischen den Kernen aufzeigen. In Mischungen aus protonierten Testketten und deuteriertem umgebendem Polybutadien gleichen Molekulargewichts lässt sich der intermolekulare Beitrag der dipolaren Kopplung mit dem Mischungsverhältnis variieren und untersuchen. Die OAKF des deuterierten Polybutadiens und der Mischungen sollen mit den OAKF von FC NMR qualitativ verglichen werden um deren Thesen hinsichtlich inter- und intramolekularer Einflüsse auf die OAKF zu prüfen.

3. Theoretische Grundlagen der NMR

NMR steht für nuclear magnetic resonance, die deutsche Bezeichnung ist Kernresonanzspektroskopie. Dieses Messverfahren beruht auf dem Zeemaneffekt für Atomkerne, bei dem sich Kernspins im Magnetfeld ausrichten. Die Atomkerne der meisten Elemente besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ auf Grund ihres Kernspins \vec{I} , wenn dieser ungleich null ist.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (44)$$

Der Faktor \hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Das gyromagnetische Verhältnis γ kann je nach Element sowohl positiv als auch negativ sein. Die Größe von γ hat großen Einfluss auf die Verwendbarkeit für NMR Untersuchungen, da es direkt mit der zu erreichenden Signalintensität korreliert.

Die Spins lassen sich nur begrenzt mit Hilfe der klassischen Mechanik beschreiben. Isolierte Spins stellen jedoch eines der einfachsten Beispielsysteme der Quantenmechanik aus der Natur dar [47]. Der Hamiltonoperator, der den Zeemaneffekt beschreibt ist:

$$\hat{H} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \hat{\vec{I}} \cdot \vec{B}_0 \quad (45)$$

Der Drehimpulsoperator des Kernspins $\hat{\vec{I}}$ hat die Eigenfunktionen $|S\rangle$ und $|m_s\rangle$. Die dazugehörigen Eigenwerte können sowohl ganz als auch halbzahlig sein.

$$\begin{aligned} \hat{I}^2 |S, m_s\rangle &= S(S+1) |S, m_s\rangle \\ \hat{I}_z |S, m_s\rangle &= m_s |S, m_s\rangle \end{aligned} \quad (46)$$

Die Drehimpulsquantenzahl S ist positiv. Die Magnetquantenzahl m_s liegt im Bereich von $-S$ bis S in Schritten von 1. Typische Beispiele sind ^1H mit $m_s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ und ^2H mit $m_s \in \{-1, 0, 1\}$.

Außerhalb eines magnetischen Feldes sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und die Gesamtmagnetisierung ist null. In einem magnetischen Feld \vec{B}_0 richten sich die magnetischen Momente $\vec{\mu}$ eines Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchens sowohl parallel, als auch antiparallel zum Magnetfeld aus. Der Zustand parallel zum Magnetfeld N_α hat ein niedrigeres Energieniveau als der antiparallele Zustand N_β . Die Verteilung der Spins auf die beiden Energieniveaus folgt der Boltzmann-Statistik

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (47)$$

mit k_B der Boltzmannkonstante, T der absoluten Temperatur und $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$ der Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus.

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \\ E_{m_s} &= m_s \hbar \omega_0 \end{aligned} \quad (48)$$

Die Larmorfrequenz ω_0 beschreibt die scheinbare Präzisionsfrequenz des Spins im Magnetfeld. Da Spins quantenmechanische Objekte sind, präzidieren die Spins nur im

übertragenen Sinn in Analogie zur klassischen Mechanik eines Kreisels. Die Summe der magnetischen Momente ergibt die makroskopische Magnetisierung \vec{M} und die Präzisionsbewegung lässt sich dann wie folgt beschreiben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (49)$$

Mit einem Magnetfeld B_0 in z-Richtung folgen die Blochschen Gleichungen mit ihren Lösungen [47]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_x(t) &= \gamma M_y(t) B_0 & M_x(t) &= M_x^0 \cos \omega_0 t - M_y \sin \omega_0 t \\ \frac{d}{dt} M_y(t) &= -\gamma M_x(t) B_0 & M_y(t) &= M_y^0 \cos \omega_0 t + M_x \sin \omega_0 t \\ \frac{d}{dt} M_z(t) &= 0 & M_z(t) &= M_z^0 \end{aligned} \quad (50)$$

Die Blochschen Gleichungen sind ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Durch Wechsel in ein mit ω_0 um \vec{B}_0 rotierendes Koordinatensystem kann das Gleichungssystem entkoppelt werden. Der Magnetisierungsvektor erscheint dann statisch.

Die Energien E_{m_s} in Gleichung 48 stellen die Eigenwerte des Hamiltonoperators des Zeemaneffektes dar. Die Besetzungszahldifferenz zwischen beiden orientierten Zuständen ist ein Maß für die gemessene Magnetisierung. Sie kann durch Vergrößerung der Magnetfeldstärke und Verringerung der Temperatur erhöht werden. Bei Kernspins mit größerer Drehimpulsquantenzahl S gibt es entsprechend mehr zu besetzende Zustände. Die Anzahl der Übergänge steigt dem zufolge auch. Um die Übergänge zu messen, wird das Spinsystem zunächst mittels elektromagnetischer Strahlung aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht. Die Energie wird dabei so gewählt, dass Übergänge zwischen den Energieniveaus angeregt werden. Die Dauer der Einstrahlung wird häufig so gewählt, dass die Magnetisierung um einen Winkel von 90° gedreht wird. Die Anregung wird dann 90° - oder $\frac{\pi}{2}$ -Puls genannt. Die makroskopische Magnetisierung beginnt zu präzidieren. Bei der Rückkehr in den Gleichgewichtszustand wird elektromagnetische Strahlung abgegeben. Diese werden mit einer Spule im Zeitbereich gemessen und nach der Fouriertransformation im Frequenzbereich dargestellt. Die gemessene Intensität enthält Informationen über die lokalen elektrischen und magnetischen Felder um die Kerne und die Wechselwirkungen der Kerne untereinander.

3.1. Wechselwirkungen

Neben dem Zeemaneffekt gibt es noch eine Reihe weiterer Wechselwirkungen der Kernspins mit lokalen elektromagnetischen Feldern. Diese sind aber wesentlich kleiner und haben damit auch einen geringeren Einfluss auf die Aufspaltung der Energieniveaus. Die Folgen der zusätzlichen Wechselwirkungen können mit Hilfe von Störungsrechnung berücksichtigt werden. Dabei zeigt sich, dass nur die Anteile der Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Energieniveaus haben, die mit dem Zeemann Hamiltonian (Glg.45) vertauschen. Bei einem Magnetfeld in z-Richtung erfolgt die Vertauschung mit \hat{I}_z . Die Operatoren \hat{I}_z , $\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j$ und \hat{I} kommutieren mit \hat{I}_z . Alle andern Anteile der

Wechselwirkungen können vernachlässigt werden. Dies wird auch als säkulare Approximation bezeichnet.

Die Hamiltonoperatoren der Wechselwirkungen werden im Folgenden in Frequenzeinheiten angegeben, also \hat{H}/\hbar wird durch \hat{H} ersetzt.

3.1.1. Chemische Verschiebung

Das magnetische Feld wechselwirkt auch mit den Elektronenhüllen der Atome. Werden diamagnetische Materialien einem Magnetfeld ausgesetzt, entstehen Ringströme, welche wiederum lokale magnetische Felder induzieren, die dem angelegten Feld entgegen gerichtet sind (Lenzsche Regel). Je größer das angelegte Magnetfeld ist, desto größer sind auch die induzierten Ströme. Das Magnetfeld an der Position des Kernes hängt somit von den Elektronenwolken in seiner Umgebung ab.

$$\vec{B}_{loc} = \sigma \vec{B}_0 \quad (51)$$

Der Hamiltonoperator der chemischen Verschiebung ist dann:

$$\hat{H}_{cs} = \gamma \hat{I} \vec{\sigma} \vec{B}_0 \quad (52)$$

Mit $\vec{\sigma}$ dem chemische Verschiebungstensor. Der Kernspin präzidiert dann mit $\omega_L = -\gamma B_{loc}$. In der Praxis sorgt die chemische Verschiebung dafür, dass die Signale verschiedener chemischer Gruppen an unterschiedlichen Positionen im Frequenzspektrum erscheinen. Von der Lage der Signale im Frequenzspektrum lassen sich so Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe ziehen.

Anstatt der Frequenz wird auf der x-Achse des Spektrums auch häufig die chemische Verschiebung angegeben, die sich aus

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (53)$$

ergibt. Hierbei gilt $\omega_L = 2\pi\nu$ und ν_{ref} ist die Frequenz einer Standardsubstanz, z.B. TMS (Tetramethylsilan) für ^1H . Die Angabe der Frequenzachse in chemischer Verschiebung macht Messungen bei verschiedenen Magnetfeldstärken vergleichbar. Auf Grund der geringen Größe von δ wird es in [ppm] angegeben, also in Vielfachen von 10^{-6} .

3.1.2. J-Kopplung

Die J-Kopplung besteht entlang chemischer Bindungen und liegt meist in der Größenordnung von wenigen Hertz bis einigen hundert Hertz. Im Spektrum sorgt sie für eine zusätzliche Aufspaltung der Linien. Die J-Kopplung ist nur beobachtbar, wenn keine dipolare oder quadrupolare Kopplung die Linien verbreitert. Dies ist z. B. in Lösungen der Fall. Mit Hilfe von Informationen aus J-Kopplung und chemischer Verschiebung lässt sich die Mikrostruktur von Polymeren in Lösung aufklären.

3.1.3. Dipolare Kopplung

Die dipolare Kopplung erfolgt über den Raum und wird nicht über Bindungen vermittelt. Die Stärke der dipolaren Kopplung hängt vom Abstand der beiden wechselwirkenden Kernspins \hat{I}_i und \hat{I}_j ab. Allgemein gilt dann [47]:

$$\hat{H}_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_{i \neq j} \gamma_i \gamma_j \frac{3 \left(\hat{I}_i \cdot \vec{e}_{ij} \right) \left(\hat{I}_j \cdot \vec{e}_{ij} \right) - \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j}{r_{ij}^3} \quad (54)$$

Bestehen die dipolaren Kopplungen nur zwischen gleichen Kernen, z.B. ^1H , so wird sie als homonuklear bezeichnet. ^{12}C hat eine Drehimpulsquantenzahl von 0, besitzt somit keinen Spin und ist dadurch nicht NMR-aktiv. Da Polybutadien nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff besteht und die natürliche Häufigkeit von ^2H und ^{13}C sehr gering ist, kann die dipolare Kopplung nur zwischen ^1H erfolgen und ist somit homonuklear. Für die homonukleare dipolare Kopplung ergibt sich dann für zwei isolierte Spins und säkularer Approximation:

$$\hat{H}_z^{II} = -\frac{d}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[3 \hat{I}_z \hat{J}_z - \hat{I} \hat{J} \right], \quad (55)$$

mit $d = \frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \frac{\gamma^2}{r^3}$. Analoges gilt dann auch für die x- und y-Achse. Der Hamiltonian der dipolaren Kopplung lässt sich auch mit Leiteroperatoren darstellen:

$$\hat{H}_z^{II} = -d \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[2 \hat{I}_z \hat{J}_z - \frac{1}{2} \hat{I}_+ \hat{J}_- + \hat{I}_- \hat{J}_+ \right], \quad (56)$$

Der Term mit den Leiteroperatoren \hat{I}_+ und \hat{J}_- wird auch Flip-flop-term genannt. Er ist die Basis für Spindiffusion, welche durch die dipolare Kopplung vermittelt wird. Spindiffusion hängt von der Stärke der dipolaren Kopplung ab und ist unabhängig von der Magnetfeldstärke. Je stärker die dipolare Kopplung, desto schneller kann die Magnetisierung zum nächsten Spin transportiert werden.

3.1.4. Quadrupolare Kopplung

Die quadrupolare Kopplung tritt bei Spins mit ($S \geq 1$) auf. Hierbei wechselwirkt der einzelne Kernspin mit dem ihn umgebenden räumlichen elektrischen Feldgradienten. Die Bindungselektronen beeinflussen die Ladungsverteilung besonders stark.

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \tilde{V} \hat{I} \quad (57)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, $\frac{eQ}{\hbar}$ die Quadrupolkonstante und es gilt $\tilde{V} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$ mit $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ mit Φ dem elektrischen Potential [47].

Mit der säkularen Aproximation ergibt sich für den quadrupolaren Hamiltonoperator [47]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} V_{zz}^{LF} \frac{1}{2} \left[3\hat{I}_z\hat{I}_z - \hat{I} \cdot \hat{I} \right] \quad (58)$$

Hierbei steht die Abkürzung *LF* für *laboratory frame*, also Laborkoordinatensystem. Das *principal axes system* PAS ist ein Koordinatensystem, in dem der Tensor, der die Wechselwirkung beschreibt, diagonal ist. In deuteriertem Polybutadien sind alle Deuteronen über Einfachbindungen an Kohlenstoff gebunden. Entlang der C-D Bindung ist die Elektronendichte annähernd uniaxial und somit ist die Asymmetrie des elektrischen Feldgradienten \tilde{V} vernachlässigbar [47]. Mit $\tilde{V}_{zz}^{PAS} = \vec{e} \cdot \vec{q}$ folgt

$$\hat{H}_Q = \frac{eQeq}{2I(2I-1)\hbar} \frac{1}{4} (3 \cos^2\theta - 1) \left[3\hat{I}_z\hat{I}_z - \hat{I} \cdot \hat{I} \right] \quad (59)$$

Das zweite Legendrepolynom $\frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1)$ folgt aus der Achsentransformation.

3.2. Relaxation

Wird das Spinsystem durch Einstrahlung von Pulsen aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht, kehrt es mittels Relaxation wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Im Gleichgewichtszustand besitzt das Spinsystem nur Magnetisierung in z-Richtung. Die makroskopische Magnetisierung in der x-y-Ebene mittelt sich aus, da die ausgeLenkten Spins ihre Phasenbeziehung zueinander verlieren. Die Wiederherstellung von M_z^0 wird als longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Das Verschwinden der Magnetisierungskomponenten M_x und M_y wird transversale oder Spin-Spin-Relaxation genannt. Grundlage für die longitudinale Relaxation sind statistische Prozesse, die zu Änderungen des Spinzustandes führen. Für die Relaxation wird ein exponentielles Verhalten angenommen, mit den Relaxationszeiten T_1 für die longitudinale und T_2 für die transversale Relaxation. Für kleine Moleküle in Lösung gilt $T_1 \sim T_2 \sim s$, während bei großen Molekülen und Festkörpern $T_1 > T_2 \sim ms$ gilt [48].

$$\begin{aligned} M_{x,y}(t) &= M_{x,y}(t_0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ M_z(t) &= M_z^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \end{aligned} \quad (60)$$

Die Relaxationszeit T_1 bestimmt wie schnell ein Experiment wiederholt werden kann, da zuvor sich die z-Magnetisierung M_z wieder aufgebaut haben muss. Die Rückkehr in den Gleichgewichtszustand ändert die Energie des Spinsystems und beeinflusst die Population der einzelnen Energieniveaus. Die longitudinale Relaxation hängt von der Stärke des äußeren Magnetfeldes B_0 ab.

Während der Relaxationszeit T_2 geht die Phasenbeziehung der Magnetisierung zum einen durch dipolare Dephasierung zum anderen durch irreversible T_2 -Relaxation verloren. Die dipolare Dephasierung lässt sich z.B. mittels Hahnechosequenz rückgängig machen und so die eigentliche T_2 -Relaxation bestimmen.

Die Relaxationszeit T_2 ist meist kürzer als T_1 [47]. Bei Flüssigkeiten mit $\tau_c^{-1} \gg \omega_0$ sind T_1 und T_2 annähernd gleich groß, was der linken Seite von Abbildung 6 entspricht. Die

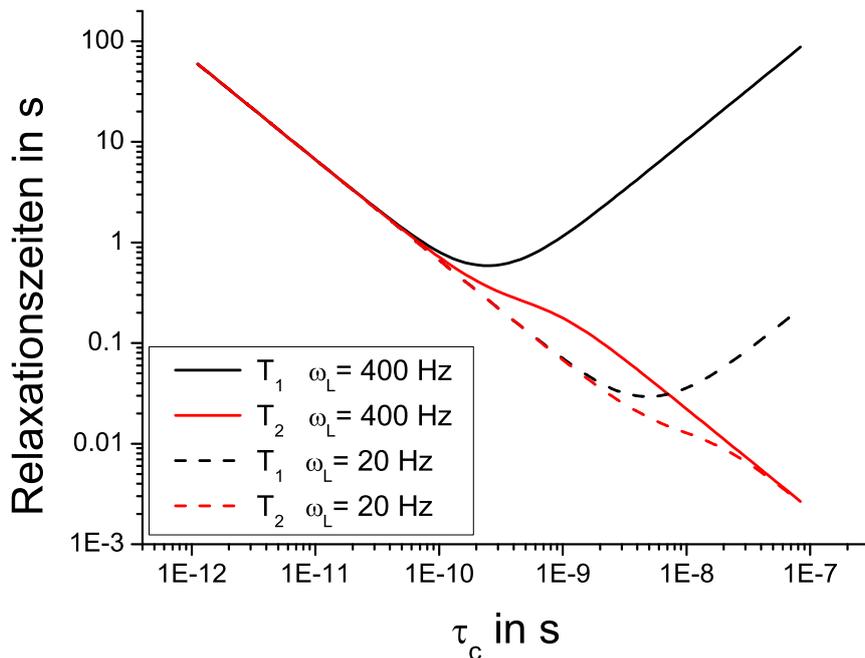


Abbildung 6: Verlauf der Relaxationszeiten T_1 und T_2 in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz ω und der Korrelationszeit τ_c

Rotationskorrelationszeit τ_c ist durch die Taumelbewegung der Moleküle bestimmt. In hoch viskosen Flüssigkeiten, konzentrierten flexiblen Polymeren und *semi-rigid* Polymeren unterscheiden sich T_1 und T_2 [49] auf Grund dipolarer Restkopplungen (s.u.). Die Taumelbewegung ist behindert und somit τ_c verringert. Das Spinsystem befindet sich dann auf der rechten Seite des T_1 -Minimums in Abbildung 6. Durch Änderung der Magnetfeldstärke, und damit ω , lassen sich verschiedene Bereiche von Abbildung 6 bei konstantem τ_c vermessen.

Die statistischen Prozesse, die der Relaxation zugrunde liegen, werden durch die Bewegung der Moleküle und die Wechselwirkungen zwischen den Spins beeinflusst. Aus der Messung der Relaxation lassen sich somit auch Rückschlüsse auf die Bewegung der Moleküle schließen.

Ein Beispiel, wie die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen die Relaxation beeinflussen kann, ist der Kern Overhauser Effekt (NOE). Hierbei beeinflusst die dipolare Kopplung zwischen zwei räumlich benachbarten Spins I und J deren Relaxation. Befindet sich der Spin J nicht im Gleichgewicht, so verändert das auch den Spins I mit einer Rate proportional zur Kreuzrelaxationsrate zwischen I und J, und zur Entfernung vom Gleichgewichtszustand von Spin J [50]. Die Kreuzrelaxation ist umso stärker ausgeprägt, je näher die Spins beieinander sind und je stärker die dipolare Kopplung ist. Die Kreuzrelaxation führt so zu einem Magnetisierungstransfer zwischen Proto-

nen, welcher aber in Festkörpern meist durch ^1H -Spindiffusion stark überdeckt ist [47]. Dieser homonukleare NOE kann sich sowohl entlang chemischer Bindungen, als auch durch den Raum entwickeln und hängt, da er auf Relaxation beruht, von der Stärke des Magnetfeldes ab.

3.3. Dichteoperator und Wirkung von Pulsen

In einem NMR Experiment wird nicht ein einzelner Spin gemessen, sondern eine Gruppe von Spins. Eine Messung ist somit eine statistische Auswertung eines quantenmechanischen Ensembles. Der Mittelwert des Messwertes entspricht dann dem quantenmechanischen Erwartungswert [51]:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (61)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist der Dichteoperator analog zur Boltzmannverteilung definiert:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) \quad (62)$$

mit $Z = \text{Tr}\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)$. Bei der Hochfeldnäherung dominiert die Zeemann Wechselwirkung, sodass sich die Dichtematrix durch die Pauli-Matrix Darstellungen der Drehimpulsoperatoren beschreiben lässt. Diese Aussage folgt direkt aus der Definition, wenn als Hamiltonoperator, der des Zeemaneffektes (Gleichung 45) eingesetzt wird und die Exponentialfunktion als Taylorreihe entwickelt wird.

$$\hat{\rho}(0) \sim \hat{I}_z = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (63)$$

Dabei wird der dabei auftretende Einheitsoperator aus dem Term nullter Ordnung vernachlässigt, weil er keiner Zeitentwicklung unterliegt. Der Drehimpulsoperator eines Spins im thermischen Gleichgewicht ist \hat{I}_z , wenn sich das Magnetfeld in z-Richtung befindet. Die obere Gleichung gilt für ein isoliertes Spin 1/2-Teilchen. Bei zwei Spin 1/2-Teilchen ergibt sich eine 4x4 Dichtematrix aus dem Kroneckerprodukt der Drehimpuls-Pauli-Matrix mit der Einheitsmatrix $\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

$$\hat{\rho}(0) \sim \hat{I}_{z1} + \hat{J}_{1z} = \hat{I}_z \otimes \hat{E} + \hat{E} \otimes \hat{J}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (64)$$

Grundsätzlich beschreibt der Dichteoperator den Zustand des Spinsystems und kann durch Einwirkungen von Hamiltonoperatoren verändert werden. Für isolierte Spin 1/2-Teilchen verhält sich der Dichteoperator $\hat{\rho}$ genauso wie die Magnetisierung [47]. Die zeitliche Änderung des Dichteoperators kann mit Hilfe der Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben werden.

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (65)$$

Mit zeitunabhängigem Hamiltonoperator ergibt sich für die zeitabhängige Dichtematrix:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}^{-1} \hat{\rho}(0) \hat{U} \quad (66)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \\ \hat{U}^{-1} &= \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \\ \hat{U}^{-1}\hat{U} &= \hat{1} \end{aligned} \quad (67)$$

Eine unitäre Transformation verändert ein beliebiges Skalarprodukt nicht [51]. Der unitäre Operator \hat{U} kann z. B. dem hermiteschen Rotationsoperator $\hat{P}_k = \exp(i\varphi\hat{I}_k)$ zugeordnet sein. Die Wirkung des Rotationsoperators führt zur Drehung der Magnetisierung um den Winkel φ um die Achse entlang \hat{I}_k . Dies wird durch Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses mit der Frequenz $\omega_1 = \varphi/t_p$ experimentell umgesetzt. Im weiteren wird der unitäre Operator, der die Magnetisierung dreht mit \hat{P}_k bezeichnet.

$$\hat{P}_k = \exp(-i\varphi\hat{I}_k) \quad k = x, y, z \quad (68)$$

Für die Dichtematrix folgt bei einer Rotation in x-Richtung dann:

$$\hat{P}_x \hat{\rho}(0) \hat{P}_x^{-1} = \hat{\rho}(t_{90}) \quad (69)$$

Hier ist t_{90} die Dauer des eingestrahlten Pulses, welcher die Magnetisierung um 90° dreht.

Im Allgemeinen können auch die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Wechselwirkungen einem unitären Operator zugeordnet werden, da alle Hamiltonoperatoren hermitesch sind. Für die Zeiten in denen kein Puls eingestrahlt wird, entwickelt sich das Spinsystem unter dem Evolutionspropagator:

$$\hat{L}_k = \exp\left(\frac{i\hat{H}\tau}{\hbar}\right) \quad (70)$$

Das Zusammenspiel der letzten beiden Definitionen zeigt sich in folgendem Beispiel. Wirkt die z-Komponente eines Evolutionspropagators und wird dann ein Puls in x-Richtung eingestrahlt, so wird der Evolutionsoperator in seine y-Komponente umgewandelt.

$$\hat{P}_x \hat{L}_z \hat{P}_x^{-1} = \hat{L}_{-y} \quad (71)$$

Bei der Berechnung von Pulssequenzen ist häufig zunächst kein \hat{P}^{-1} an der gewünschten Stelle enthalten, aber dieser Term kann durch Einfügen von $\hat{1} = \hat{P}_i^{-1} \hat{P}_i$ erzeugt werden.

3.4. Average Hamiltonian Theorie

Haeberlen und Waugh stellten 1968 eine Methode vor um hochauflösende NMR-Sequenzen für Festkörper zu analysieren und zu vergleichen. Diese vereinfacht die

Analyse von Pulssequenzen, bei denen das B_1 -Feld im Mittel die lokalen Felder und den Resonanzoffset übersteigt [47]. Des weiteren muss es sich um eine periodische Pulssequenz handeln, mit einer Zykluszeit t_c für die Dauer eines Durchlaufes. Für die idealen δ -Pulse während eines Durchlaufes muss gelten:

$$\prod_m^n \hat{P}_m = \hat{1} \quad (72)$$

Wird t_c/T_2 beliebig klein, so entwickelt sich das System über lange Zeiten Nt_c nach einem zeitunabhängigen gemittelten Hamiltonian \tilde{H} (Average Hamiltonian)[52]

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \frac{1}{t_c} \sum_k^n \hat{H}_k \Delta_k \\ t_c &= \sum_k^n \Delta_k \\ \rho(Nt_c) &= \exp(-i\tilde{H}Nt_c)\rho(0)\exp(i\tilde{H}Nt_c), \end{aligned} \quad (73)$$

wobei Δ_k die Zeit ist, in der \hat{H}_k wirkt.

In der Realität kann t_c/T_2 nicht beliebig klein werden und auch die Pulse haben nicht die Form einer δ -Funktion, sondern besitzen eine endliche Einstrahlzeit. Die Zeit t_c kann aber in Teilintervalle zerlegt werden, in denen jeweils ein Hamiltonian wirkt. Durch Verwendung der Magnusentwicklung tragen die gegebenenfalls nicht verschwindenden Kommutatoren der Hamiltonians der Teilintervalle zu den Korrekturtermen \hat{H}_i höherer Ordnung bei.[52]

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \tilde{H} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} + \dots \\ \tilde{H} &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \hat{H} dt \\ \hat{H}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} \int_0^{t_2} [\hat{H}(t_2), \hat{H}(t_1)] dt_1 dt_2 \\ &\dots \end{aligned} \quad (74)$$

Die eckigen Klammern stehen für den Kommutator. Die Terme höherer Ordnung sind ebenfalls zeitunabhängig. Die Average Hamiltonian Theorie bietet auch die Möglichkeit Pulssequenzen so zu arrangieren, dass nur bestimmte Hamiltonoperatoren wirken. Bildlich kann die Wirkung der Pulse im *toggle frame* dargestellt werden. Hierbei drehen die Pulse das Koordinatensystem und der Average Hamiltonian ergibt sich aus deren Orientierung (siehe Abbildung 7 unten). Im nächsten Abschnitt soll das hier beschriebene Vorgehen an einem Beispiel demonstriert werden.

3.4.1. Average Hamiltonian Theorie am Beispiel der Baum-Pines-Sequenz

Die Baum-Pines Sequenz besteht aus einem Anregungsblock, einem Rückumwandlungsblock und einem Auslesepuls (siehe Abb. 7 nach Ref. [25]). Die beiden Blöcke bestehen aus der gleichen Anzahl an Pulsen mit gleichen Wartezeiten. Der Phasenzyklus ist bei einem der Blöcke für alle Wiederholungen gleich, während der andere Block einen vierstufigen Doppelquantenphasenzzyklus hat. Innerhalb eines Blocks gibt es 8 $\pi/2$ - und 4 π - Pulse, deren Summe jeweils einer Drehung um $\pm 360^\circ$ entspricht.

Grundsätzlich würde die Pulssequenz auch funktionieren, wenn nur das in Abb. 7 dargestellte Viertel der BP-Sequenz wiederholt werden würde, aber es gäbe dann Beiträge höherer Ordnung und die Stabilität der Sequenz wäre geringer. Die beiden Blöcke können wiederholt werden, sodass es sich um eine periodische Pulssequenz handelt.

Zur Veranschaulichung der Rechnung sind in Abbildung 7 links zunächst nur die ersten drei Pulse des Anregungsblockes dargestellt. Die komplette Pulssequenz ist mit DQ-Phasenzyklus in Abbildung 8 zu sehen. Zur Berechnung des Average Hamiltonians werden zunächst die einzelnen Hamiltonians in der Reihenfolge der Pulssequenz aufgeschrieben (siehe Abb. 7 rechte Seite). Durch das Einfügen eines gut gewählten \hat{I} lassen sich nach und nach unter Anwendung von Gleichung 71 die \hat{P}_k auf die rechte und die \hat{L}_k auf die linke Seite verschieben. Mit Gleichung 72 ergeben die Pulse auf der rechten Seite zusammen 1. Aus den nun bekannten \hat{L}_k lässt sich dann der zugehörige Hamiltonian und Δ_k die Zeit die er wirkt zuordnen und mit Gleichung 73 der Average Hamiltonian berechnen.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der \hat{L}_k ergibt sich mit Hilfe des *toggling frame* . Hierbei wird das Ausgangskoordinatensystem durch die Pulse gedreht und die Achse, die sich in der Ursprünglichen z-Richtung befindet als Richtung von \hat{L}_k genommen (siehe Abb.7 unten).

Die Phasenzyklen des Anregungs- und Rückumwandlungsblocks sind in Abbildung 8 auf der linken Seite dargestellt. Der DQ-Filter ändert im Anregungsblock nach jedem Durchlauf die Phase jedes Pulses um 90° , d.h. $(x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y \rightarrow x)$. Für die Referenzintensität sind die Phase des Auslesepulses und die des Receivers gleich (siehe Anhang A.2), sodass sich nur die Magnetisierung aufsummiert wird, die sich nicht über Doppelquantenkohärenzen entwickelt hat. Für die Detektion der DQ-Intensität wird bei jedem zweiten Durchlauf die Receiverphase gegenüber dem Auslesepuls um 180° geändert, sodass sich nur die Magnetisierung, welche sich über die DQ-Kohärenzen entwickelt hat, aufaddiert. Kohärenzen werden im nächsten Abschnitt 3.5 näher erläutert.

Für die erste Zeile des Anregungsblocks sind exemplarisch die \hat{L}_k und die zugeordneten Hamiltonians \hat{H}_k und Δ_k angegeben. Für die \hat{H}_k können für die verschiedenen Wechselwirkungen unter Abschnitt 3.1 definierten Hamiltonians eingesetzt werden. In Abbildung 8 wurde dies für die homonukleare dipolare Kopplung \hat{H}_k^{II} und die chemische Verschiebung \hat{H}_k^{CS} durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass die chemische Verschiebung sich in jedem Zyklus zu null addiert. Die homonukleare dipolare Kopplung hingegen liefert immer einen Beitrag, der sich aber zwischen den Zyklen unterscheidet. Die Ursache für das nicht ausmitteln liegt in der Invarianz der dipolaren Kopplung gegenüber Drehungen um 180° . Bei einem Spinsystem aus isolierten Spin 1/2-Teilchen können alle weiteren Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

Für den Average Hamiltonian ergibt sich somit:

$$\tilde{H}^{II} = \frac{1}{32\Delta_1 + 32\Delta_2} \left(64\hat{H}_z^{II}\Delta_1 + 16\hat{H}_y^{II}\Delta_2 + 48\hat{H}_x^{II}\Delta_2 \right) \quad (75)$$

$$\bar{H}^{II} = \frac{1}{2\Delta_1 + 2\Delta_2} \left(4\hat{H}_z^{II}\Delta_1 + \hat{H}_y^{II}\Delta_2 + 3\hat{H}_x^{II}\Delta_2 \right) \quad (76)$$

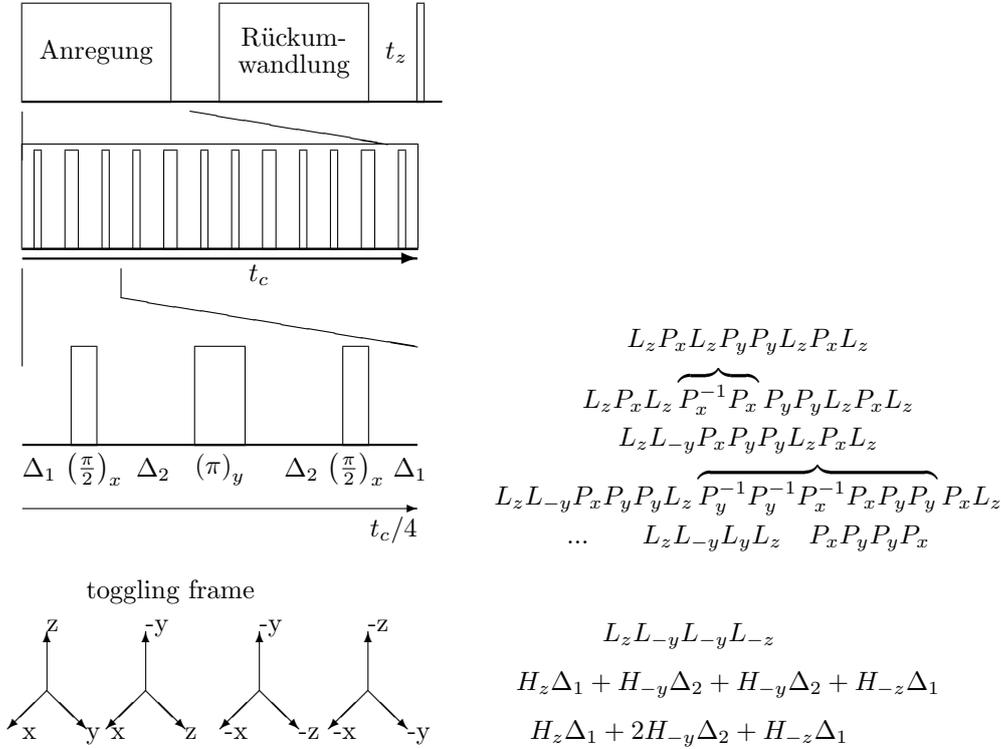


Abbildung 7: linke Seite: Grundsätzlicher Aufbau der Baum-Pines-Sequenz, Anregungsblock, erste drei Pulse des Anregungsblockes, darunter die Darstellung der \hat{L}_k im *toggling frame* rechte Seite: Beispielrechnung anhand der ersten Pulse: In der ersten Zeile stehen die \hat{L}_z und die Pulsoperatoren \hat{P}_k analog zur Pulssequenz auf der linken Seite. In der zweiten Zeile wird dann eine 1 eingeführt um ein \hat{L}_z zu drehen und ein \hat{P}_k von der linken zur rechten Seite der Formel zu bringen. Dies wird solange gemacht bis alle \hat{L}_k links und alle \hat{P}_k rechts sind (fünfte Zeile). Aus diesen \hat{L}_k oder denen aus dem *toggling frame* können dann die einzelnen Hamiltonoperatoren mit ihren Zeitintervallen Δ_k abgelesen und daraus dann der Average Hamiltonian berechnet werden.

Anregung												
												
x y x x y x -x -y -x -x -y -x	$L_z L_{-y} L_{-y} L_{-z} L_y L_y L_z L_y L_y L_{-z} L_{-y} L_{-y} L_z$											
	$4\hat{H}_z \Delta_1 + 4\hat{H}_{-y} \Delta_2 + 4\hat{H}_y \Delta_2 + 4\hat{H}_{-z} \Delta_1$											
	$8\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 8\hat{H}_y^{II} \Delta_2 \quad \sum_k \hat{H}_k^{CS} \Delta_{1,2} = 0$											
y -x y y -x y -y x -y -y x -y	$8\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 8\hat{H}_x^{II} \Delta_2 \quad 0$											
-x -y -x -x -y -x x y x x y x	$8\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 8\hat{H}_y^{II} \Delta_2 \quad 0$											
-y x -y -y x -y y -x y y -x y	$8\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 8\hat{H}_x^{II} \Delta_2 \quad 0$											
Rückumwandlung												
y -x y y -x y -y x -y -y x -y	$8\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 8\hat{H}_x^{II} \Delta_2 \quad 0$											

Abbildung 8: linke Seite: Pulsschema für Blöcke und darunter die Phasenzyklen für Anregung und Rückumwandlungsblock. rechte Seite: \hat{L}_k für den ersten Zyklus des Anregungsblocks und die zugeordneten \hat{H}_k und Δ_k . Eingesetzte Hamiltonians für die homonukleare dipolare Kopplung \hat{H}_k^{II} und die chemische Verschiebung \hat{H}_k^{CS} sind danach für jede Zeile der linken Seite berechnet. Dabei ist zu beachten, dass es für die dipolare Kopplung keine Rolle spielt, ob der Index k oder $-k$ ist. Die dipolare Kopplung ist invariant bezüglich Rotationen um 180° .

mit $\Delta_2 \approx 2\Delta_1$ folgt:

$$\tilde{H}^{II} = \frac{1}{6\Delta_1} \left(4\hat{H}_z^{II} \Delta_1 + 2\hat{H}_y^{II} \Delta_1 + 6\hat{H}_x^{II} \Delta_1 \right) \quad (77)$$

und mit der “magischen Null” der homonuklearen dipolaren Kopplung (analog auch für quadrupolare Kopplung)

$$\hat{H}_x^{II} + \hat{H}_y^{II} + \hat{H}_z^{II} = 0 \quad (78)$$

ergibt sich dann

$$\tilde{H}^{II} = \frac{1}{3} \left(\hat{H}_x^{II} - \hat{H}_y^{II} \right) \quad (79)$$

Hierbei handelt es sich um einen reinen dipolaren Doppelquanten-Hamiltonian [25], welcher nur geradzahlige Multiquanten-Kohärenzen entwickeln lässt [53]. Deuterium ist ein Spin 1-Teilchen und dessen quadrupolare Kopplung ist auch invariant bezüglich Rotation um 180° unter den Bedingungen von Gleichung 59. Bei Einsetzen des Hamiltonoperators der quadrupolaren Kopplung sind somit auch nicht verschwindende Terme zu erwarten. Aufgrund des formal gleichen Aufbaus der Hamiltonians von quadrupolarer und homonuklearer dipolarer Kopplung (Vgl. Gleichungen

59,55) gilt Gleichung 79 analog auch für die quadrupolare Kopplung.

Mit dem Average Hamiltonian aus Gleichung 79 lässt sich auch die Zeitachse für die Baum-Pines Sequenz berechnen. Der Average Hamiltonian wirkt die Zeit t_c . Für die Wartezeiten wird t_c aufgeteilt und die Zeit t_p , in der ein Puls wirkt, abgezogen (Vgl. Abbildung 7).

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= t_c/24 - 0.5t_p \\ \Delta_2 &= t_c/12 - 1.5t_p\end{aligned}\quad (80)$$

Während eines nicht idealen Pulses mit endlicher Länge t_p wird die Magnetisierung gedreht. Dieser Prozess verläuft kontinuierlich, sodass am Anfang vom Puls vorrangig noch der alte Hamiltonoperator wirkt und erst am Ende des Pulses der neue immer mehr überwiegt. In Referenz [54] wird in der ersten Abbildung gezeigt welche Hamiltonians zu welchen Zeiten in der Baum-Pines-Sequenz wirken. Während Δ_1 und einer Hälfte des angrenzenden Pulses wirkt \hat{H}_z . Während Δ_2 und der Hälfte der angrenzenden Pulse wirkt \hat{H}_y und in der Mitte des 180°Pulses wirkt \hat{H}_x .

$$\bar{\hat{H}}^{II}t_c = (8\Delta_1 + 4t_p)\hat{H}_z^{II} + (8\Delta_2 + 8t_p)\hat{H}_y^{II} + 4t_p\hat{H}_x^{II}\quad (81)$$

Nach Einsetzen der Wartezeiten folgt mit der ‘magische Null’ aus Gleichung 78:

$$\bar{\hat{H}}^{II}t_c = \frac{1}{3}(t_c - 12t_p)(\hat{H}_y^{II} - \hat{H}_x^{II})\quad (82)$$

Auf Grund nicht perfekter Pulse, welche eine begrenzte Zeit zum Drehen der Magnetisierung benötigen, ergibt sich ein Skalierungsfaktor $a(\psi) = (1 - 12\psi)$ mit $\psi = \frac{t_p}{t_c}$ [54]. Es folgt somit für den Average Hamiltonian:

$$\bar{\hat{H}}^{II} = \frac{a(\psi)}{3}(\hat{H}_y^{II} - \hat{H}_x^{II})\quad (83)$$

Für die Zeitachse des Doppelquantenexperimentes folgt dann:

$$\tau_{DQ} = t_c - 12t_p\quad (84)$$

3.5. Wirkung des Doppelquanten Hamiltonian

Ein Zweispinsystem besteht aus zwei isolierten, dipolar gekoppelten Spin-1/2 Kernen mit nur einer dipolaren Kopplungskonstanten D . Für das System ergeben sich vier mögliche Zustände, $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$. Die daraus resultierende Dichtematrix ist, wenn die Magnetisierung sich zu Beginn in z-Richtung befindet:

$$\rho(0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \hat{I}_{z1} + \hat{J}_{1z}\quad (85)$$

Die Dichtematrix ist dabei so aufgebaut, dass die Populationen auf der Diagonalen liegen. Die Nichtdiagonalelemente sind Kohärenzen. Die Einquantenkohärenz (SQ) kann

in der NMR gemessen werden. Die Populationen (Pop), Nullquanten (ZQ)- und Doppelquanten (DQ)- Kohärenzen sind nicht messbar.

$$\begin{pmatrix} Pop & SQ & SQ & DQ \\ SQ & Pop & ZQ & SQ \\ SQ & ZQ & Pop & SQ \\ DQ & SQ & SQ & Pop \end{pmatrix} \quad (86)$$

Durch das Einstrahlen von Pulsen, die zur Rotation der Dichtematrix führen, lassen sich Beiträge aus nicht messbaren Anteilen in Einquantenkohärenzen hineinmischen, sodass sie messbar werden.

Die Dichtematrix verändert sich, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, auch mit der Zeit, wenn ein Hamiltonoperator wirkt. Der Average DQ- Hamiltonian aus Gleichung 79 wird durch folgende Matrix beschrieben [55]:

$$\bar{H} = \frac{-D}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (87)$$

, wenn es sich um zwei isolierte Spin 1/2 -Kerne handelt. D ist die dipolare Kopplungskonstante zwischen den zwei Spins. Für die unitären Matrizen folgt dann.[55]

$$\begin{aligned} \hat{U}^{-1} &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{Dt}{2}\right) & 0 & 0 & i \sin\left(\frac{Dt}{2}\right) \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ i \sin\left(\frac{Dt}{2}\right) & 0 & 0 & \cos\left(\frac{Dt}{2}\right) \end{pmatrix} \\ \hat{U} &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{Dt}{2}\right) & 0 & 0 & -i \sin\left(\frac{Dt}{2}\right) \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i \sin\left(\frac{Dt}{2}\right) & 0 & 0 & \cos\left(\frac{Dt}{2}\right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (88)$$

[55]. Die zeitabhängige Dichtematrix unter Wirkung des Average Doppelquanten Hamiltonian ist dann:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \hat{U}^{-1} \hat{\rho}(0) \hat{U} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(Dt) & 0 & 0 & -i \sin(Dt) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i \sin(Dt) & 0 & 0 & -\cos(Dt) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (89)$$

Die sinusmodulierten Kohärenzen sind Doppelquantenkohärenzen. Mit Hilfe der Multiquanten-NMR lassen sich die Sinus- und Kosinustherme erzeugen, in messbare Kohärenzen umwandeln und mittels eines Phasenzykluses separat messen.

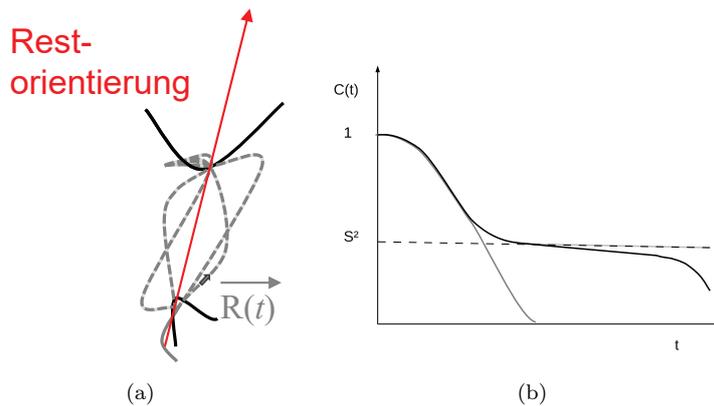


Abbildung 9: a) Die Bewegung einer Polymerkette ist durch die beiden Entanglements eingeschränkt, sodass eine Restorientierung für die Lebenszeit der Entanglements erhalten bleibt. b) Schematische Darstellung einer Orientierungsautokorrelationsfunktion $C(t)$. Die graue Kurve entspricht einer isotropen Bewegung, die Schwarze einem verschlaufenen Polymer und die hellgraue Kurve einem Polymernetzwerk mit Ordnungsparameter S .

3.6. Multiquanten- NMR (MQ NMR)

In einem Multiquanten- NMR Experiment wird das räumliche und zeitliche Mittel über die Dichtematrix gemessen. Die koppelnden Spins liegen alle an unterschiedlichen Positionen auf der Polymerkette. Die Kopplungen können sehr stark sein, wenn die koppelnden Spins sehr nah, z.B. innerhalb eines Monomers sind. Die Stärke der dipolaren Kopplung nimmt mit der Entfernung ab. Schnelle Bewegung führt zur Ausmittelung der dipolaren Kopplung, sodass sie schwächer erscheint. Ist die dipolare Kopplung im statischen Grenzfall bekannt, kann aus der Schwächung der dipolaren Kopplung auf die Bewegung der Kette geschlussfolgert werden. Die Bewegung der Kette hängt von der Länge und der Zeitskala auf der die Bewegung beobachtet wird ab. Die Bewegungen in Regime 0 findet innerhalb eines Monomers statt. Die Rotation einer CH_2 -Gruppe ist sehr schnell und führt zu einer Vormittelung der Kopplung. Dies wird in Abschnitt 7.2 näher untersucht und diskutiert. In Regime I bewegt sich die Polymerkette rouseförmig und für $M < M_e$ isotrop, und die dipolare Kopplung mittelt sich kontinuierlich mit der Zeit aus. Wird das Regime II der Polymerkette beobachtet ergibt sich dann folgendes Szenario, welches in Abbildung 9(a) dargestellt ist. Die Polymerkette ist lang genug um sich zu verschlaufen. Die kurzen Kettenenden bewegen sich weiterhin isotrop und die schnelle Bewegung der Kette führt zur Ausmittelung der dipolaren Kopplung. Die Kettenabschnitte zwischen den Verschlaufungen bewegen sich auch schnell, aber auf Grund der temporären Fixierung durch die Verschlaufungen mittelt sich die dipolare Kopplung nicht komplett aus. Es bleibt eine Restorientierung mit der dipolaren Restkopplung D_{res} übrig, welche mit Multiquanten NMR gemessen

werden kann. In Netzwerken mit festen Vernetzungspunkten bleibt die Restkopplung auch für lange Zeiten erhalten. Sie kann mit einem Ordnungsparameter S quantifiziert werden. In Polymerschmelzen haben die Verschlaufungen nur eine begrenzte Lebensdauer, sodass bei längeren Zeiten in Regime III und IV die Restkopplung weiterhin abnimmt. Rückschlüsse auf die Bewegung der Polymerkette sind somit von Regime 0-IV theoretisch mit MQ-NMR möglich.

Für ein Multiquanten NMR Experiment kann die schon beschriebene Baum-Pines-Sequenz verwendet werden. Hierbei wird zum einen Magnetisierung gemessen, welche sich über Multiquantenkohärenzen (allgemein $4n + 1$) entwickelt hat. Mit einem anderen Phasenzyklus auf dem Receiver werden zum anderen die Magnetisierungen detektiert, welche sich nicht über geradzahlige Kohärenzen entwickelt haben [25]. In Spinzählexperimenten mit PDMS (Poly(dimethylsiloxan)) wurde von Saalwächter et al. gezeigt, dass es vorrangig die Doppelquanten sind, die zur Aufbaukurve der Baum-Pines Sequenz beitragen [54]. Die Anteile höhere Quantenordnungen bei PDMS liegen noch weit unterhalb der von Baum und Pines gezeigten Gaußverteilung [53] für die Quantenintensität.

Im Gegensatz zum PDMS mit sehr isolierten CH_3 -Gruppen besitzt Polybutadien benachbarte CH - und CH_2 -Gruppen. Doch auch für ein nicht so stark isoliertes System eines Flüssigkristalls zeigen die Messungen von Baum und Pines, dass der Anfang der Aufbaukurve von Doppelquanten dominiert wird. Für den Anfang der Aufbaukurve können somit auch für PB Beiträge höherer Ordnung vernachlässigt werden. Im folgenden wird daher nicht mehr von Multiquanten sondern von Doppelquanten gesprochen. Zur weiteren Veranschaulichung der Vorgänge während der DQ-Pulssequenz folgt eine Beispielrechnung einer sehr reduzierten DQ-Pulssequenz an deren Ende das Doppelquantensignal gemessen werden kann.

Beispielrechnung für die kürzeste DQ-Pulssequenz Die Pulssequenz in Abbildung 10 besitzt im Anregungsblock zwei 90° Pulse mit einer Wartezeit t dazwischen. Der erste Puls dreht in x - und der zweite Puls in $-x$ -Richtung für eine periodische Pulssequenz. Der Rückumwandlungsblock ist identisch. Zum Schluss wandelt ein Auslesepuls mit 90° in x -Richtung die Magnetisierung in messbare Kohärenzen um. Ausgangspunkt ist die Dichtematrix im Äquilibrium aus Gleichung 85. Die Rotationsmatrizen für die Pulse sind wie folgt [56].

$$\begin{aligned} \hat{R}_x^{-1} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i & -i & -1 \\ -i & 1 & -1 & -i \\ -i & -1 & 1 & -i \\ -1 & -i & -i & 1 \end{pmatrix} = \hat{R}_{-x} \\ \hat{R}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i & i & -1 \\ i & 1 & -1 & i \\ i & -1 & 1 & i \\ -1 & i & i & 1 \end{pmatrix} = \hat{R}_{-x}^{-1} \end{aligned} \tag{90}$$

Anregungsblock:

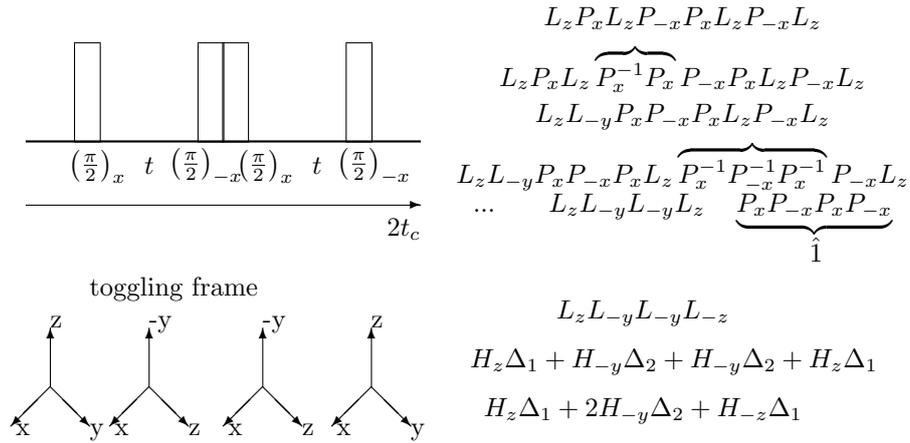


Abbildung 10: linke Seite: Pulse des Pulsschema für die kürzeste DQ-Pulssequenz, darunter die Darstellung der \hat{L}_k im *toggling frame*. rechte Seite: In der ersten Zeile stehen die \hat{L}_z und die Pulsoperatoren \hat{P}_k analog zur Pulssequenz auf der linken Seite. In der zweiten Zeile wird dann eine 1 eingeführt um ein \hat{L}_z zu drehen und ein \hat{P}_k von der linken zur rechten Seite der Formel zu bringen. Dies wird solange gemacht bis alle \hat{L}_k links und alle \hat{P}_k rechts sind (fünfte Zeile).

Erster Puls $(\frac{\pi}{2})_x$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -i & -i & -1 \\ -i & 1 & -1 & -i \\ -i & -1 & 1 & -i \\ -1 & -i & -i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & i & i & -1 \\ i & 1 & -1 & i \\ i & -1 & 1 & i \\ -1 & i & i & 1 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -i & -i & -1 \\ -i & 1 & -1 & -i \\ -i & -1 & 1 & -i \\ -1 & -i & -i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & i & i & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -i & -i & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -i & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & i \\ 0 & -i & -i & 0 \end{pmatrix} \tag{91}
\end{aligned}$$

Es wirkt die Dipolarekopplung zwischen zwei isolierten Spin 1/2 Teilchen. Zur Verkürzung der Schreibweise werden folgende Abkürzungen verwendet: $\cos(\frac{Dt}{2}) = c$ und $\sin(\frac{Dt}{2}) = s$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 & is \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ is & 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -i & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & i \\ 0 & -i & -i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 & -is \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -is & 0 & 0 & c \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 & is \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ is & 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ 0 & -i & -i & 0 \end{pmatrix} \tag{92} \\
&= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & ic + s & ic + s & 0 \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ 0 & -ic - s & -ic - s & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Zweiter Puls $(\frac{\pi}{2})_{-x}$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \hat{R}_{-x}^{-1} \begin{pmatrix} 0 & ic + s & ic + s & 0 \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ -ic + s & 0 & 0 & ic - s \\ 0 & -ic - s & -ic - s & 0 \end{pmatrix} \hat{R}_{-x} \\
&= \begin{pmatrix} c & 0 & 0 & -is \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ is & 0 & 0 & -c \end{pmatrix} \tag{93}
\end{aligned}$$

Die Sinusterme befinden sich in der Dichtematrix an den Positionen der Doppelquantenkohärenzen. Der folgende Rückumwandlungsblock wandelt sie in Populationen um.

Rückumwandlung
Erster Puls $(\frac{\pi}{2})_x$

$$\hat{R}_x^{-1} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 & -is \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ is & 0 & 0 & -c \end{pmatrix} \hat{R}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & ic+s & ic+s & 0 \\ -ic+s & 0 & 0 & ic-s \\ -ic+s & 0 & 0 & ic-s \\ 0 & -ic-s & -ic-s & 0 \end{pmatrix} \quad (94)$$

Dipolarekopplung zwischen zwei isolierten Spin 1/2 Teilchen:

$$\begin{aligned} & \hat{U}^{-1} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & ic+s & ic+s & 0 \\ -ic+s & 0 & 0 & ic-s \\ -ic+s & 0 & 0 & ic-s \\ 0 & -ic-s & -ic-s & 0 \end{pmatrix} \hat{U} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & ic^2 - is^2 + 2cs & ic^2 - is^2 + 2cs & 0 \\ -ic^2 + is^2 + 2cs & 0 & 0 & ic^2 - is^2 - 2cs \\ -ic^2 + is^2 + 2cs & 0 & 0 & ic^2 - is^2 - 2cs \\ 0 & -ic^2 + is^2 - 2cs & -ic^2 + is^2 - 2cs & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (95)$$

Zweiter Puls $(\frac{\pi}{2})_{-x}$

$$\begin{aligned} & \hat{R}_{-x}^{-1} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & ic^2 - is^2 + 2cs & ic^2 - is^2 + 2cs & 0 \\ -ic^2 + is^2 + 2cs & 0 & 0 & ic^2 - is^2 - 2cs \\ -ic^2 + is^2 + 2cs & 0 & 0 & ic^2 - is^2 - 2cs \\ 0 & -ic^2 + is^2 - 2cs & -ic^2 + is^2 - 2cs & 0 \end{pmatrix} \hat{R}_{-x} \\ &= \begin{pmatrix} c^2 - s^2 & 0 & 0 & -2ics \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2ics & 0 & 0 & -c^2 + s^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (96)$$

Der abschließende Auslesepuls wandelt die Populationen in messbare Einquanten-

kohärenzen um.

$$\begin{aligned}
& \hat{R}_x^{-1} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c^2 - s^2 & 0 & 0 & -2ics \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2ics & 0 & 0 & -c^2 + s^2 \end{pmatrix} \hat{R}_x \\
&= \begin{pmatrix} 0 & i(c^2 - s^2) + 2cs & i(c^2 - s^2) + 2cs & 0 \\ -i(c^2 - s^2) + 2cs & 0 & 0 & i(c^2 - s^2) - 2cs \\ -i(c^2 - s^2) + 2cs & 0 & 0 & i(c^2 - s^2) - 2cs \\ 0 & -i(c^2 - s^2) - 2cs & -i(c^2 - s^2) - 2cs & 0 \end{pmatrix} \\
&= (c^2 - s^2) \begin{pmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -i & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & i \\ 0 & -i & -i & 0 \end{pmatrix} + 2cs \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\
&= -(c^2 - s^2) \hat{I}_y \hat{J}_y + 2cs (\hat{I}_z \hat{J}_x + \hat{I}_x \hat{J}_z)
\end{aligned} \tag{97}$$

Nur der erste Term ist messbar, der zweite nicht.

Aus Gleichung 97 folgt dann für die Doppelquanten Intensität I_{DQ} und die Referenzintensität I_{ref} [25] zusammen mit den Relaxationstermen $R(\tau_{DQ})$:

$$\begin{aligned}
I_{DQ} &= \langle \sin \phi_{DQ1} \sin \phi_{DQ2} \rangle R_{DQ}(\tau_{DQ}) \\
I_{ref} &= \langle \cos \phi_{DQ1} \cos \phi_{DQ2} \rangle R_{ref}(\tau_{DQ})
\end{aligned} \tag{98}$$

mit

$$\phi = \frac{D_{stat}}{k} \int_{\tau_0}^{\tau_1} P_2(\cos \beta(t)) dt \tag{99}$$

Hierbei ist D_{stat} die statische dipolare Kopplungskonstante und k beschreibt die Stärke der Vorausmittlung durch sehr schnelle Intra-segment-Bewegungen, welche von einfachen Kettenmodellen nicht erfasst werden. Der Winkel β beschreibt die Orientierung des vorgemittelten Kettensegmentes zum äußeren Magnetfeld. Durch die Bewegung der Kette ist β zeitabhängig. Auf Grund der zeitlichen Mittellung über $\beta(t)$ verringert sich die dipolare Kopplungskonstante zu D_{res} . Die Integrationsgrenzen τ_0 und τ_1 sind durch $\tau_{DQ} = \tau_1 - \tau_0$ der Länge des Anregungs- bzw Rückumwandlungsblocks festgelegt.

Während der Pulssequenz gibt es auch Relaxation, welche sowohl I_{DQ} als auch $I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref}$ gleichermaßen verringert. Wenn die beiden Relaxationsterme gleich sind, kürzen sie sich bei punktwieser Normalisierung heraus. Die Relaxationsterme sind gleich, wenn Zeitskalenseparation besteht oder $C(t \geq \tau_{DQ_{min}}) = konstant$ gilt, z.B. in Netzwerken. In Polymerschmelzen bleibt trotz Normalisierung ein relaxierender Beitrag erhalten, welcher mit einem zusätzlichen Relaxationsterm berücksichtigt werden muss. Zwei mögliche Beispiele werden von Vaca Chávez und Saalwächter in [7] vorge-

stellt. Die normierte Doppelquantenintensität ergibt sich zu

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{DQ} + I_{ref}}. \quad (100)$$

Unter der Annahme, dass $\phi_1 = \phi_2$ ist dann $I_{nDQ} = \langle \sin^2 \phi \rangle$. Das räumliche Mittel über alle Spins lässt sich mit Hilfe der Andersen-Weiss Näherung [57] vereinfachen. Dabei wird angenommen, dass die Phase ϕ gaußverteilt ist. Für die Mittelung über die Winkel wird dann das Integral über das Produkt aus Verteilungsfunktion $P(\phi, t)$ und Winkel berechnet.

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \phi \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} (1 - \cos 2\phi) \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2\phi)^{2n}}{2n!} \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2)^{2n}}{2n!} \langle \phi^{2n} \rangle \right) \end{aligned} \quad (101)$$

Bei einer geraden Verteilungsfunktion ist der Mittelwert über ungerade Momente $\langle \phi^{2n-1} \rangle = 0$ und für die geraden Momente ergibt sich [57]:

$$\langle \phi^{2n} \rangle = (2n - 1)!! \langle \phi^2 \rangle^n = \frac{(2n)!}{n! 2^n} \langle \phi^2 \rangle^n \quad (102)$$

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \phi \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2)^n}{n!} \langle \phi^2 \rangle^n \right) \\ &= \frac{1}{2} (1 - \exp(-2 \langle \phi^2 \rangle)) \end{aligned} \quad (103)$$

Der zeitliche Mittelwert über ϕ^2 führt dann zur in Abschnitt 2.2.4 eingeführten Orientierungsautokorrelationsfunktion.

$$\begin{aligned} \langle \phi^2 \rangle &= \frac{D_{stat}^2}{k^2} \left\langle \int_{\tau_0}^{\tau_1} P_2(\cos \beta_1(t)) dt \int_{\tau_0}^{\tau_1} P_2(\cos \beta_2(t')) dt' \right\rangle \\ &= \frac{D_{stat}^2}{k^2} \int_{\tau_0}^{\tau_1} \int_{\tau_0}^{\tau_1} \langle P_2(\cos \beta_1(t)) P_2(\cos \beta_2(t')) \rangle dt dt' \\ &= \frac{D_{stat}^2}{k^2} \int_{\tau_0}^{\tau_1} \int_{\tau_0}^{\tau_1} C(|t' - t|) dt dt' \end{aligned} \quad (104)$$

und mit $\tau = t' - t$ folgt dann [57]

$$\langle \phi^2 \rangle = \frac{D_{stat}^2}{k^2} 2 \int_0^t C(\tau)(t - \tau) d\tau \quad (105)$$

Ist die Zeit, die das Experiment benötigt, wesentlich länger als die Zeit, die das System zum Mitteln der Restdipolkopplung benötigt, so ergibt sich:

$$\langle \phi^2 \rangle = \frac{D_{stat}^2}{k^2} 2 \int_0^t S_b^2(t - \tau) d\tau = D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \quad (106)$$

Hierbei ist $S_b^2 = \left(\frac{D_{res} k}{D_{stat}} \right)^2$ der Ordnungsparameter des Polymerrückrades. Die Orientierungsautokorrelationsfunktion entspricht dann auch dem Ordnungsparameter in diesem Zeitbereich. Mit dem Pulvermittel über alle Orientierungen von β

$$\frac{\int_0^\pi P_2(\cos \beta)^2 \sin \beta d\beta}{\int_0^\pi \sin \beta d\beta} = \frac{1}{5} \quad (107)$$

[58] folgt dann für die punktweise normalisierte Doppelquantenaufbaukurve

$$I_{nDQ} = \frac{1}{2} \left(1 - \exp \left(-\frac{2}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \right) \right) \quad (108)$$

Mit MQ NMR lässt sich somit die dipolare Restkopplung direkt messen. Ausgehend von Gleichung 98 und 108 lässt sich auch ein direkter Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.2.4 eingeführten Orientierungsautokorrelationsfunktion herstellen. Für kleine Winkel kann der Sinus durch den Winkel genähert werden:

$$\sin \phi \approx \phi \quad (109)$$

Die folgende Gleichung ergibt sich analog zu den ersten beiden Termen der Taylorentwicklung von Gleichung 108. Für I_{nDQ} folgt dann:

$$I_{nDQ} \approx \frac{1}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \quad (110)$$

Da die dipolare Restkopplung D_{res} auch ein Maß für die noch vorhandene Korrelation ist [45]:

$$C(\tau_{DQ}) = \left(\frac{D_{res} k}{D_{stat}} \right)^2 \quad (111)$$

, folgt somit für hinreichend kleine I_{nDQ} [59]:

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) = A \tau_{DQ}^2 C_2(t = \tau_{DQ}) \quad (112)$$

Hierbei ist A ein numerischer Faktor, welcher auch die Effizienz der Pulssequenz enthält. Für jede Pulssequenz, Material und Spektrometer kann er mit Hilfe einer Kalibrierung unter Nutzung der Gleichung 111 bestimmt werden. Durch die Kalibrierung kann die gemessene OAKF direkt mit OAKF, welche mit anderen Spektrometern, Messtechniken oder Simulationen generiert wurde, verglichen werden.

Bisher kann mit der Baum-Pines-Sequenz für Polybutadien nur Regime II und höher vermessen werden. Mit der in der Beispielrechnung vorgestellten verkürzten Pulssequenz ließen sich auch die Regime 0 und I erreichen. Dies würde die Möglichkeit bieten die OAKF auf einem noch breiteren Zeitbereich mit OAKF von anderen Messmethoden zu vergleichen. Der folgende Abschnitt widmet sich den Möglichkeiten und Problemen der Optimierung von kurzen DQ-Pulssequenzen.

3.7. MQ-NMR für kurze Evolutionszeiten

In Abschnitt 2.2.4 wurde schon erwähnt, dass mit der Baum-Pines-Sequenz nicht die gesamte OAKF gemessen werden kann. Die Ursache dafür liegt in der Länge der Baum-Pines-Sequenz, die für die Konstruktion der OAKF verwendet wird. Je länger die Pulssequenz ist, desto geringer sind die noch messbaren dipolaren Kopplungen. Im Allgemeinen gilt $D_{res} < t_c^{-1}$. Hierbei ist t_c die Zykluszeit eines Blocks. Der Zusammenhang von D_{res} und t_c folgt aus Gleichung 108, $0 \leq I_{nDQ} \leq 0,5$ für Polymerschmelzen und

$\tau_{DQ} = Nt_c$, wobei N die Anzahl der Wiederholungen eines Blocks ist.

In den Regimes 0 und I hat sich die dipolare Kopplung weniger ausgemittelt als in den anderen Regimes. Große dipolare Kopplungen lassen sich aber nur mit kurzen Pulssequenzen messen. Eine kurze DQ-Pulssequenz besitzt ein kleines τ_{DQ} . Diese Zeit hängt von den Pulslängen und den Wartezeiten ab. Zur Verringerung von τ_{DQ} müssen die Wartezeiten verkürzt werden. Dabei gilt zu beachten, dass Abstände zwischen Pulsen nicht beliebig klein werden können aufgrund von Phasenschaltzeiten. Eine Möglichkeit ist, nur ein Viertel der Baum-Pines-Sequenz zu verwenden (im weiteren als 3-Puls-Sequenz bezeichnet). Hierbei besteht jeder Block nur noch aus den drei, in Abbildung 7 dargestellten, Pulsen und Wartezeiten. Die kürzest mögliche Pulssequenz, die noch Doppelquantenkohärenzen anregt, besitzt nur noch zwei 90° Pulse pro Block und verzichtet auf den 180° Puls. Letzterer Puls dient zur Refokussierung der chemischen Verschiebung. Für diese kurze Pulssequenz mit zwei Pulsen pro Block (im weiteren 2-Puls-Sequenz) lässt sich die Average Hamiltonian Theorie nutzen um zu zeigen, dass ein reiner DQ-Hamiltonian erzeugt wird (siehe Abb. 10). Für die Bestimmung des Skalierungsfaktors, der aus finiten Pulsen und Pulsimperfektionen herrührt, lässt sich, anders als in [54] für die BP-Sequenz, die AHT nicht anwenden.

Für Pulssequenzen, deren Hamiltonians nicht mit Hilfe der Average Hamiltonian Theorie vereinfacht berechnet werden können, ist es sehr aufwendig für jeden Puls und die Zeiten dazwischen den Pulsen jeweils die Dichtematrix zu berechnen. Besonders langwierig ist dieses Verfahren, wenn eine Pulssequenz noch hinsichtlich der Zeiten zwischen den Pulsen optimiert werden soll, so dass während der Pulssequenz ein bestimmter Hamiltonian wirkt. Um dennoch die optimalen Zeiten zwischen den Pulsen zu bestimmen wurde die Simulationssoftware SIMPSON verwendet.

SIMPSON wurde entwickelt um numerisch Festkörper-NMR Experimente zu simulieren. Nach Eingabe von Spinsystem, Wechselwirkungen und Pulssequenz wird das zu erwartende Signal berechnet. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf kurze Rechenzeit für Experimente mit vielen Pulsen und rotierenden Pulverproben gelegt [60]. Gleichzeitig ist es so variabel gestaltet, dass es auch für statische Experimente anwendbar ist.

Um die optimalen Zeiten für die 2-Puls-Sequenz zu bestimmen, wird zunächst die Baum-Pines-Sequenz für zwei Spin $1/2$ -Teilchen mit dipolarer Kopplung und Pulvermittel simuliert. Das Pulvermittel ist die Summation über die Ergebnisse der Simulationen mit allen Eulerwinkeln (α, β, γ) zwischen dipolarem Kopplungstensor und dem Laborkoordinatensystem.

$$I = \sum_i^N \sum_j^N s(t, \alpha_{ij}, \beta_{ij}) w_{ij} \quad (113)$$

mit $\sum_i^N \sum_j^N w_{ij} = 1$ [61]. Die w_{ij} sind Wichtungsfaktoren für die einzelnen Orientierungen. Anstatt eines Phasenzykusses können die Kohärenzen direkt gefiltert werden. So können I_{DQ} und I_{ref} separat simuliert werden. Eine Beispielsequenz befindet sich im Anhang A.1.

Danach wird für das gleiche Spinsystem die 2-Puls-Sequenz implementiert. Die Zeiten zwischen den Pulsen werden solange variiert bis die gleiche Aufbaukurve wie mit der

Tabelle 1: Überblick über die simulierten Pulssequenzen. Der Anhang “no delay” bedeutet, dass es kein Δ_1 gibt und der erste Puls des Rückumwandlungsblock direkt auf den letzten Puls des Anregungsblocks folgt. In der Spalte Phase sind die Phasen der ersten Pulse des Anregungsblocks gegeben, welche dann 3 mal wiederholt (BP) oder nur noch einmal im Rückumwandlungsblock wiederholt werden. Das vd steht für “variable delay”, einer Liste von Wartezeiten, die frei wählbar ist. t_p ist die Länge eines 90° Pulses. τ_{DQmin} ist die kürzeste Doppelquantenaufbauzeit, die mit der Sequenz zu erreichen ist.

Sequenz	Phasen	Wartezeiten $\Delta_{min} = 2\mu s$	Berechnung Zeitachse τ_{DQ}	τ_{DQmin} $t_p = 3\mu s$ in μs
BP	xyx	$\Delta_1 = vd/24 - 0.5t_p$ $\Delta_2 = vd/12 - 1.5t_p$	$vd - 12t_p$	51
3p (1/4 BP)	xyx	$\Delta_1 = vd/6 - 0.5t_p$ $\Delta_2 = vd/3 - 1.5t_p$	$vd - 3t_p$	10.5
3p	xx-x	$\Delta_1 = vd$ $\Delta_2 = 2vd + t_p$	$6vd + 6t_p$	24
3p no delay	xyx	$\Delta = vd$	$(2vd + t_p)3/2$	10.5
3p no delay	xx-x	$\Delta = vd$	$(2vd + 2t_p)3/2$	15
2p	x-x	$\Delta_1 = vd/6 - 0.5t_p$ $\Delta_2 = vd/3 - 1.5t_p$	$vd - 3t_p$	10.5
2p no delay	x-x	$\Delta = vd$	$(vd + t_p)3/2$	7.5

Baum-Pines-Sequenz erzeugt wurde. Dabei wird angenommen, dass die Aufbaukurve der Baum-Pines-Sequenz charakteristisch für einen reinen dipolaren Doppelquanten Hamiltonian bei fester dipolarer Kopplungskonstante ist. Danach wurden auch verschiedene Phasen für den π -Puls der 3-Pulssequenz getestet und hinsichtlich der Zeiten zwischen den Pulsen optimiert. Eine Übersicht über die Ergebnisse gibt Tabelle 1.

Die Berechnung von τ_{DQ} hängt, wie in Tabelle 1 zu sehen von der Pulssequenz und dem verwendeten Phasenzzyklus ab. τ_{DQmin} ist die kürzeste Doppelquantenaufbauzeit, die mit einer Pulslänge von $3\mu s$ und einer minimalen Wartezeit von $\Delta_{min} = 2\mu s$ zwischen zwei Pulsen zu erreichen ist. Die kleinste τ_{DQmin} läßt sich mit der 2-Puls-Sequenz ohne erste Wartezeit erreichen. Danach folgen die 2-Puls-Sequenz mit zwei Wartezeiten und die beiden 3-Pulssequenzen mit dem Phasenzzyklus (xyx). Das Weglassen von Wartezeitintervallen führt somit nicht in jedem Fall zu einem kleineren τ_{DQmin} .

Beim Vergleich der Berechnung der Zeitachsen zeigen sich einige Muster. Das Weglassen der ersten Wartezeit führt zu einem zusätzlichen Faktor von $3/2$, der mit einem höheren Vorfaktor für die freie dipolare Entwicklung begründbar ist [25]. Der π -Puls in y-Richtung zählt bei der Berechnung von τ_{DQ} nicht mit. Bei einem Phasenzzyklus (xxx) ist die Zeitachse ein Vielfaches von $vd + t_p$.

4. Messmethoden und -sequenzen

4.1. Freier Induktionszerfall (FID)

Bei hoch viskosen Flüssigkeiten und festen Substanzen dominiert die dipolare Kopplung, sodass die Spektren nicht hochaufgelöst sind, aber Informationen über die Spinorientierung und Dynamik innerhalb der Probe geben. Der Sinusterm ist bei solchen Proben meist nicht detektierbar, sodass der Kosinusterm (Realteil) dominiert. Das gemessene Signal ist dann das Ensemblemittel über alle Kosinusfunktionen.

$$s(t) = \langle \cos(\phi(t)) \rangle \quad (114)$$

Die Präzisionsfrequenz der Spins wird zeitabhängig, wenn sich die Spins innerhalb der Probe bewegen. Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.6 folgt aus der Andersen/Weiss Näherung:

$$s(t) = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \phi(t)^2 \rangle\right) \quad (115)$$

mit den Gleichungen (106) und (107) aus 3.6 folgt dann:

$$s(t) = \exp\left(-\frac{1}{10} \left(\frac{3}{2} D_{res}\right)^2 t^2\right) \quad (116)$$

Der Vorfaktor von $\frac{3}{2}$ kommt von der Spinentwicklung unter homonuklearer dipolarer Kopplung [62]. Für den FID ist es üblicher den Vorfaktor mit dem zweiten Moment M_2 anzugeben. Bei der Messung wird ein Mittel aus inter- und intramolekularen dipolaren Kopplungen bestimmt und somit ein scheinbares $D_{res} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{ij} D_{ij}^2}$, was auch in Form des van Vleck zweiten Momentes M_{2res} angebar ist [25].

$$M_{2res} = \frac{9}{20} D_{res} \quad (117)$$

$$s(t) = \exp\left(-\frac{1}{2} M_{2res} t^2\right) \quad (118)$$

Zwischen dem Ende des Pulses und dem Beginn der Messung liegt technisch bedingt die Totzeit. Diese ist nötig um sicherzustellen das der Puls komplett abgefallen ist und der Receiver, welcher das Messignal aufnimmt nicht durch Nachschwingungen des Pulses überlastet und beschädigt wird. Bei sehr schnell abfallenden FIDs geht ein Teil des FIDs und die darin enthaltenen Informationen verloren. Die Totzeit kann mit Hilfe von Echosequenzen überbrückt werden, z. B. dem magic sandwich echo für dipolare Kopplungen.

4.2. Hahnechosequenz

Mit der Hahnechosequenz wird die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt. Die Magnetisierung wird zunächst mit einem 90° Puls in die x/y-Ebene geklappt und während

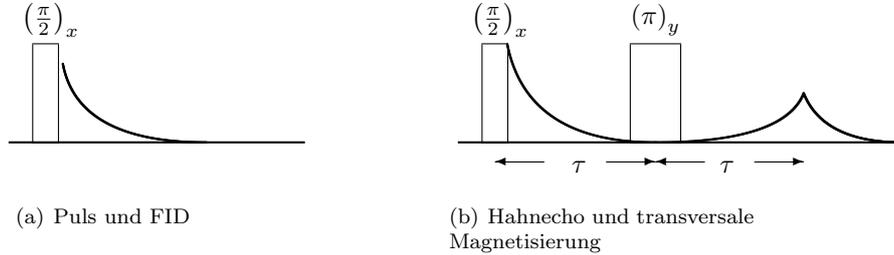


Abbildung 11: Pulssequenz zum FID (a) und des Hahnechos (b). (a) nach dem 90° Puls oder auch $\frac{\pi}{2}$ Puls folgt die Totzeit und danach wird die transversale Magnetisierung gemessen. (b) Die Hahnechosequenz und der Verlauf der transversalen Magnetisierung

der Zeit τ verlieren die Spins auf Grund der unterschiedlichen lokalen Magnetfelder ihre Phasenbeziehung zueinander, sodass die Magnetisierung abnimmt. Durch den 180° Puls wird die Magnetisierung gedreht und die Spins bewegen sich weiterhin in der gleichen Weise, so dass nach erneuter Zeit τ die Spins refokussiert sind und die transversale Magnetisierung maximal ist. Dieses Echo ist allerdings kleiner als die Ausgangsmagnetisierung, da nicht alle Prozesse die zur Dephasierung beitragen reversibel sind. Die Dipolkopplung trägt z.B. zur Relaxation bei, ist aber nicht refokussierbar. Durch Variation der Wartezeit τ kann die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bestimmt werden.

$$I(\tau) = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (119)$$

Bei vorhandener dipolarer Kopplung gibt es einen nichtexponentiellen Abfall, sondern einen gaußförmigen, wie in Gleichung 118.

Die Hahnechosequenz kann auch als T_2 Filter verwendet werden. Dabei werden alle Spins mit einem kürzeren T_2 als der doppelten Filterzeit wegrelaxiert. Die restlichen Spins sind die Ausgangsmagnetisierung für die folgende Pulssequenz. Filterexperimente sind eine Möglichkeit, Teile des Spinensibles auszuwählen und die Spindynamik innerhalb der Probe zu untersuchen.

4.3. Diffusion

Die Pulssequenz für das gepulste Feldgradienten Spinecho (PFG SE) basiert auf einem Hahnecho. Es kommen nur noch zusätzliche Gradientenpulse dazu. Der Gradientenpuls ändert die Larmor Frequenz der Spins je nach Position hinsichtlich der z-Achse. Findet in der Zeit Δ keine Diffusion in z-Richtung statt, so werden die Spins durch den zweiten Gradientenpuls refokussiert und das Echo ist identisch mit dem des Hahnechos. Mit

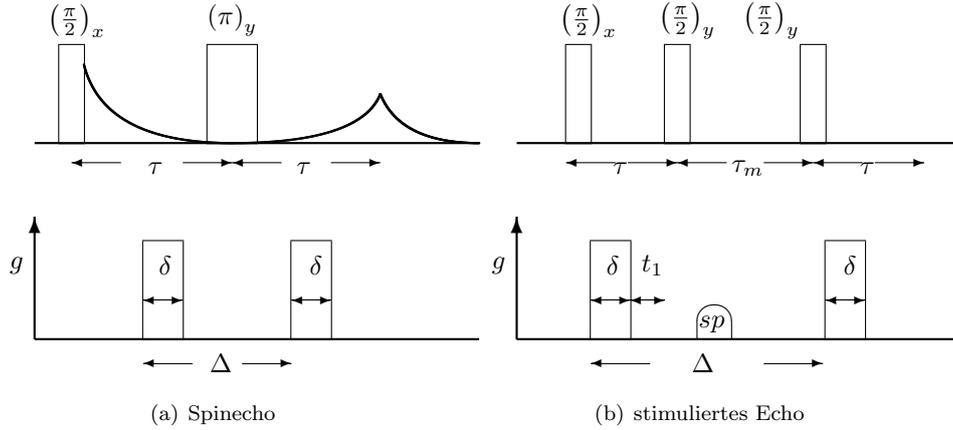


Abbildung 12: (a) Die Spinechosequenz mit Gradientenpulsen für die Ortskodierung entlang der z -Achse (zweite Zeile) und der Verlauf der transversalen Magnetisierung. (b) Das stimulierte Echo mit Gradientenpulsen für die Ortskodierung entlang der z -Achse und einem Spoilerpuls zur Unterdrückung ungewollter Spinechos (zweite Zeile)

Diffusion ist das Echo geringer und die Diffusionskonstante D kann durch Variation von der Gradientenstärke g (üblich), der Gradientenpulslänge δ oder der Wartezeit Δ bestimmt werden.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (120)$$

Für hochviskose Polymere mit $T_1 \gg T_2$ ist das stimulierte Echo besser geeignet [63], da die Magnetisierung während der Diffusionszeit Δ in z -Richtung gespeichert wird und somit nur mit dem längeren T_1 abfällt. Da die maximale Gradientenstärke begrenzt ist und die Diffusionskonstanten hochviskoser Polymere gering sind, lassen sich mit dem stimulierten Echo längere Diffusionszeiten realisieren und damit ein Intensitätsabfall beobachten.

Das stimulierte Echo (Abb.12(b)) beginnt mit einem 90° Puls und einer Wartezeit τ . Der zweite 90° Puls dreht die Magnetisierung wieder in die z -Richtung, sodass die Magnetisierung während der Wartezeit τ_m nur mit T_1 und nicht mit T_2 relaxiert. Danach folgt der dritte 90° Puls, der die Magnetisierung in die x/y -Richtung klappt. Die Phasen der 90° Pulse sind so gewählt, dass nach einer weiteren Wartezeit τ sich ein Echo formiert. Neben diesem gewollten stimulierten Echo treten ohne Gradienten noch Spinechos, z.B. aufgrund von dipolarer Kopplung, auf. Die Anzahl an Spinechos hängt vom Drehwinkel der Pulse, Relaxationseffekten und dem Vorhandensein von Gradientenpulsen ab [64]. Die zwei Gradientenpulse der Länge δ sorgen nicht nur für die Ortskodierung der Spins entlang der z -Achse, sondern der zweite Gradientenpuls verhindert auch teilweise die Spinechoformierung nach dem dritten 90° Puls. Für die Spinechounterdrückung ist jedoch der Spoilergradientenpuls, der in Abbildung 12(b)

mit sp bezeichnet ist, wichtiger. Er dephasiert die Magnetisierung, welche sonst bei 2τ ein Spinecho formieren würde. Mittels eines aufwendigen Phasenzykluses können die Spinechos auch unterdrückt werden, aber mit Hilfe eines Spoilergradienten kann der Phasenzyklus stark vereinfacht werden [65].

Bei Gradientenpulsen ist es besonders wichtig, dass die Gradienten der Länge δ identisch sind um eine gute Refokussierung der Magnetisierung zu ermöglichen. Eine Ursache für ungleiche Gradienten können Wirbelströme in der Gradientenspule sein. Die Wirbelströme lassen sich durch Feinabstimmung der Gradienten vor der Messung verringern, sodass FIDs nach verschiedenen Zeiten nach dem Gradientenpuls annähernd gleich aussehen. Die Gradientenstärke wird mit Hilfe einer Wasserprobe mit bekanntem Diffusionskoeffizienten kalibriert.

Die Diffusionsexperimente wurden an einem 400 MHz Jastec Magneten mit Bruker Avance II Konsole mit Gradienteneinheit durchgeführt. Der Diff60 Probenkopf hat eine maximale Gradientenstärke von 3000 G/cm. Die benötigten NMR-Röhrchen haben einen Durchmesser von 5 mm und eine Mindestlänge von 90 mm. Da die Probenröhrchen zuvor in Probenköpfen mit einer maximalen Röhrchenlänge von 20 mm verwendet wurden, müssen die abgeschmolzenen Röhrchen verlängert werden. Dazu wurden sie mit UHU-Alleskleber an ein leeres 5 mm-Standard NMR-Röhrchen geklebt. Nachdem der Kleber getrocknet war, wurden die verlängerten Röhrchen im Ofen bei 70°C über 18 h ausgeheizt, um die Flexibilität des Klebers zu verringern. Nach den Diffusionsmessungen wurde der Kleber wieder mit Aceton entfernt.

4.4. Messmethoden basierend auf DQ-Kohärenzen

Mit Hilfe von Messsequenzen, welche auf Doppelquantenkohärenzen beruhen, soll die Orientierungsautokorrelationsfunktion von Regime I-IV für verschiedene Polybutadiene vermessen werden. Auf Grund des auf kleine I_{nDQ} begrenzten Zusammenhangs mit der OAKF (Gleichung 112), kann nur ein kleiner Teil der OAKF mittels doppelquantenbasierter Messmethoden bei einer Temperatur bestimmt werden. Die OAKF hängt nur von der Zeit und nicht von der Temperatur ab. Für die Schmelze von Polybutadien hängen die Relaxationszeiten vom Segmentreibungskoeffizienten ab, welcher eine Temperaturabhängigkeit in Form einer Vogel-Fulcher-Funktion zeigt. Unter der Annahme, dass in Regime I-IV die Temperaturabhängigkeit der Kettenbewegung nur vom Reibungskoeffizienten abhängt, lassen sich durch Änderung der Temperatur verschiedene Teile der OAKF vermessen. Durch Zeit-Temperatur-Superposition lassen sich diese Teile dann zur OAKF zusammensetzen [45].

Die Annahme, dass die Kettenbewegung nur vom Reibungskoeffizienten eines Kettensegments abhängt, ist die Ursache, dass die Zeit-Temperatur-Superposition bei Messungen der Kettendynamik über sehr große Zeitbereiche zusammenbricht [66]. In der Nähe der Glas temperatur kann es auch zu Abweichungen kommen, was die Annahme der gleichen Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten für alle Moden der Bewegung in Frage stellt [66]. Auch bei Polymermischungen aus Polymeren mit unterschiedlichen Glas temperaturen funktioniert die Zeit-Temperatur-Superposition nicht [66]. Generell ist die Zeit-Temperatur-Superposition schwierig anzuwenden, wenn die

Polymere inhomogen sind oder es sich um Copolymere handelt.

Grundsätzlich gilt die Zeit-Temperatur-Superposition als anwendbar, solange die einzelnen Kurven bei horizontaler Verschiebung überlappen. Der durch die Temperiereinheit begrenzte Temperaturbereich reicht von 223-383K und liegt somit knapp 50K oberhalb der Glastemperatur von Polybutadien, solange der Vinyl-Anteil gering ist (siehe dazu Abschnitt 5). Bei hohen Temperaturen ist die Intensität der I_{nDQ} häufig gering (D_{res} ausgemittelt), sodass auf Grund von Rauschen die Zusammensetzung zur OAKF nicht mehr möglich ist.

Für die horizontale Verschiebung wird als Zeitreferenz die Entanglementzeit τ_e verwendet, da sie nicht vom Molekulargewicht abhängt und somit für alle Proben verwendet werden kann. Aus Gleichung 12 und 30 folgt:

$$\tau_e = \zeta_0 \exp\left(\frac{1}{\Lambda(T - T_{VF})}\right) \frac{b^2 N_e^2}{\pi k_B T} \quad (121)$$

Für 1,4-Polybutadien gelten dabei folgende Werte [34, 67, 7]

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ Nsm}^{-1} \\ \Lambda &= 7,12 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ T_{VF} &= T_g - 50 \text{ K} = 124 \text{ K} \\ b &= 9,6 \text{ \AA} \\ N_e &= 18 \end{aligned}$$

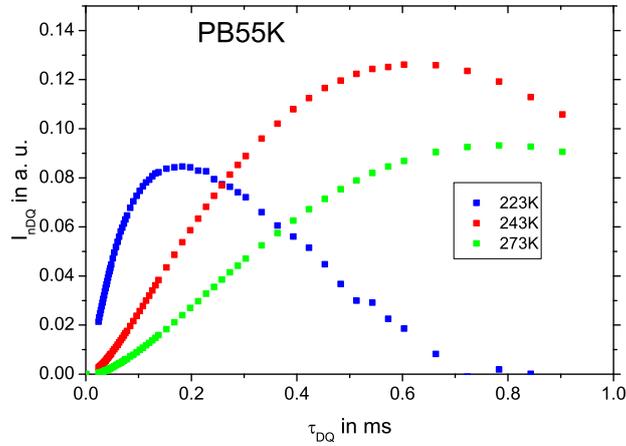
Um die Zeitachse zu verschieben, wird die Zeitachse des Doppelquantenexperimentes durch $\tau_e(T)$ bei der Temperatur T geteilt.

$$t/\tau_e = \frac{\tau_{DQ}}{\tau_e(T)} \quad (122)$$

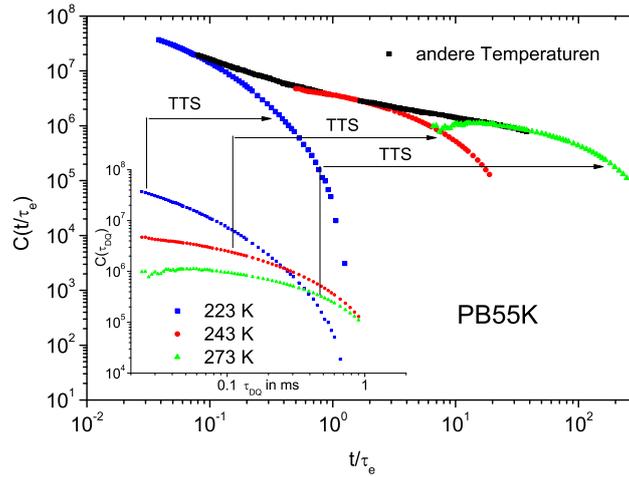
Die anfangs annähernd parabelförmigen Doppelquantenaufbaukurven sind in Abbildung 13(a) bei drei Temperaturen dargestellt. Der Abfall der Doppelquantenaufbaukurven bei langen τ_{DQ} ist auf die Auflösung von Entanglements durch Reptation zurückzuführen. Durch Division der I_{nDQ} durch das Quadrat der Zeitachse τ_{DQ} ergibt sich die unnormierte $C(\tau_{DQ})$ (siehe eingefügte Grafik in 13(b)), welche die Abweichung von der Parabelform von I_{nDQ} zeigt. Die Zeitachse der $C(\tau_{DQ})$ wird durch $\tau_e(T)$ bei der entsprechenden Temperatur geteilt und dadurch so horizontal verschoben, dass sich die unnormierte OAKF $C(t/\tau_e)$ ergibt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Verschiebungsfaktoren durch Gleichung 121 gegeben sind und nicht wie in der Rheologie dadurch bestimmt werden, wann die Kurven gut überlappen. Die festgelegten Verschiebungsfaktoren ermöglichen die korrekte Positionierung, auch wenn die Daten durch den begrenzten Zeitbereich nicht überlappen.

4.4.1. Baum-Pines-Sequenz

Die Abbildung 14(a) zeigt nochmal schematisch den Aufbau der Baum-Pines-Sequenz. Die zweite und die dritte Zeile zeigen jeweils vergrößerte Ausschnitte der darüberliegenden Zeile. In der ersten Zeile ist dargestellt, dass die Baum-Pines-Sequenz aus einem



(a) Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven von PB55kDa gemessen mit der 3p-Sequenz bei drei verschiedenen Temperaturen



(b) Darstellung zur Zeit-Temperatur-Superposition (TTS) modifiziert aus [68]

Abbildung 13: (a) Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven bei drei Temperaturen, welche in der eingefügten Grafik in (b) in unnormierte $C(\tau_{DQ}) = \frac{I_{nDQ}}{\tau_{DQ}^2}$ umgerechnet wurden. (b) Die Zusammensetzung der OAKF $C(t/\tau_e)$ aus den $C(\tau_{DQ})$ durch Division der Zeitachse durch $\tau_e(T)$. Nur die ersten Punkte können zur Konstruktion von $C(t/\tau_e)$ verwendet werden, wenn sie nicht zu verrauscht sind. Auch $C(t/\tau_e)$ ist hier nicht normiert.

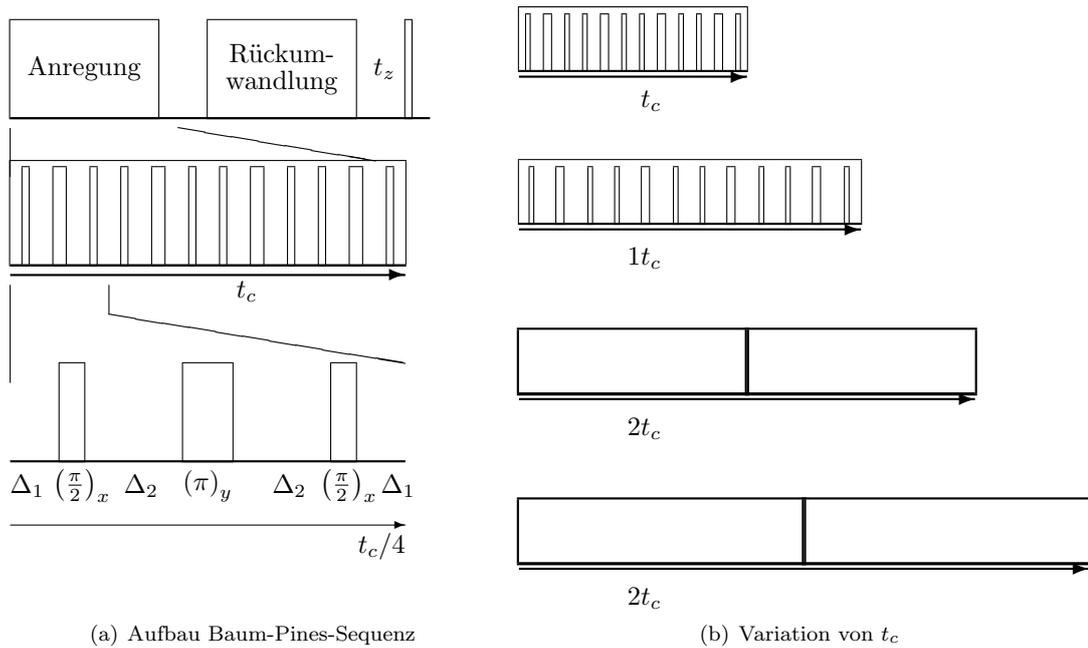


Abbildung 14: (a) Baum-Pines-Sequenz (b)Variationsmöglichkeiten von t_c durch Vergrößerung der Wartezeiten zwischen den Pulsen (Tiefeldspektrometer), Wiederholung von Blöcken und Kombination von beidem (Hochfeldspektrometer)

Anregungsblock, einem Rückumwandlungsblock und einem Auslesepuls am Ende besteht. Zwischen den zwei Blöcken kann eine zusätzliche Wartezeit eingefügt werden, im weiteren wird aber darauf verzichtet, da die Blöcke schon mit einer Wartezeit enden und beginnen. Die Wartezeit t_z zwischen Rückumwandlungsblock und Auslesepuls gibt ungewollter Magnetisierung die Möglichkeit zu relaxieren. Der Auslesepuls wandelt die Magnetisierung in transversale Magnetisierung um und ermöglicht durch einen Phasenzyklus die Auswahl zwischen Magnetisierung, welche sich über Doppelquantenkoherenzen entwickelt hat und der restlichen Magnetisierung. Grundsätzlich gilt die erste Zeile von Abbildung 14(a) auch für die 2p- und 3p-Sequenz.

In der zweiten Zeile von Abbildung 14(a) ist die Basispulsfolge für einen Block gezeigt. Ein Block hat die Länge t_c . Durch Variation der Abstände zwischen den Pulsen (Δ_1, Δ_2 siehe dritte Zeile Abb. 14(a)), der Anzahl der Blöcke oder einer Kombination aus beidem lässt sich die Zeit t_c variieren (siehe Abb.14(b)) [8]. Bei den Messungen mit der Baum-Pines-Sequenz werden die Blöcke 5 mal geeignet verlängert und beim sechsten Mal der Ausgangsblock verdoppelt [69]. Für jedes t_c wird sowohl die Doppelquantenintensität als auch die Referenzintensität gemessen. Die Doppelquantenaufbaukurve nimmt anfangs ungefähr quadratisch in der Zeit zu, bis der Beitrag der T_2 -Relaxation dominiert und die Kurve abfällt. Die Referenzintensität fällt nur ab. Durch die Normalisierung kann bei Netzwerken der Anteil der Relaxation komplett eliminiert werden, sodass in Netzwerken mit $C(t \rightarrow \infty) = \text{konstant}$ die normalisierte Doppelquantenaufbaukurve I_{nDQ} bis auf 0,5 ansteigt und dann annähernd konstant bleibt. Bei Polymerschmelzen fällt I_{nDQ} schon vor dem Erreichen von 0,5 wieder ab, da die Entanglements aufgrund von Reptation nur eine endliche Lebensdauer haben und beim Lösen die dipolare Restkopplung wieder abnimmt. Die Zeitskala auf der das DQ-Experiment statt findet, muss dementsprechend passend zur dipolaren Restkopplung gewählt werden. Je länger das Spinsystem Zeit hat sich unter der wirkenden dipolaren Kopplung zu entwickeln, desto kleinere dipolare Restkopplungen lassen sich noch messen. Auf der anderen Seite lassen sich sehr starke dipolare Kopplungen nur mit einer sehr kurzen Pulssequenz messen, da sonst der Bereich mit dem quadratischen Anstieg schon vorüber ist und die Relaxation die Aufbaukurve abflachen lässt, bevor die Messung einsetzt. Für Polybutadien eignet sich die Baum-Pines-Sequenz besonders im Temperaturbereich oberhalb von 273 K. Unterhalb von 273 K sind zu wenig Punkte nutzbar für die Konstruktion der OAKF.

Die Messungen mit der Baum-Pines-Sequenz wurden sowohl bei 200 MHz und Avance III Konsole, als auch 400 MHz und Avance II bzw. Avance III Konsole durchgeführt. Die Pulslänge für einen 90° Puls betrug $3 \mu\text{s}$ und die Wartezeit zwischen zwei Experimente lag bei 1,2 s. Es wurden bei den unterschiedlichen Spektrometern bei identischen Proben und Temperaturen die gleichen normalisierten Aufbaukurven gemessen.

4.4.2. Dreipuls-Sequenz (3p)

Die 3p-Sequenz entspricht der Basissequenz der Pulse der Baum-Pines-Sequenz; genauer dem jeweils ersten Viertel der Pulsblöcke der Baum-Pines-Sequenz. Die unterste Zeile von Abbildung 14(a) stellt somit den Anregungsblock der 3p-Sequenz dar. Die

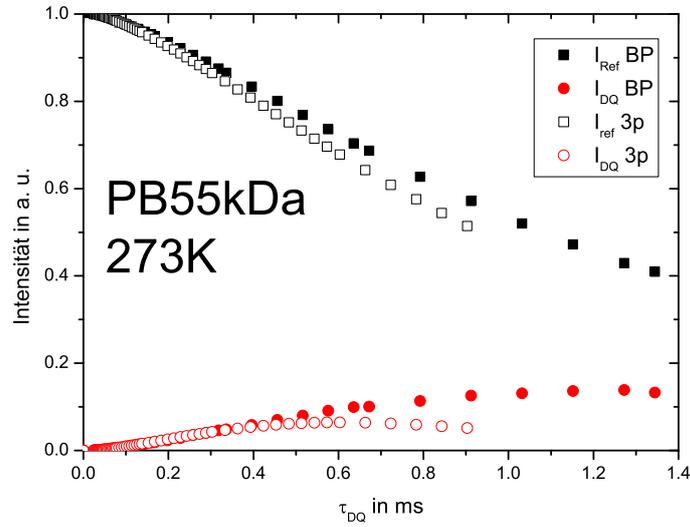


Abbildung 15: Referenzintensität und Doppelquantenintensität von PB55kDa bei 273K mit der Baum-Pines-Sequenz (BP) und der 3p-Sequenz (3p) vermessen

Variation von t_c erfolgt nur über die Vergrößerung der Δ_1 und Δ_2 . Bei Wiederholung der Blöcke zeigte sich, dass mit jeder Zunahme der Blockanzahl mehr Artefakte aufsummiert werden, da die Gesamtrotation nicht 360° beträgt. In Abbildung 15 sind die Referenzintensität und die Doppelquantenintensität gezeigt, die mit der 3p-Sequenz und der Baum-Pines-Sequenz an PB55kDa bei 273 K gemessen wurden. Der Beginn der Kurven ist identisch, aber ab 0,3ms liegen die Kurven der 3p-Sequenz unterhalb der Kurven, die mit der Baum-Pines-Sequenz gemessen wurden. Die 3p-Sequenz ist anfälliger gegenüber Pulsimperfektionen als die Baum-Pines-Sequenz. Je größer die Wartezeiten zwischen den Pulsen werden, desto mehr Artefakte treten auf. Die 3p-Sequenz kann somit nur für die Messung starker Kopplungen verwendet werden mit kleinen t_c bzw. τ_{DQ} . Das Spektrometersetup entspricht dem der Baum-Pines-Sequenz. Wie schon in Abschnitt 3.4.1 erwähnt, erzeugen die MQ-Sequenzen nicht nur für die dipolare Kopplung, sondern auch für die quadrupolare Kopplung einen reinen DQ-Average Hamiltonian. Da die quadrupolare Kopplung jedoch wesentlich stärker ist, als die dipolare Kopplung bei Protonen, wird eine kürzere Pulssequenz benötigt um den Anfang der Doppelquantenaufbaukurve zu vermessen. Mit der 3p-Sequenz lässt sich der komplette Temperaturbereich vermessen. Es zeigte sich aber, dass es sinnvoll ist für verschiedene Bereich der Temperatur die Variation der t_c anzupassen um in möglichst geringer Zeit die aussagekräftigsten Doppelquantenaufbaukurven zu erhal-

ten. Je niedriger die Temperatur ist, desto mehr Messpunkte müssen bei kurzen t_c liegen. Bei hohen Temperaturen werden weniger bei kurzen t_c benötigt und mehr bei längeren Aufbauzeiten. Für die Messungen mit Deuterium wurden eine 3p Sequenz mit $\Delta_1 = 0$ verwendet, da so eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten der Baum-Pines-Sequenz erreicht wird. Dies war aber nur bei Messungen mit Deuterium zu beobachten. Die Pulssequenz ist in Tabelle 1 mit *3p no delay* bezeichnet. Der Phasenzyklus enthält einen vollen CYCLOPS, d.h. der Auslesepuls durchläuft die Phasen x, y, -x und -y. Der CYCLOPS dient der Ausmittelung von Pulsimperfektionen. Desweiteren wurde eine Pulsfolge namens Spin-Temperature-Inversion vor die Pulssequenz gesetzt, die die Pulssequenz mal bei z und mal bei -z Magnetisierung starten lässt, um schnelle T_1 -Relaxationseffekte auszugleichen und T_1 -Artefakte während τ_{DQ} zu unterdrücken. Dies ist vorrangig bei niedrigen Magnetfeldstärken wie am Minispec von Bedeutung. Die kommentierte Pulssequenz befindet sich im Anhang A.2. Alle Messungen mit Deuterium wurden am 9,4 T Jastec- Magneten mit Bruker Avance II Konsole durchgeführt. Die Resonanzfrequenz für Deuterium liegt dann bei ca. 60 MHz. Die Pulslänge betrug $4 \mu\text{s}$ für einen 90° Puls. Die Wartezeit zwischen zwei Experimenten lag bei 100 ms.

4.4.3. 2p Sequenz

Die 2p-Sequenz ist die kürzeste MQ-Sequenz. Sie entspricht der 3p-Sequenz, wenn der 180° Puls für die Refokussierung der chemischen Verschiebung weggelassen wird. Die kleinste Doppelquantenaufbauzeit τ_{DQ} kann erreicht werden, wenn die Wartezeiten Δ_1 weggelassen werden. Ohne Wartezeit zwischen Anregungs- und Rückumwandlungsblock kommt es aber zu Problemen bei der Einstellung der Phase des dritten 90° Pulses, da eine Phasenschaltzeit von $0.2 \mu\text{s}$ benötigt wird [70]. Es ist ausserdem mit mehr Artefakten zu rechnen. Die Referenzintensität der 2p-Sequenz fällt dadurch noch früher ab als die der 3p-Sequenz (siehe Abbildung 16).

Die Simulation in Abschnitt 3.7 liefert für die 2p-Sequenz ohne Wartezeit Δ_1 eine Zeitachse $\tau_{DQ} = (vd + t_p)3/2$, wobei der Faktor $3/2$ auf den höheren Vorfaktor bei der dipolaren Entwicklung zurück geht. Das heisst, die dipolare Kopplung steigt bei der 2p-Sequenz schneller an als bei der Baum-Pines-Sequenz. Anstatt die Zeitachse anzupassen, ist es daher sinnvoller den Vorfaktor bei der Intensität zu berücksichtigen. Im folgenden wird für die 2p-Sequenz die Zeitachse mit $\tau_{DQ} = vd + t_p$ berechnet und die DQ-Intensität durch $3/2$ geteilt um wieder mit den Ergebnissen der BP-Sequenz überein zu stimmen. Für Molekulargewichte unterhalb von 30 kDa funktioniert dieses Vorgehen gut, bei grösseren Molekulargewichten ist ein zusätzlicher Faktor von 1,2 nötig um die Kurven zu überlappen.

Die Berechnung der Zeitachse τ_{DQ} ist bekannt. Da die Pulse aber nie perfekt sind, stellt sich die Frage wie gross deren Einfluss auf die Pulssequenz ist und wie lang z.B. die z-Filterzeit zu wählen ist um möglichst viele Artefakte zu unterdrücken. Um τ_{DQ} noch weiter zu verkleinern wird eine Pulslänge von $2 \mu\text{s}$ für einen 90° Puls verwendet. Diese kurze Pulslänge und die kurze Phasenschaltzeit ist nicht mit allen Verstärkern und Probenköpfen zu erreichen. Die Messungen wurden an einem 200 MHz Magneten

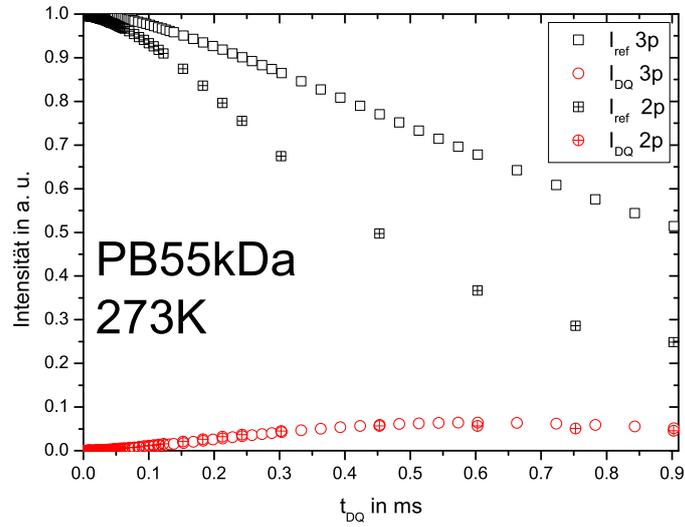


Abbildung 16: Referenzintensität und Doppelquantenintensität von PB55kDa bei 273K mit der 3p-Sequenz (3p) und der 2p-Sequenz (2p) vermessen

mit einer Bruker Avance III Konsolen durchgeführt.

Ausgehend von der Annahme, dass bei kristallinen Modellsubstanzen das zweite Moment M_2 aus dem FID und der normalisierten Doppelquantenaufbaukurve gleich ist, kann die Zeitachse der 2p-Sequenz experimentell bestimmt werden. Als Modellsysteme für starre Substanzen wurden Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) bei 220 K und Methylmalonsäure (MMA) bei 300 K verwendet. In PCL sind bei 220 K neben den kristallinen auch die amorphen Anteile annähernd starr. Es gibt aber noch Schwingungen der CH_2 -Gruppen. In MMA gibt es bis auf Rotationen der Methylgruppen keine Bewegung. Es zeigte sich, dass bei MMA die Fits bei 300 K die gleichen Ergebnisse liefern, wie bei 233 K [70]. Aus den FIDs und MSEs wurden die zweiten Momente mit der Gleichung 118 bestimmt (siehe Anhang A.3). Für die normalisierten DQ-Aufbaukurven wurde die gleiche gaussche Fitfunktion verwendet und um einen Zeitverschiebungsterm erweitert (siehe Anhang A.3). Es ergab sich statt einer Pulslängenkorrektur von $2 \mu\text{s}$ ein Korrekturwert von $1,6 \mu\text{s}$ [70]. Durch die nicht perfekten Pulse mit ihrem Ein- und Ausschwingverhalten ist die effektive Pulslänge somit kürzer. Dies muss bei der Berechnung der Zeitachse τ_{DQ} in Tabelle 1 beachtet werden.

Bei der Optimierung zeigte sich, dass eine Spin-Temperatur-Inversion die Messung nicht verbessert und so wird sie zur Messzeitersparnis weggelassen. Die Wartezeit zwischen Rückumwandlungsblock und Auslesepuls darf nicht zu lang sein, da sonst Magnetisierung durch Restimperfectionen wieder aufbaut und zu zusätzlicher Intensität

nach dem Auslesepuls führt. Sie darf aber auch nicht zu kurz sein, damit ungewollte transversale Magnetisierung mit T_2 wegrelaxieren kann. Als guter Kompromis wird $t_z = 10$ ms für die Messungen verwendet [70]. Die Wartezeit zwischen zwei Messungen beträgt 1,5 s, was weniger ist als $5T_1$. Der durch Imperfektionen entstehende Offset der normalisierten Doppelquantenaufbaukurve kann korrigiert werden.

$$I_{nDQ} = y_0 + Ax^{2-\kappa} \quad (123)$$

Hier ist y_0 der Offset und κ die Abweichung vom quadratischen Anstieg. Die Werte für κ sollten in dem Bereich von 0-1 liegen, da sie dem Exponenten, mit dem die Zeit in der OAKF skaliert, entsprechen.

5. Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polybutadienproben mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Isotopenmarkierung verwendet. Als Referenzproben dienen die unmarkierten Polybutadiene. Eine Übersicht über die verwendeten Polybutadiene gibt Tabelle 2. Das "d" vor den Probenamen besagt, dass die Probe deuteriertes Polybutadien ist, wobei bei d-PB30kDa die Endgruppen nicht deuteriert sind. Die Proben, welche mit DHD beginnen, sind Triblocke aus zwei deuterierten Polybutadienkette und in der Mitte einer protonierten Polybutadienkette. Die Zahlen hinter DHD geben in etwa das Molekulargewicht der Teilketten an. Die Proben d2PB und d4PB sind teilweise deuteriert. Das d2PB besitzt eine deuterierte Methingruppe und ist ansonsten protoniert. Das d4PB hat deuterierte Methylengruppen und die Methingruppen sind protoniert. Die beiden Proben sollen Aufschluß über die Vormittlung der Bewegungen der unterschiedlichen chemischen Gruppen geben.

Für die Untersuchung von CR wurden Mischungen aus den Referenzproben mit deuteriertem Polybutadien im Massenverhältnis 3 zu 17 hergestellt. Dazu wurden 7,5mg der Referenzprobe mit 42,5mg d-PB2000kDa und Toluol gelöst und vermischt. Das Toluol wurde danach unter Stickstoffzustrom unter dem Abzug drei Tage lang verdampft. Danach wurden die Proben im Vakuumschrank drei Tage bei 50°C getrocknet. Die Mischbarkeit von Polymeren wird in Abschnitt 5.2 diskutiert.

5.1. Probencharakterisierung

Bei der Herstellung von 1,4-Polybutadien werden sowohl cis, als auch trans-isomere erzeugt. Es entsteht auch ein kleiner Anteil an 1,2-Polybutadien, der auch als Vinylanteil bezeichnet wird. Die Verhältnisse zwischen den Isomeren und dem Vinylanteil hängen von den Reaktionsbedingungen während der Polymerisation ab. Der Vinylanteil unterscheidet sich in seinen Eigenschaften stark von den 1,4-Polybutadien auf Grund seiner Seitenketten. Er wirkt sich auf die Glas temperatur von Mischungen von 1,4 - und 1,2-Polybutadien aus. Je größer der Vinylanteil ist, desto höher ist auch die Glas temperatur [72] und somit auch die Vogel-Temperatur T_{VF} .

Die Glas temperatur lässt sich mit Hilfe von *Differential Scanning Calorimetrie* bestimmen. Der Vinylanteil lässt sich aus der Glas temperatur aber nicht direkt ableiten. In der NMR gibt es zwei Möglichkeiten die Mikrostruktur, also den Anteil an cis, trans und vinyl-Ketten zu bestimmen. Zum einen an reinen Schmelzen mit MAS in der Festkörper NMR und zum anderen in Lösung mit hochauflösender NMR. Beide Techniken sorgen dafür, dass die dipolare Kopplung ausgemittelt wird und nur die chemische Verschiebung und die J-Kopplung übrig sind.

Frühere Arbeiten sind davon ausgegangen, dass bei ^1H Spektren die Anteile von cis, trans und vinyl- Anteil im Bereich der CH_2 -Gruppen (Abb.17 I_1) separiert sind und daraus direkt die Anteile bestimmt werden können. Diese Annahme trifft aber nur für 1-2-verknüpftes Polybutadien zu. Der cis und trans-Anteil liegen hingegen nicht komplett separiert vor, was in Referenz [73] gezeigt wird. Um trotzdem den cis und trans-Anteil zu bestimmen, hat Makhiyanov [74] eine Berechnungsmethode entwickelt,

Bezeichnung	M_w kDa	PDI	Produzent
PB10kDa	9,5	1,02	PSS
PB18kDa	18,0	1,05	PSS
PB24kDa	23,6	1,01	PSS
PB30kDa	30,7	1,01	PSS
PB35kDa	34,4	1,03	PSS
PB47kDa	47,0	1,04	PSS
PB55kDa	55,2	1,03	PSS
PB87kDa	87,5	1,05	PSS
PB196kDa	196	1,02	PSS
PB2000kDa	2190	1,04	PSS
d-PB24kDa	22,8	1,02	PSS
d-PB30kDa ^a	32,9	1,06	PS
d-PB50kDa	50,3	1,02	PSS
d-PB196kDa	191	1,03	PSS
d-PB2000kDa	2000	1,4	PS
DHD5/20/4 ^b	4,7+19,6+4,0=28,3	1,02 [41]	FZ Jülich
DHD13/6/10 ^b	13,2+6,2+10,1=29,5	1,04 [27]	FZ Jülich
DHD26/4/26 ^b	26,4+3,5+26,2=56,1	1,03 [27]	FZ Jülich
d2PB ^c	18	1,02 [71]	FZ Jülich
d4PB ^d	18	1,02 [71]	FZ Jülich

^a protonierte Endgruppen

^b deuterierte Endblöcke

^c CD und CH₂

^d CH und CD₂

Tabelle 2: Probenamen, Molekulargewicht, Polydispersität und Produzent (PSS... Polymer Standards Service GmbH Mainz, PS... Polymer Source Inc Dorval, Kanada, FZ Jülich...Forschungszentrum Jülich, Lutz Willner)

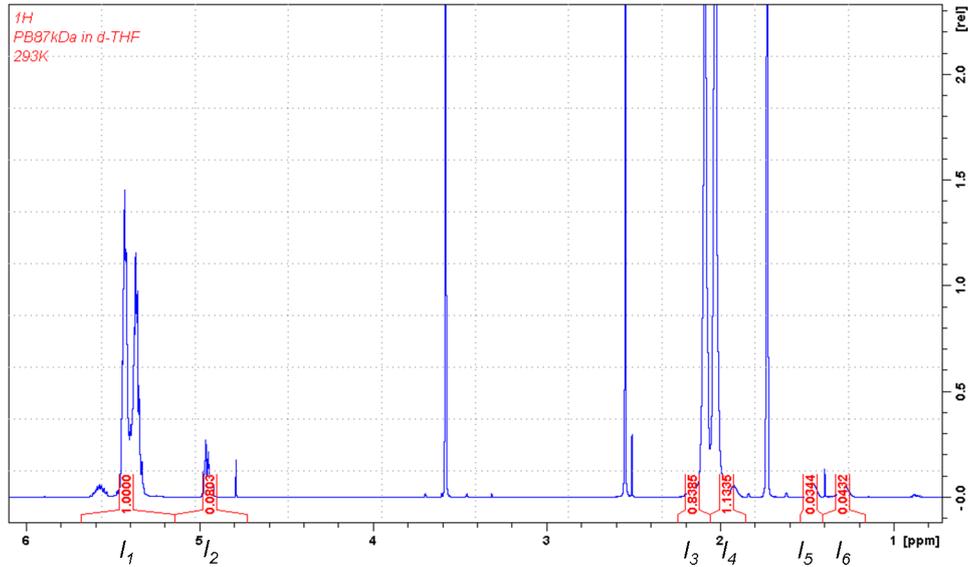


Abbildung 17: PB87kDa in d-THF. Die Integrale wurden anhand der Angaben von [74] berechnet. Bei den Peaks über die nicht integriert wurde, handelt es sich um Signale des Lösungsmittels.

bei der auch über die anderen Gruppen integriert wird und die verschiedenen Teile dann miteinander verrechnet werden.

$$\begin{aligned}
 cis &= (I_3 - 0,5I_6)/(2I_1 + I_2) \\
 trans &= (I_4 - 0,5I_5)/(2I_1 + I_2) \\
 vinyl &= I_2/(I_1 + 0,5I_2)
 \end{aligned} \tag{124}$$

Die verschiedenen protonierten Polybutadiene werden in deuteriertem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. In einem Avance III 600 MHz Spektrometer werden die ^1H -Spektren aufgenommen. Die verschiedenen Signale werden analog zu Referenz [74] integriert. Dabei zeigte es sich, dass der Vinylanteil bei zwei Molekulargewichten überdurchschnittlich hoch ist. Bei PB47kDa sind es 24 % 1,2-Vernüpfungen und bei PB35kDa sind es sogar 46%. Da der Vinylanteil einen sehr großen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat [72], müssen diese Polymere ausgesondert werden.

In Abbildung 17 erkennt man bei den beiden Peaks vom THF (1,73 ppm und 3,58 ppm) ^{13}C Satelliten, welche einen Abstand von 132 Hz bzw. 144 Hz zueinander haben. Dieser Effekt beruht auf verschiedenen J-Kopplungsstärken zwischen den Isotopen ^{12}C und ^{13}C . Der Peak bei 2,58 ppm ist Wasser, das das deuterierte Toluol verunreinigt hat. Auch die THF Peaks stellen Verunreinigungen des deuterierten THFs mit protoniertem THF dar.

Das deuterierte PB24kDa wird in THF gelöst und in einem Avance II⁺ 600 MHz Spektrometer mittels ^2H -NMR vermessen. Die Auswertung erfolgt analog, jedoch sind

M_w in kDa	<i>cis</i> in %	<i>trans</i> in %	<i>vinyl</i> in %	Summe in %	T_g in K
10	36	55	8	99	–
18	40	53	7	100	176 [75]
24	52	44	5	101	177 [75]
30	39	56	6	100	182
35	16	37	46	99	–
47	27	47	24	98	187 [75]
55	39	54	7	100	183
87	39	54	8	101	–
196	39	53	8	100	184, 177 [75]
493	45	50	6	101	–
2000	51	43	7	101	181
d-24	–	–	25	–	–
d-30	–	–	9	–	–
d-50	–	–	8	–	–
d-196	–	–	9	–	176 [75]
d-779	–	–	9	–	–
d-2000	–	–	7	–	–
DHD5/20/4	–	–	7 [75]	–	–
DHD13/6/10	–	–	7 [75]	–	–
DHD26/4/26	–	–	–	–	–

Tabelle 3: Mikrostruktur für die gegebenen Molekulargewichte und die Glas-temperatur. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Anteile liegt bei ca. 2%.

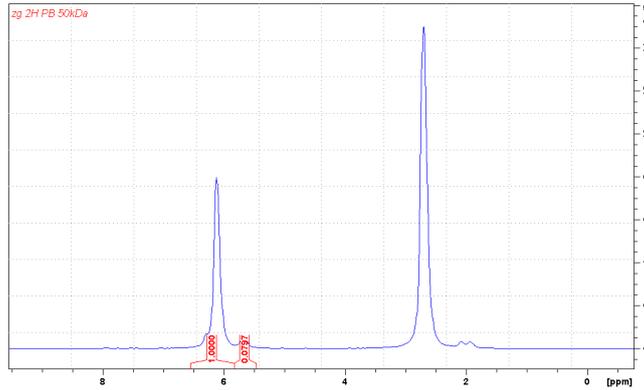


Abbildung 18: d-PB50kDa in CHCl_3 . Die Integrale wurden anhand der Angaben von [74] berechnet. Die Peaks für die Berechnungen von cis- und trans-Anteil konnten nicht mehr separiert werden.

die Spektren nicht so gut aufgelöst, sodass sich viele Signale, auch vom Lösungsmittel, überlagern. Deshalb wurden dann die beiden anderen Molekulargewichte in Chloroform gelöst. Hier gibt es keine Überlagerung mehr mit dem Lösungsmittel, aber die Bereiche von cis und trans können trotzdem nicht mehr eindeutig getrennt und integriert werden. Deshalb können nur die Vinylanteile bestimmt werden.

5.2. Phasenseparation

Die physikalischen Eigenschaften von protonierten und deuterierten Stoffen unterscheiden sich. Schweres Wasser gefriert z.B. schon bei $3,82^\circ\text{C}$ [76]. Bei Mischung von deuterierten und protonierten Stoffen kann das zu Phasenseparation führen. Eine ausführliche Diskussion zu diesem Thema findet sich in Bates et al. [77]. Analog zu dieser Veröffentlichung kann bei Polybutadienmischungen die Flory-Huggins-Theorie der Entmischung angewendet werden. Mit der Flory-Huggins-Theorie können die Bereiche, in denen die Mischung in einer Phase liegt und wann sie sich in zwei Phasen entmischt, berechnet werden. Die Freie Enthalpie setzt sich dabei aus zwei Anteilen zusammen, einem entropischen und einem energetischen.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (125)$$

Die freie Mischungsenthalpie ergibt sich zu

$$\Delta G_{mix} = nRT \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi \right) \quad (126)$$

mit

$$n = n_1 N_1 + n_2 N_2 \quad (127)$$

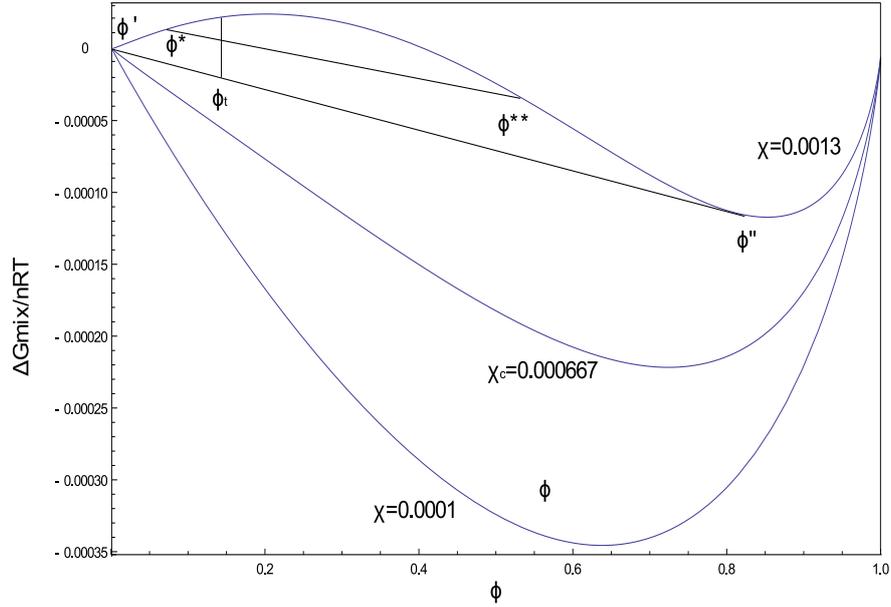


Abbildung 19: Der Verlauf von ΔG in Abhängigkeit von der Fraktion und dem Flory-Parameter χ

R ist die universelle Gaskonstante, n die Molmasse, T die absolute Temperatur, χ ist der Flory-Parameter und ϕ ist der Volumenanteil vom Gesamtvolumen. Hierfür gilt:

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (128)$$

Die Binodale stellt die Grenze zwischen homogener Mischung der beiden Polymere und einer metastabilen Phase dar. Bei Mischungen mit $N_1 = N_2$ ergibt sich die Binodale aus der zu null gesetzten 1. Ableitung der freien Mischungsenthalpie. Allgemein leitet sich die Bedingung für die Binodale aus

$$\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi} \Big|_{\phi=\phi'} = \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi} \Big|_{\phi=\phi''} \quad (129)$$

ab. Gleichung 129 ist äquivalent zur Bedingung, dass die chemischen Potentiale in den Punkten ϕ' und ϕ'' gleich sein müssen. Bei Mischungen mit $N_1 \neq N_2$ erfolgt deshalb die Berechnung der Binodalen über die Tangentenmethode, die z.B. im Strobl [9] vorgestellt wird.

Ausgehend von zwei Punkten $\Delta G_{mix}(\phi^*)$ und $\Delta G_{mix}(\phi^{**})$, welche zwischen den zu erwartenden $\Delta G_{mix}(\phi')$ und $\Delta G_{mix}(\phi'')$ liegen, wird bei konstantem χ eine Gerade h konstruiert.

$$h(\phi) = \frac{\phi^{**} - \phi}{\phi^{**} - \phi^*} \Delta G_{mix}(\phi^*) + \frac{\phi - \phi^*}{\phi^{**} - \phi^*} \Delta G_{mix}(\phi^{**}) \quad (130)$$

Es wird eine Teststelle ϕ_t festgelegt, die zwischen den beiden Punkten $\Delta G_{mix}\phi^*$ und $\Delta G_{mix}\phi^{**}$ liegt und an der der Funktionswert $h(\phi_t)$ berechnet wird. Ziel ist es ϕ^* und ϕ^{**} so zu verändern, dass $h(\phi_t)$ minimal wird (vom Betrag her maximal). Die Gerade h entspricht dann der Tangente an $\Delta G_{mix}(\phi')$ und $\Delta G_{mix}(\phi'')$.

Als Teststelle bietet sich die kritische Fraktion

$$\phi_c = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_2} + \sqrt{N_1}} \quad (131)$$

an. An dieser Stelle befindet sich das Extremum der Binodalen, die hier gleich der Spinodalen, also der zu null gesetzten 2.Ableitung der freien Mischungsenthalpie ist. Die Spinodale stellt die Grenze zwischen der metastabilen Phase und der entmischten Phase dar.

Zur Näherung von ϕ' wird ϕ^* zwischen Null und der Spinodalen variiert. ϕ^{**} wird zwischen der Spinodalen und 1 verändert und für jedes Paar von ϕ^* und ϕ^{**} der Wert von $h(\phi_c)$ berechnet. Die beiden Werte für ϕ^* und ϕ^{**} beim minimalen h entsprechen dann ϕ' und ϕ'' .

Um mit dieser Methode die komplette Binodale zu berechnen, wird wahlweise die Temperatur T oder der Flory-Parameter $\chi(T)$ variiert. Das kritische χ_c muss zuvor berechnet werden, um den Bereich in dem die Mischung phasensepariert einzugrenzen.

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (132)$$

Diese Stelle wird auch kritischer Punkt genannt und für $N_1 = N_2$ folgt

$$\chi_c N = 2 \quad . \quad (133)$$

Ausgehend von einer oberen kritischen Lösungstemperatur (UCST), phasensepariert die Mischung bei $\chi > \chi_c$. Der Flory-Parameter χ ist indirekt proportional zur Temperatur und hängt näherungsweise für Polybutadien nur vom Vinylgehalt der beiden Polymere ab. Sakurai et al. [78] haben eine Modellfunktion vorgestellt, mit der man A und B aus dem Vinylgehalt abschätzen kann.

$$\chi = A + B/T \quad (134)$$

$$\chi = xy\chi_3 + (1-x)y\chi_2 + x(1-y)\chi_2 + (1-x)(1-y)\chi_3 - x(1-x)\chi_1 - y(1-y)\chi_1 \quad (135)$$

Die Werte für χ_i sind von Sakurai empirisch bestimmt worden [78].

	$10^4 A$	B
χ_1	26,9	1,87
χ_2	8,24	1,93
χ_3	1,68	0,39

x ist der Vinylanteil von deuterierten Polybutadien und y der vom protonierten Polybutadien.

Abbildung 20 zeigt die Phasendiagramme von fünf Polymermischungen mit 85% deu-

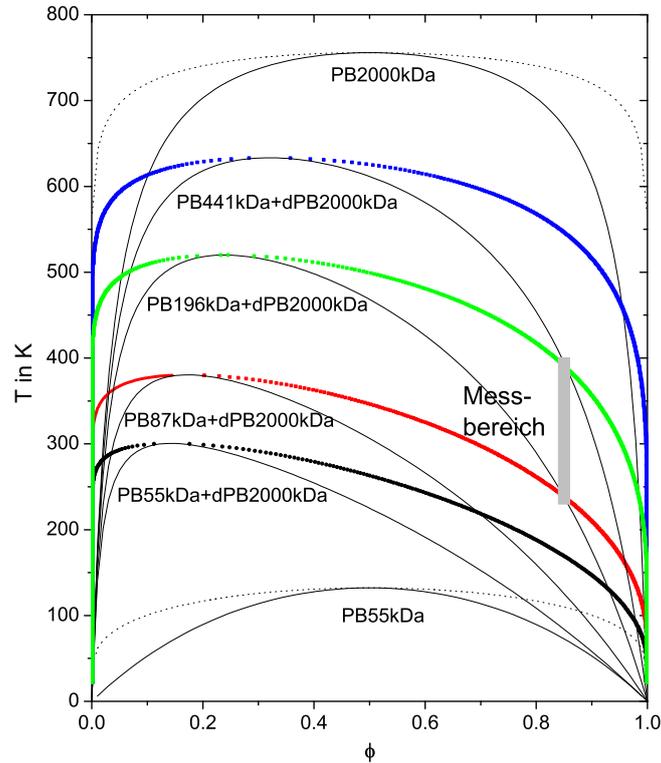


Abbildung 20: Phasendiagramm für verschiedene Mischungen von protoniertem mit deuteriertem Polybutadien. Binodale für Mischung mit $N_1 \neq N_2$ mit Tangentenmethode erstellt.

teriertem PB2000kDa und einer Mischung von PB55kDa in deuteriertem PB50kDa. Grau hinterlegt ist der Bereich in dem die Proben gemessen wurden. Für PB55kDa liegen die phasenseparierten Bereiche weit außerhalb des Messbereiches. Für die Mischungen mit PB87kDa und PB196kDa schneidet der Messbereich teilweise den metastabilen Phasenbereich. Homogene Mischungen können hier jedoch gemessen werden, wenn zuerst die Mischungen erhitzt und dann schnell abgekühlt werden. Bei Mischungen mit PB441kDa und höher liegt der Messbereich komplett unterhalb der Spinodalen und es werden somit immer zwei Phasen erwartet.

Die Triblocke aus zwei deuterierten Endblöcken und einem deuterierten Mittelblock haben durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken eine zusätzlich erhöhte Stabilität hinsichtlich Phasenseparation. Die Binodalen und Spinodalen der Triblocke sollten somit noch unterhalb derer für Mischungen von PB55kDa in Abbildung 20 liegen.

Die Glasübergangstemperatur von 1,4-Polybutadien und 1,2-Polybutadien unterscheiden sich stark (siehe Abschnitt 5.1). Die Ursache dafür ist die größere Beweglichkeit der Hauptketten bei 1,2-Polybutadien, da sie keine Doppelbindungen enthält. Der Vinylanteil ist

auch bei der Phasenseparation durch verschiedener Isotope der dominierende Faktor. Da bei der Synthese der Einbau von Vinylgruppen statistisch ist, entsteht ein statistisches Copolymer. Dabei muss die Reihenfolge von Cis-, Trans- und Vinylanteil nicht zwangsläufig statistisch sein innerhalb eines kurzen Kettenabschnitts. Auf die gesamte Kette bezogen, gibt es aber keine Ordnung oder feste Reihenfolge der Anteile. Die Stabilität der homogenen Mischung bei Copolymeren ist höher als bei Mischungen aus zwei unterschiedlichen Polymeren, da die Separation auf Grund der kovalenten Bindungen erschwert wird. Für Diblockcopolymeren, (Verbindung aus einem Block des Polymer A mit einem Block des Polymers B) folgt für den kritischen Punkt bei $N_A = N_B$ [9]

$$\chi_c N_A \approx 5 \quad . \quad (136)$$

Für ein statistisches Copolymer aus Blöcken ausreichender Größe ist ein noch höherer Wert als 5 für den kritischen Punkt zu erwarten. Für die untersuchten Triblocke ist somit auch keine Phasenseparation zu erwarten.

6. Diffusionskoeffizienten und T2-Filtereffekte

6.1. Diffusionskoeffizienten aus der Feldgradientendiffusometrie

Seit 1952 ist es möglich mittels radioaktiver Markierung von Polymeren Selbstdiffusionskoeffizienten ohne den Umweg über Sensormoleküle oder Lösungsmittel zu bestimmen [79]. Eine weitere Möglichkeit der Messung der Selbstdiffusion bot ab 1958 die Spin-echo NMR mit statischem Feldgradienten [80, 81] bzw. 1965 mit gepulstem Feldgradienten [82]. Auch der Einfluss der umgebenden Ketten auf die Diffusionskoeffizienten der Tracerpolymere wurde mit diesen beiden Methoden untersucht [83, 84]. Die Polymere mit Deuterium anstatt mit Wasserstoff herzustellen, ermöglichte die Entwicklung neuer Techniken, die einen Kontrast zwischen den beiden Isotopen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nutzen. So konnte die Infrarotmikroskopie (IRM) [85, 86, 87, 88], später SIRM [89, 90]) und *Forward recoil spectroscopy* (FRES) [91, 92, 93, 94] zur Untersuchung der Tracerpolymere in einer Polymermatrix verwendet werden. Mit Hilfe von irreversibel bleichbaren Farbstoffmolekülen funktionieren die grundsätzlich identischen Techniken FRAP (Fluoreszenz- Wiederverteilung nach Musterbleichung) [95, 96], erzwungene Rayleighstreuung und die Holographische Technik [97, 98, 99]. Die vergleichende Arbeiten von Green et al. hat gezeigt, dass die Diffusionskoeffizienten, die mittels NMR bestimmt wurden, nicht mit den mittels RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy-ähnlich wie FRES nur mit Goldpartikeln zwischen den Schichten und Detektion rückgestreuter $^4\text{He}^{++}$) und FRES übereinstimmen [92]. Zum gleichen Schluss kam auch Bartels et al., welche Diffusionskoeffizienten von SANS (Small Angle Neutron Scattering), IR und NMR verglich [100]. Die Ursache der Unterschiede zu den NMR Ergebnissen liegt darin begründet, dass die NMR Daten Selbstdiffusionskoeffizienten waren und die weiteren Techniken Tracerdiffusionskoeffizienten von Diffusion in größere Matrixpolymere waren. Bei gleichlangen Tracer- und Matrixpolymeren ergeben sich die gleichen Diffusionskoeffizienten bei NMR und den anderen Techniken [101].

Selbstdiffusionskoeffizienten mit einem Molekulargewicht oberhalb von M_e zeigen eine Molekulargewichtsabhängigkeit von M^{-2} [102, 103, 104, 101] bzw. $M^{-2,4}$ [39, 105, 98, 99]. Wang hat in seinem Übersichtsartikel gezeigt, dass die meisten Polymere einen Exponenten von 2,4-2,5 für $M/M_e < 20$ und für größere Molekulargewichte einen von 2 [6] besitzen. Die Abweichung von der theoretisch erwarteten 2 liegen somit in einem Effekt begründet, der bei großen Molekulargewichten zu vernachlässigen ist. Dies gilt sowohl für CR wie auch für CLF, da sowohl die Dynamik der Kette mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, als auch die mobileren Kettenenden immer weniger Anteil an der Gesamtbewegung haben. Für Tracerdiffusionskoeffizienten in einer Matrix mit größerem Molekulargewicht wird in den meisten Studien ein Exponent von 2 [90, 86, 105, 92, 93, 106, 98, 99] beobachtet. Die Abweichung vom theoretisch vorhergesagten Exponenten von 2 für den Selbstdiffusionskoeffizienten, lässt sich somit auf CR zurückführen.

Büche hat zunächst den Zusammenhang von Diffusion und Viskosität $D\eta = \textit{konstant}$ postuliert [30] und später mit extrapolierten Literaturwerten gezeigt [83]. Tao et al. haben, um diese Beobachtung zu testen, an hydrogeniertem Polybutadien sowohl die

Viskosität, als auch den Selbstdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht untersucht. Für beide Größen haben sie die gleiche Abweichung der Molekulargewichtsabhängigkeit vom vorhergesagten Wert gemessen, ohne den Übergang bei großen Molekulargewichten des Diffusionskoeffizienten zu einer Abhängigkeit von M^{-2} [39]. Wang et al. und Wang haben, als sie das Produkt aus Selbstdiffusionskoeffizient und Viskosität von Polybutadien gegen das Molekulargewicht aufgetragen haben, einen konstanten Wert für $M < M_e$ erhalten [105, 6]. Bei höheren Molekulargewichten zeigen beide Veröffentlichungen $D\eta \sim M^{1,4}$. Nach dem Reptationsmodell, wäre ein Exponent von 1 zu erwarten gewesen [107]. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gesehen werden, dass für Diffusion und Viskosität unterschiedliche Ursachen die Abweichungen vom Reptationsmodell hervorrufen.

Bei allen bisherigen Studien unterscheiden sich die Probenpräparationen für die Diffusionsmessungen von denen für die Bestimmung der Viskosität η bzw. τ_d . Für die dynamisch-mechanische Analyse wird das Polymer zwischen zwei sich bewegenden Platten gemessen. Für Diffusionsmessungen mit FRES werden zwei Schichten aus H und D-gelabeltem Polymer auf eine Platte aufgetragen und dann mit Heliumkernen beschossen. Für Diffusionsmessungen mit NMR wird das Polymer unter Vakuum in ein Glasröhrchen abgeschmolzen. Im folgenden soll nun die Messung von D und τ_d an exakt den gleichen abgeschmolzenen Probenröhrchen durchgeführt werden. Die Diffusionskoeffizienten dienen dem Vergleich mit den MQ-Messungen. Des weiteren sollen auch sehr große Molekulargewichte untersucht werden, um die bisherigen Literaturdaten zu erweitern und eine eventuelle Änderung des Skalengesetzes bei sehr großen Molekulargewichten beobachten zu können. Die Diffusionskoeffizienten sind mit den τ_d -Messungen in [27] veröffentlicht worden. In diesem Kapitel wird die Messung und Auswertung der Diffusionsmessungen beschrieben. Im darauf folgenden Kapitel werden dann die τ_d -Messungen vorgestellt 7.

Für die Auswertung der Diffusionsmessungen mit stimuliertem Echo wurde die Intensität durch Integration des Spektrums berechnet. Mit Hilfe von Gleichung 120 wurde der Diffusionskoeffizient bestimmt. Dazu wurde die logarithmierte und auf 1 normierte Intensität gegen $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})$ aufgetragen (siehe Abb. 21). Der Diffusionskoeffizient D entspricht dann dem negativen Anstieg der Daten.

Bei einem Großteil der Messungen traten Artefakte auf, welche die Anzahl an nutzbaren Punkten für die Bestimmung von D einschränkte. So wurde bei reinem PB und einer Gradientenpulslänge von 7ms in einigen Messungen negative Intensität zwischen bzw. neben den Peaks der CH und der CH₂ Gruppen beobachtet. Diese beiden Effekte traten jedoch nicht in den dazugehörigen Mischungen auf. Eine Ursache dafür können Gradientenartefakte sein. Die Diffusionsmessungen wurden für verschiedene Kombinationen von δ , Δ und der maximalen Gradientenstärke durchgeführt, sodass die von Gradientenartefakten betroffenen Messungen nicht für die Bestimmung von D mitverwendet wurden. Für die Diffusionsmessung von PB2000kDa wurde die Mischung mit 15% PB2000kDa und 85% d-PB2000kDa verwendet.

Besonders häufig waren bei großen Molekulargewichten Phasenverschiebungen auf Grund von leichten Gradienteninstabilitäten zu sehen, die mit wachsender Gradientenstärke noch zunahm. In diesem Fall nahm die Intensität stärker ab, so dass diese

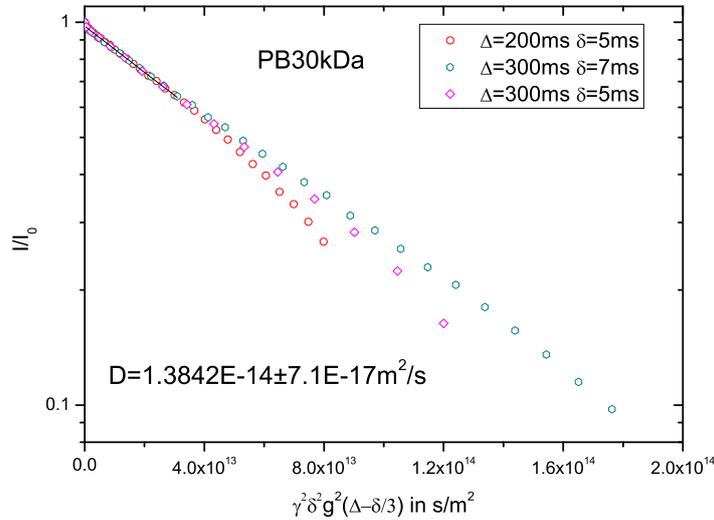


Abbildung 21: Diffusionskurve von PB30kDa bei 70°C

Punkte nicht für die Bestimmung von D benutzt werden konnten. Der Bereich des exponentiellen Abfalls der Diffusionskurve ließ sich durch Berechnung des Integrals aus dem Magnitudenspektrum, welches keine Phasierung benötigt, vergrößert werden (siehe Abb.21 und 23(a)). Zudem zeigte sich wie in Zupancic et al. [104] ein sehr schneller Abfall bei kleinen Gradientenstärken. Es konnte somit D nur zwischen dem 4. und 16. Messpunkt bestimmt werden. In Zupancic et al. wurde auch eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit Δ beobachtet [104]. Bei den hier durchgeführten Messungen war dies nicht zu sehen, da $\Delta \geq 100$ ms gewählt wurde. In diesem Bereich waren die Unterschiede auch bei Zupancic et al gering. Wie in Abbildung 23(a) zu sehen stimmen die Diffusionskoeffizienten für die beiden $\Delta = 200$ ms und $\Delta = 500$ ms ungefähr überein. Die Messunsicherheit ist mit 10% deutlich größer als die Unsicherheit aus dem Fit.

Bei den Diffusionsmessungen wurden die Diffusionszeiten Δ und die Gradientenlänge δ innerhalb eines Experiments konstant gehalten und die Gradientenstärke g variiert. Im Gegensatz dazu wurden in den Arbeiten von von Meerwall [105, 108] das Spinecho genutzt, die Diffusionszeit Δ und die Gradientenstärke g konstant gehalten und dafür die Gradientenpulslänge δ variiert. Zum Vergleich sind beide Methoden an PB55kDa bei 70°C durchgeführt worden.

Der Diffusionskoeffizient, der mit der Methode mit variablem δ bestimmt wurde, ist größer als der mit variabler Gradientenstärke gemessene (siehe Abb. 24 und Abb. 23(a)). Die Messpunkte in Abbildung 24 streuen stark. Es sind auch weniger Mess-

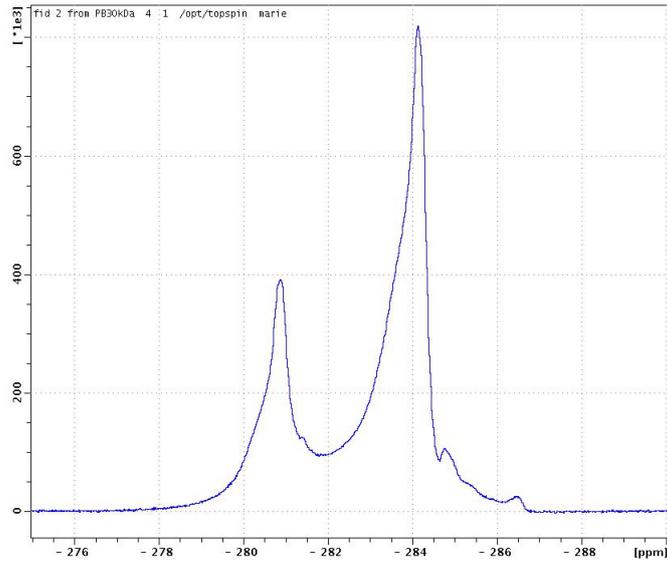


Abbildung 22: Spektrum von PB30kDa aus einer Diffusionsmessung ($\Delta=200$ ms, $\delta = 5$ ms) ohne Artefakte

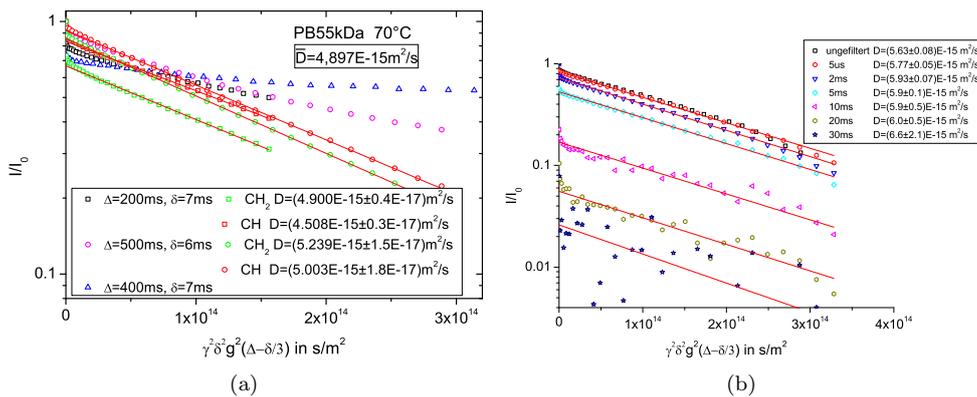


Abbildung 23: (a) Diffusionskurven von PB55kDa mit variablen g für verschiedene Δ und δ . Zusätzlich sind auch die Diffusionskurven, die separat durch die Integration über die CH- und der CH_2 -Gruppen bestimmt worden mit den Diffusionskoeffizienten dargestellt. (Legende links: komplettes Spektrum integriert, Legende rechts nur CH- oder CH_2 -Gruppen integriert aber identische Messung wie linke Legende) (b) Die gefilterten Diffusionskurven mit $\Delta = 500$ ms und $\delta = 6$ ms für verschiedene Filterzeiten t_1 . Die Diffusionskurven wurden aus den phasierten Spektren bestimmt. Daher sind die angegebenen Diffusionskoeffizienten der ungefilterten Messungen nicht identisch.

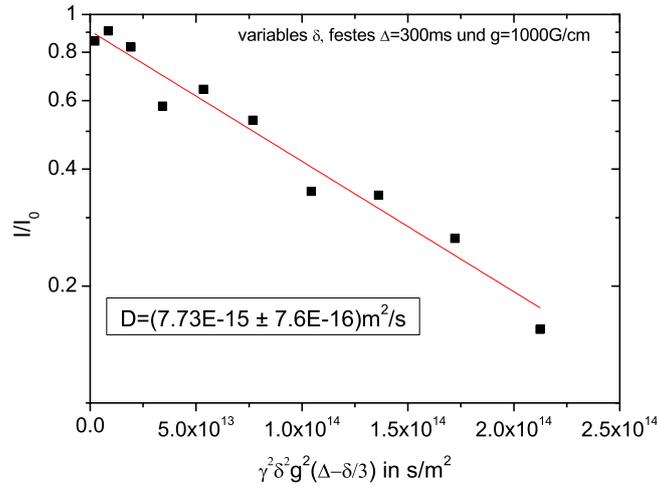


Abbildung 24: Diffusionskurve von PB55kDa mit variablen δ zwischen 1 und 10 ms bei 70°C.

punkte als bei der anderen Methode. Die Messunsicherheit ist dementsprechend groß. Bei der Auswertung der Daten, war zudem eine T_2 -Korrektur nötig, da τ mit δ anstieg und somit immer weniger Magnetisierung durch T_2 -Relaxation zur Verfügung stand. Es wurde keine T_2 -Korrektur der Daten in Referenz [108] nötig, da hier $\tau = 25$ ms gesetzt wurde. Bei Proben mit geringem T_2 hat ein konstantes τ den Nachteil, dass unnötig viel Magnetisierung auch bei kleinen δ über T_2 -Relaxation abfällt. Bei hochviskosen Proben mit kleinem T_2 ist es zudem günstiger anstatt des Spinechos das stimulierte Echo zu verwenden, da dann nur T_2 -Relaxation während der Gradientenpulse auftritt und während Δ die Magnetisierung mit T_1 deutlich langsamer abfällt. Ab einem Molekulargewicht von 55 kDa liegen für verschiedene Δ und δ die Diffusionskurven nicht übereinander (siehe Abb. 23(a)). Eine Ursache dafür kann das immer kürzer werdende T_2 für wachsende Molekulargewichte sein. Bei PB55kDa und 70°C sind bei $\delta = 7$ ms nur noch 10% der Ausgangsmagnetisierung vorhanden. Ein Großteil davon wird von den mobileren Endgruppen und Vinylgruppen, sowie Verunreinigungen mit kleinen Molekülen kommen. Die mobileren Anteile haben dementsprechend auch eine kürzere Diffusionszeit. Durch die unterschiedlichen δ ist ihr Anteil am Signal unterschiedlich und daher auch die Diffusionskurven. Für die Auswertung werden die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Kurven gemittelt. Durch separate Auswertung der CH und CH₂ Gruppen kann der jeweilige Fitbereich noch vergrößert werden. In Abbildung 23(a) zeigen die Messpunkte, die durch Integration des Gesamtspektrums gewonnen wurden (Legende links), sehr unterschiedliche exponentielle Abfälle. Wenn die CH- bzw. CH₂-Gruppen einzeln integriert werden (rechte Legende, gleiche Messung wie in linker Legende angegeben), ergeben sich die gleichen Diffusionskoeffizienten auch bei unterschiedlichen Δ und δ .

Die Ursache für den schnellen Abfall der Diffusionskurven bei kleinen Gradientenstärken

(Abb. 23(a) links die ersten Punkte) liegt in T_2 -Filtereffekten der Pulssequenz. Sie sind abhängig von den gewählten δ und Δ . Je länger der Gradientenpuls δ ist, desto länger ist auch die Zeit τ zwischen dem ersten und zweiten Puls bzw. dem dritten und dem Echo. Es relaxiert damit mehr Magnetisierung über T_2^* . Refokussiert wird aber nur Magnetisierung, die über reversible Prozesse dephasiert ist ($T_{2,\text{rev}}$).

$$\frac{1}{T_{2,\text{rev}}} = \frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_2} \quad (137)$$

Durch den T_2 -Filtereffekt ist vorrangig noch Magnetisierung in den schnell beweglichen Bereichen vorhanden. Bei polydispersen Proben tragen dann vorrangig kürzere Ketten Signal bei, da die Kettenenden einen größeren Teil der Gesamtkette darstellen als bei den längeren Ketten. Die schnell beweglichen Bereiche werden bei den kleinsten Gradientenstärken (in Abb. 23(a)links) noch refokussiert. Bei größeren Gradienten tragen sie nicht zum Echo bei und die Intensität nimmt schneller als durch die Diffusion erwartet ab (Abb. 23(a)links). Ein Teil der Magnetisierung könnte während der Mischzeit wieder in die sich langsamer bewegenden Teile zurück fließen, was im nächsten Abschnitt 6.2 genauer untersucht wird. Sollte dies der Fall sein, so träte der T_2 -Filtereffekt doppelt auf. Es wird aber dennoch der korrekte Diffusionskoeffizient gemessen.

Um zu zeigen, dass der Intensitätsabfall auf diesen T_2 -Filtereffekt und nicht primär auf die Gradientenstärke oder δ zurück geht, wurden in den folgenden Experimenten die Wartezeit τ verlängert und alle anderen Parameter zwischen den Experimenten konstant gehalten. Die Verlängerung von τ wurde durch die Vergrößerung der Wartezeit t_1 zwischen dem ersten δ und dem zweiten 90° Puls erreicht (siehe Abb. 12(b)). In Abbildung 23(b) sind die Diffusionskurven mit um die Filterzeit t_1 verlängertem τ dargestellt. Die ersten beiden Kurven sollten identisch sein, da es bei dem ungefilterten Diffusionsexperiment eine Wartezeit von $5\mu\text{s}$ zwischen dem Ende des Gradientenpulses und dem zweiten 90° Puls gibt. Die angefitzten Diffusionskoeffizienten der beiden Messungen stimmen im Rahmen der Messunsicherheit von 10% überein. Für die größeren Filterzeiten nimmt für die ersten Punkte die auf 1 normierte Intensität immer schneller mit wachsender Filterzeit ab. Die Diffusionskoeffizienten scheinen etwas zuzunehmen mit wachsender Filterzeit. Die Unsicherheit der Messungen nimmt ebenfalls sehr stark zu. Insgesamt betrachtet, ist der Diffusionskoeffizient bei allen gefilterten Diffusionsmessungen im Rahmen der Messunsicherheiten konstant. Mit wachsendem τ bzw. t_1 sinkt der Anteil an Magnetisierung, welcher vom Gesamtpolymer kommt und der Anteil der mobileren Komponenten wächst. Der Diffusionskoeffizient erhöht sich mit wachsendem τ . Mit diesem Experiment ließe sich auch der Diffusionskoeffizient der mobilen Komponenten bestimmen, wenn Δ so klein gewählt wird, dass der schneller Abfall der Diffusionskurve in den Messbereich rückt.

Bei Diffusionsmessungen werden die Rohdaten hinsichtlich verschiedener Effekte korrigiert. Für niedrige Molekulargewichte hängt die Glastemperatur vom Molekulargewicht ab. Der Reibungskoeffizient, der auch von der Glastemperatur abhängt ist dann nicht mehr konstant für alle Molekulargewichte. Daraus folgt für den Diffusionskoeffizienten eine zusätzliche Molekulargewichtsabhängigkeit. Mit Hilfe einer

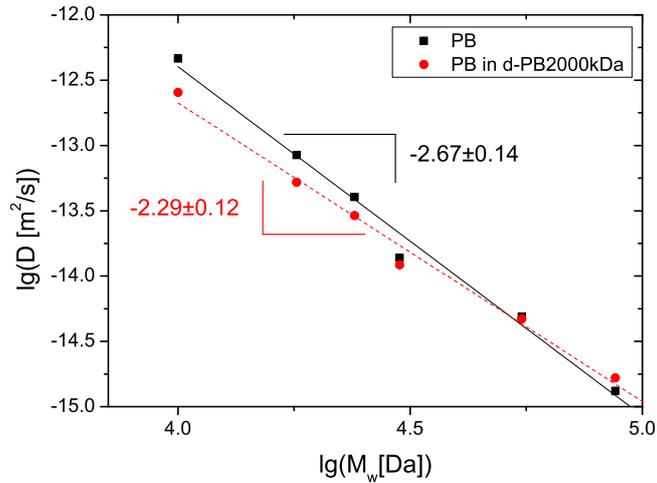


Abbildung 25: Diffusionskoeffizienten gegen Molekulargewicht von reinem PB und in der Mischung mit d-PB2000kDa

”iso-friction”-Korrektur kann diese jedoch heraus gerechnet werden. Dieses Verfahren wurde von Pearson et al. entwickelt [107]. Für große Molekulargewichte zeigt sich keine Molekulargewichtsabhängigkeit der Glastemperatur. Für Polybutadien bleibt T_g für $M_w > 2020$ Da konstant [109, 110]. Aus den Glastemperaturen von Wang et al. für PB [105] zeigt sich für Molekulargewichte oberhalb von 3,9 kDa nur noch eine sehr schwache Molekulargewichtsabhängigkeit, die jedoch auch auf den abnehmenden Vinyl-Anteil bei wachsendem Molekulargewicht der dort verwendeten Proben zurück gehen kann. Die hier untersuchten Molekulargewichte besitzen somit alle die annähernd gleiche Glastemperatur, sodass keine ”iso-friction”-Korrektur notwendig ist.

Es ist grundsätzlich üblich, die Diffusionskoeffizienten hinsichtlich Polydispersitätseffekten zu korrigieren [105, 108, 102]. Unterschiedlich lange Polymerketten haben eine Verteilung von T_2 -zeiten zur Folge, welche wiederum zu nicht exponentiellen Diffusionskurven führen [102]. Die nicht-exponentiellen Diffusionskurven werden dann mit einer Verteilung von wenigen Diffusionskoeffizienten angefitet und der Mittelwert der Verteilung entspricht dann dem gesuchten Diffusionskoeffizienten. Dieses Vorgehen ist jedoch nur dann zwingend notwendig, wenn die PDI groß sind ($PDI > 1,1$ [102]). Die hier vermessenen Polymere haben einen $PDI \leq 1,05$, sodass grundsätzlich keine Korrekturen hinsichtlich der Polydispersität erforderlich sind. Der T_2 - Filtereffekt führt zwar auch zu Polydispersitätseffekten, aber diese konnten nicht korrigiert werden, da die Gewichtung der T_2 -Verteilung in dem Diffusionsexperiment nicht bekannt ist.

Die Diffusionskoeffizienten, die in Abbildung 25 in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dargestellt sind, wurden bei 70°C gemessen. Bei reinem Polybutadien (PB) handelt es sich dabei um Selbstdiffusionskoeffizienten. Die Mischungen bestehen aus 15% h-PB und 85% d-PB2000kDa. Beim Messen wird nur der h-PB-Anteil beobachtet,

so dass sich in den Mischungen Tracerdiffusionskoeffizienten ergeben. Da die Diffusion durch die langkettige deuterierte Matrix gehemmt ist, werden wie erwartet geringere Diffusionskoeffizienten gemessen. Bei PB87kDa ist der Wert für die Tracerdiffusion etwas größer als für die Selbstdiffusion, aber die Unsicherheit der Diffusionsmessungen liegt bei 10%. Damit sind die beiden Werte im Rahmen der Messunsicherheit gleich. Mit zunehmendem Molekulargewicht nehmen die Unterschiede zwischen Selbstdiffusionskoeffizient und Tracerdiffusionskoeffizient ab. Die Exponenten, mit denen die Diffusionskoeffizienten skalieren, sind für das reine PB und das PB in 85% d-PB2000kDa mit 2,67 bzw. 2,29 beide Male größer als die erwarteten 2,4 bzw. 2 [105, 98, 99]. Bei der Tracerdiffusion wird angenommen, dass es ohne CR einen Exponenten von 2 gibt und somit die 0,4 bei der Selbstdiffusion auf CR zurückgehen [105].

Die Exponenten der Molekulargewichtsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten sind beide um rund 0,3 größer als die zu erwartenden Werte. Eine Ursache können die T_2 -Filtereffekte sein. Der Anteil der Kettenenden skaliert mit dem Molekulargewicht mit $M^{0,63}$ für PB [7]. Neben den Kettenenden gibt es auch durch die Molekulargewichtsverteilung in kleineren Molekulargewichten einen großen Anteil kürzerer Ketten mit längerem T_2 [27]. Der T_2 -Filtereffekt wurde ab einem Molekulargewicht von 55 kDa in den Messungen als Einbruch der Intensität sichtbar. Der Unterschied in der T_2 -Relaxationszeit zwischen der Hauptkette und den Kettenenden oder mobileren Teilen scheint dann ausreichend groß zu sein um im STE-Diffusionsexperiment aufzufallen. Wenn die Unterschiede der T_2 -Relaxationszeiten groß und die Diffusionszeiten lang sind, hätte die Magnetisierung die Möglichkeit sich wieder auszutauschen. Im STE-Experiment würde der T_2 -Filtereffekt dann doppelt auftreten. Um mehr über die ablaufenden Prozesse während der Diffusionszeit zu erfahren, werden im nächsten Abschnitt T_2 -Filterexperimente auf einem breiten Temperatur und Frequenzbereich durchgeführt.

6.2. T_2 -Filtereffekte und Magnetisierungsaustausch

Im vorangegangenen Kapitel wurden T_2 -Filtereffekte im Zusammenhang mit Diffusionsmessungen erwähnt. Allgemein treten T_2 -Filtereffekte immer dann auf, wenn sich Magnetisierung in der x/y -Ebene befindet und sich die Probe aus Komponenten mit unterschiedlichen T_2 zusammensetzt. Die Magnetisierung mit kürzeren T_2 -Zeiten befindet sich z. B. in Regionen der Probe mit weniger Mobilität. Die spektralen Informationen dieser Bereiche gehen durch die T_2 -Filtereffekte verloren und tragen nur noch unverhältnismäßig wenig zur messbaren Magnetisierung am Ende der Pulssequenz bei. Bei Diffusionsmessungen an Proben mit einem T_1 , welches deutlich größer ist als das T_2 , z. B. Polymeren, empfiehlt sich die Verwendung des Stimulierten Echos anstatt des Spinechos. Während der Diffusionszeit befindet sich die Magnetisierung dann in z -Richtung und relaxiert nur mit T_1 , welches länger und im Beispiel von PB auch monomodal über die gesamte Probe verteilt ist. Während der Gradientenpulse befindet sich die Magnetisierung jedoch in der x/y -Ebene und so treten im stimulierten Echo T_2 -Filtereffekte zweimal auf. Die immobileren Bestandteile der Probe tragen somit weniger zum Messsignal im Diffusionsexperiment bei als ohne T_2 -Filtereffekte. Dieser Effekt tritt umso stärker auf, je länger die Gradientenpulse sind und je inhomogener die T_2 -Verteilung innerhalb der Probe ist. Des Weiteren sinkt das Messsignal zusätzlich, wenn während der Diffusionszeit sich nicht nur die Polymerkette bewegt, sondern auch die Magnetisierung sich innerhalb und zwischen den Ketten austauscht. Durch die T_2 -Filtereffekte ist die Magnetisierung nicht mehr homogen verteilt und ist bestrebt die unterschiedliche Verteilung wieder auszugleichen. Die Wiederausbreitung der Magnetisierung kann durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden, z.B. dipolare Spindiffusion und NOE. Während des zweiten Gradientenpulses befindet sich dann noch weniger Magnetisierung in den mobileren Bereichen als mit T_1 -Relaxation zu erwarten gewesen wäre.

Die T_2 -Relaxationszeiten lassen sich mit einem Hahn-Echo messen. Anhand der Form des Hahn-Echos können Rückschlüsse auf die Bewegung der Polymerketten gezogen werden. Bei einem exponentiellen Abfall bewegen sich die Ketten homogen mit großer Geschwindigkeit. Des Weiteren sind dann keine dipolaren Restkopplungen vorhanden. Werden zwei exponentielle Abfälle beobachtet, so gibt es zwei Spezies mit sehr verschiedener Bewegung. Das können zum Beispiel die Hauptkette und die Kettenenden oder Seitenketten sein. Bei einem nicht-exponentiellen Abfall lassen sich keine Rückschlüsse auf die Bewegung ziehen. Die Bewegungen können durch starke Restkopplungen überlagert sein, sodass gestauchte Exponentialabfälle auftreten. Die Ketten können einen internen Bewegungsgradienten besitzen, als auch verschiedene Ketten sich unterschiedlich schnell bewegen oder auch Verunreinigungen unterschiedlich schnelle Relaxation hervorrufen.

Polybutadien zeigt in Referenz [111] zwei T_2 -Zeiten, welche von Schillé et al. zunächst der Kettenmitte und den Kettenenden zugeordnet wurden. In Vaca Chávez et al. [7] wird gezeigt, dass das Verhältnis der beiden Abfälle von der Temperatur und dem Molekulargewicht der Probe abhängt. Bei hohen Temperaturen und kleinen Molekulargewichten ist der Anteil mit langem T_2 am größten [7]. Polybutadien ist somit gut geeignet um bei passend gewählten T_2 -Filterzeiten eine inhomogene Magnetisierungs-

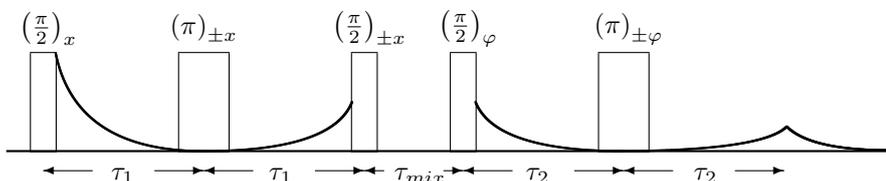


Abbildung 26: Pulsschema gefiltertes Hahn-Echo mit Verlauf der transversalen Magnetisierung. Am Ende des ersten Hahn-Echos bei $2\tau_1$ befindet sich an der Position des Echos ein 90° Puls, der die transversale Magnetisierung des Echos in z -Richtung klappt. Während der Mischzeit τ_{mix} relaxiert die Magnetisierung mit T_1 bis das zweite Hahn-Echo folgt. Der Phasenwinkel φ durchläuft den CYCLOPS.

verteilung zu erzeugen um T_2 -Filtereffekte und Magnetisierungsaustausch zu beobachten.

Im folgenden soll mit der in Abbildung 26 dargestellten Pulssequenz untersucht werden, wie schnell sich die Magnetisierung wieder ausbreitet und welche Prozesse hierbei beteiligt sind. Sie wird im weiteren als T_2 -gefiltertes Hahn-Echo bezeichnet. Das erste Hahn-Echo wirkt als Filter und so entwickelt sich in der Mischzeit nur Magnetisierung, die durch das erste Echo refokussiert wurde. Diese Magnetisierung stammt im Wesentlichen von Wasserstoffkernen, die eine transversale Relaxationszeit haben, die größer ist, als die doppelte Hahn-Echozeit $2\tau_1$ im ersten Hahn-Echo. Während der Mischzeit τ_{mix} befindet sich die Magnetisierung im I_z -Zustand und fällt mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 ab. Die T_1 -Relaxationszeit limitiert die Länge der möglichen Mischzeit τ_{mix} . Des Weiteren können die Wasserstoffkerne über die Kopplungen ihre Magnetisierung austauschen. Mit dem zweiten Hahn-Echo wird dann für verschiedene Hahn-Echozeiten τ_2 gemessen und bestimmt wie viel Magnetisierung noch übrig ist. Die Mischzeit ist variabel wählbar. Die Ausgangsmagnetisierung vor der Mischzeit kann durch ein einfaches Hahn-Echo mit gleichem τ_1 gemessen werden.

Die Messungen werden an PB55kDa durchgeführt. Bei deutlich kleineren Molekulargewichten ($M \leq 24\text{kDa}$), war der Magnetisierungsaustausch nur in Ansätzen zu beobachten. Bei größeren Molekulargewichten war der mobilere Anteil deutlich geringer.

6.2.1. Qualitative Beobachtungen durch Variation der Messbedingungen

In Abbildung 27 wurden bei 70°C an einem 400 MHz Spektrometer die Filterzeit τ_1 und die Mischzeit τ_{mix} variiert. Je größer die Filterzeit gewählt wurde, desto länger sind die T_2 Abfallzeiten. Bei $\tau_1 = 50\text{ms}$ befindet sich nur noch sehr wenig Magnetisierung (0,1% der Ausgangsmagnetisierung) in hoch mobilen Bereichen, welche entweder

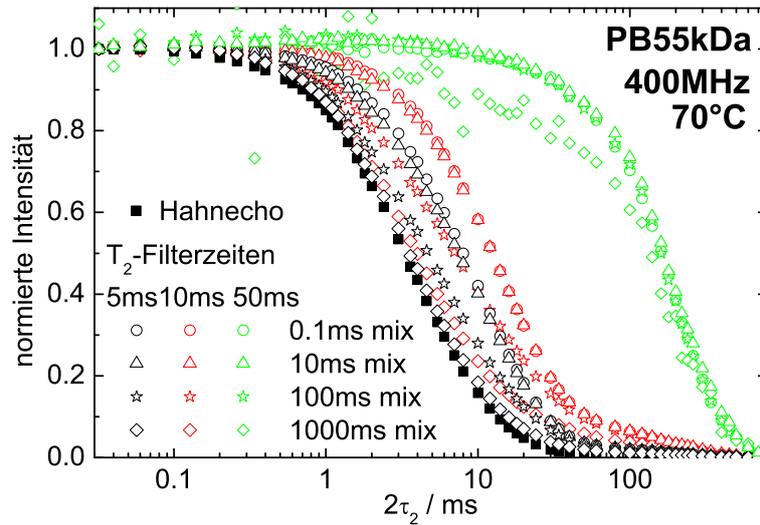


Abbildung 27: Hahn-Echo und gefilterte Hahn-Echos mit verschiedenen Misch- und Filterzeiten bei 400 MHz. Je länger die T_2 -Filterzeit ist (farblich codiert), desto weiter wird das gefilterte Hahn-Echo zu längeren Zeiten verschoben, da nur Magnetisierung mit immer grösserer T_2 -Relaxationszeit zum Echo beitragen kann. Mit wachsender Mischzeit verschiebt sich das Hahn-Echo zurück zu kürzeren Zeiten, da die Magnetisierung in Bereiche mit kürzerer Relaxationszeit zurückkehrt. Für kleine Filterzeiten erreicht das gefilterte Hahn-Echo fast das Hahn-Echo wieder ($\tau_1=5$ ms, $\tau_{mix}=1000$ ms, \diamond). Bei sehr langen Relaxationszeiten befindet sich die Magnetisierung in sehr mobilen Bereichen und selbst mit langen Wartezeiten ist nur eine kleine Verschiebung zu kürzeren Zeiten zu beobachten ($\tau_1=50$ ms, $\tau_{mix}=1000$ ms, \diamond).

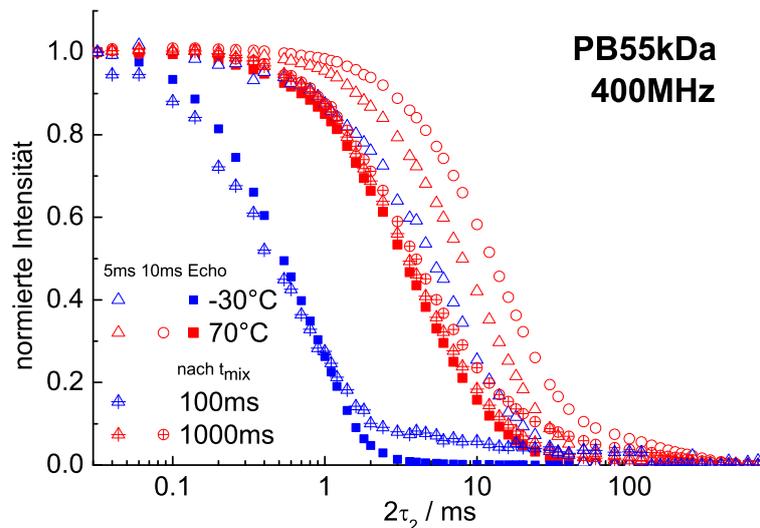


Abbildung 28: Hahn-Echo und gefilterte Hahn-Echos mit verschiedenen Misch- und Filterzeiten bei -30 °C und 70 °C . Die offenen Symbole sind gefilterte Hahn-Echos. Die Dreiecke und Kreise mit dem Kreuz stellen die Messungen mit der kürzesten Mischzeit dar, deren Form der des Hahn-Echos entspricht.

Lösungsmittelresten oder Verunreinigungen zuzuordnen sind. Da diese Magnetisierung aber zum Großteil nicht zum Magnetisierungsaustausch beiträgt, wird dieser Anteil im weiteren vernachlässigt.

Bei steigender Mischzeit verschiebt sich die T_2 -Kurve immer weiter zu kürzeren Zeiten, bis die Hahn-Echokurve erreicht ist. Bei kleineren Filterzeiten wird dies innerhalb von einer Mischzeit von 1000 ms erreicht.

Es gibt verschiedene Effekte, die zum Austausch von Magnetisierung führen können. Zum einen kann der Austausch über dipolare Kopplungen oder den NOE-Effekt hervorgerufen werden. Zum anderen kann sich die Polymerkette auch selbst bewegen und durch eine veränderte Mobilität der Kettenabschnitte die Hahn-Echokurve im Gleichgewicht wieder entstehen lassen. Auf Grund von unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von Polymerdynamik und dipolarer Kopplung können Messungen bei verschiedenen Temperaturen erste Hinweise auf die Ursache des Austausches geben.

Bei Verringerung der Temperatur verlangsamt sich die Bewegung der Polymerkette und die Hahn-Echokurve fällt schneller ab (siehe Abb.28). Es können damit bei niedrigen Temperaturen nur kürzere Filterzeiten realisiert werden, da bei den längeren Filterzeiten schon zu viel Magnetisierung weg relaxiert ist. Die Zeit, die das Spinsystem zum Austausch der Magnetisierung benötigt, hängt von der Filterzeit und der Temperatur ab. Bei einer Filterzeit von 5 ms und 70 °C braucht das Spinsystem rund

1000 ms für den Austausch. Bei -30 °C sind es nur 100 ms bis die gefilterte Hahn-Echokurve wieder von der Form her der ungefilterten Hahn-Echokurve entspricht. Die schlechte Datenqualität bei den gefilterten Hahn-Echos bei -30 °C liegt an der niedrigen Restmagnetisierung nach 5 ms T_2 -Filter, da bei -30 °C nach 5 ms schon 99% der Ausgangsintensität abgefallen sind, wohingegen bei 70 °C nur 84% fehlen. Die kürzere Austauschzeit bei niedrigerer Temperatur spricht für einen Beitrag der dipolaren Kopplungen zur Wiederausbreitung der Magnetisierung. Reptation und Verlagerung von Kettensegmenten hätten zu einer langsameren Austauschzeit bei Verringerung der Temperatur geführt.

Der Prozess, der die Magnetisierung wieder verteilt, kann sowohl über dipolare Spindiffusion als auch über NOE vermittelt sein. Beide Prozesse haben eine unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeit. Während dipolare Spindiffusion auf dipolarer Kopplung beruht und somit magnetfeldunabhängig ist, zeigt der NOE Magnetfeldabhängigkeit, da er auf Relaxation basiert.

Gefilterte Hahn-Echos wurden an PB55kDa bei 20 MHz und 70 °C gemessen. Auf Grund der geringeren Magnetfeldstärke ist die Relaxationszeit T_1 kürzer, sodass für ähnlich gute Datenqualität mehr Messungen akkumuliert werden müssen. Des Weiteren können nicht so lange Mischzeiten realisiert werden. Beim Vergleich der mit 5 ms gefilterten Hahn-Echokurven in Abbildung 29 und Abbildung 27 zeigen sich kaum Unterschiede. Dies deutet eher auf eine untergeordnete Bedeutung des NOE hin. Da sich aber die Hahn-Echokurven leicht unterscheiden kann eine Beteiligung von NOE so nicht ausgeschlossen werden. Um die Kurven besser miteinander vergleichen zu können, soll im weiteren die Form der Kurven genauer untersucht werden.

6.2.2. Effektive T_2 - Relaxationszeit

In erster Näherung kann zur Beschreibung des T_2 gefilterten Hahn-Echos das Integral über die normierten Intensitäten berechnet werden. Dies entspricht dann einem effektiven T_2 :

$$T_{2eff} = \int_0^\infty I(t, \tau_1, t_{mix})/I(0, \tau_1, t_{mix})dt \quad (138)$$

Der Vorteil der Einführung dieser deskriptiven Größe T_{2eff} ist, dass sie die transversale Relaxation des gesamten Polymeres beschreibt. Es ist so möglich sich zunächst einen Überblick über die Entwicklung des Gesamtsystems bei wachsendem t_{mix} zu schaffen. Eine detaillierte Beschreibung der Ursachen und eine Lokalisation dieser ist jedoch nicht möglich.

Für kurze Mischzeiten t_{mix} sind die T_{2eff} am größten (siehe Abb. 30), da nach der T_2 -Filterzeit die Magnetisierung nur in Bereichen mit längerer T_2 Relaxationszeit erhalten geblieben ist. Durch den Rückfluss in relaxierte Bereiche verringert sich T_{2eff} solange bis der Grenzwert des Hahn-Echos erreicht ist. Je geringer die T_2 -Filterzeit war, desto geringer ist T_{2eff} und desto schneller wird T_{2eff} des Hahn-Echos erreicht. Aus der Betrachtung von Abbildung 30 folgt: je länger die Mischzeit t_{mix} ist, desto mehr Magnetisierung fällt in kürzerer Zeit ab im Vergleich zu $t_{mix} = 0$. Bei der Untersuchung von T_{2eff} auf der Basis von $I(t, \tau_1, t_{mix})$ gibt es eine stärkere Wichtung der Magnetisierung, die bei großen Zeiten noch übrig ist. Dies ist besonders ungünstig bei

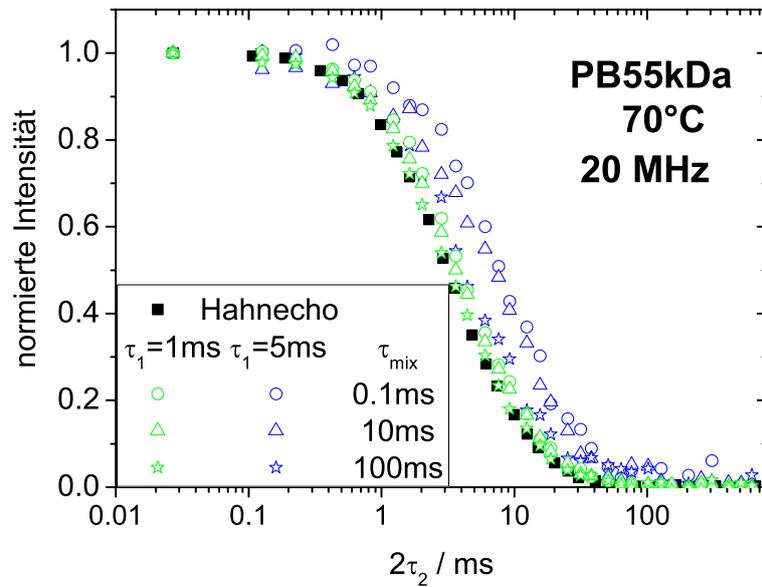


Abbildung 29: Hahn-Echo und gefilterte Hahn-Echos mit verschiedenen Misch- und Filterzeiten gemessen an PB55kDa bei 70°C am Minispec bei 20 MHz. Bei Filterzeiten von 1 ms liegen die gefilterten Hahn-Echos nur leicht zu etwas längeren Zeiten verschoben neben der Hahn-Echokurve und die gefilterten Hahn-Echos erreichen innerhalb der Mischzeit von 100 ms wieder das Hahn-Echo. Bei $\tau_1 = 5\text{ms}$ sind T_2 -Filtereffekte gut zu erkennen und die Mischzeit von 100 ms reicht knapp nicht aus, um die ursprüngliche Form des Hahn-Echos wieder herzustellen.

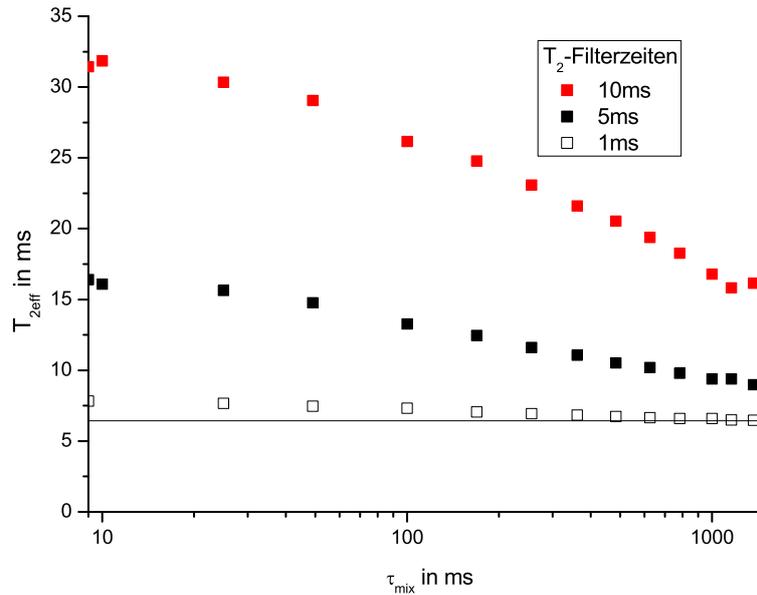


Abbildung 30: Effektives T_2 für verschiedene Mischzeiten nach einer T_2 -Filterzeit von 10 ms, 5 ms und 1 ms bei PB55kDa, 400 MHz und 70°C. Die horizontale Linie entspricht dem $T_{2,\text{eff}}$ des Hahn-Echos. Je kürzer die T_2 -Filterzeit, desto schneller ist der Grenzwert des Hahn-Echos erreicht.

breiten T_2 - Verteilungen.

Um mehr Informationen aus den gefilterten Hahn-Echokurven zu gewinnen und gleichzeitig Übergewichtung einzelner Komponenten zu vermeiden, werden im nächsten Abschnitt die Hahn-Echokurven in verschiedene Komponenten zerlegt.

6.2.3. Zerlegung der gefilterten Hahn-Echokurven

Am Beginn dieses Kapitels wurde schon erwähnt, dass sich Polybutadiene aus Komponenten mit verschiedenen T_2 -Zeiten zusammensetzt. Allgemein hat jeder einzelne Spin seine eigene T_2 -Relaxationszeit, da die lokale Umgebung und die Beweglichkeit der Polymerkette für jeden Spin unterschiedlich sein kann. Da sich die Bewegung und die lokale Umgebung innerhalb des Polymers aber kaum variiert, kann angenommen werden, dass sie sich alle ähnlich verhalten und sich am Ende eine mehr oder minder schmale Verteilungsfunktion ergibt. In Borgia et al. wurde aus einer CPMG-Messung die Verteilung der T_2 -Relaxationszeiten für ein PB berechnet und es zeigte sich neben einem großen Peak bei 10 ms auch ein breites Plateau von 200 μs bis 100 ms [112]. Die T_2 -Relaxationszeiten sind somit bei PB sehr breit verteilt.

Um das Hahn-Echo günstig zu zerlegen, werden zunächst die Relaxationszeiten jedes einzelnen Spins betrachtet. Bei einem Polymer mit N Wasserstoffatomen, ergibt sich

dann in erster Näherung

$$I(t) = \sum_{i=1}^N a_{0i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) \quad (139)$$

, wobei $a_{0i} = I_0/N$ mit $I_0 = \sum_{i=1}^N a_{0i}$. Auf Grund von dipolaren Kopplungen zwischen den Wasserstoffkernen besitzt das Hahn-Echo auch Anteile mit gestauchter Exponentialfunktion.

$$I(t) = \sum_{i=1}^N a_{0i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right)^{\beta_i} \quad (140)$$

mit $\beta_i = 1 \dots 2$ Entlang der Polymerkette kann man annehmen, dass viele Wasserstoffkerne ein ähnliches T_2 besitzen, da sie sich gemeinsam bewegen. Bei vier Bereichen ergibt sich:

$$I(t) = \sum_{k=1}^4 A_{0k} \exp\left(-\frac{t}{T_{2k}}\right)^{\beta_k} \quad (141)$$

mit $A_{0k} = \sum a_{0i}$ mit ähnlichem T_{2i} . Entspreche nun T_{21} der kürzesten und T_{24} der längsten transversalen Relaxationszeit. Bei einem breiten Spektrum wäre eine Einteilung in mehr Abschnitte auch möglich gewesen, aber die Stabilität der Fitfunktion wird dadurch verschlechtert.

Während der Pulssequenz filtert das erste Hahn-Echo die ersten j - Wasserstoffkerne aus der Menge der kürzesten T_{2i} heraus. Von diesen kann man annehmen, dass sie sich mit großer Wahrscheinlichkeit im Zentrum der Kette befinden, da sich dieser Teil grundsätzlich langsamer bewegt als die Kettenenden [113]. Hier ist zudem auch die dipolare Kopplung am stärksten, so dass vorrangig die gestauchten Exponentialfunktionen entfallen. Zu Beginn der Mischzeit wird somit folgender Zustand gemessen:

$$I(t, \tau_1) = \sum_{k=1}^4 A_{0k} \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_{2k}}\right)^{\beta_k} \exp\left(-\frac{t}{T_{2k}}\right)^{\beta_k} \quad (142)$$

Während der Mischzeit t_{mix} können nun alle Wasserstoffkerne der Kette wieder Magnetisierung von anderen Wasserstoffkernen über Kopplungen austauschen.

$$I(t, \tau_1, t_{mix}) = \sum_{k=1}^4 A_k(t_{mix}) \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_{2k}}\right)^{\beta_k} \exp\left(-\frac{t_{mix}}{T_1}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_{2k}}\right)^{\beta_k} \quad (143)$$

Gleichzeitig fällt die Magnetisierung mit einem als konstant für alle Wasserstoffkerne angenommenem T_1 ab. Bei T_1 Messungen zeigte sich nur ein einziger exponentieller Abfall, so dass diese Annahme berechtigt ist (siehe auch Ref. [112]).

Bei extrem langer Mischzeit t_{mix} sollte dann die gleiche Hahn-Echokurve wie ohne Filterung gemessen werden, nur mit geringerer Intensität. Aufgrund der longitudinalen Relaxation während der Mischzeit ist dies nur bei kurzen Hahn-Echofilterzeiten τ_1 beobachtbar (Abb. 27: $\tau_1=5$ ms, $\tau_{mix}=1000$ ms, \diamond). Bei kleinen τ_1 wird nur ein kleiner Teil im Zentrum weg gefiltert, der sich dann schneller wieder füllt, als wenn ein großer

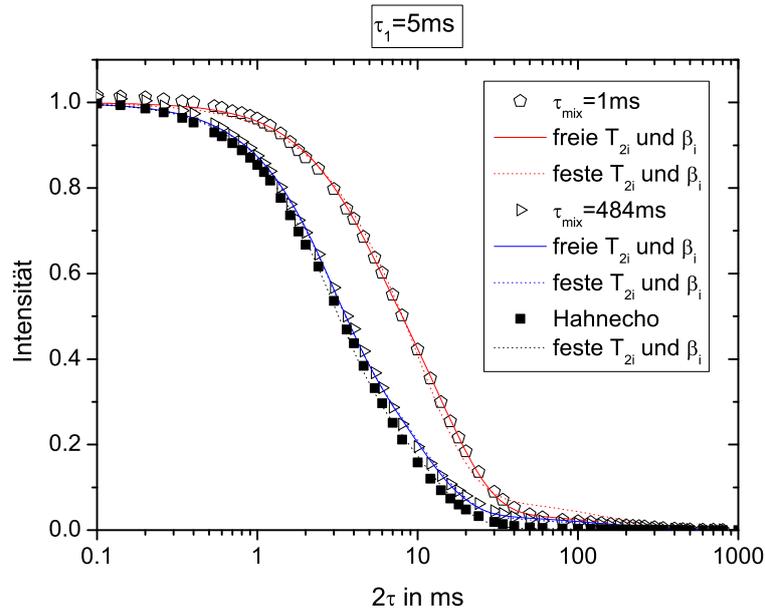


Abbildung 31: Bestimmung der T_2 -Verteilung an zwei gefilterten und einem ungefilterten Hahn-Echo von PB55kD bei 70°C , 400 MHz und $\tau_1 = 5\text{ms}$. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen mit freien T_{2i} und β_i . Die Fitqualität verschlechtert sich für $\tau_{mix}=1\text{ms}$ etwas mit der Festsetzung von den T_{2i} und β_i (gestrichelte Linien)

Bereich weg gefiltert wird.

Es wurde PB55kDa bei 70°C mit den T_2 -Filterzeiten von 1 ms, 5 ms und 10 ms und jeweils 12 verschiedenen Mischzeiten τ_{mix} an einem 400MHz Spektrometer vermessen. Als Referenz wurde ein ungefiltertes Hahn-Echo gemessen.

Die gefilterten Hahn-Echos wurden mit zwei gestauchten Exponentialfunktionen und zwei Exponentialfunktionen angefitet (siehe Abb. 31). Dabei zeigte sich, dass nach mittlerer bis längerer Mischzeit sich die gleichen Werte für die β_i und T_{2i} einstellen. Im nächsten Schritt wurden die gefilterten Hahn-Echos mit konstanten β_i und T_{2i} angefitet (siehe Tab. 5, Abb. 31), sodass die A_i die einzigen freien Parameter waren. Für kleine Mischzeiten war die Fitqualität dadurch schlechter, aber für alle weiteren Mischzeiten verbesserte sich die Fitqualität wesentlich durch die Festsetzung der β_i und T_{2i} . Das ungefilterte Hahn-Echo wurde auch mit den festen β_i und T_{2i} der jeweiligen T_2 -Filterzeit angefitet um einen Wert für eine unendlich lange Mischzeit abzuschätzen. Die Fitqualität war dementsprechend gering. Durch die breite T_2 -Verteilung lassen sich aber grundsätzlich Anteile zu beliebigen T_2 Relaxationszeiten innerhalb des Relaxationszeitenspektrums finden.

Bei den freien Fits ergab sich für alle vier T_2 -Filterzeiten und das Hahn-Echo die

t_{mix} ms	A_1	A_2	A_3	A_4
1	0.053±0.005	0.356±0.01	0.578±0.009	0.013
9	0.070±0.004	0.347±0.009	0.570±0.008	0.013
25	0.088±0.004	0.351±0.009	0.548±0.007	0.013
49	0.109±0.003	0.349±0.006	0.529±0.005	0.013
169	0.129±0.003	0.378±0.006	0.483±0.005	0.010
256	0.132±0.003	0.385±0.005	0.474±0.005	0.009
361	0.132±0.003	0.390±0.006	0.470±0.005	0.008
484	0.135±0.003	0.389±0.005	0.469±0.005	0.007
625	0.136±0.003	0.391±0.006	0.466±0.005	0.007
784	0.136±0.003	0.391±0.006	0.465±0.005	0.008
1156	0.131±0.003	0.396±0.006	0.467±0.005	0.006
1369	0.128±0.003	0.400±0.006	0.468±0.005	0.004
Hahn	0.131±0.003	0.406±0.006	0.456±0.005	0.007

Tabelle 4: Amplituden der Komponenten bei festen $T_{2i} = 1,63$ ms; 3,9 ms; 8,5 ms und $\beta_i = 2; 1, 4; 1$ für alle τ_{mix} bei $\tau_1 = 1$ ms, sowie dem Hahn-Echo. Die vierte Komponente liegt in der Größenordnung der Messunsicherheiten der anderen Komponenten und diente der Stabilisierung der Fitfunktion indem $1 - A_1 - A_2 - A_3$ gesetzt wurde.

τ_1 in ms	T_{21} in ms	β_1	T_{22} in ms	β_2	T_{23} in ms	β_3	T_{24} in ms	β_4
1	1,63	2	3,9	1,4	8,5	1	155	1
5	–	–	2,6	1,5	10	1,25	155	1
10	–	–	2,8	1,35	10	1,1	155	1

Tabelle 5: feste T_{2i} und β_i für alle drei T_2 -Filterzeiten τ_1

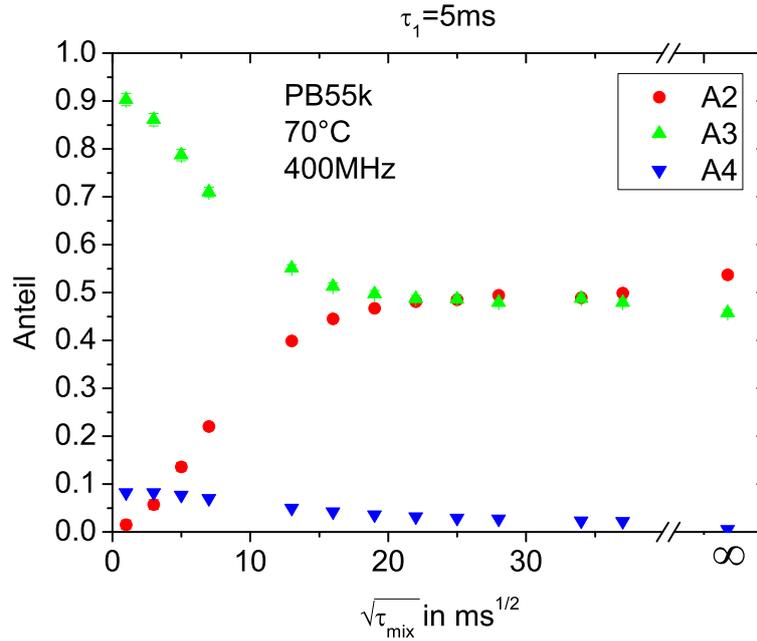


Abbildung 32: Komponenten aus den gefilterten Hahn-Echos mit $\tau_1 = 5\text{ms}$

gleichen T_{24} und β_4 . Hierbei handelt es sich um sehr mobile Anteile, wie Endgruppen oder Lösungsmittelreste. Ihr Anteil am T_2 -Spektrum ist meist vernachlässigbar klein, außer bei $\tau_1 = 10\text{ms}$, weil hier die Restmagnetisierung nur noch 5% der Ausgangsmagnetisierung beträgt. Für die kleinste T_2 -Filterzeit von $\tau_1 = 1\text{ms}$ ließ sich eine gaußsche Komponente anfitzen, welche aber bei den zwei längeren τ_1 nicht anfitzbar war, da die Mischzeit zu kurz war um diese Bereiche der Polymerkette wieder mit Magnetisierung zu versorgen. Die beiden mittleren Komponenten unterscheiden sich nur leicht zwischen den verschiedenen τ_1 .

In Abbildung 32 sind die Anteile der Komponenten der gefilterten Hahn-Echos mit einer Filterzeit $\tau_1 = 5\text{ms}$ dargestellt. Die Komponente A_2 gewinnt nur an Magnetisierung, wohingegen die Komponente A_3 Magnetisierung verliert. Der Anteil A_4 ist klein. Der Anteil von A_1 ist null für alle τ_{mix} . Die Summe der Komponenten ergibt immer 1. Analog sind in Abbildung 33(a) und 33(b) die jeweiligen Anteile der Komponenten aus den Fits dargestellt. Bei $\tau_1 = 1\text{ms}$ nehmen A_1 und A_2 mit wachsender Mischzeit zu, wohingegen Anteil A_3 abnimmt. Die Gesamtveränderung des Anteils von A_2 ist eher gering. A_4 ist vernachlässigbar klein. In Abbildung 33(b) nimmt A_3 erst Magnetisierung auf, um nach $\tau_{mix} = 100\text{ms}$ Magnetisierung an A_2 abzugeben. Zuvor war in A_2 konstant keine Magnetisierung vorhanden gewesen. Aufgrund der geringen Ausgangsmagnetisierung ist der Anteil A_4 bei $\tau_1 = 10\text{ms}$ relativ groß. Der Anteil A_1 war für alle τ_{mix} null.

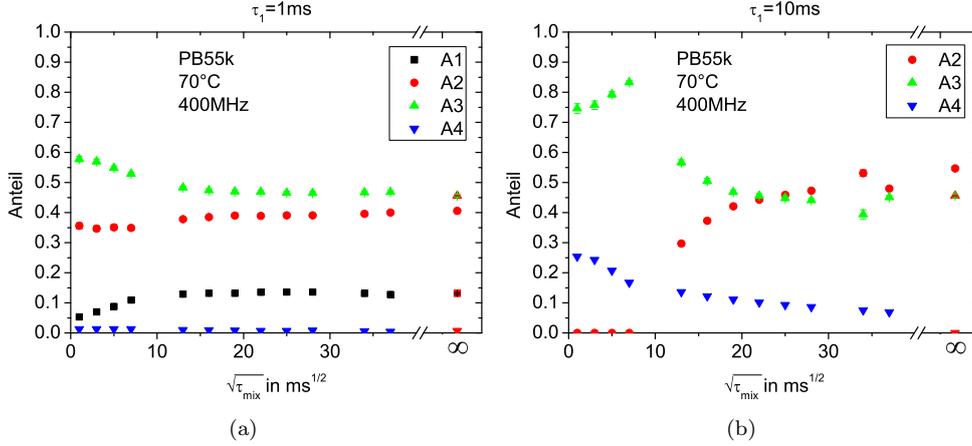


Abbildung 33: (a)Komponenten aus den gefilterten Hahn-Echos mit $\tau_1 = 1ms$ und (b) $\tau_1 = 10ms$

Der Anteil A_1 stellt die immobilste Komponente dar, was sich auch an einem $\beta_1=2$ zeigt. Bei $\tau_1 = 1ms$ wird nur der Bereich der A_1 weg gefiltert. Bei $\tau_1 = 5ms$ fehlen dann schon die Bereiche A_1 und A_2 . Die verfügbare Mischzeit reicht aber nur aus um den Bereich der A_2 wieder mit Magnetisierung zu versorgen. A_1 bleibt bei null. Dies zeigt sich ansatzweise auch schon in den T_{2eff} in Abbildung 30. Das T_{2eff} bei $\tau_1 = 5ms$ und maximalem τ_{mix} ist noch etwas größer als bei $\tau_1 = 1ms$ und $\tau_{mix} = 0,1ms$, wo der Anteil A_1 fast vollständig fehlt (siehe auch Tabelle 4). Es würde somit eine noch längere Mischzeit gebraucht um auch diese Bereiche wieder mit Magnetisierung zu füllen.

Die Relaxationszeiten T_{2i} der Komponenten sind in Tabelle 5 für die drei Filterzeiten aufgelistet. Es fällt auf, dass die Relaxationszeiten T_{22} von $\tau_1=5ms$ und $\tau_1=10ms$ sehr ähnlich sind und zwischen dem T_{21} und dem T_{22} von $\tau_1=1ms$ liegen. Die Wahrscheinlichkeit ist somit hoch, dass Spins, die bei $\tau_1=1ms$ zu A_1 gezählt wurden, bei den beiden anderen Filterzeiten A_2 zugeordnet wurden. Für die weitere Auswertung kann es daher sinnvoller sein A_1 und A_2 gemeinsam als A_{12} zu betrachten.

Die Änderung der Anteile der verschiedenen Komponenten bei $\tau_1 = 10ms$ legt nahe, dass sich Magnetisierung entlang eines Mobilitätsgradienten ausbreitet. Bei den anderen Filterzeiten ist dies nicht so gut zu erkennen. Bei $\tau_1 = 1ms$ zeigen die geringen Änderungen von A_2 , dass die einlaufende Magnetisierung ungefähr der auslaufenden Magnetisierung entspricht.

Die Mischzeitabhängigkeit der Komponenten zeigt wie schnell der Austausch der Magnetisierung stattfindet. Da verschiedene Prozesse für den Austausch verantwortlich sein könnten, wird analog zu Ref. [114] zunächst eine Exponentialfunktion zur Abschätzung der Austauschzeit verwendet. Mit einer exponentiellen Abfallfunktion lassen sich die Summen der zu- und abnehmenden Komponenten simultan anfitten. Bei separaten Fits hatten sich Unterschiede in den Austauschzeiten für die abnehmende und die

τ_1 in ms	PB55kDa 400 MHz t_a in ms	PB55kDa 20 MHz t_a in ms	Mix 400 MHz t_a in ms
1	85±3	55±3	194±20
5	89±3	74±5	234±15
10	190±20	–	317±41

Tabelle 6: Vergleich der Austauschzeiten t_a für PB55kDa bei 70°C bei Feldstärken von 400 MHz und 20 MHz, sowie in der Mischung mit 85% d-PB50kDa

zunehmende Komponente gezeigt, die aber auf unterschiedliche Wichtung der Intensitäten bei der Datenanpassung zurück geht. Die Austauschzeiten aus den simultanen Anpassungen lassen sich dann für verschiedene Messbedingungen vergleichen.

In Tabelle 6 sind die Austauschzeiten aus den simultanen Anpassungen der mischzeitabhängigen Komponenten für die beiden Feldstärken 400 MHz und 20 MHz dargestellt. Des weiteren wurde bei der hohen Feldstärke auch eine Mischung aus 15% PB55kDa und 85% d-PB50kDa vermessen. Durch die deuterierte Umgebung sind Wechselwirkungen über den Raum eingeschränkt, was eine Aussage über die Dimensionalität der Wechselwirkung zulässt. Die Austauschzeiten t_a nehmen mit wachsender Filterzeit zu (siehe Tabelle 6). Da bei wachsender Filterzeit immer mobilere Polymerbereiche die Restmagnetisierung besitzen, würde dipolare Spindiffusion immer langsamer ablaufen, da in den mobilen Bereichen die dipolare Kopplung geringer ist. Auch NOE ist in den mobileren Bereichen langsamer, da die Relaxationzeit größer ist [115]. Auf der anderen Seite werden die Distanzen, die zurückzulegen sind auch immer größer, da die Restmagnetisierung mit wachsendem τ_1 abnimmt.

Bei Verringerung der Feldstärke auf 20 MHz erfolgt der Austausch etwas schneller. Bei $\tau_1 = 1$ ms wird für den Austausch bei 20 MHz nur noch zwei Drittel der Zeit bei 400 MHz benötigt. Bei $\tau_1=5$ ms ist die Verschnellerung mit 17% etwas kleiner. Die Magnetisierungslöcher, sind bei $\tau_1=1$ ms bei 20 MHz genauso groß wie bei 400 MHz, da die Hahnechos für kurze τ gleich sind. Nach einer Filterzeit von $\tau_1=5$ ms ist die Magnetisierung bei 400 MHz auf 16% gefallen und bei 20 MHz auf 18%. Der Unterschied bei $\tau_1=10$ ms ist mit 5% bzw. 6% ebenfalls gering. Die Messungen mit $\tau_1 = 10$ ms bei 20 MHz ließen sich nicht mehr auswerten, da die Unsicherheiten der Fits aufgrund des Rauschens zu stark waren. Bei der Messung von dipolarer Spindiffusion sollte die Änderung der Magnetfeldstärke keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit haben, da die dipolare Kopplung gleich ist. NOE hingegen hängt von der magnetfeldabhängigen Relaxationszeit ab und wäre bei schnellerer Relaxation am niedrigen Feld auch effektiver.

Die Mischung von PB55kDa in einer deuterierten Matrix mit ähnlichem Molekulargewicht hat die Zeit für den Austausch der Magnetisierung deutlich ansteigen lassen. Da in den Mischungen die erzeugten Magnetisierungslöcher bei gleicher Filterzeit kleiner waren, hat sich die Austauschzeit ungefähr verdoppelt. In einer Polymerschmelze liegen die einzelnen Ketten als Knäule vor, die aber mit den angrenzenden Ketten

durchdrungen sind. Spins einer Kette haben somit sowohl Spins der eigenen Kette, als auch der anderen deuterierten Ketten als Nachbarn. Der Austauschprozess scheint somit über den Raum stattzufinden und nicht eindimensional entlang der Kette.

In festen Stoffen ist der Magnetisierungsaustausch über dipolare Spindiffusion deutlich effektiver als über NOE [47]. In Flüssigkeiten kann der homonukleare NOE zur Abstandsbestimmung verwendet werden. Polybutadien ist in Spindiffusionsexperimenten an z. B. Block-Copolymeren aus Polystyrol und Polybutadien, die mobile Komponente [116, 117]. Die T_2 -Relaxationszeit des linearen Block-Copolymer in Referenz [116] ist vergleichbar mit dem der Schmelze bei gleicher Temperatur und Feldstärke. Polybutadien ist an der Grenze zwischen fest und flüssig, sodass die dipolare Spindiffusion und der homonukleare NOE beide zum Magnetisierungsaustausch beitragen könnten. In Referenz [118] konnte gezeigt werden, dass homonuklearer NOE bei mobilen Seitenketten zum Magnetisierungsaustausch beitragen kann. Beim Vergleich der beiden Feldstärken zeigte sich der Beitrag des homonuklearen NOEs. Um die Geschwindigkeit der Spindiffusion und die Größe der Domänen zu untersuchen werden im nächsten Abschnitt verschiedene Modelle vorgestellt.

6.2.4. Spindiffusionsmodelle

Ein klassisches Modellsystem für die Spindiffusion sind die eben schon erwähnten Block-Copolymere mit einem festen und einem mobilen Anteil. Durch Phasenseparation bilden sie Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich aus. Mit Hilfe von speziellen Filtersequenzen lassen sich dann selektiv bestimmte Bereiche entmagnetisieren. Durch die Spindiffusion können diese Bereiche dann wieder Magnetisierung aus den anderen Teilen erhalten. Block-Copolymere ordnen sich häufig lamellenförmig an, sodass sich mobile und feste Bereiche abwechseln. Für die Spindiffusion in diesem System kann ein Modell mit einer Dimension [47] und zwei bzw. drei Phasen unterschiedlicher Mobilität zur Beschreibung verwendet werden [116]. Die dritte Phase beschreibt den Übergangsbereich von fest zu mobil. Mit Hilfe von Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) können in Block-Copolymeren und semikristallinen Polymeren die Schichtdicken, der mobilen und festen Bereiche bestimmt werden [116, 119]. In den hier verwendeten Polymerschmelzen ist der Mobilitätskontrast zu gering um mit SAXS Schichtdicken bestimmen zu können. Polybutadien kristallisiert auch nicht. Die Größe der Bereiche gleicher Mobilität sind somit unbekannt.

In Demco et al. Ref. [114] wurde der Austausch zwischen CH und CH₂-Gruppen in Poly(styrol-co-butadien) Copolymeren beobachtet. Hierzu wurde der Kontrast mit Hilfe von unterschiedlicher chemischer Verschiebung dieser Gruppen erreicht. Der Austausch findet auf Distanzen in der Größenordnung von Bindungslängen aber auf deutlich kürzeren Zeite (15ms) statt.

Größere charakteristische Abstände in Polymeren sind zwischen zwei Vernetzungspunkten /Verschlaufungen oder der End-zu-End-Abstand. Letzterer ist aufgrund des Random-walks der Polymerkette und der Nichtunterscheidbarkeit zwischen den Kettenteilen und derer benachbarter Ketten bei diesen Messdaten nicht zugänglich. Es gibt bei PB keine Korrelation zwischen den beiden Kettenenden. Es bleibt somit nur der Abstand zwischen den Verschlaufungen. Da Entanglements aber nur eine begrenzt-

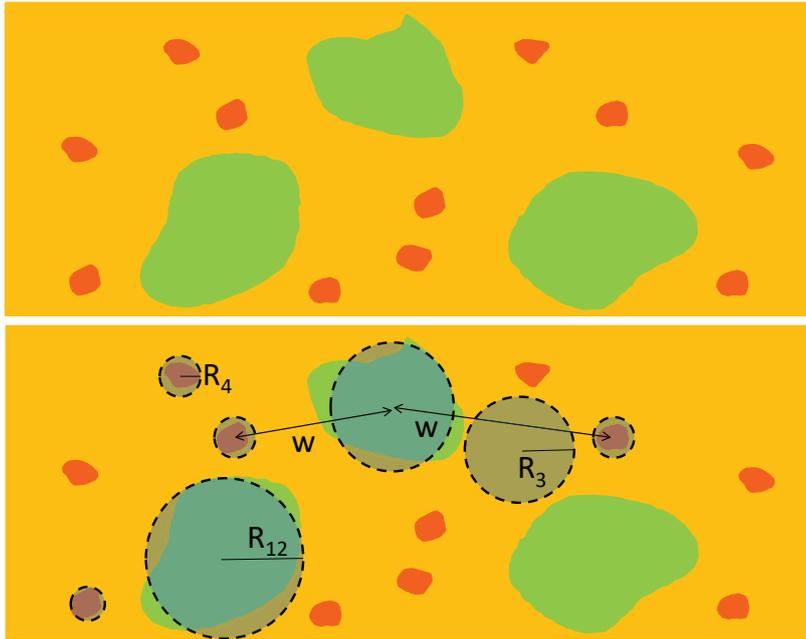


Abbildung 34: Veranschaulichung der dreidimensionalen Mobilitätsverteilung als 2D-Schnittbild. Die kleinen roten Inseln sind die sehr mobilen Anteile A_4 (Kettenenden/Loops). Die eher immobilere Bereiche sind als grüne Inseln dargestellt (A_{12}). Die gelben Bereiche dazwischen liegen mit ihrer Beweglichkeit zwischen den beiden anderen (A_3). Im unteren Teil der Grafik sind die Radien R_i der zur Näherung verwendeten Kugeln und die Periodenlänge w zwischen mobilen und immobilere Inseln eingezeichnet.

te Lebensdauer haben, kann dieser Abstand auch nur verwendet werden, wenn die Disentanglementzeit deutlich länger als die Mischzeit ist. Aus den Ergebnissen der DQ-Messungen, welche in Referenz [27] veröffentlicht sind und im letzten Kapitel dieser Arbeit beschrieben werden, folgt eine Lebensdauer von einigen ms (12 ms bei 25°C). Die Lebensdauer der Entanglements ist somit auch zu kurz um die Kettenabschnitte über die gesamte Mischzeit festzuhalten.

Aus den bisherigen Betrachtungen konnte geschlossen werden, dass sich die Magnetisierung entlang eines Bewegungsgradienten ausbreitet. Zusammen mit der *random coil*-Struktur der Polymerkette ergeben sich kleine Inseln aus mobilen Kettenabschnitten. Diese Inseln sind umgeben von langsameren Abschnitten der gleichen und anderer Polymerketten. Des Weiteren gibt es Inseln aus immobilere Abschnitten. Diese dreidimensionale Anordnung ist in Abbildung 34 als 2D-Schnittbild durch die Probe dargestellt. Die mobilen und immobilere Inseln lassen sich in erster Näherung als Kugeln mit Radius R_i beschreiben. Der Abstand zwischen mobilen und immobilere Inseln ist

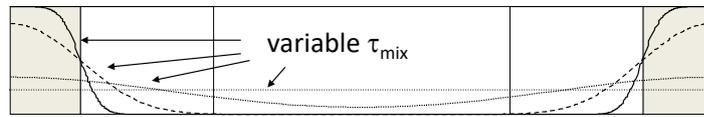
mit w bezeichnet. Da alle dargestellten Anteile statistisch verteilt sind, lassen sich die Abmessungen so nicht ablesen.

Grundsätzlich ist es auch möglich bei bekannten Spindiffusionskoeffizienten die Abstände innerhalb der Probe zu bestimmen [117, 116]. Mellinger et al. Ref.[120] haben für die mobilen Anteile von Block-Copolymeren zwei empirische Formeln bestimmt, die Spindiffusionskoeffizienten und T_2 -Relaxationsraten enthalten. Ist eine der beiden Größen bekannt, kann die andere mit der passenden empirischen Formel berechnet werden. Die Messungen von Mellinger et al. wurden statisch bei 300 MHz durchgeführt, sodass eine Berechnung der Spindiffusionskoeffizienten aus den T_2 -Relaxationszeiten in Tabelle 5 für die Hochfeldmessungen möglich ist. Am niedrigen Feld hat Meyer et al. gezeigt, dass die berechneten Diffusionskoeffizienten deutlich von den gemessenen abweichen [116].

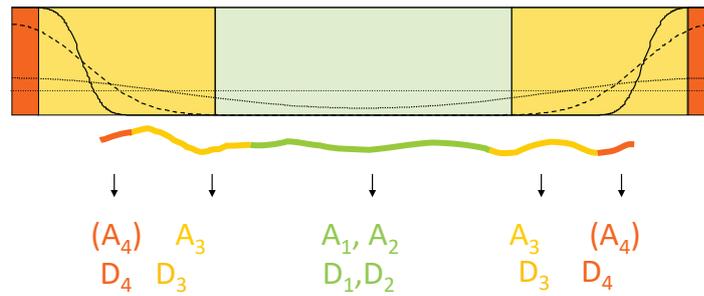
Die Abbildung 35 (a) zeigt die Ausgangssituation für ein Diffusionsexperiment mit ausgedehnter Quelle in einer Dimension. Zunächst besitzen nur die grauen Bereiche Magnetisierung, welche sich während der Mischzeit wieder über den gesamten Bereich zwischen den beiden Quellen ausbreitet (Linien). Für eine Polymerkette mit mehreren mobilen Bereichen stellt die Situation in Abbildung 35 (b) die Magnetisierungsverteilung (Linien) zwischen zwei Quellen (z.B. Loops) bei verschiedenen Mischzeiten und einem konstanten Diffusionskoeffizienten dar. Der Abstand zwischen den zwei Quellen entspricht ungefähr w . Die Menge an Magnetisierung in den Komponenten rot, gelb und grün ändert sich mit der Mischzeit. Da die Komponenten unterschiedliche T_2 -Relaxationszeiten zeigen, kann kein konstanter Diffusionskoeffizient angenommen werden.

Das Simulationsprogramm aus Schneider et al. Ref.[121] enthält das klassische eindimensionale Modell mit periodischer Abfolge von mobilen und festen Bereichen. Es ist zwar aus den vorangegangenen Beobachtungen eher von einer Diffusion in drei Dimensionen auszugehen, aber für einen ersten Test, ob Spindiffusion für den Magnetisierungsaustausch in Frage kommt, ist es verwendbar. Es bietet des weiteren die Möglichkeit jedem Bereich seine eigenen Diffusionskoeffizienten zu zuordnen. Von der Größe der Anteile bei 0,1 ms und maximaler Mischzeit kann auch die Größe der Bereiche zu Beginn mit $A_i(0,1)/A_i(1369)$ grob abgeschätzt werden (Abb. 35 (c)). Da die Anfangsverteilung der Magnetisierung recht gut durch die unterschiedlich großen Kästen angenähert wird, kann auf die Verwendung eines Zeit-Offsets t_0 verzichtet werden, der sonst die Zeit von der Situation in 35 (a) bis zur realen Ausgangssituation mit Restmagnetisierung in den Bereichen der A_i berücksichtigt. Die Größe des Diffusionskoeffizienten hängt direkt von der Länge w ab. Bei konstantem Verhältnis D/w^2 werden die Daten identisch angepasst.

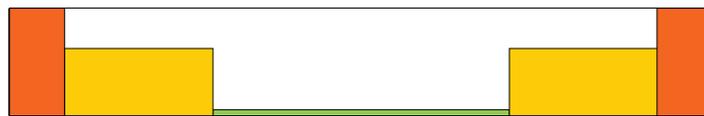
Mit Hilfe des Simulationsprogrammes aus Schneider et al. und den Diffusionskoeffizienten aus den T_{2i} konnte eine Periodenlänge w (siehe Abb. 34) in der Größenordnung von 6 nm bestimmt werden. Daraus folgt, dass auf 6 nm der Wechsel von dem Bereich A1 nach A4 ersteckt und sich auf den nächsten 6 nm wieder von A4 nach A1 wechselt. Die 6 nm entsprechen einer Länge von ca. 12 Entanglements. Für die Simulation wurden die Intensitätsverteilungen bei $\tau_{mix} = 0,1$ ms und $\tau_{mix} = 1369$ ms



(a) Diffusionsmodell



(b) Übertragung des Diffusionsmodells auf die Magnetisierung der Polymerkette



(c) Anfangsbedingungen der 1D-Simulation

Abbildung 35: a) Ausgehend von einem Diffusionsmodell mit begrenzt ausgedehnter Quelle besitzen die dunkelgrauen Bereiche Magnetisierung und die weißen Bereiche nicht. Nach verschiedenen Zeiten τ_{mix} ist die Magnetisierung unterschiedlich weit vom dunkelgrauen zum weißen Bereich diffundiert (Linien). Der Endzustand entspricht der gepunkteten Geraden. Die Magnetisierung hat sich dann wieder gleichmäßig auf die gesamte Kette verteilt. b) Das Polymer wird in drei Bereiche mit unterschiedlichen T_2 aufgeteilt ($A_1 + A_2, A_3$ und A_4). Die Ausdehnung des Polymers kann der End-zu-End-Abstand sein oder bei mehreren Quellen pro Polymer nur Polymerabschnitte. Nach dem T_2 -Filter befindet sich nur im mobilen Kettenbereiche noch Magnetisierung (rot und Teile von gelb), welche sich während τ_{mix} bis in die immobile Bereiche (grün) wieder ausbreitet (Linien). Bei ausreichend langen τ_{mix} hat sich die Magnetisierung wieder gleichmäßig verteilt. c) Die Ausgangssituation für die 1D-Spindiffusionssimulation beruhen auf der Magnetisierungsverteilung der Komponenten bei $\tau_{mix} = 0,1ms$ und $\tau_{mix} = 1369ms$.

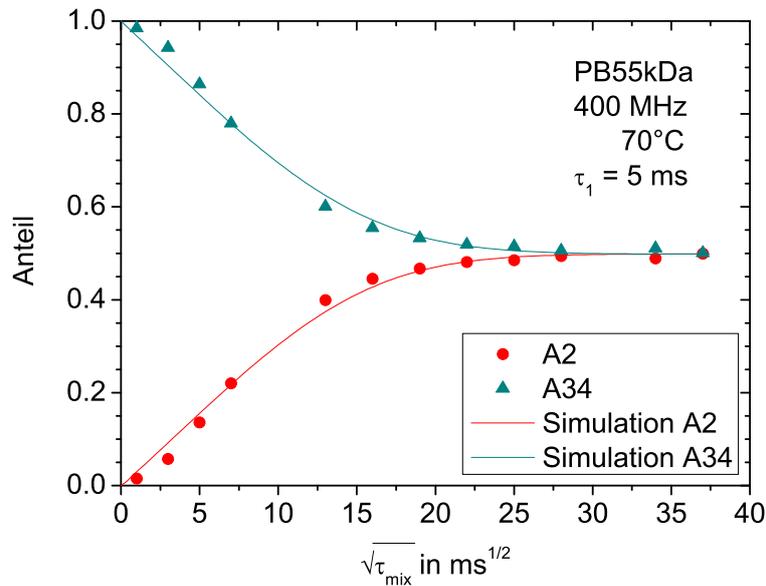


Abbildung 36: Komponenten A2 (gelb) und A34 = A3 + A4 (grün) aus den gefilterten Hahn-Echos mit $\tau_1 = 5 \text{ ms}$ zusammen mit den simulierten Diffusionskurven mit den abgeschätzten Diffusionskoeffizienten

als Start- bzw. Endpunkt verwendet. Die simulierten Kurven in Abbildung 36 passen den Intensitätszuwachs/-abnahme der Komponenten zwar grundsätzlich an, aber es sind dennoch recht deutliche Abweichungen zu erkennen. Neben der falschen Dimensionalität könnte die Schätzung der Diffusionskoeffizienten mit der empirischen Formel eine weitere Ursache sein. Da der Diffusionskoeffizient mit dem Quadrat der Periodenlänge zusammenhängt, kann auch die Periodenlänge festgehalten werden und die Diffusionskoeffizienten angefitet werden. Bei 5 ms unterscheiden sich die Verhältnisse der verschiedenen Diffusionskoeffizienten nur gering von den geschätzten. Eine weitere Ursache kann die Begrenzung der Diffusion auf eine Dimension sein. Aus den bisherigen Beobachtungen ist eine Diffusionsbewegung in drei Dimensionen wahrscheinlicher. Dennoch zeigen die Simulationen, dass sich der Magnetisierungsaustausch mit Diffusion beschreiben lassen kann.

Die Kettenenden sind statistisch über die gesamte Polymerschmelze verteilt. Es gibt somit überall mobilere Bereiche. Neben den Kettenenden, können auch sogenannte Loops, also kleine frei bewegliche Schlaufen, als mobile Bereiche in Frage kommen. Die Situation nach dem T_2 -Filter wären also viele kleine Magnetisierungshaufen in einer teilweise entmagnetisierten Matrix. Dies stellt ein inverses Szenario zu den Versuchen von Roos dar, der in PE und einem Flüssigkristall die Magnetisierung in der Umgebung von ^{13}C -Kernen entfernt hat und die lokale Spindiffusion in die entstandenen Löcher gemessen hat [122, 119]. Hierbei zeigte sich, dass bei Beobachtung der Zentren der

Löchern die Diffusionskurven mit folgender Gleichung beschrieben werden konnten:

$$I(t_{mix}) = I_0 - \frac{1}{(4\pi D(t_{mix} + t_0))^{\frac{n}{2}}} \quad (144)$$

Der Koeffizient D hängt von der Spindichte, der Größe der Löcher und dem Diffusionskoeffizienten ab. Der Zeitversatz t_0 berücksichtigt die Zeit, die von der hypothetischen Erzeugung des deltaförmigen Lochs bis zum Zeitpunkt $t_{mix} = 0$ vergeht. Für n können die Werte 1, 2 und 3 eingesetzt werden, je nach Dimension der Spindiffusion. Bei Roos et al. hat für den Flüssigkristall die 1 das beste Ergebnis geliefert (Diffusion entlang der Kette) und in PE die 3, weil die gesamte Umgebung zum Magnetisierungsaustausch beiträgt [122].

In Polybutadien sind die Bereiche mit bzw. ohne Magnetisierung vermutlich nicht punktförmig, wie in Roos et al., aber in Gleichung 144 sind auch zunächst keine Abmessungen enthalten. Für mittlere bis große Mischzeiten verliert die Ausdehnung des Loches am Anfang des Austausches an Bedeutung. Des weiteren sind Polymere fraktale Objekte, die sich auch bei Vergrößerung der Ausgangssituation noch selbstähnlich verhalten. Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 144 für $n = 1$ und $n = 3$ an PB55kDa mit $\tau_1 = 5$ ms bei 400 MHz. Das 3D-Modell passt die Daten deutlich besser an, als das 1D-Modell. Dies bestätigt die Beobachtung in der isopenverdünnten Mischung mit der längeren Austauschzeit.

Um mehr über die Ausdehnung der Bereiche, die Magnetisierung verloren haben, zu erfahren, ist im Anhang A.4 die Herleitung eines 3D-Diffusionsmodell von Günther Hempel beschrieben. Ausgehend von einem Loch mit Radius h ergab sich für die Bereiche, welche Magnetisierung verlieren:

$$A_i(z) = A_{0i}(0, \tau_1, 0) \left(\sqrt{\frac{z}{\pi}} \left[(1 - 2z) \exp\left(-\frac{1}{z}\right) - 3 + 2z \right] + \operatorname{erf} \frac{1}{\sqrt{z}} \right) \quad (145)$$

mit $z = \frac{D(t+t_0)}{h^2}$ und für die Bereiche, die Magnetisierung gewinnen:

$$A_i(z) = A_{0i}(0, \tau_1, 0) \left(1 - \sqrt{\frac{z}{\pi}} \left[(1 - 2z) \exp\left(-\frac{1}{z}\right) - 3 + 2z \right] - \operatorname{erf} \frac{1}{\sqrt{z}} \right) \quad (146)$$

Der Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der empirischen Formel aus Mellinger et al. abgeschätzt werden. Die Abbildung 38 zeigt die Anpassung des 3D-Modells an die Komponenten A_2 und A_3 bei $\tau_1 = 5$ ms. Bei kleinen Mischzeiten ist die Anpassung deutlich schlechter als bei längeren Mischzeiten. Das 3D-Modell passt bei längeren Mischzeiten deutlich besser und bei kleinen Mischzeiten genauso gut wie die 1D-Simulation. Das deutlich einfachere 3D-Modell in Abb. 37 hat die Daten bei langen und bei kurzen Mischzeiten gut angepasst, aber keine Längeninformation geliefert.

Der Radius des Loches bei A_4 entspricht ungefähr der Länge von zwei Entanglements, was für mobile Kettenenden oder Loops recht wahrscheinlich ist. Die Summe der Radien bei größerem Filterzeiten ist größer als die Periodenlänge aus der Simulation in einer Dimension. Dies ist nicht zu erwarten gewesen, da in drei Dimensionen sich mehr Magnetisierung bei gleichen Ausgangsbedingungen an der Füllung des Lochs beteiligen kann. Es ergeben sich im 3D-Modell dann etwa 6 nm - 9 nm zwischen mobilen

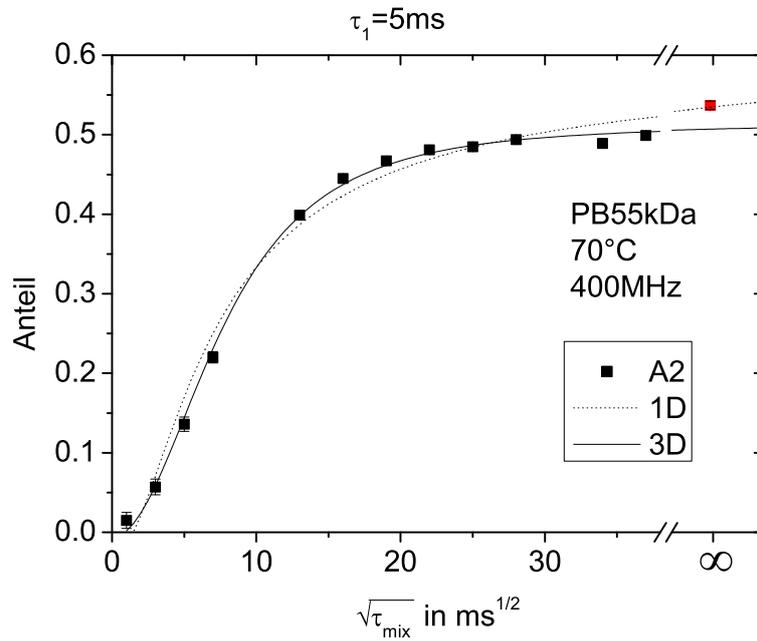


Abbildung 37: Komponenten aus den gefilterten Hahn-Echos mit $\tau_1 = 5\text{ms}$ wurden mit der 1D und 3D- Version von Formel 144 angepasst.

τ_1 in ms	A_i	D_M in nm^2/ms	R in nm
1	A_1	0,135	$4,4 \pm 0,55$
	A_2	0,041	
	A_3	0,017	$1,38 \pm 0,15$
	A_4	0,007	
5	A_2	0,069	$6,2 \pm 0,81$
	A_3	0,015	$1,87 \pm 0,14$
	A_4	0,007	
10	A_2	0,062	$6,9 \pm 2,4$
	A_3	0,015	$1,48 \pm 0,27$
	A_4	0,007	$1,0 \pm 0,3$

Tabelle 7: Vergleich der Diffusionskoeffizienten nach Mellinger D_M für PB55kDa bei 70°C bei Feldstärken von 400 MHz und die Größe der Löcher/Quellen aus dem 3D-Modell

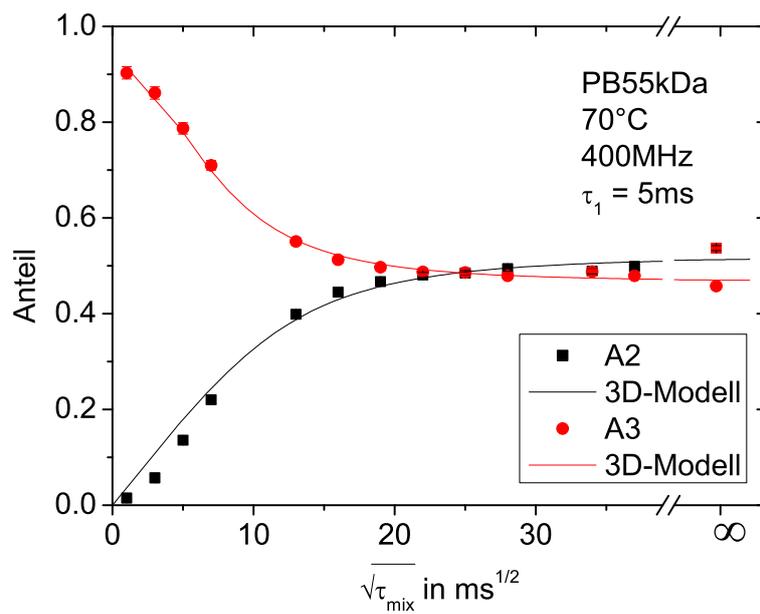


Abbildung 38: Komponenten A_2 und A_3 aus den gefilterten Hahn-Echos mit $\tau_1 = 5\text{ms}$ zusammen mit den Fitkurven des 3D-Modells mit den festgehaltenen, abgeschätzten Diffusionskoeffizienten

und nicht ganz so mobilen Bereichen. Genauere Ergebnisse wären bei der Verwendung eines Simulationsprogrammes mit drei Dimensionen und optimierbarer, individueller Form der verschiedenen mobilen Bereiche möglich.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass NOE am Magnetisierungsaustausch in PB55kDa beteiligt ist. Der Austauschprozess findet in drei Dimensionen über den Raum statt und lässt sich mit Diffusion beschreiben. In PB gibt es auf Grund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Kettenabschnitte auch unterschiedliche T_2 -Zeiten und somit auch verschiedene Diffusionskoeffizienten. Die T_2 -Filtereffekte sorgen zusammen mit dem Magnetisierungsaustausch für eine zusätzliche Verringerung des Messsignales bei Diffusionsmessungen mit dem Stimulierten Echo.

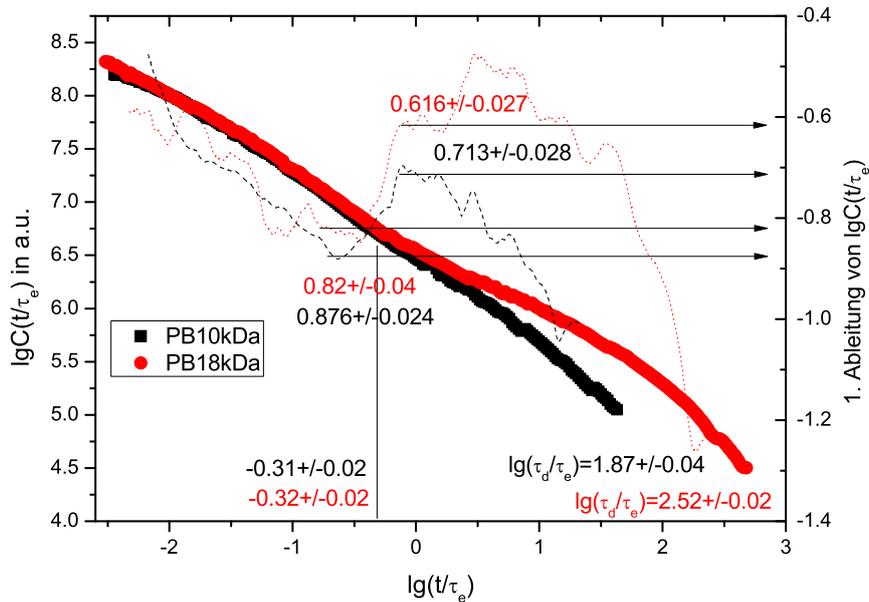


Abbildung 39: logarithmierte OACF und deren Ableitung.

7. Auswertung der Orientierungsautokorrelationsfunktionen

Die Dynamik von Polymerschmelzen lässt sich durch eine OAKF anschaulich darstellen. Die OAKF beschreibt den Verlust an Korrelation der Orientierung von Bindungen bzw. Spinverbindungsachsen mit der Zeit (siehe Abschnitt 2.2.4). Auch die mit Multi-quanten NMR gemessenen Intensitäten hängen von Korrelationen zwischen Spins ab. Die Spins wechselwirken über dipolare Kopplungen miteinander, deren Stärke von der Bewegung der Spins abhängt (Abschnitt 3.1). Die Quadrupolkopplung hängt von der Bewegung des Spins direkt ab. Die detaillierte Herleitung der Zusammenhänge von gemessener Intensität, der Bewegung und Kopplung der Spins sowie der OAKF findet sich in Abschnitt 3.6.

7.1. Auswertung OAKF

Die OAKF wird aus den I_{nDQ} für verschiedene Temperaturen mit Hilfe von TTS zusammengesetzt (siehe Kapitel 4.4). Für den Großteil der vermessenen Proben wurden die I_{nDQ} von 223-268K mit der 2p-Sequenz und für die höheren Temperaturen mit der BP-Sequenz vermessen (Kapitel 4.4). Die von den beiden Pulssequenzen gemessenen OAKF passen bis auf einen Faktor von 3/2 in der Intensität perfekt aufeinander. Da für die BP-Sequenz eine Absolutnormierung der OAKF existiert, wird die mit der 2p-Sequenz erhaltene OAKF Intensität durch 3/2 geteilt. Für die Auswertung der

OAKF mit Daten der 2p- und BP-Sequenz werden die unnormierten und unkorrigierten $C(t/\tau_e)$ logarithmiert und gegen die logarithmierte Zeitachse aufgetragen (siehe Abb. 39). Um aus der OAKF Rückschlüsse auf die Dynamik des untersuchten Polymers zu ziehen sind besonders die Skalengesetze mit denen die OAKF mit der Zeit abfällt von Bedeutung. Die Einteilung der OAKF in Regime beruht auf den unterschiedlichen Skalengesetzen je nach Bewegungsmodell (siehe Abschnitt 2.2). Durch Differentiation der OAKF auf der log-log-Skala können die Exponenten mit denen die OAKF mit der Zeit skaliert in Abhängigkeit von der logarithmierten Zeitachse dargestellt werden. Mit Origin 7.5 werden hierzu äquidistante Punkte für $C(t/\tau_e)$ interpoliert und die 1. Ableitung daraus berechnet. Zur Glättung der erhaltenen Kurve wird der Mittelwert aus 30 Werten um die Stelle der 1. Ableitung bestimmt. In Abbildung 39 sind für zwei Referenzproben die logarithmierte OAKF und deren 1. Ableitung dargestellt. Aus dem Minimum des Anstiegs wird α der Exponent in Regime I bestimmt. Das Maximum des Anstiegs entspricht ε dem Exponenten in Regime II für PB10kDa, da Regime III auf Grund von zu wenig Entanglements nicht ausgeprägt ist. Für alle weiteren Proben wird Regime III erreicht, welches sich durch einen Exponenten von -0,5 auszeichnet. ε wird dann aus dem Plateaubereich bestimmt. Die Entanglementzeit τ_e^{exp}/τ_e kann durch Anpassung von zwei Geraden an $\log C(t/\tau_e)$ gegen $\log t/\tau_e$ mit den festen Anstiegen α und ε aus deren Schnittpunkt erhalten werden (nicht in Abb. 39 dargestellt). Die Disentanglementzeit τ_d wird aus dem von Ball, Callaghan und Samulski beschriebenen Zusammenhang

$$C(t) \sim t^{-1/2} \sum_p \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right) \quad (147)$$

bestimmt [24, 7].

Für die OAKF der Mischungen von PB24kDa mit d-PB24kDa in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und $^2\text{H-NMR}$ OAKF, die nur mit der BP-Sequenz bzw. 3p-Sequenz vermessen wurden, wird τ_d auf gleiche Weise bestimmt. ε wird hingegen direkt an der unnormierten und unkorrigierten logarithmierten $C(t/\tau_e)$, welches gegen die logarithmierte Zeitachse aufgetragen wurde, mittels linearem Fit angepasst. Hierbei entspricht dann der kleinste Anstieg ε . α und τ_e lassen sich nicht mit diesen Pulssequenzen im untersuchten Zeitbereich messen.

Erst mit der 2p-Sequenz kann Regime I mittels DQ-NMR vermessen werden. In Abbildung 39 befindet sich Regime I links von $\log(t/\tau_e) = 0$ und wird durch den Anstieg α charakterisiert. Bei noch niedrigeren Zeiten findet dann der Übergang zu Regime 0 statt. Sowohl in Regime 0 als auch Regime I sollte es keine Unterschiede im Anstieg der verschiedenen Molekulargewichte geben, solange die Mikrostruktur der Polymere gleich ist. Für drei Molekulargewichte weicht α stark von den Werten der anderen Molekulargewichte ab. Während der Großteil der α zwischen 0,73 und 0,92 liegt, zeigen PB30kDa, PB196kDa und PB2000kDa und deren Mischungen in d-PB2000kDa nur α von ca. 0,678 und weniger (siehe Abb.40). Ein veränderter Anstieg kann auf eine veränderte Glastemperatur T_g und somit falsch abgeschätzte T_{VF} bei der Zeit-Temperatur-Superposition zurückgehen. Bei PB hängt die T_g stark vom Vinylanteil ab (7% vinyl $T_g=178\text{K}$, 95% vinyl $T_g=272\text{K}$) [72, 123]. Die Glastemperatur wurde deshalb für die drei abweichenden Proben und PB55kDa als Referenz mit DSC vermessen.

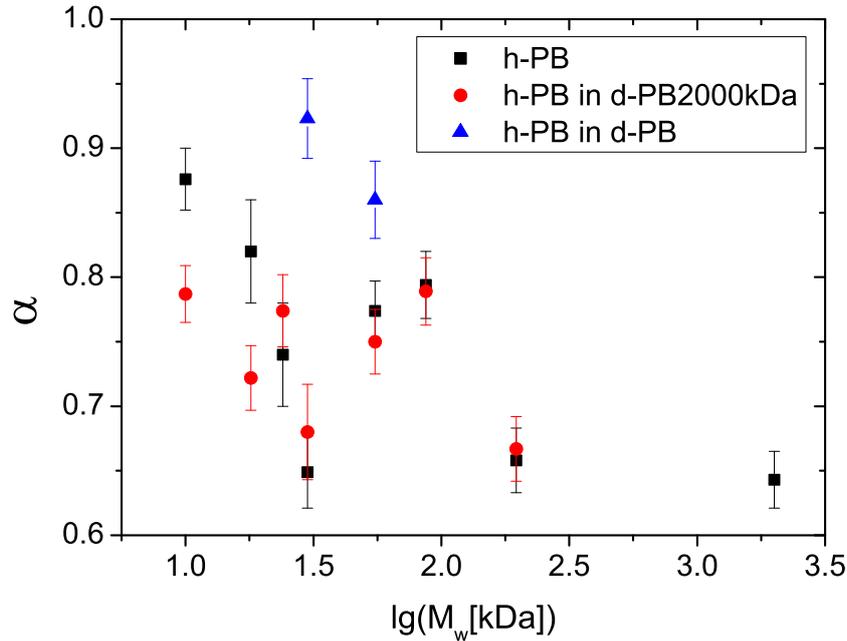


Abbildung 40: Übersicht über die α der Homopolymeren und deren Mischung in deuterierter Matrix mit gleichem und sehr großem Molekulargewicht

Es zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den vier Proben (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 5). Auch bei den Messungen in Lösung ergab sich kein erhöhter Vinylanteil (siehe Tabelle 3). Leichte Abweichungen in der Mikrostruktur zeigen die Proben PB24kDa und PB2000kDa hinsichtlich eines abweichenden cis und trans-Anteils, aber nur PB2000kDa zeigt auch einen veränderten Anstieg in Regime I. Die Mischung von PB30kDa in d-PB30kDa hat ein $\alpha = 0,904 \pm 0,019$, welches somit nicht abweicht. Grundsätzlich zeichnen sich die Rohdaten, welche für die Bestimmung von α verwendet werden durch sehr geringe Signalintensitäten aus, sodass kleine Unsicherheiten zu großen Abweichungen führen können. Kleine Ungenauigkeiten können zum einen bei der Phasierung der FIDs auftreten. Hierbei wird die Phase 0. Ordnung so variiert, dass der Realteil des FIDs maximal und der Imaginärteil möglichst 0 wird. Zum anderen können Verunreinigungen/Zusätze bei kleinen Intensitäten mehr ins Gewicht fallen. Des Weiteren kann die Messtemperatur minimal schwanken. Die genauen Ursachen für die zu kleinen α bei den drei Referenzproben bleibt unklar.

Das Rousemodell sagt für die OAKF einen Exponenten von -1 voraus. Der Mittelwert der α aus Tabelle 8 ohne die Ausreißer ist $0,81 \pm 0,07$. Dies stimmt gut mit den $0,83 \pm 0,01$ von Simulationen [8] und den 0,85 von FC-NMR-Messungen [46] überein.

Die Entanglementzeit τ_e stellt die Grenze zwischen Regime I und II dar. Die OAKF sollten in Regime I alle aufeinander liegen und in Regime II individuelle Anstiege ja

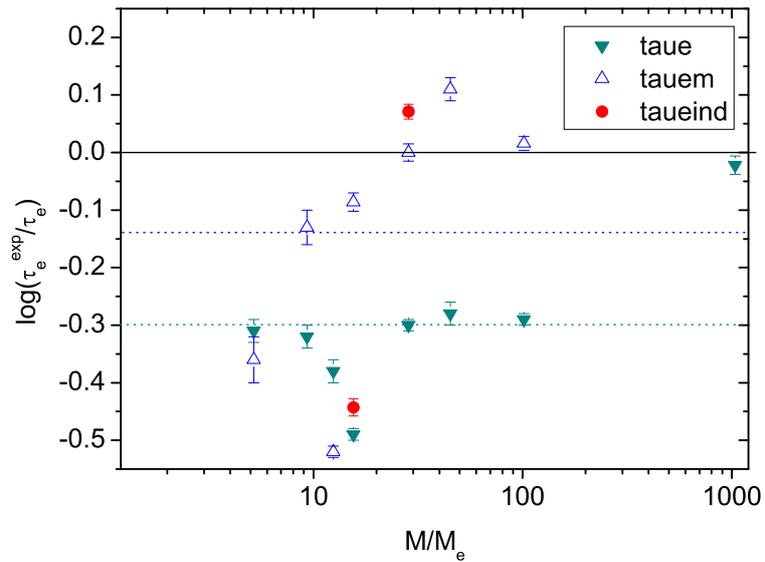


Abbildung 41: $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ der Homopolymeren und deren Mischung in deuterierter Matrix mit gleichem und sehr großem Molekulargewicht. Die gestrichelten Linien entsprechen den Mittelwerten der $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ der Homopolymere und deren Mischung in d-PB2000kDa. Die durchgezogene schwarze Linie bei 0 entspricht einem theoretischen $\tau_e = 8,25 \cdot 10^{-7}$ s bei 25°C.

nach Molekulargewicht zeigen. In Abbildung 39 ist zu sehen, dass schon leicht vor dem theoretisch berechneten τ_e die OAKF nicht mehr übereinander liegen. Die aus dem Schnittpunkt der Geraden bestimmten $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ in Abbildung 41 ergaben für die Referenzproben einen Mittelwert von $-0,30 \pm 0,14$. An der großen Standardabweichung wird deutlich, dass die Werte für $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ stark streuen. Der Mittelwert entspricht $\tau_e^{\text{exp}} = 4,15 \cdot 10^{-7}\text{s}$ bei 25°C . Bei Mittelung der $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ der Referenzproben und deren Mischungen in der langen Matrix ergibt sich $\tau_e^{\text{exp}} = 4,97 \cdot 10^{-7}\text{s}$ bei 25°C . Diese beiden Werte stimmen gut mit $\tau_e = (3,7 \pm 0,93) \cdot 10^{-7}\text{s}$ für 25°C von Park et al. für verschiedene Architekturen (lineare, ring-, kamm- oder H-förmig) von PB [124] überein. Park et al. haben dabei angenommen, dass τ_e unabhängig von Architektur und Molekulargewicht der PB ist. Der untersuchte Molekulargewichtsbereich von Park et al. erstreckt sich von 76 kDa bis 130 kDa [124]. Die $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ der Mischungen in d-PB2000kDa sind tendenziell etwas größer als von den Referenzpolymeren, aber auf Grund der großen Streuung der $\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ und der begrenzten Datenmenge lässt sich daraus noch kein verändertes Verhalten auf Grund von Deuterierung oder fehlendem CR schlussfolgern.

Die Mischung mit deuterierten Polymerketten führt zu geringeren intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten. Die fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen könnten zum einen die NMR Messungen beeinflussen [125, 126, 127], zum anderen die Polymerdynamik durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften verändern. Wie und wie sehr sich die fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen die OAKF auswirken, soll im nächsten Abschnitt untersucht werden.

7.2. ^2H -DQ NMR und der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf ^1H -DQ NMR

Als Vorbereitung der Messungen an Mischungen aus protonierten und deuterierten Ketten, muss zunächst der Einfluss von Deuterium auf die Messung von $C(t)$ mittels ^1H -DQ-NMR bestimmt werden. Bei FC-NMR Messungen an protonierten und deuterierten PB gleichen Molekulargewichtes unterschieden sich die Verläufe der frequenzabhängigen Suszeptibilität in Regime II stark voneinander [75]. Die Ursache liegt im unterschiedlichen Beitrag von intermolekularen und intramolekularen dipolaren Kopplungen zur frequenzabhängigen Suszeptibilität. Der Beitrag der intramolekularer Kopplungen entspricht direkt der frequenzabhängigen Suszeptibilität, welche mit ^2H FC-NMR an deuteriertem PB gemessen werden kann (siehe [75] Abb.9). Auch bei den DQ-NMR Messungen sind Unterschiede im Verlauf der OAKF zu erwarten, auf Grund verringerter intermolekularer dipolarer Kopplungen in den Mischungen.

Theoretische Betrachtungen zum Beitrag inter- und intramolekularer dipolarer Kopplungen gibt es vorrangig zur Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 , welche häufig mit FC-NMR gemessen wurde (siehe Übersichtsartikel [128]). Fatkullin et al. haben FID und Hahn-echo im Hinblick auf intra- und intermolekulare Beiträge untersucht und konnten zeigen, dass der Beitrag abhängig vom vermessenen Zeitbereich ist [126]. Da auch die DQ-NMR auf transversale Spinevolution beruht, sind daher ähnliche Einflüsse wie bei FID und Hahn-echo zu erwarten.

Bezeichnung	α	$\log \tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$
PB10kDa	0,88±0,03	-0,031±0,02
PB18kDa	0,82±0,04	-0,32±0,02
PB24kDa	0,74±0,04	-0,38±0,02
PB30kDa	0,65±0,03	-0,49±0,01
PB55kDa	0,77±0,03	-0,179±0,013
PB87kDa	0,79±0,03	-0,28±0,02
PB196kDa	0,66±0,03	-0,29±0,01
PB2000kDa	0,64±0,03	-0,022±0,016
PB10k2000k	0,79±0,03	-0,36±0,04
PB18k2000k	0,72±0,03	-0,13±0,03
PB24k2000k	0,77±0,03	-0,52±0,01
PB30k2000k	0,68±0,04	-0,086±0,016
PB55k2000k	0,75±0,03	0,000±0,015
PB87k2000k	0,79±0,03	0,11±0,02
PB196k2000k	0,67±0,03	0,016±0,012
PB30k30k	0,92±0,04	-0,443±0,015
PB55k50k	0,86±0,03	0,071±0,013
DHD4/17/4	0,74±0,04	-0,472±0,012
DHD13/6/10	0,71±0,03	-0,227±0,012
DHD26,4/3,5/26,2	0,89±0,03	-0,491±0,015

Tabelle 8: α und $\tau_e^{\text{exp}}/\tau_e$ für die Referenzpolymere, die Mischungen mit 15% PB unterschiedlichen Molekulargewichts und 85% d-PB2000k und die Mischungen mit 15% PB unterschiedlichen Molekulargewichts und 85% deuteriertem PB gleichen Molekulargewichts, sowie die Blockcopolymere. Die Unsicherheiten ergeben sich aus den Unsicherheiten der Fits, der Messunsicherheiten der Rohdaten und der Vormittlung der OAKF für die Differenziation.

Die Bedeutung von inter- und intramolekularer dipolarer Kopplung für die OAKF wird im folgenden Abschnitt experimentell untersucht und ist teilweise in [8] publiziert worden. ^1H -DQ Messungen an protonierten Proben detektieren sowohl intramolekulare Kopplungen als auch intermolekulare Kopplungen, da die dipolare Kopplungen zwischen allen in der Umgebung befindlichen Protonen zum Messsignal beitragen. Die quadrupolare Kopplung sondiert nur intramolekulare Beiträge und wird nur durch die Bewegung der Kette selbst beeinflusst. Durch Messung der OAKF mittels ^2H -DQ-NMR ergibt sich somit $C(t)$ ohne intermolekulare Kopplungen. Polybutadien enthält sowohl CD als auch CD_2 Gruppen. Beide können rotieren und so die quadrupolare Kopplung vermitteln. Die Kettenbewegung kann durch die Rotationsbewegung überlagert werden. Um dies auszuschließen, wird die Vormittlung der CD und CD_2 Gruppen an den speziell dafür synthetisierten Proben d2PB und d4PB zunächst überprüft.

In der Abbildung 42 sind die normierten ^2H Doppelquantenaufbaukurven von d2PB und d4PB für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die I_{nDQ} beider Proben verlau-

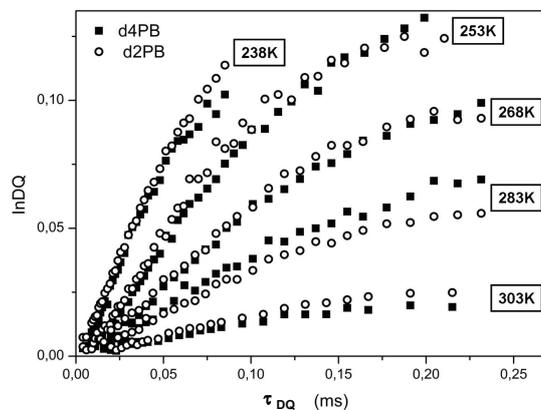


Abbildung 42: I_{nDQ} von d4PB und d2PB für verschiedene Temperaturen. Die Kurven für d4PB und d2PB unterscheiden sich jeweils nicht. Beide chemische Gruppen spiegeln somit die reine Kettendynamik wieder und zeigen keine Überlagerung mit Rotationsbewegungen der CD_2 Gruppen. Aus [129]

fen mit steigender Temperatur immer flacher. Für den gesamten untersuchten Temperaturbereich (238 K - 303 K) unterscheiden sich die normierten I_{nDQ} der beiden Proben bei gleicher Temperatur nicht voneinander. Es sind somit keine Unterschiede in der Dynamik von CD und CD_2 Gruppen zu sehen. Die Vormittlung der CD und CD_2 Gruppen ist auf der untersuchten Zeitskala schon abgeschlossen und die Restorientierung der beiden Gruppen zum Polymerrückrad unterscheidet sich insbesondere kaum. Mittels NSE wurde an den gleichen Proben gezeigt, dass es unterhalb von 230 K Unterschiede in der Dynamik der beiden chemischen Gruppen gibt, oberhalb aber nicht [71]. Die OAKF enthält somit nur Beiträge der Kettendynamik und keine lokale Rotationsbewegung der CD und CD_2 Gruppen.

Der Beitrag von intra- und intermolekularen Kopplungen zur OAKF wird am stärksten sichtbar beim Vergleich von deuterierten und protonierten Proben gleichen Molekulargewichtes. In Abbildung 43 sind die OAKF von zwei deuterierten PB und den beiden Referenzpolymeren mit dem annähernd gleichen Molekulargewicht dargestellt. Die OAKF der deuterierten Proben ist nicht vertikal verschoben. Die unterschiedliche Lage geht allein auf die unterschiedliche Restkopplung bei der Messung zurück. Die Restkopplung der quadrupolaren Kopplung ist demnach größer als die der dipolare Kopplung bei vergleichbaren Molekulargewichten und Zeiten, was auf Grund der stark unterschiedlichen Kopplungen im statischen Grenzfall zu erwarten ist. Zunächst soll die Form der OAKF, die mit 1H und 2H DQ-NMR gemessen worden,

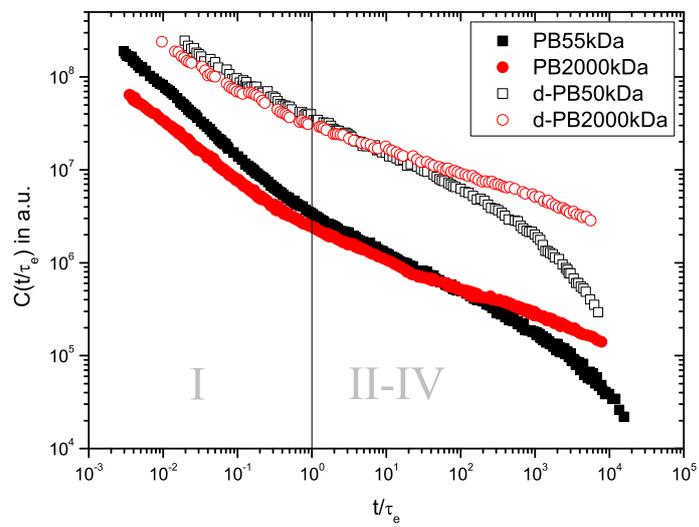


Abbildung 43: ^2H OAKF von d-PB50kDa und d-PB2000kDa sowie zum Vergleich die ^1H OAKF der Referenzpolymere PB55kDa und PB2000kDa. Die unnormierten OAKF der Proben wurden nicht verschoben.

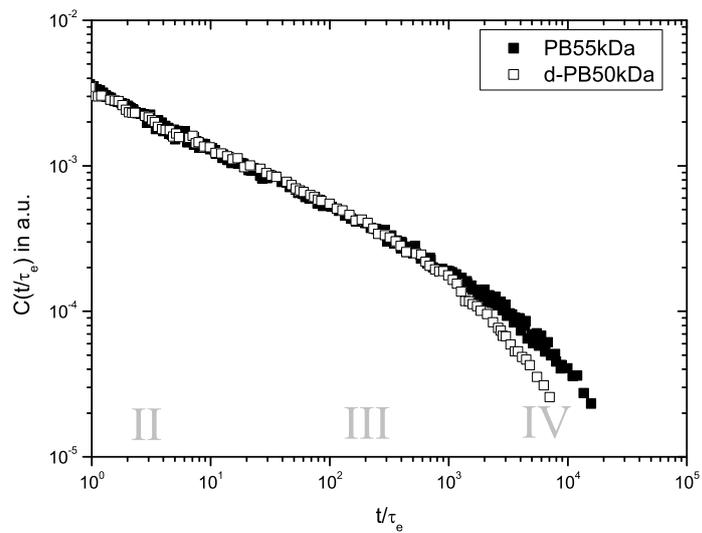


Abbildung 44: ^2H OAKF von d-PB50kDa sowie zum Vergleich die ^1H OAKF des Referenzpolymeres PB55kDa. Die OAKF der deuterierten Probe wurde vertikal nach unten auf die protonierten Proben verschoben (Divisor 12), um die Form besser vergleichen zu können. Die Abweichungen in der Form der OAKF in Regime IV sind auf ein leicht kleineres Molekulargewicht des deuterierten Polybutadienes zurückzuführen.

verglichen werden. In Regime I verläuft die OAKF von d-PB50k flacher. Der Anstieg entspricht ungefähr dem der abweichenden Probe PB2000k bzw. d-PB2000k. Da die Ursache für Abweichungen in Regime I noch nicht bestimmt werden konnte und die Daten bei deuterierten Proben häufig verrauscht sind, wird dieses Regime für weitere Vergleiche nicht mehr herangezogen. Bei PB2000k und d-PB2000k ist kein Unterschied im Regime II zu erkennen (Abb. 43).

In Abbildung 44 wurden die OAKF der deuterierten Probe d-PB50k nach unten auf das protonierte PB verschoben. Für die deuterierten Polymere gibt es keine Absolutkalibrierung für die OAKF, sodass die genaue vertikale Lage unbekannt ist. Zur Überlagerung der OAKF wurden die deuterierte Kurve mit dem Divisor 12 nach unten verschoben. Die Abweichungen in Regime IV gehen auf das etwas geringere Molekulargewicht der deuterierten Probe zurück.

In Regime II ist der Wert des Exponenten ε für die deuterierten Proben sogar ein wenig kleiner als der für die Referenzproben (siehe Abb. 45). Dies könnte an den fehlenden intermolekularen Kopplungen liegen. Die Abweichung geht aber in die andere Richtung als bei FC-NMR (s. u. und Abb. 45). Die beiden Mischungen aus 15% protonierten und 85% deuterierten Ketten zeigen das gleiche ε wie die deuterierten Proben. Die 15%igen Mischungen sollten somit vorrangig intramolekulare Kopplungen aufweisen. Es ist jedoch zu beachten, dass das ε von PB30kDa durch dem Symbol für die Mischung PB30k30k verdeckt wird. Im Rahmen der Messunsicherheit sind die Unterschiede somit gering zwischen den deuterierten und protonierten Proben. Wie stark der Einfluss der intermolekularen Kopplung auf die OAKF insgesamt ist, wird im nächsten Abschnitt 7.3 mit einer Verdünnungsreihe untersucht.

In Furtado et al. [8] sind die ε von deuteriertem und protoniertem Polybutadien in Abb. 4.(a) grafisch dargestellt zusammen mit Daten aus Simulationen und von FC-NMR. Die ε der deuterierten PB stimmen gut mit denen der Simulation von Panja überein [8]. Große Abweichungen gibt es zu den ε von deuteriertem PB, die mit FC-NMR von Herrmann et al. [44] gemessen wurden (siehe Abb. 45). Die mit ^2H FC-NMR gemessenen ε sind wesentlich größer als die der protonierten Polybutadiene.

Eine Ursache kann die unterschiedliche Auswertung der gemessenen Daten sein. Während bei der DQ-NMR ε aus $C(t)$ bestimmt wird, wird bei FC-NMR die frequenzabhängige NMR Suszeptibilität dafür verwendet. Im Anhang von Furtado et al. wird gezeigt, dass aufgrund von qualitativen Unterschieden der beiden Funktionen die NMR Suszeptibilität ein um 0,1 größere ε liefert, als das aus $C(t)$ bestimmte [8]. Für die Berechnung von $C(t)$ aus den NMR Suszeptibilität sind Annahmen zur spektralen Dichte und eine Extrapolation der Daten zur Frequenz null nötig [8]. Auch durch Nutzung eines zu groß gewählten Frequenzintervalls (z.B. zusätzlicher Anfangsbereich von Regime III) können um 0,1 höhere ε erhalten werden. Die Unterschiede zwischen den Werten von ε von deuteriertem PB aus DQ-NMR und FC-NMR sind aber zum Teil noch weitaus größer als 0,2.

Eine weitere Ursache für die unterschiedlichen ε kann auch die Verwendung von zwei Methoden sein, welche auf verschiedenen NMR Effekten beruht. FC-NMR basiert auf Spin-Gitter-Relaxation, welche ein inkohärenter Prozess ist. Der DQ-NMR liegt die kohärente Entwicklung der Spins unter dipolarer/quadrupolarer Kopplung zugrunde. Beide Prozesse werden durch die Bewegung der Spins der Polymerkette verändert, so-

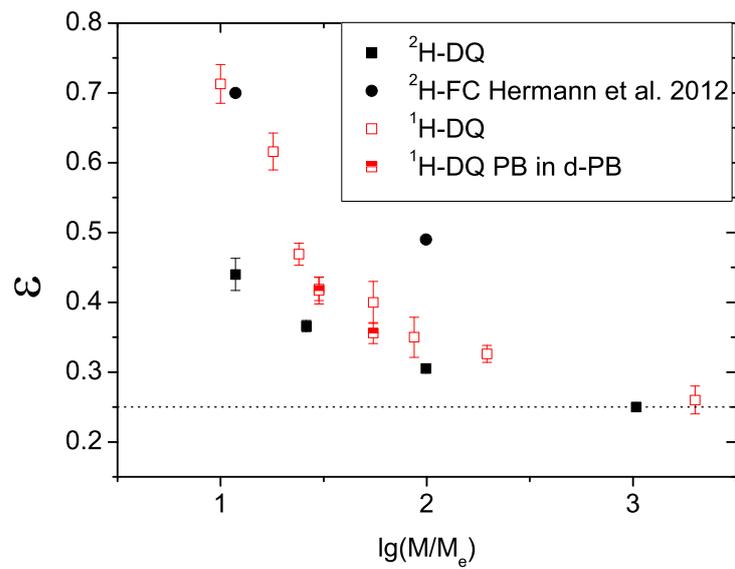


Abbildung 45: ε von deuteriertem PB und Literaturwerten von FC-NMR zum Vergleich. Zusätzlich sind die mit ^1H gemessenen ε der Referenzproben und Mischungen aus 15% Referenzprobe mit den deuterierten PB gleichen Molekulargewichtes dargestellt.

dass auf die Bewegung der Kette zurückgeschlossen werden kann. Es ist naheliegend, dass beide Methoden nicht die gleiche Abhängigkeit von intra- und intermolekularen Kopplungen besitzen. In theoretischen Arbeiten von Fatkullin et al. wird davon ausgegangen, dass beide Methoden auf die gleiche dipolare Korrelationsfunktion zurückgehen [130]. Je nach verwendetem Modell für die Bewegung des Polymers sind die Beiträge von intra- und intermolekularer Kopplungen verschieden. Bei einem isotropen Modell (z.B. n -renormalisiertes Rousemodell) wächst der Beitrag der intermolekularen Kopplung mit zunehmender Zeit. Für anisotrope Modelle, wie das Röhrenmodell, nimmt der intramolekulare Beitrag zu [126]. Bei FC-NMR nimmt für kleine Frequenzen der Einfluss der intermolekularen Kopplung zu [44, 75], was dafür genutzt wird, aus den Messdaten Translations-Diffusionskoeffizienten zu berechnen [131]. Bei der DQ-NMR ist der intermolekulare Einfluss auf die OAKF offenbar unabhängig vom Regime. Die intermolekulare Kopplung führt nur zu einer vertikalen Verschiebung der OAKF, ohne jedoch ihre Form zu verändern.

Lozovoi et al. [132] haben das Verhältnis von inter- zu intramolekularer Kopplung an Hahnechos von Polyethylene-alt-propylene (PEP) untersucht. In Regime II/III liegt das Verhältnis relativ konstant zwischen 0,75 und 1. Da sich das Hahnecho aus DQ-Daten berechnen lässt [62], sollte sich das Verhältnis aus inter- und intramolekularer Kopplung bei DQ-Messungen ähnlich verhalten. Dies passt gut zu der Beobachtung, dass sich die Form der OAKF von ^1H - und ^2H -DQ-NMR kaum unterscheiden. Wenn die intermolekulare Kopplung sich genauso verhält wie die intramolekulare Kopplung in Abhängigkeit von der Zeit, so sollten für die OAKF auch keine großen Unterschiede zu erwarten sein, abgesehen von der Differenz aufgrund unterschiedlicher Kopplungsstärken im statischen Grenzfall. In Regime I ist die intramolekulare Kopplung deutlich größer als die intermolekulare für das Hahnecho.

Für FC-NMR-Daten zeigte sich in Ref. [132] hingegen ein extremer Anstieg des Verhältnisses von 0,2 auf über 1 innerhalb von Regime II. FC-NMR und DQ-NMR unterscheiden sich in Regime II somit stark hinsichtlich des Beitrages von inter- und intramolekularer Kopplung. Eine abschließende Theorie, warum die ε von ^2H FC-NMR und DQ-NMR so verschieden sind fehlt noch. Die ε von protonierten Ketten stimmen bei beiden Messmethoden im Rahmen der Messunsicherheiten überein [45, 8, 75]. Um den Einfluss der intermolekularen Kopplung auf die Lage der OAKF bei verschiedenen Mischungsverhältnissen aus deuterierten und protonierten Ketten geht es im nächsten Abschnitt.

7.3. Mischungen aus protonierten und deuterierten Polybutadien gleichen Molekulargewichtes

In Mischungen aus protonierten PB mit deuterierten PB gleichen Molekulargewichtes gibt es für die Wasserstoffatome weniger dipolare Kopplungspartner. Ist das Mischungsverhältnis klein genug, so sollte eine protonierte Kette nur von deuterierten Ketten umgeben sein. Als dipolare Kopplungspartner kommen dann nur intramolekulare dipolare Kopplungen in Frage. Bei größeren Mischungsverhältnissen sind auch intermolekulare dipolare Kopplungen möglich. Die DQ-Aufbaukurve hängt über das zweite Moment auch vom Grad der Verdünnung ab.

$$I_{nDQ} \sim M_2 C(t) \quad (148)$$

mit

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (149)$$

[133] Die Lage der unnormierten OAKF verschiebt sich deshalb nach unten. In Furtado et al. [8] wird eine Serie aus Mischungen von PB55kDa mit d-PB196kDa mit verschiedenen Mischungsverhältnissen vorgestellt. Die Form der OAKF ändert sich aufgrund des größeren Molekulargewichtes der deuterierten Matrix nur leicht. Die Stärke der Verschiebung hängt nicht von den verwendeten Molekulargewichten ab, sondern nur vom Mischungsverhältnis. Die aus dieser Studie erhaltenen Verschiebungsfaktoren sind universell für das System PB.

Eine Messreihe mit gleichen Molekulargewichten (PB24kDa und d-PB24kDa) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurde mit der BP-Pulssequenz bei 200 MHz bzw 400 MHz durchgeführt. Die erhaltenen OAKF sind in Abbildung 46 dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass der Intensitätsunterschied der OAKF mit zunehmender Verdünnung in deuterierter Matrix wächst. Die Form der OAKF ändert sich leicht trotz des nominal gleichen Molekulargewichtes. Bei der 5% Mischung streuen die Daten auf Grund der geringen Signalintensität bei der Messung. In Abbildung 47 sind die Mischungen mit dem Faktor aus [8] verschoben worden. Die 35% Mischung erscheint etwas überkompensiert. T_1 und $T_{1\rho}$ Messungen an Verdünnungsreihen aus PE zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Verdünnung [127]. Zum Vergleich ist auch die OAKF von d-PB24kDa, die mittels ^2H NMR gemessen wurde, hinter die Daten der Mischungen gelegt worden. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung in der Form der OAKF der Mischungen und d-PB24kDa. Besonders in Regime II unterscheiden sich die OAKF von PB24kDa und den Mischungen. Eine Ursache können verschiedene T_{VF} sein auf Grund des hohen Vinylanteils von 25% in d-PB24kDa. Bei der Zeit-Temperatursuperposition wird die T_{VF} benötigt, um die $C(t)$ von verschiedenen Temperaturen zu einer Masterkurve zusammensetzen. PB55kDa und d-PB196kDa aus Furtado et al. haben einen Vinylanteil von 7% bzw. 9% und der Verlauf in Regime II zeigt keine Unterschiede. Durch Abschätzen eines T_{VF} der Mischung lässt sich eine korrigierte OAKF konstruieren. Der Korrekturfaktor aus [8] reicht dann aber nicht aus, um die OAKF von Mischung und PB24kDa zu überlagern. Die Form der OAKF der Mischung und PB24kDa sind aber gleich (siehe Abb. 48). Der etwas schnellere Abfall

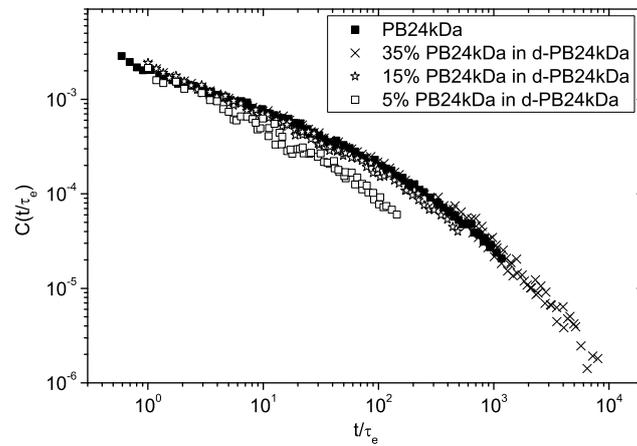


Abbildung 46: ^1H OAKF für verschiedene Mischungsverhältnisse von PB24kDa mit d-PB24kDa, die nicht hinsichtlich der deuterierten Umgebung intensitätskorrigiert sind.

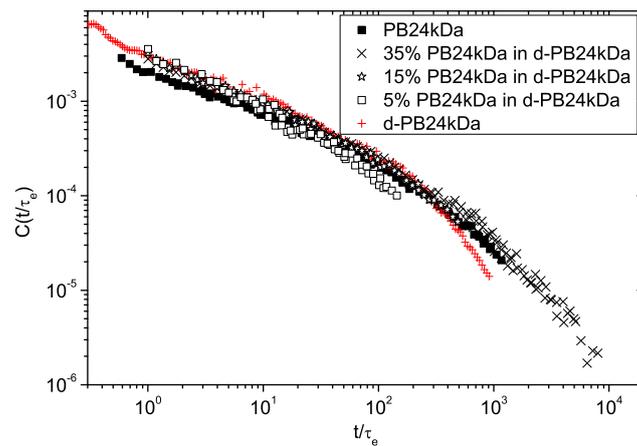


Abbildung 47: ^1H OAKF für verschiedene Mischungsverhältnisse von PB24kDa mit d-PB24kDa, die hinsichtlich der deuterierten Umgebung mit den Werten aus [8] intensitätskorrigiert sind. ^2H OAKF von d-PB24kDa ist zum Vergleich auf die OAKF der Mischungen gelegt worden. Die Abweichungen in der Form der OAKF sind auf verschiedene T_{VF} der Mischungen und d-PB24kDa zurückzuführen.

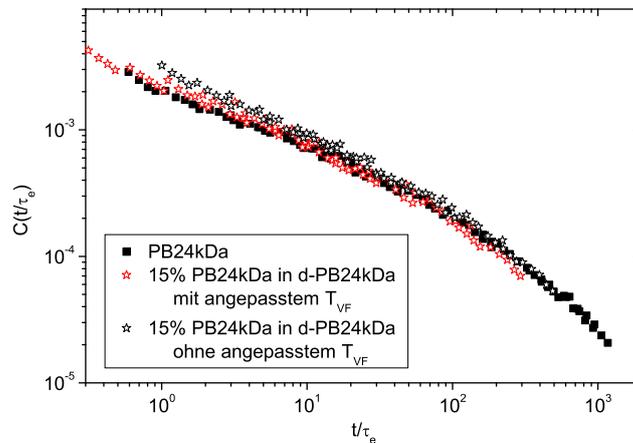


Abbildung 48: ^1H OAKF von PB24kDa, der 15% Mischung mit und ohne Anpassung von T_{VF} .

der T_{VF} korrigierten Daten ist dem etwas geringeren Molekulargewicht der deuterierten Matrix geschuldet.

Aus den Beobachtungen folgt, dass die Verschiebungsfaktoren aus Ref. [8] nur für Mischungen mit einem Vinylanteil von 7-9% gültig sind. Die OAKF von Mischungen von deuterierten und protonierten Ketten haben die gleiche Form. Es gibt somit keinen Einfluss von intermolekularen Kopplungen auf die Form, sondern nur auf die Lage der unnormierten OAKF. Es wurden noch zwei 15%tige Mischungen aus größeren gleichgroßen Molekulargewichten vermessen (siehe Abb.45). Auch hier stimmen die ε im Rahmen der Messunsicherheit überein.

Beim Vergleich der DQ-OAKF mit OAKF auf der Basis von FC-Messungen zeigte sich in Trutschel et al. Ref. [27], dass bei homogenen Schmelzen die beiden Techniken die gleichen OAKF liefern. Starke Unterschiede zeigen sich aber bei der isopenverdünnten Probe PB24k24k mit 15% protonierter Ketten [27].

Bei FC-NMR Messungen an dem gleichen Mischungssystem aus PB24kDa in Hermann et al. zeigt sich eine lineare Verschiebung der NMR Suszeptibilität mit abnehmendem Anteil der protonierten PB24kDa [44]. Es ändert sich aber auch die Form der Kurven mit sich änderndem Mischungsverhältnis. In Hermann et al. wurde jedoch der hohe Vinylanteil von d-PB24kDa nicht berücksichtigt und somit seine Auswirkungen auf die NMR Suszeptibilität nicht diskutiert. In Hofmann et al. wird darauf hingewiesen, dass ein Vinylanteil von 24% zu einem höheren T_g und somit verändertem τ_s führt [75]. τ_s wird bei FC-NMR für die Zeit-Temperatur-Superposition verwendet. Die Abweichende Form der Suszeptibilitätskurve von PB47kDa in Hofmann et al. wird auf die abweichende Mikrostruktur zurückgeführt [75]. Es ist daher anzunehmen, dass

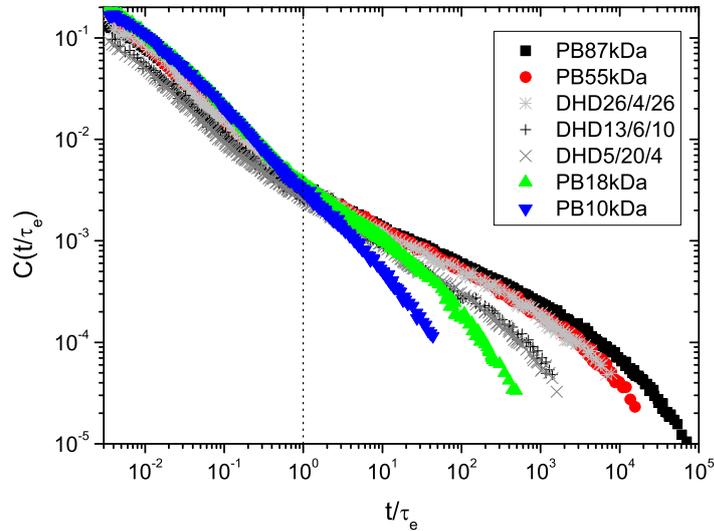


Abbildung 49: Vergleich zwischen den Masterkurven der Triblöcke und Referenzproben ähnlichen Molekulargewichtes.

ebenso der hohe Vinylanteil von d-PB24kDa einen Einfluss auf die Form der Suszeptibilitätskurven der Mischungen hat. Das wesentlich größere ε von d-PB24kDa in Hermann et al. könnte zum Teil auch der abweichenden Mikrostruktur geschuldet sein.

7.4. Triblöcke mit deuterierten Enden

Mit den in den vorangegangenen Unterabschnitten gemachten Beobachtungen lassen sich die OAKF der Triblöcke auswerten. Ziel der Untersuchung der Triblöcke ist, den Einfluss von CLF auf die Dynamik der verschlauften Polymere zu untersuchen. Durch die Deuterierung der Enden der Kette wird mit ^1H MQ-NMR nur die Dynamik der Kettenmitte beobachtet. Je länger die deuterierten Kettenendblöcke sind, desto weniger CLF beeinflusst die Dynamik des Kettenmittelblockes. Die Form der OAKF sollte sich der einer wesentlich längeren Kette annähern, da die Relaxationsmöglichkeit über die CLF eingeschränkt ist. Die Ergebnisse sind in [27] veröffentlicht worden.

Die Masterkurven in der Abbildung 49 sind hinsichtlich des deuterierten Anteils intensitätskorrigiert nach den Faktoren, welche aus der Mischung von PB55kDa in deuteriertem PB196kDa für verschiedene Fraktionen folgten [8]. Das Röhrenmodell von deGennes sagt ein ε von 0,25 vorher. Durch CLF und CR wird der Wert von ε größer. Bei den Triblöcken ist ε kleiner oder gleich dem des Referenzpolymer (siehe Abbildung 50 und Tabelle 9). Bei den beiden kürzeren Triblöcken sind die ε im Rahmen

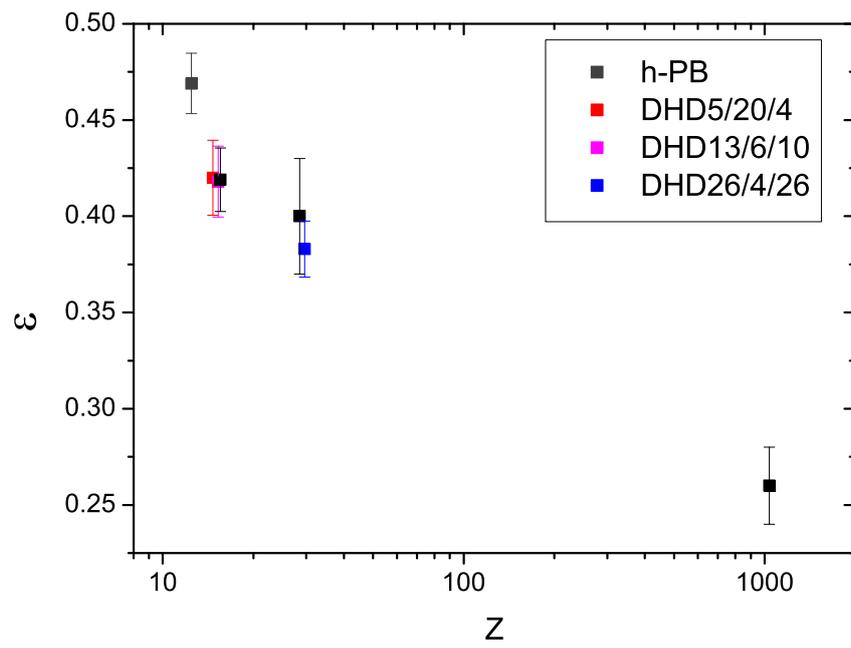


Abbildung 50: Vergleich zwischen den ε der Triblocke und Referenzproben ähnlichen Molekulargewichtes.

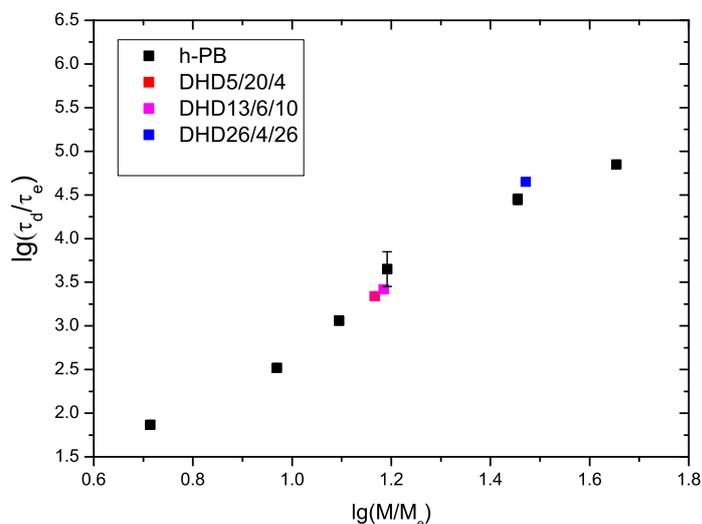


Abbildung 51: τ_d/τ_e für Triblöcke und Referenzproben ähnlichen Molekulargewichtes.

der Messunsicherheiten gleich. Bei den FC-NMR Messungen an den gleichen Proben zeigte das ε mit dem kleineren Mittelblock auch ein kleineres ε als der Triblock mit dem etwas größeren Mittelblock [75]. Der Wert von $\varepsilon = 0,42$ für DHD13/6/10 von FC-NMR [75] stimmt ungefähr mit den hier bestimmten Werten der beiden Triblöcke überein. Die von M.Hoffmann aus den FC-Daten berechnete OAKF stimmt mit der in Abb. 49 überein [27]. Das ε von DHD5/20/4 ist mit $0,49$ [75] bei FC-NMR jedoch wesentlich größer als unser Referenzwert von $(0,419 \pm 0,017)$ für PB30kDa.

Bei dem längsten Triblock DHD26/4/26 ist auch ε am kleinsten. Mit $0,378$ ist es aber noch wesentlich größer als $0,25$. Auf Grund des hohen Molekulargewichtes und dem kleinen Mittelblock sollte CLF unterdrückt sein. Der Einfluss von CR besteht aber unverändert, sorgt für eine zusätzliche Relaxation und somit für ein größeren ε .

In Abbildung 51 sind die τ_d/τ_e der Triblöcke und Referenzpolymere ähnlichen Molekulargewichtes dargestellt. Für die beiden kürzeren Triblöcke wächst mit abnehmendem Mittelteil und zunehmendem Molekulargewicht die Disentanglementzeit τ_d/τ_e leicht an. Beide Triblöcke erreichen jedoch nicht ganz den Wert vom annähernd gleich langen PB30kDa. Im Vergleich von PB55k und DHD26/4/26 steigt τ_d/τ_e wesentlich stärker an, obwohl das Molekulargewicht von DHD26/4/26 nur etwas größer ist als von PB55kDa. τ_d/τ_e vom langen Triblock hat aber auch eine wesentlich größere Unsicherheit, da nur wenig Protonen zum Messsignal beigetragen haben. Die Unterdrückung von CLF sollte grundsätzlich keinen Einfluss auf die Disentanglementzeit τ_d/τ_e haben, da sich die Zeit, die zum Verlassen der Röhre gebraucht wird, auf die Gesamtkette bezieht. Für die kurzen Triblöcke trifft dies zu. Grundsätzlich geht Doi davon aus, dass

für $M < 20M_e$ keine CLF zu erwarten ist [17], da er in seinen Berechnungen weiter von einer festen Röhre ausgeht. Bei Polymerketten mit weniger Entanglements löst sich die Röhre schon aufgrund der höheren Flexibilität der anderen Ketten auf (CR). Dies wird in Abbildung 51 für die kurzen Triblocke bestätigt.

Für den langen Triblock hat die unterdrückte CLF die langsamere Kettendynamik des Mittelteil der Polymerkette sichtbar werden lassen. Die größere Anzahl an Entanglements reicht aus, den Mittelblock von den CLF der Kettenenden abzuschirmen. Die Disentanglementzeit beschreibt dann die Zeit, die die Kettenmitte zum Relaxieren aus der Röhre benötigt. Diese ist wesentlich größer als die der Gesamtkette [17]. Die Disentanglementzeit stellt somit einen Mittelwert der Zeit dar, der benötigt wird, die Kette zu relaxieren. Der Mittelteil der Kette wird über Reptation und CR relaxiert. Folgt man der Argumentation von McLeish in [33], so sollten CR Effekte auf Grund von $\tau_{CR} \simeq \tau_e Z^5$ für τ_d/τ_e keine Rolle spielen. Das Model von Likhtman und McLeish wurde an rheologischen Messungen von PS und PB getestet, wobei nur mit PS eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten gezeigt werden konnte [40]. Bei PB zeigten sich größere Abweichungen, woraus geschlossen wurde, dass sich nicht alle Polymere gleich verhalten.

Würden die deuterierten Endblöcke zum CR beitragen, so könnten sie die Kettenumgebung des Mittelblocks relaxieren. Die Fähigkeit von CLF CR hervorzurufen wurde mittels NSE in Regimen 0-II gezeigt [134]. Dies steht in starkem Kontrast zu den Annahmen von McLeish, dass CR der Röhre erst oberhalb von τ_d/τ_e eine Rolle spielt. Dass es einen Einfluss von CR auf ε und τ_d/τ_e in einer Mischung mit kürzerer Matrix gibt, wurde auch in Referenz [45] mittels MQ-NMR gezeigt. CR kann sowohl von CLF als auch von Reptationsbewegungen der Ketten, die die Röhre bilden, hervorgerufen werden. Der Zeitbereich in dem CR wirkt, erstreckt sich somit von Regime II-IV, da es in Regime 0-I definitionsgemäß noch keine Wechselwirkungen zwischen den Ketten gibt.

DHD5/20/4 wurde von Zamponi et al. als Polyethylen (PE) (hydrogeniertes/ deuteriertes PB) mittels NSE vermessen. Dabei haben sie für den Triblock den gleichen dynamischen Strukturfaktor, wie für ein sehr langes PE mit 190kDa gemessen. Das vergleichbare protonierte PE mit 25kDa zeigte hingegen einen stärkeren Abfall und ein niedrigeres Plateau auf Grund von CLF, welche von den Kettenenden ausgehen. Der Mittelteil verhält sich somit wie eine in seiner Bewegung stark eingeschränkte lange Polymer [41]. Im Vergleich dazu verhält sich DHD5/20/4 (PB) in unseren Messungen noch nicht wie eine sehr lange Kette aus PB. Das Entanglementmolekulargewicht M_e ist für PE weniger als halb so groß wie das von PB. Um die gleichen Effekte mit PB zu sehen, muss das Molekulargewicht der PB-Kette mehr als doppelt so groß sein. Für DHD26/4/26 trifft dies noch nicht ganz zu. Es sind somit noch nicht ausreichend Entanglements bei DHD26/4/26 vorhanden um die CLF der Enden vor dem Mittelteil der Kette abzuschirmen. Die Relaxation über CR bleibt in den Triblocken ungestört. Die CLF-Effekte nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab.

Zamponi et al. haben das Reptationsmodell an den dynamischen Strukturfaktor der kohärenten Einzelkette angefitet. Dabei ließen sich die lange PE-Kette und der Triblock anpassen, wohingegen das voll protonierte PE mit 25kDa keine Ergebnisse lieferte. Erst mit Einbeziehung von CLF konnten die Daten angefitet werden. Daraus wurde ge-

Bezeichnung	ε	$\lg(\tau_d/\tau_e)$
DHD5/20/4 (4,7/19,6/4)	0,42±0,02	3,34±0,02
DHD13/6/10 (13/6/10)	0,418±0,019	3,42±0,05
DHD26/4/26 (26,4/3,5/26,2)	0,383±0,015	4,65±0,01
PB24k	0,469±0,016	3,06±0,02
PB30k	0,419±0,017	3,65±0,20
PB55k	0,40±0,03	4,45±0,06

Tabelle 9: ε und τ_d/τ_e für Triblock-Polybutadien mit unterschiedlichen Molekulargewichten und verschieden langen deuterierten Endblöcken. Zum Vergleich sind im unteren Teil die Werte der Referenzschmelzen angegeben. Die Unsicherheiten ergeben sich aus den Unsicherheiten der Fits, der Messunsicherheiten der Rohdaten und der Vormittlung der OAKF für die Differenziation.

schlußfolgert, dass CLF ein Prozess ist, welcher durch die Kettenenden hervorgerufen wird [41]. Hierbei ist zu beachten, dass CLF bei PE durch das kleinere M_e bei einem niedrigeren Molekulargewicht einsetzt als bei PB. Hinsichtlich CR folgerten Zamponi et al., dass durch die gute Übereinstimmung von Triblock und dem sehr langen PE dieser Effekt vernachlässigbar ist [41].

Die Untersuchung der Triblocke hat eine Vielzahl von Auswirkungen von CLF auf die Regime II-IV gezeigt. Der Vergleich mit Ergebnissen anderer Techniken hat meist zu ähnlichen Beobachtungen geführt. Die Bedeutung von CR wurde jedoch sehr unterschiedlich bewertet. Im nächsten Abschnitt wird CR in Mischungen mit einer extrem langkettigen Matrix untersucht um mehr über diesen Effekt zu erfahren.

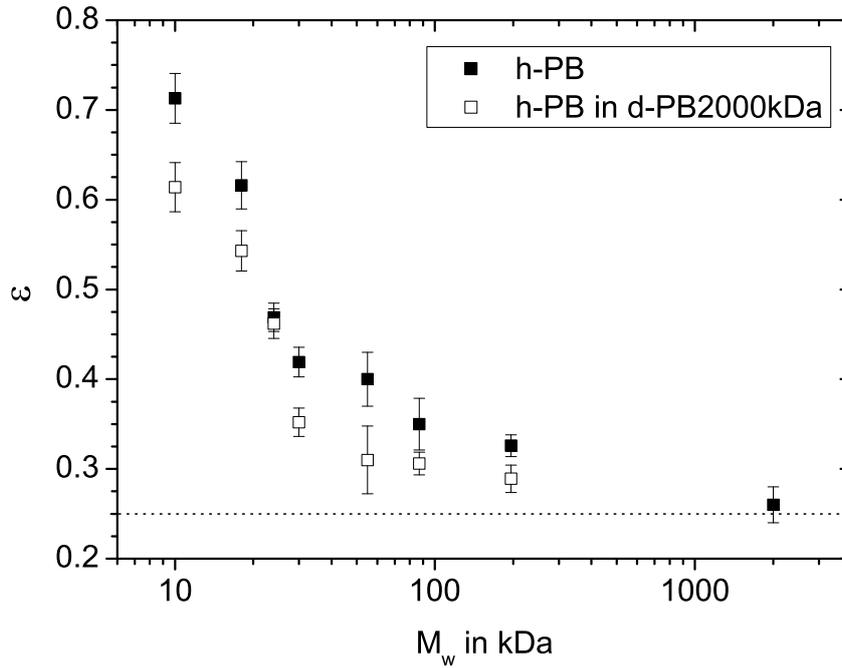


Abbildung 52: ϵ der Mischungen mit 85% d-PB2000kDa und der Referenzpolymere. Die gepunktete Linie entspricht $\epsilon = 0,25$, der Vorhersage des Röhrenmodells von deGennes.

7.5. Mischungen protonierter Ketten in deuterierter Matrix

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von CR auf die Kettendynamik untersucht werden. Die Ergebnisse sind in [27] diskutiert und publiziert worden. Die Referenzproben werden mit den 15% Mischungen der Referenzproben mit d-PB200kDa verglichen. Die deuterierte Matrix ist so lang gewählt, damit CR in der Mischung mit dieser Matrix vernachlässigbar klein wird. Aus dem niedrigen Wert von $\epsilon = 0,261$ wird deutlich, dass bei einem Molekulargewicht von 2000kDa das PB sich annähernd wie die von deGennes angenommene Kette verhält. In dem Röhrenmodell wird angenommen, dass sich die umgebenden Ketten nicht bewegen. CLF wird vernachlässigt.

In Abbildung 52 sind die ϵ der Mischungen und der Referenzproben dargestellt. Die Messunsicherheit bei PB55kDa ist etwas größer, da der Übergang von den 2p-Daten zu den BP-Daten in der OAKF gerade in dem Bereich zur Bestimmung von ϵ bei diesem Molekulargewicht liegt. Außer bei PB24kDa sind die ϵ der Mischungen immer deutlich kleiner als die der Referenzproben. In Abschnitt 7.3 zeigte sich auch, dass durch die fehlenden intermolekularen Kopplungen die ϵ etwas sinken. Die Abnahme der ϵ auf Grund der fehlenden intermolekularen Kopplungen in den Mischungen ist deutlich geringer, als durch die Verringerung von CR in der 2000kDa Matrix. CR

Bezeichnung	ε	$\lg \tau_d/\tau_e$
PB10k2000k	0,61±0,03	2,22±0,10
PB18k2000k	0,54±0,03	3,16±0,06
PB24k2000k	0,462±0,017	3,27±0,02
PB30k2000k	0,352±0,016	3,86±0,02
PB35k2000k	–±–	4±0,04
PB47k2000k	–±–	4,46±0,01
PB55k2000k	0,31±0,04	4,77±0,03
PB87k2000k	0,306±0,013	5,04±0,05
PB196k2000k	0,289±0,016	–±–
PB10kDa	0,71±0,03	1,87±0,04
PB18kDa	0,62±0,03	2,52±0,02
PB24kDa	0,469±0,016	3,06±0,02
PB30kDa	0,419±0,017	3,65±0,02
PB55kDa	0,40±0,03	4,45±0,06
PB87kDa	0,35±0,03	4,85±0,02
PB196kDa	0,326±0,013	5,52±0,5
PB2000kDa	0,26±0,02	–±–

Tabelle 10: ε und τ_d/τ_e für Mischungen mit 15% PB unterschiedlichen Molekulargewichts und 85% d-PB2000k. Zum Vergleich sind im unteren Teil die Werte der Referenzschmelzen angegeben. Die Unsicherheiten ergeben sich aus den Unsicherheiten der Fits, der Messunsicherheiten der Rohdaten und der Vormittlung der OAKF für die Differenziation.

bewirkt somit in Regime II, dass die ε größer sind als die 0,25 aus dem Röhrenmodell. Die PB zeigen auch in der Mischung ein $\varepsilon > 0,25$. Eine Ursache dafür könnte sein, dass für diese Proben die gewählte Matrix zu klein ist um CR komplett zu unterdrücken. Die Testketten wirken für die Matrix als Lösungsmittel, was die Beweglichkeit der Matrixketten erhöht. Dieser Effekt könnte durch Verwendung eines geringeren Testkettenanteils an der Mischung verringert werden, aber das schlechtere Messsignal (siehe Abb. 46) hat dagegen gesprochen. Auf der anderen Seite haben die Messungen an den Triblocken gezeigt, dass auch CLF zu erhöhten ε führen können. Die Größe von ε wird somit sowohl von CLF als auch von CR beeinflusst.

Die Dissentanglementzeit τ_d/τ_e ist in Abbildung 54 für die Mischungen mit 85% d-PB2000kDa und die Referenzproben dargestellt. Für die beiden Proben mit den großen Vinylanteilen sind nur die τ_d/τ_e der Mischungen angegeben, da hier die Veränderung der Glas temperatur geringer ist als in der Referenzprobe. Die Unsicherheit der Zeit-Temperatur-Superposition ist dadurch ebenfalls wesentlich geringer.

Die Mischungen besitzen immer ein größeres τ_d/τ_e als die Referenzproben. Die Unterschiede zwischen den τ_d/τ_e der beiden Probensysteme nehmen mit zunehmendem Molekulargewicht etwas ab. Für die Referenzproben ergibt sich für die Molekulargewichtsabhängigkeit der Dissentanglementzeit ein Exponent von 3,28 ohne Wichtung

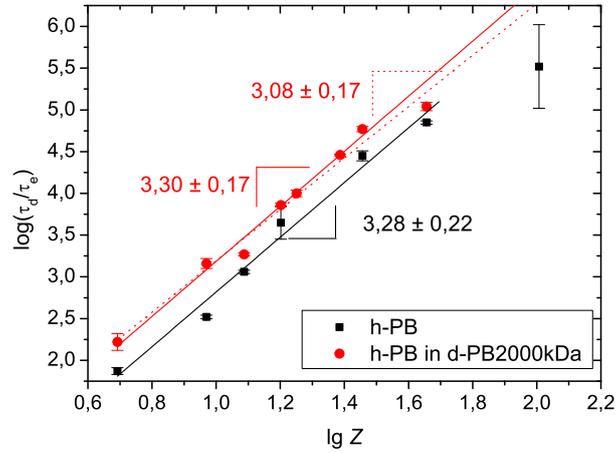


Abbildung 53: τ_d/τ_e der Mischungen mit 85% d-PB2000kDa und der Referenzpolymere

mit den Unsicherheiten der Fits. Dieser Wert stimmt gut im Rahmen der Messgenauigkeit mit unseren früheren Publikationen mit Daten von Niedrigfeld NMR-Messungen ($\omega_L=20$ MHz) überein. Mit Daten von FC-NMR zusammen ergab sich ein Exponent von 3,42 [45] und bei Einbezug von Daten von PI und PDMS lag der Exponent bei 3,2 [7]. Die Simulationsdaten von Panja in Referenz [8] sind mit einem Exponenten von 3,48 in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Rheologie bekannten Wert von 3,4.

Für die Mischungen in der hochmolekulargewichtigen Matrix ergibt sich ein Exponent von 3,30, wenn der Punkt bei PB87kDa nicht mehr mit gefittet wird. Der Exponent der Referenz und der Mischung stimmen gut mit rheologischen Messungen von Roovers [12] überein. Roovers hat ebenfalls keinen Unterschied im Exponenten zwischen Mischungen in langer Matrix und reinem PB beobachtet, sondern nur eine universelle Verschiebung zu längeren Zeiten bei den Ketten in der langen Matrix [12]. Mit Rheologie und dielektrischer Spektroskopie wurde von Matsumiya et al. an Mischungen aus Polyisopren (PI) ebenso keine Unterschiede zwischen den Exponenten der Mischungen in langer PI-Matrix und des reinen PI beobachtet [135]. Nach Wang et al sind keine Unterschiede bei der dielektrischen Spektroskopie zu erwarten, da sie eine OAKF erster Ordnung misst, die nicht sensitiv gegenüber CR ist [20]. Bei den rheologischen Messungen ist ein schwächer werdender Anstieg bei großen Molekulargewichten zu sehen. Diese Punkte werden aber nicht für den Fit verwendet, da sie noch von CR beeinflusst sein sollen [135]. CR-frei sollen alle Polymere sein mit einem Verhältnis der Relaxationszeiten der Matrix $\tau_{d,2}$ und der Testkette $\tau_{d,1}$ in der Mischung von $\tau_{d,2}/\tau_{d,1} > 700$ [135]. Bei Liu et al. wurden diese Punkte mit verwendet um den Zu-

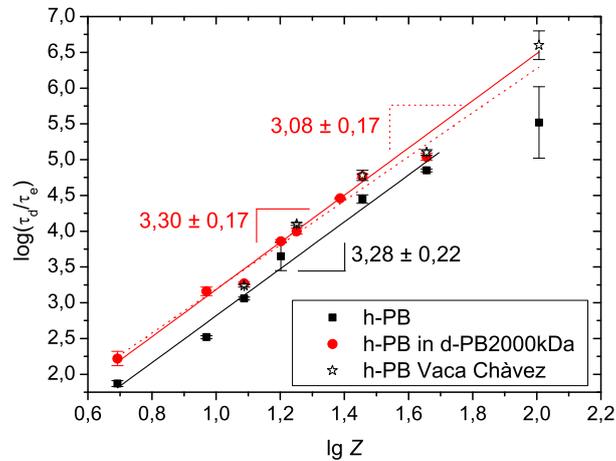


Abbildung 54: τ_d/τ_e der Mischungen mit 85% d-PB2000kDa, der Referenzpolymere und der Referenzpolymere gemessen von Vaca Chávez am Tieffeldgerät [7].

sammenhang der Dissentanglementzeit mit dem Molekulargewicht in einer Mischung mit langkettiger Matrix zu bestimmen. Für PB ergab sich dann 3,1 für die Mischung und 3,4 für das reine Polymer gemessen mit Rheologie [13]. Liu et al. schlußfolgerten aus dem Unterschied der Exponenten, dass CLF nur sehr wenig für die Abweichung vom Röhrenmodell mit dem Exponenten von 3 beiträgt [13]. Die von Liu et al. verwendete Matrix ist ungefähr halb so lang wie d-PB2000kDa. Mit MQ-NMR lässt sich τ_d der Matrix nicht messen auf Grund des eingeschränkten Zeitbereiches der Methode. Dennoch kann angenommen werden, dass für alle im Fit verwendeten Datenpunkten das Kriterium erfüllt ist. Bei PB87kDa ist, wie in Abbildung 54 zu sehen, das Kriterium von Matsumiya eventuell nicht mehr erfüllt, da Wert für τ_d/τ_e deutlich niedriger liegt als erwartet. Wird der Punkt bei PB87kDa mit in den Fit für die Mischung hineingenommen, so ergibt sich ein Exponent von 3,08.

Für PB87kDa könnte in Abbildung 54 ein leichtes Abknicken der τ_d/τ_e hineininterpretiert werden. Dies trifft aber nicht zu, weil für PB196kDa mit dem Tieffeldgerät ein τ_d/τ_e bestimmt wurde [45], was oberhalb des Fits liegt (siehe Abb. 54). Insgesamt liegen die τ_d/τ_e von Vaca Chávez oberhalb der am hohen Magnetfeld gemessenen. Sie stimmen gut mit denen in der langen Matrix gemessenen τ_d/τ_e überein. Es wurden auch bei der Mischung von 15%PB55kDa in 85% dPB196kDa von Vaca Chávez und Saalwächter keine Veränderung von τ_d/τ_e gegenüber der Referenzprobe PB55k beobachtet [45]. Eine Ursache für die Verschiebung der τ_d/τ_e zu längeren Zeiten bei den Messungen von Vaca Chávez könnte in dessen Korrektur hinsichtlich der Kettenenden liegen. Signale von mobileren Teilen der Polymerkette werden dabei nicht mit für die

Auswertung der Daten verwendet. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Daten wurde keine Korrektur hinsichtlich der mobileren Kettenenddynamik vorgenommen, da mit der 2p- und 3p-Sequenz bei langen Zeiten die Referenzintensität zu früh zusammenbricht. Die Bestimmung der mobileren Anteile war somit nicht für alle Messungen möglich.

Der Beitrag der Kettenenden zu τ_d/τ_e hängt von der Definition der Kettenenden ab. In Vaca Chávez & Saalwächter wurde für PI die Bestimmung des Kettenendanteils an dem $I_{\Sigma MQ}$ in Abbildung 4 Referenz [7] gezeigt. Für PB mit seinem Multiexponentiellen $I_{\Sigma MQ}$ ist der Kettenendanteil nicht so eindeutig zu bestimmen. Wie in Abschnitt 6.2 diskutiert, gibt es bei T_2 -Messungen an PB meist drei unterscheidbare Anteile. Analog verhält es sich bei $I_{\Sigma MQ}$. Bei Verwendung des exponentiellen Abfalls mit der längsten Relaxationszeit ergibt sich ein Kettenendanteil von unter 5% für alle Molekulargewichte und Temperaturen. Eine weitere Möglichkeit ist es, den mittleren exponentiellen Anteil zu verwenden, der gerade nicht mehr vom exponentiellen Abfall mit der kürzesten Relaxationszeit angepasst wird. Dieser Anteil kann dann bis knapp 20% betragen. Aus Abbildung 5a von [7] wird deutlich, dass der Anteil der Kettenenden mit der Temperatur steigt und mit wachsendem Molekulargewicht sinkt.

Für den Triblock DHD26/4/26 sollte nur ein exponentieller Abfall von $I_{\Sigma MQ}$ vorherrschen. Es sind jedoch drei exponentielle Abfälle mit gleicher Verteilung wie bei dem ungelabelten PB55kDa vorhanden. Es stellt sich somit die Frage, welchen Ursprung die exponentiellen Abfälle mit den beiden längeren Abfallzeiten haben. Lose Kettenenden sind in der Mitte des Polymers unwahrscheinlich. Die Ausbildung von Schlaufen, wie bei einer Haarnadel, ist da wahrscheinlicher, sollte aber dabei nur einen sehr geringen Anteil des Signals ausmachen. Kimmich et al. haben den Anteil der mobilen Kettenabschnitte mit Hahnechos untersucht [113] und versucht den langsamen T_2 -Abfall als Haarnadelstruktur [7] oder Kettenenden zu identifizieren. Bei Hahnechomessungen an Triblocken aus PB mit deuterierten Endblöcken haben Schillé et al. auch einen zweiten exponentiellen Abfall gemessen [111]. Die Länge der deuterierten Enden entsprach dem Beitrag der Kettenenden im ungelabelten Polymer. Es war somit auch dort keine zweite Komponente zu erwarten gewesen. Der Anteil des zweiten Abfalls entsprach ungefähr der Hälfte des ungelabelten Polymer. Sie schlussfolgerten daraus, dass die Kettenenden einen Einfluss auf die Dynamik benachbarter Ketten haben [111].

Eine weitere ganz anders geartete Erklärung für die diversen exponentiellen Abfälle bietet die Spindiffusion. Für den FID hat Fatkullin et al. gezeigt, dass ein exponentieller Abfall bei längeren Zeiten nicht nur auf mobile Kettenenden, sondern auch auf Spindiffusion zurückgehen kann [126]. Der FID und das Hahnecho können formal gleich beschrieben werden, wobei für die Zeit t dann durch 2τ für das Hahnecho ergesetzt werden muss [126]. Da sich das Hahnecho aus $I_{\Sigma MQ}$ und I_{DQ} berechnen lässt

$$I_{echo} = \left(I_{\Sigma MQ}^2 \left(1 - \frac{2I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}} \right) \right)^{\frac{9}{16}} \quad (150)$$

[62], können die exponentiellen Abfälle bei längeren Zeiten in Polymerschmelzen auch zum Teil auf Spindiffusion zurückgehen. Damit ist es fraglich, ob der bisher aus DQ-Messungen bestimmte Kettenendanteil wirklich so interpretiert werden kann. Auch die

Resultate aus Abschnitt 6.2 erscheinen so in einem anderen Licht.

Die Disentanglementzeit wird aus Daten bestimmt, die bei hohen Temperaturen aufgenommen sind. Der Einfluss der Kettenenden auf τ_d/τ_e ist dementsprechend höher als auf die Parameter, die auf Daten von niedrigeren Temperaturen basieren (α , τ_e und ε). Bei den Messungen wurden für niedrige Temperaturen (223-268K) die 2p-Sequenz verwendet und für die höheren Temperaturen die BP-Sequenz. Bei der 2p-Sequenz lässt sich kein Anteil der Kettenenden bestimmen, da $I_{\Sigma MQ}$ für längere τ_{DQ} überproportional schnell abfällt. Der Anteil isotrop mobiler Kettenabschnitte kann somit nur oberhalb von 268K aus den Daten der BP-Sequenz abgeschätzt werden. Für die Bestimmung von τ_d/τ_e werden auch nur diese Daten benötigt, außer bei PB10kDa und PB18kDa, da hier schon bei niedrigeren Temperaturen Regime III erreicht wird auf Grund des geringen Molekulargewichtes. Um für alle τ_d/τ_e in Abbildung 54 die gleichen Bedingungen zu haben, wurde keine Korrektur hinsichtlich der isotrop mobilen Anteile vorgenommen.

Der Einfluss des isotrop mobilen Anteils auf τ_d/τ_e nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Die Differenz zwischen den τ_d/τ_e von Vaca Chávez und den Referenzproben nimmt mit wachsendem Molekulargewicht aber nicht signifikant ab (siehe Abb. 54). Für PB196kDa konnte τ_d/τ_e nicht bestimmt werden, da Regime IV bei diesem Molekulargewicht erst oberhalb von 393K beginnt und PB bei dieser Temperatur sich anfängt zu zersetzen. Der Wert von Vaca Chávez stellt aber eine gute Näherung dar, da bei diesem Molekulargewicht der Beitrag von Kettenenden zu vernachlässigen ist. Bei der Disentanglementzeit τ_d/τ_e führt CR somit nur zu einer allgemeinen Verschiebung zu längeren Zeiten. Die Verschiebung ist dabei unabhängig vom molekularem Gewicht.

Beim Vergleich der Exponenten von τ_d/τ_e und den Diffusionsexperimenten zeigt sich, dass für die Mischung die Abweichung vom theoretischen Exponenten annähernd gleich ist (τ_d/τ_e 0,30 und D 0,29). Für die Homopolymere unterscheiden sich die beiden Abweichungen stark (τ_d/τ_e 0,28 und D 0,67). CR hat somit unterschiedliche Effekte auf τ_d/τ_e und D . Durch CR wird die Disentanglementzeit nur zu kürzeren Zeiten verschoben. Die Diffusionskoeffizienten sind mit CR nicht nur größer, sondern verändern auch den Exponenten ihrer Molekulargewichtsabhängigkeit.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dynamik von Polymerschmelzen mittels NMR untersucht und ein Teil der Ergebnisse in den Referenzen [8, 27] veröffentlicht. Als Modellsystem wurde Polybutadien verwendet, da es nicht kristallisiert und eine niedrige Glasübergangstemperatur von ca. 176 K besitzt. Das Polybutadien wurde zunächst hinsichtlich seiner Mikrostruktur in Lösung charakterisiert. Proben mit einem Vinylanteil von mehr als 8% wurden aussortiert bzw. getrennt von den anderen Proben betrachtet, da sie eine andere Glasübergangstemperatur besitzen.

Im nächsten Schritt wurden Diffusionsmessungen mit stimulierten Echo mit gepulsten Feldgradienten durchgeführt. Die Diffusionsmessungen sollen als Vergleich für die MQ-NMR Messungen an den identischen Proben dienen. Es wird dabei erstmals an den identischen Proben sowohl der Diffusionskoeffizient, als auch die Disentanglementzeit τ_d/τ_e in Abhängigkeit vom Molekulargewicht untersucht werden. Bei den Diffusionsmessungen an den Referenzproben und den Mischungen in 85% d-PB2000kDa zeigte sich eine unterschiedliche Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht $D \sim M^{-\alpha}$. Für die Mischung ist der Exponent um 0,38 kleiner als für die Referenzproben. Dies wurde ebenso schon mit vielen weiteren Methoden gezeigt. Die Exponenten sind jedoch insgesamt um ca. 0,3 größer als in den anderen Studien, was mit einer T_2 -Selektion mobilerer Kettenbereiche in Verbindung mit Polydispersität in [27] begründet wurde.

Um mehr über den T_2 -Filtereffekt zu erfahren, wurden T_2 gefilterte Hahnechos mit variabler Mischzeit zwischen Filter und Hahnecho durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Bereiche, welche durch den T_2 -Filter Magnetisierung verloren haben, Magnetisierung in der Zeit zwischen Filter und Hahnecho zurückgewinnen. Als Transportprozesse der Magnetisierung kamen sowohl dipolare Spindiffusion als auch der Nukleare Overhauser Effekt (NOE) in Frage. Beide Prozesse basieren auf unterschiedlichen NMR-Effekten. Während dipolare Spindiffusion auf einer quasi-statischen dipolaren Kopplung beruht, geht NOE auf Relaxation zurück, welche durch eine fluktuierende dipolare Kopplung vermittelt wird. Durch Messung bei verschiedenen Magnetfeldstärken kann zwischen dipolarer Spindiffusion und NOE unterschieden werden. NOE ist abhängig von der Magnetfeldstärke. Die dipolare Spindiffusion ist unabhängig von der Magnetfeldstärke. Die Verteilung der Magnetisierung ist am niedrigeren Feld schneller abgeschlossen. Dies zeigt das NOE am Magnetisierungsaustausch beteiligt ist.

Die Untersuchung von PB55kDa im Vergleich zu PB55kDa in 85% d-PB50kDa sollte zeigen, ob der Magnetisierungstransport entlang der Kette oder frei durch den Raum stattfindet. Für kurze T_2 -Filterzeiten sind die Austauschzeiten in der Mischung kleiner als im Homopolymer. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, dass der Austausch über den Raum stattfindet.

Dennoch wurde zur Testung, ob sich der Magnetisierungsaustausch mit Diffusion beschreiben lässt, zunächst das 1D- Simulationsprogramm aus Schneider et al. Referenz [121] verwendet. Mit den Simulationen konnte gezeigt werden, dass sich der Magnetisierungsaustausch mit Spindiffusion gut beschreiben lässt, obwohl die Zerlegung des Hahnechos in vier unterschiedlich mobile Komponenten recht grob, die Diffusionskoeffizienten aus T_2 -Relaxationszeiten abgeschätzt und die Dimensionalität vermutlich

nicht die richtige ist. Des Weiteren konnte eine Länge von 6 nm zwischen mobilen und immobilereichen Bereichen abgeschätzt werden.

Mit Hilfe eines 3D-Modells mit nur einem Diffusionskoeffizienten konnte der Radius der sehr mobilen Bereiche auf 1 nm bestimmt werden. Dies entspricht ungefähr 2 Entanglements, was gut zu Kettenenden und Loops passt.

Unabhängig von den Ursachen der Wiederverteilung der Magnetisierung sorgt dieser Prozess für das doppelte Auftreten des T_2 -Filtereffektes bei Diffusionsmessungen mit Stimuliertem Echo. Die Intensität des Messsignals wird somit zusätzlich gesenkt. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten spiegeln dennoch die Dynamik der gesamten Polymerkette wieder und nicht nur die der Kettenenden.

Mit MQ-NMR werden die Orientierungsautokorrelationsfunktionen (OAKF) gemessen, aus denen dann die τ_d/τ_e bestimmt werden. Dafür wurden zunächst zwei Pulssequenzen für große magnetische Feldstärken optimiert. Sie ermöglichen die OAKF von Regime I-IV zu vermessen und auch kleinere Molekulargewichte zu untersuchen [8, 27]. Der Exponent mit dem die OAKF in Regime I mit der Zeit skaliert, liegt bei durchschnittlich 0,83, was gut mit den 0,85 von FC-NMR übereinstimmt. Die Entanglementzeit τ_e , die den Übergang von Regime I zu II markiert passt gut zu den τ_e , welche mittels Rheologie von Park et al. bestimmt wurden [124].

Bei Mischungen von protonierten und deuterierten Proben gleichen Molekulargewichtes ändert sich nur die vertikale Lage der unnormierten OAKF. Durch die fehlende dipolare Kopplung zur deuterierten Umgebung verschiebt sich die OAKF scheinbar nach unten. Der vertikale Versatz lässt sich mit einem Korrekturfaktor, der vom Mischungsverhältnis abhängt, ausgleichen [8]. Bei der ^1H MQ-NMR spielen somit inter- und intramolekulare dipolare Kopplungen eine Rolle.

Grundsätzlich ist es auch möglich mit ^2H MQ-NMR die OAKF zu messen. Da die hierbei vorherrschende quadrupolare Kopplung eine Einspin-Wechselwirkung ist, handelt es sich um eine rein intramolekulare OAKF. Im untersuchten Temperaturbereich gibt es keine unterschiedlichen Beiträge der CH- und CH₂-Gruppen. Die Form der OAKF ist der mit ^1H MQ-NMR vermessenen sehr ähnlich. Nur der Exponent in Regime II ist bei der intramolekularen OAKF etwas geringer. Die mit ^2H NMR bestimmten ε stimmen gut mit denen aus der Simulation von Furtado et al. überein. Sie widersprechen jedoch dem mit FC-NMR beobachteten Trend, dass die intramolekularen ε größer sind als die mit ^1H NMR gemessenen. Eine Ursache liegt in der Dominanz von intermolekularen Wechselwirkungen bei FC-NMR Messungen und eine weitere in der Auswertestrategie [8]. Für Homopolymere und teildeuterierte Polymere, wie Triblocke, stimmen die mit MQ-NMR bestimmten OAKF mit OAKF auf Basis von FC-Daten überein [27]. Wo hingegen die OAKF von isotoopenverdünnte Mischungen nicht übereinstimmen [27].

An Triblocken mit deuterierten Endblöcken wurde der Einfluss von CLF auf die OAKF untersucht. Bei ausgeblendeter CLF nähert sich ε nur dem theoretischen Wert von 0,25 an, wenn die Gesamtkette lang genug ist. Die beiden kürzeren Triblocke zeigen das gleiche ε , wie das Homopolymer gleichen Molekulargewichtes. Die Stärke der Annäherung hängt somit von der Länge der deuterierten Endblöcke und dem Molekulargewicht des gesamten Triblocks ab. Für den Triblock DHD52k nimmt τ_d/τ_e zu. Die Verkleinerung von ε und die Zunahme von τ_d/τ_e bei ausreichend großem Molekulargewicht sind

Zeichen dafür, dass sich der Mittelteil der Polymerkette langsamer als die Enden der Kette bewegt. Die schnelleren Kettenenden sind die Grundlage des Modells der CLF. Die Richtigkeit dieser Grundlage konnte somit erneut experimentell gezeigt werden. Die Mischung der Referenzpolymere mit der extrem langen deuterierten Matrix hat zur Folge, dass CR für die meisten Molekulargewichte komplett unterdrückt wird. Die ε der Mischungen sind kleiner als die der Referenzpolymere. Die Disentanglementzeit der Mischungen ist größer als die der Referenzpolymere. Der Exponent mit dem τ_d/τ_e mit dem Molekulargewicht skaliert ändert sich durch Mischung in der extrem langen Matrix nicht. Dies steht im Kontrast zu den Beobachtungen bei den Diffusionsmessungen. Während sich bei den Diffusionskoeffizienten mit und ohne CR unterschiedliche Exponenten ergeben, scheint CR τ_d/τ_e nur zu kürzeren Zeiten zu verschieben, ohne den Exponenten zu ändern. Die Abweichungen vom theoretisch erwarteten Exponenten gehen somit bei den Diffusionskoeffizienten auf CR zurück. Bei der Disentanglementzeit τ_d/τ_e bleibt somit CLF, die bei $M > 20M_e$ den Exponenten ändern könnte. Bei den Triblocken konnte dies aber leider nicht direkt gezeigt werden, da es nur einen Triblock mit ausreichend großem Molekulargewicht gab.

Die Triblocke haben des weiteren gezeigt, dass selbst ohne CLF ε größer ist als die 0,25, die das Röhrenmodell von deGennes vorhersagt. Die deuterierten Kettenenden werden bei den Triblocken nicht mit gemessen, aber sie relaxieren die Polymerkette und auch deren Umgebung weiterhin. CLF kann somit auch CR hervorrufen, was auch schon mit NSE gezeigt wurde [41]. In den Mischungen mit extrem langer Matrix gibt es kein CR. CLF erhöhen aber die ε . Ein Kriterium, wann es CR in einer Mischung mit einer langkettigen Matrix noch gibt, wurde von Matsumiya et al. beschrieben [135]. Ohne diese Kriteriums könnten zu kleine, CR-beeinflusste Exponenten bei der Bestimmung der Molekulargewichtsabhängigkeit von τ_d angefitet werden (siehe [135]). Auch bei den hier gemessenen Daten konnte dies beobachtet werden. Insgesamt wurde bei der Untersuchung von CLF und CR deutlich, dass beide Effekte nicht nur die Dynamik der Polymerkette, sondern sie sich auch gegenseitig beeinflussen.

A. Anhang

A.1. Beispiel für Simpson- Simulationscode

```
# Excitation curve for the static 2-pulse sequence
spinsys {
  channels 1H
  nuclei 1H 1H
  shift 1 0 0 0 0 0
  shift 2 0 0 0 0 0
  dipole 1 2 -200 0 0 0
}

par {
  variable nutfreq 80000
  variable dtau 1
  spin_rate 0
  crystal_file rep100

  gamma_angles 1
  np 1000
  start_operator Inz
  detect_operator Inz
  verbose 1101
  sw 15000
  method direct
  proton_frequency 300000000
}

proc pulseq {} {
  global par
  matrix set 1 totalcoherence -2 2
  set rf $par(nutfreq)
  set t90 [expr 0.25e6/$rf]
  set dtau 1
  set phi 0
  reset
  for {set o 1} {$o<5} {incr o} {
    pulse $t90 $rf $phi
    store $o
    set phi [expr $phi+90]
    reset
  }
}
```

Beginn Definition des Spinsystems
verwendeter Messkanal
Anzahl und Art der betrachteten Kerne
keine chemische Verschiebung von Kern 1
keine chemische Verschiebung von Kern 2
dipolare Kopplung zwischen Kern 1 und 2 mit 200kHz
Ende definition des Spinsystems

Definition der Parameter
Nutationsfrequenz
Definition Variable und Anfangslänge i
Rotationsfrequenz bei Magic Angle Spinning
Repulsion package wird für die Mittelung
der möglichen Orientierungswinkel verwendet siehe [61]

Anzahl simulierter Punkte
Richtung der Anfangsmagnetisierung
Orientierung des Messkanals

Spektrale Breite

Spektrometerfrequenz in Hz
Ende Parameter

Definition der Pulslängen, Wartezeiten und Phasen

Einlesen der Parameter
Kohärenzfilter für DQ, für Referenz is 0 0 einzusetzen
Einlesen Nutationsfrequenz
Festlegen Pulslänge
Festlegen Wartezeit
Festlegen Startphase
Löschen des Speichers
Beginn der Schleife mit Zähler o für Phasenzklus
Festlegung der Phase
mit Speicherung in Propagator mit Nr. o
Erhöhung der Phase um 90° für nächsten Durchlauf

for {set i 2} {\$i<=\$par(np)} {incr i} {	Beginn Schleife Pulssequenz
delay [expr (\$i-2)]	Festlegung der Länge der Wartezeit
store 6	mit Speicherung in Propagator 6
reset	
prop 1	Puls mit Phase 1 (x)
prop 6	Wartezeit
prop 3	Puls mit Phase 3 (-x)
filter 1	Einsatz Kohärenzfilter
prop 2	Puls mit Phase 2 (y)
prop 6	Wartezeit
prop 4	Puls mit Phase 4 (-y)
acq	Messung
reset	
}	
}	
proc main {} {	
global par	
fsave [fsimpson] \$par(name).fid	Eingabe Speicherpfad
}	Ende Simulation

A.2. 3p-Sequenz

#include <Avance.incl>	Einlesen des Avance files
"p2=2*p1"	Definition 180° Puls
"l11=td1/2"	Festlegung der Anzahl an Durchläufen
"l2=0"	Zähler l2 für ref/DQ null gesetzt
"l3=0"	Zähler l3 für ersten Punkt ohne MQ-Sequenz null gesetzt
1 ze	Beginn Pulssequenz
"d2=vd"	Die Wartezeiten d2 werden der vd-Liste entnommen
2 10u	Anfangswartezeit
d1	
	Beginn Spin-temperatur-inversion (STI)
p1 ph10	90°Puls mit Phase10
2u	2μs Wartezeit
p1 ph11	90°Puls mit Phase11
2u	
p1 ph5	
2u	
p1 ph4	
5u	Wartezeit von 5μs nach STI

if "l3==0" goto 5	Bei erstem Durchlauf zum Auslesepuls springen
3	Beginn Anregungsblock
p1 ph0	
d2	
p2 ph1	
d2	
p1 ph0	
2u	Wartezeit von 2 μ s nach Anregungsblock
4	Beginn Rückumwandlungsblock
p1 ph11	
d2	
p2 ph12	
d2	
p1 ph11	
5 100u	Wartezeit nach Rückumwandlungsblock
p1 ph29	Auslesepuls
if "l2>0" goto 6	Wahl der Receiverphase
go=2 ph30/	für Referenz
goto 7	nach Referenzmessung zum Schreibbefehl springen
6 go=2 ph31	Receiverphase für DQ
7 30m wr #0	Schreibbefehl
if #0 zd	wenn es die ref-Messung war
iu2	Zähler l2 um 1 erhöhen
lo to 2 times 2	zur STI springen und DQ Messung durchlaufen
du2	sonst Zähler l2 um 1 erniedrigen
du2	Zähler l2 um 1 erniedrigen
if "l3==0" goto 8	Nach ersten Durchlauf zu 8 springen
1u ivd	nächste Wartezeit aus vd-Liste einlesen
8 iu3	Zähler l3 um 1 erhöhen
lo to 1 times l11	geh zum Sequenzanfang bis max. Messpunktzahl erreicht
exit	Ende Pulssequenz
	Liste der Phasen
ph0 = 0 1 2 3	für DQ-Filter Anregungsblock
ph1 = 1 2 3 0	für DQ-Filter Anregungsblock
ph10= 0	STI
ph11= 1	Rückumwandlungsblock und STI
ph4 = {2}*16 {0}*16	STI
ph5 = {3}*16 {1}*16	STI
ph12= 2	Rückumwandlungsblock
ph29= 0 0 0 0 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3	Auslesepuls
ph30= 0 0 0 0 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3 2 2 2 2 3 3 3 3 0 0 0 0 1 1 1 1	Receiver Ref
ph31= 0 2 0 2 1 3 1 3 2 0 2 0 3 1 3 1 2 0 2 0 3 1 3 1 0 2 0 2 1 3 1 3	Receiver DQ

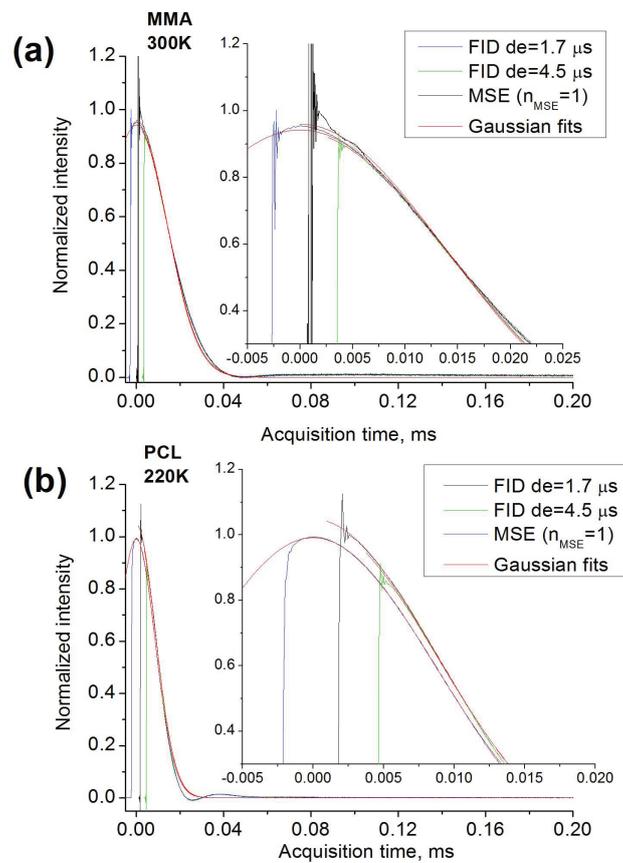


Abbildung 55: Bestimmung von M2 aus FID bei verschiedenen Totzeiten de und MSE Daten bei a) MMA und b) PCL aus [70]

A.3. Optimierung 2p-Sequenz

Die im folgenden dargestellten Grafiken 55 und 56 wurden der Masterarbeit von Anton Mordvinkin entnommen.

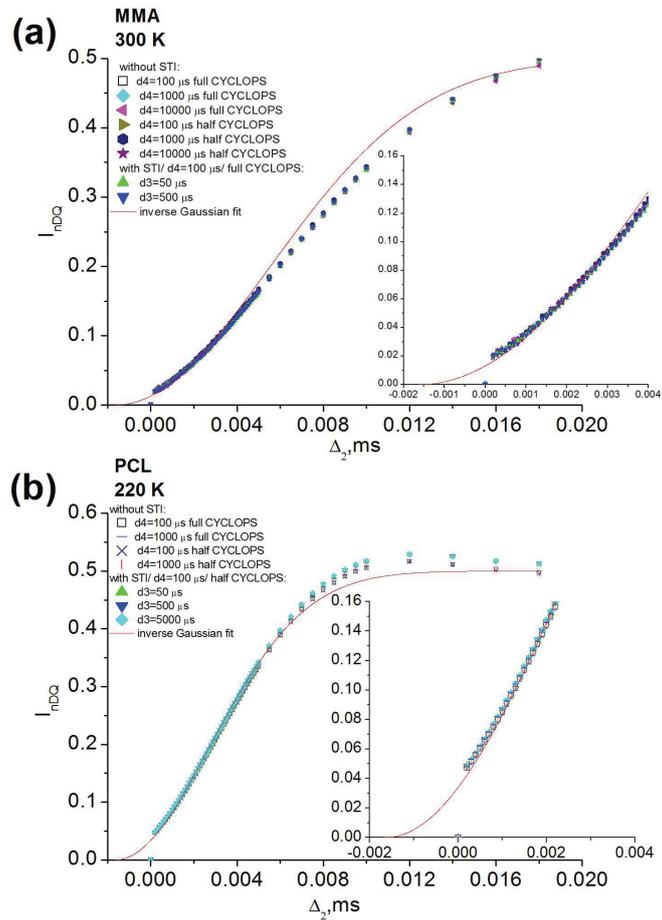


Abbildung 56: Bestimmung der effektiven Pulslänge an I_{nDQ} mit inverser Gaussfunktion für die ersten $2 \mu\text{s}$ bei a) MMA und b) PCL aus [70]. Die Zeit $d3$ liegt zwischen Zeit-Temperatur-Inversion und dem Beginn des Anregungsblockes. Die Wartezeit $d4$ liegt zwischen Rückumwandlungsblock und Auslesepul.

A.4. Modellrechnung dreidimensionale Diffusion in ein ausgedehntes Loch von außen

Es wird angenommen, dass das Loch kugelförmig mit einem Durchmesser R ist. Desweiteren gäbe es nur einen Diffusionskoeffizienten D und zu Beginn ist die Magnetisierung innerhalb des Loches null und außerhalb 1. Die Rechnung erfolgt aber zunächst für das inverse Loch mit Anfangsmagnetisierung 1 und außen null Magnetisierung.

$$m(\mathbf{r}, 0) = \begin{cases} 1 : & |\mathbf{r}| \leq R \\ 0 : & |\mathbf{r}| > R \end{cases} \quad (151)$$

Die Magnetisierung des Loches wird als Überlagerung vieler Deltafunktionen realisiert.

$$m(\mathbf{r}, 0) = \int_{Kugel} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \quad (152)$$

Die zeitliche Entwicklung der Deltafunktion ist:

$$m_\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}^3} \exp \frac{-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt} \quad (153)$$

Die Magnetisierung des Loches in Abhängigkeit von der Zeit ergibt sich dann zu:

$$m(\mathbf{r}, t) = \int_{Kugel} m_\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}^3} \int_{Kugel} \exp \frac{-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt} d\mathbf{r}_0 \quad (154)$$

$$\begin{aligned} m(r, t) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R r_0^2 \exp \frac{-r^2 - r_0^2 + 2rr_0 \cos \theta}{4Dt} dr_0 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{4\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}^3} \int_{-1}^1 \int_0^R r_0^2 \exp \frac{-r^2 - r_0^2 + 2rr_0 c}{4Dt} dr_0 dc \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^R \frac{r_0}{r} \left[\exp \frac{-(r-r_0)^2}{4Dt} - \exp \frac{-(r+r_0)^2}{4Dt} \right] dr_0 \end{aligned} \quad (155)$$

Für die Gesamtintensität gilt:

$$\begin{aligned} M(t) &= \frac{\int_0^R m(r, t) r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \\ &= \frac{3}{R^3 \sqrt{4\pi Dt}} \int_0^R \int_0^R r r_0 \left[\exp \frac{-(r-r_0)^2}{4Dt} - \exp \frac{-(r+r_0)^2}{4Dt} \right] dr_0 dr \end{aligned} \quad (156)$$

Um die Integrale besser lösen zu können werden die dimensionslosen Längen- und Zeitvariablen s und z eingeführt. Aus $r \rightarrow s \cdot R$, $r_0 \rightarrow s_0 \cdot R$, $Dt \rightarrow z \cdot R^2$ folgt $dr = R ds$, $dr_0 = R ds_0$ und aus der Integrationsgrenze R wird 1.

$$M(t) = \frac{3}{\sqrt{4\pi z}} \int_0^1 \int_0^1 s s_0 \left[\exp \frac{-(s-s_0)^2}{4z} - \exp \frac{-(s+s_0)^2}{4z} \right] ds_0 ds \quad (157)$$

Zur Berechnung des Integrals über s_0 wird zunächst nur die Lochfunktion $m(s, z)$ betrachtet. Die beiden Exponentialfunktionen werden unabhängig voneinander integriert

und dazu die Substitution $s_0 \pm s \rightarrow y$ vorgenommen. Die Integrationsgrenze 1 wird zu $1 \pm s$ und 0 zu $\pm s$.

$$m(s, z) = \frac{1}{\sqrt{4\pi z}} \left[\int_{-s}^{1-s} \left(1 + \frac{y}{s}\right) \exp \frac{-y^2}{4z} + \int_s^{1+s} \left(1 - \frac{y}{s}\right) \exp \frac{-y^2}{4z} \right] dy \quad (158)$$

Mit der Definition von $\int_a^b \exp x^2 dx = \text{erf}(b) - \text{erf}(a)$ und dem bestimmten Integral $\int_0^x \exp(-a\tau^2) d\tau = \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{a}}\right)$ folgt für

$$\int_{\pm s}^{1\pm s} \exp \frac{-y^2}{4z} dy = \sqrt{\pi z} \left[\text{erf} \frac{(1 \pm s)}{\sqrt{4z}} - \text{erf} \frac{(\pm s)}{\sqrt{4z}} \right] \quad (159)$$

Da die Fehlerfunktion eine ungerade Funktion ist heben sich die $\text{erf}(\pm s)$ in der Summe gegenseitig auf. Das restliche Teilintegral kann mittels Substitution $y = \sqrt{u}$ berechnet werden.

$$\mp \int_{\pm s}^{1\pm s} \frac{y}{s} \exp \frac{-y^2}{4z} dy = \mp \int_{s^2}^{(1\pm s)^2} \frac{1}{2s} \exp \frac{-u}{4z} du = \pm \frac{4z}{2s} \left(\exp \frac{-(1 \pm s)^2}{4z} - \exp \frac{-s^2}{4z} \right) \quad (160)$$

Auch hier heben sich die Exponentialfunktionen mit s^2 in der Summe gegenseitig auf, sodass sich für $m(s, z)$ ergibt:

$$m(s, z) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \frac{(1+s)}{\sqrt{4z}} + \text{erf} \frac{(1-s)}{\sqrt{4z}} \right] + \sqrt{\frac{z}{\pi s^2}} \left[\exp \frac{-(1+s)^2}{4z} - \exp \frac{-(1-s)^2}{4z} \right] \quad (161)$$

Für die Gesamtmagnetisierung wird nun Gleichung 156 mit der Software Mathematica berechnet.

$$M(z) = 3 \int_0^1 s^2 m(s, z) ds = \sqrt{\frac{z}{\pi}} \left[(1-2z) \exp \left(-\frac{1}{z} \right) - 3 + 2z \right] + \text{erf} \frac{1}{\sqrt{z}} \quad (162)$$

Literatur

- [1] P. J. Flory. *Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca und London, 1953.
- [2] E. Simon. Über den flüssigen Storax(Styrax liquidus). *Annalen der Chemie und Pharmazie*, XXXI:265, 1839.
- [3] M. Rinnbauer. Elastomere. In H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, and T. Hirth, editors, *Kunststoffe- Eigenschaften und Anwendungen*, pages 1203–1268. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [4] C. Wrana. *Polymerphysik*. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2014.
- [5] T. P. Lodge. Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers. *Physical Review Letters*, 83:3218, 1999.
- [6] S.-Q. Wang. Chain Dynamics in Entangled Polymers: Diffusion versus Rheology and their Comparison. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41:1589–1604, 2003.
- [7] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-domain NMR observation of entangled polymer dynamics: Universal behavior and applicability of the tube model. *Macromolecules*, 44:1549–1559, 2011.
- [8] F. Furtado, J. Damron, M.-L. Trutschel, C. Franz, K. Schröter, R. C. Ball, K. Saalwächter, and D. Panja. NMR Observations of Entangled Polymer Dynamics: Focus on Tagged Chain Rotational Dynamics and Confirmation from a Simulation Model. *Macromolecules*, 47:256–268, 2013.
- [9] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, 1996.
- [10] T. P. Lodge, N. A. Rotstein, and S. Prager. Dynamics of entangled polymer liquids: Do linear chains reptate? *Advances in Chemical Physics*, 79:1, 1990.
- [11] M. Abdel-Goad, W. Pyckhout-Hintzen, S. Kahle, j. Allgaier, D. Richter, and L. J. Fetters. Rheological Properties of 1,4-Polyisoprene over a Large Molecular Weight Range. *Macromolecules*, 37:8135–8144, 2004.
- [12] J. Roovers. Estimation of the contribution of tube renewal in the terminal relaxation of linear polybutadiene. *Polymer*, 30:2174–2179, 1989.
- [13] C.-Y. Liu, A. F. Halasa, R. Keunings, and C. Bailly. Probe Rheology: A Simple Method to Test Tube Motion. *Macromolecules*, 39:7415–7424, 2006.
- [14] T. Glomann, G. J. Schneider, W. Pyckhout-Hintzen A. R. Brás, A. Wischniewski, R. Zorn, J. Allgaier, and D. Richter. Unified Description of the Viscoelastic and Dielectric Global Chain Motion in Terms of the Tube Theory. *Macromolecules*, 44:7430–7437, 2011.

- [15] Berry and Fox. The viscosity of polymers and their concentrated solutions. *Advances in Polymer Science*, 5:261, 1968.
- [16] P. G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55:572–579, 1971.
- [17] M. Doi. Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21:667–684, 1983.
- [18] K. Adachi, T. Wada, T. Kawamoto, and T. Kotaka. Dielectric Spectroscopy on Dilute Blends of Polyisoprene/Polybutadiene: Effects of Matrix Polybutadiene on the Dynamics of Probe Polyisoprene. *Macromolecules*, 28:3588–3596, 1995.
- [19] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progress in Polymer Science*, 24:1253–1403, 1999.
- [20] Zuwei Wang, Alexei E. Likhtman, and Ronal G. Larson. Segmental Dynamics in Entangled Linear Polymer Melts. *Macromolecules*, 45:3557–3570, 2012.
- [21] M. J. Struglinski and W. W. Graessley. Effects of Polydispersity on the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Polymers. 1. Experimental Observations for Binary Mixtures of Linear Polybutadiene. *Macromolecules*, 18:2630–2643, 1985.
- [22] R. Kimmich, N. Fatkullin, R.-O. Seitter, and K. Gille. Chain dynamics in entangled polymers: Power laws of the proton and deuteron spin-lattice relaxation dispersions. *Journal of Chemical Physics*, 108:2173–2177, 1998.
- [23] M. G. Brereton. An exact expression for the transverse nuclear magnetic resonance relaxation of a dynamic scale invariant polymer chain governed by a single relaxation time. *Journal of Chemical Physics*, 94:2136–2142, 1991.
- [24] R. C. Ball, P. T. Callaghan, and E. T. Samulski. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. *Journal of Chemical Physics*, 106:7352–7361, 1997.
- [25] K. Saalwächter. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51:1–35, 2007.
- [26] J. L. Valentín, D. López, R. Hernández, C. Mijangos, and K. Saalwächter. Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as Studied by Proton Low-Field NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 42:263–272, 2009.
- [27] M.-L. Trutschel, A. Mordvinkin, F. Furtado, L. Willner, and K. Saalwächter. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Focus on all Tube-Model Regimes, Chain-Center and Matrix Effects. *Macromolecules*, 51:4108–4117, 2018.

- [28] M. Rubinstein. *Polymer Physics*. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [29] Marie-Luise Lehnich. *NMR-Untersuchungen der Kettendynamik in Polymer-schmelzen*. Diplomarbeit, Halle, 2011.
- [30] F. Bueche. Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers. *Journal of Chemical Physics*, 20:1959–1964, 1952.
- [31] T. G. Fox and V. R. Allen. Dependence of the Zero Shear Melt Viscosity and the Related Friction Coefficient and Critical Chain Length on Measurable Characteristics of Chain Polymers. *Journal of Chemical Physics*, 41:344–352, 1964.
- [32] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [33] T. C. B. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics. *Advances in Physics*, 51:1379–1527, 2002.
- [34] T. Dollase, R. Graf, A. Heuer, and H. W. Spiess. Local Order and Chain Dynamics in Molten Polymer Blocks Revealed by Proton Double-Quantum NMR. *Macromolecules*, 34:298–309, 2001.
- [35] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322:549–560, 1905.
- [36] P. G. de Gennes. Coherent scattering by one reptating chain. *Journal de Physique*, 42:735–740, 1981.
- [37] A. Wischniewski, M. Monkenbusch, L. Willner, D. Richter, A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, and B. Farago. Molecular Observation of Contour-Length Fluctuations Limiting Topological Confinement in Polymer Melts. *Physical Review Letters*, 88:058301, 2002.
- [38] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of Concentrated Polymer Systems Part 3.- The Constitutive Equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1818–1832, 1978.
- [39] H. Tao, T. P. Lodge, and E. D. von Meerwall. Diffusivity and Viscosity of Concentrated Hydrogenated Polybutadiene Solutions. *Macromolecules*, 33:1747–1758, 2000.
- [40] A. E. Likhtman and T. C. B. McLeish. Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers. *Macromolecules*, 35:6332–6343, 2002.
- [41] M. Zamponi, M. Monkenbusch, L. Willner, A. Wischniewski, B. Farago, and D. Richter. Contour length fluctuations in polymer melts: A direct molecular proof. *Europhysics Letters*, 72:1039–1044, 2005.

- [42] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progress in Polymer Science*, 24:1253–1403, 1999.
- [43] D. Richter, M. Monkenbusch, L. Willner, A. Wischnewski, A. Arabe, and J. Colmenero. Experimental aspects of polymer dynamics. *Polymer International*, 51:1211–1218, 2002.
- [44] A. Herrmann, B. Kresse, M. Wohlfahrt, I. Bauer, A. F. Privalov, D. Kruk, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. Mean Square Displacement and Reorientational Correlation Function in Entangled Polymer Melts Revealed by Field Cycling ^1H and ^2H NMR Relaxometry. *Macromolecules*, 45:6516–6526, 2012.
- [45] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Tube Model Predictions and Constrained Release. *Physical Review Letters*, 104:198305, 2010.
- [46] A. Herrmann, V. N. Novikov, and E. A. Rössler. Dipolar and Bond Vector Correlation Function of Linear Polymers Revealed by Field Cycling ^1H NMR: Crossover from Rouse to Entanglement Regime. *Macromolecules*, 42:2063–2068, 2009.
- [47] Klaus Schmidt-Rohr and Hans Wolfgang Spiess. *Multidimensional solid-state NMR and Polymers*. Academic Press, London, 2005.
- [48] M. H. Levitt. *Spin Dynamics*. Wiley, Chichester, 2008.
- [49] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [50] J. Keeler. *Understanding NMR Spectroscopy*. WILEY, Chichester, 2002.
- [51] T. Fließbach. *Quantenmechanik- Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Springer Spektrum, Heidelberg, 2008.
- [52] U. Haeberlen and J. S. Waugh. Coherent Averaging Effects in Magnetic Resonance. *Physical Review*, 175:453–467, 1968.
- [53] J. Baum and A. Pines. NMR Studies of Clustering in Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 108:7454–7461, 1986.
- [54] K. Saalwächter, Pascal Ziegler, Oliver Spyckerelle, Bassel Haidar, Alain Vidal, and J.-U. Sommer. ^1H multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks: Evidence for a linear mixing law in bimodal systems. *Journal of Chemical Physics*, 119:3468, 2003.
- [55] A. K. Roy and K. K. Gleason. Analytical Solutions for Multiple-Quantum-Coherence Dynamics among Two or Three Dipolar-Coupled, Spin-1/2 Nuclei. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 120:139–147, 1996.

- [56] G. S. Rule and T. K. Hitchens. *Fundamentals of Protein NMR Spectroscopy*. Springer, Dordrecht, 2006.
- [57] R. Kimmich. *NMR- Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- [58] K. Saalwächter, F. Lange, K. Matyjaszewski, C.-F. Huang, and R. Graf. BaBaxy16: Robust and broadband homonuclear DQ recoupling for applications in rigid and soft solids up to the highest MAS frequencies. *Journal of Magnetic Resonance*, 212:204–215, 2011.
- [59] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-domain NMR observation of entangled polymer dynamics: Analytical Theory of Signal Functions. *Macromolecules*, 44:1560–1569, 2011.
- [60] M. Bak, J. T. Rasmussen, and N. C. Nielsen. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 147:296–330, 2000.
- [61] M. Bak and N. C. Nielsen. REPULSION, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 125:132–139, 1997.
- [62] K. Saalwächter and A. Heuer. Chain Dynamics in Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules*, 39:3291–3303, 2006.
- [63] J. E. Tanner. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. *The Journal of Chemical Physics*, 52:2523, 1970.
- [64] D. Burstein. Stimulated Echoes: Description, Applications, Practical Hints. *Concepts in Magnetic Resonance*, 8:269–278, 1996.
- [65] w. S. Price. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects. *Concepts in Magnetic Resonance*, 10:197–237, 1998.
- [66] H. Sun, K. Ntetsikas, and A. Avgeropoulos and S.-Q. Wang. Breakdown of Time–Temperature Equivalence in Startup Uniaxial Extension of Entangled Polymer Melts. *Macromolecules*, 46:4151–4159, 2013.
- [67] L. Fetters, D. Lohse, and R. Colby. Chain dimensions and entanglement spacings. In James E. Mark, editor, *Physical Properties of Polymers Handbook*, pages 447–454. Springer New York, 2007.
- [68] A. Mordvinkin. *NMR observations of entangled polymer melt dynamics at low temperatures*. Projektarbeit, Halle, 2014.
- [69] Cornelius Titus Franz. *Molekulare Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie*. Dissertation, Halle, 2014.

- [70] A. Mordvinkin. *NMR observations of entangled polymer melt dynamics at low temperatures*. Masterarbeit, Halle, 2014.
- [71] S. Kahle, L. Willner, M. Monkenbusch, D. Richter, A. Arbe, J. Colmenero, and B. Frick. Neutron scattering on partly deuterated polybutadiene. *Applied Physics A*, 74:371–373, 2002.
- [72] A. Hofmann, A. Alegría, J. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia, and N. Hadjichristidis. Secondary and Segmental Relaxation in Polybutadienes of Varying Microstructure: Dielectric Relaxation Results. *Macromolecules*, 29:129–134, 1996.
- [73] Y. Tanaka, H. Sato, K. Hatada, Y. Terawaki, and H. Okuda. Sequence Distribution of 1,4-Polybutadienes. *Macromolecular Chemistry*, 178:1823–1832, 1977.
- [74] N. Makhyanov. Determination of Configurational Isomers in Polybutadienes by ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy. *Polymer Science Series A*, 54:69–80, 2012.
- [75] M. Hofmann, B. Kresse, A. F. Privalov, L. Willner, N. Fatkullin, F. Fujara, and E. A. Rössler. Field-Cycling NMR Relaxometry Probing the Microscopic Dynamics in Polymer Melts. *Macromolecules*, 47:7917–7929, 2014.
- [76] M. D. Lechner (Hrsg.). *D’Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I Physikalisch-chemische Daten*. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [77] F. S. Bates, S. B. Dierker, and G. D. Wignall. Phase Behavior of Amorphous Binary Mixtures of Perdeuterated and Normal 1,4-Polybutadienes. *Macromolecules*, 19:1938–1945, 1986.
- [78] Shinichi Sakurai, Hirokazu Hasegawa, Takeji Hashimoto, I. Glen Hargis, S. L. Aggarwal, and Charles C. Han. Microstructure and Isotopic Labeling Effects on the Miscibility of Polybutadiene Blends Studied by the Small-Angle Neutron Scattering Technique. *Macromolecules*, 23:451–459, 1990.
- [79] J. D. Ferry. Some Reflections on the Early Development of Polymer Dynamics: Viscoelasticity, Dielectric Dispersion, and Self-Diffusion. *Macromolecules*, 24:5237–5245, 1991.
- [80] D. C. Douglass and D. W. McCall. Diffusion in Paraffin Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 62:1102–1107, 1958.
- [81] D. W. McCall, D. C. Douglass, and E. W. Anderson. Diffusion in Ethylene Polymers. IV. *The Journal of Chemical Physics*, 30:771–773, 1959.
- [82] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics*, 42:288–292, 1965.
- [83] F. Bueche. Diffusion of Polystyrene in Polystyrene: Effect of Matrix Molecular Weight. *The Journal of Chemical Physics*, 48:1410–1411, 1968.

- [84] J. E. Tanner. Diffusion in a Polymer Matrix. *Macromolecules*, 4:748–750, 1971.
- [85] J. Klein. Evidence for reptation in an entangled polymer melt. *Nature*, 271:143–145, 1978.
- [86] J. Klein and J. B. Briscoe. The Diffusion of Long-Chain Molecules Through Bulk Polyethelene. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365:53–73, 1979.
- [87] J. Klein. Translational diffusion in entangled polyethylene melts. *Philosophical Magazine A*, 43:771–778, 1981.
- [88] J. Klein. Effect of matrix molecular weight on diffusion of a labeled molecule in a polymer melt. *Macromolecules*, 14:460–461, 1981.
- [89] J. von Seggern, S. Klotz, and H. J. Cantow. Probing the interface in blends of high and low molecular weight polystyrene. *Macromolecules*, 22:3328–3332, 1989.
- [90] J. von Seggern, S. Klotz, and H. J. Cantow. Reptation and Constraint Release in Linear Polymer Melts. An Experimental Study. *Macromolecules*, 24:3300–3303, 1991.
- [91] P. F. Green, P. J. Mills, C. J. Palmstrøm, J. W. Mayer, and E. J. Kramer. Limits of Reptation in Polymer Melts. *Physical Review Letters*, 53:2145, 1984.
- [92] P. F. Green, P. J. Mills, and E. J. Kramer. Diffusion studies in polymer melts by ion beam depth profiling of hydrogen. *Polymer*, 27:1063–1066, 1986.
- [93] P. F. Green and E. J. Kramer. Matrix effects on the diffusion of long polymer chains. *Macromolecules*, 19:1108–1114, 1986.
- [94] P. F. Green B. L. Doyle. Thermodynamic slowing down of mutual diffusion in isotopic polymer mixtures. *Macromolecules*, 20:2471–2474, 1987.
- [95] B. A. Smith, E. T. Samulski, L. -P. Yu, and M. A. Winnik. Tube Renewal versus Reptation: Polymer Diffusion in Molten Poly(Propylene Oxide). *Physical Review Letters*, 52:45, 1984.
- [96] B. A. Smith, E. T. Samulski, L.-P. Yu, and M. A. Winnik. Polymer diffusion in molten poly(propylene oxide)). *Macromolecules*, 18:1901–1905, 1985.
- [97] M. Antonietti, J. Coutandin, R. Grutter, and H. Sillescu. Diffusion of Labeled Macromolecules in Molten Polystyrenes Studied by a Holographic Grating Technique. *Macromolecules*, 17:798–802, 1984.
- [98] M. Antonietti, J. Coutandin, and H. Sillescu. Diffusion of Linear Polystyrene Molecules in Matrices of Different Molecular Weights. *Macromolecules*, 19:793–798, 1986.

- [99] M. Antonietti, K.J. Fölsch, and H. Sillescu. Critical chain lengths in polystyrene bulk diffusion. *Makromolekulare Chemie*, 188:2317–2324, 1987.
- [100] C. R. Bartels, B. Crist, and W. W. Graessley. Self-Diffusion Coefficient in Melts of Linear Polymers: Chain Length and Temperature Dependence for Hydrogenated Polybutadiene. *Macromolecules*, 17:2702–2708, 1984.
- [101] G. Fleischer. The chain length dependence of self-diffusion in melts of polyethylene and polystyrene. *Colloid and Polymer Science*, 265:89–95, 1987.
- [102] R. Bachus and R. Kimmich. Molecular weight and temperature dependence of self-diffusion coefficients in polyethylene and polystyrene melts investigated using a modified n.m.r. fieldgradient technique. *Polymer*, 24:964–970, 1983.
- [103] R. Kimmich and R. Bachus. NMR field-cycling relaxation spectroscopy, transverse NMR relaxation, self-diffusion and zero-shear viscosity: Defect diffusion and reptation in non-glassy amorphous polymers. *Colloid and Polymer Science*, 260:911–936, 1982.
- [104] I. Zupancic, G. Lahajnar, and R. Blinc. NMR Self-Diffusion Study of Polyethylene and Paraffin Melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23:387–404, 1985.
- [105] S. Wang, E. D. von Meerwall, S.-Q. Wang, A. Halasa, W.-L. Hsu, J. P. Zhou, and R. P. Quirk. Diffusion and Rheology of Binary Polymer Mixtures. *Macromolecules*, 37:1641–1651, 2004.
- [106] P. F. Green, C. J. Palmström, J. W. Mayer, and E. J. Kramer. Marker Displacement Measurements of Polymer-Polymer Interdiffusion. *Macromolecules*, 18:501–507, 1985.
- [107] D. S. Pearson, L. J. Fetters, W. W. Graessley, G. Ver Strate, and E. D. von Meerwall. Viscosity and Self-Diffusion Coefficient of Hydrogenated Polybutadiene. *Macromolecules*, 27:711–719, 1994.
- [108] E. D. von Meerwall, N. Dirama, and W. L. Mattice. Diffusion in Polyethylene Blends: Constraint Release and Entanglement Dilution. *Macromolecules*, 40:3970–3976, 2007.
- [109] S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, H. Schick, V. N. Novikov, and E. A. Röessler. From simple liquid to polymer melt. Glassy and polymer dynamics studied by fast field cycling NMR relaxometry: Low and high molecular weight limit. *Macromolecules*, 41:5322–5321, 2008.
- [110] S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, J. Hintermeyer, H. Schick, V. N. Novikov, and E. A. Röessler. From simple liquid to polymer melt. Glassy and polymer dynamics studied by fast field cycling NMR relaxometry: Rouse Regime. *Macromolecules*, 41:5313–5332, 2008.

- [111] E. Schillé, J.-P. Cohen Addad, and A. Guillermo. Concentrated Solutions of Partly Deuterated Triblock Polybutadiene. Segmental Analysis of NMR Properties. *Macromolecules*, 37:2144–2150, 2004.
- [112] G. C. Borgia, P. Fantazzini, A. Ferrando, and G. Maddinelli. Characterisation of crosslinked elastomeric materials by ^1H NMR relaxation time distributions. *Magnetic Resonance Imaging*, 19:405–409, 2001.
- [113] R. Kimmich, M. Köpf, and P. Callaghan. Components of transverse NMR Relaxation in Polymer Melts: Influence of Chain-End Dynamics. *Journal of Polymer Science B*, 29:1025–1030, 1991.
- [114] D. E. Demco, S. Hafner, C. Fülber, R. Graf, and H. W. Spiess. Two-dimensional proton magnetization-exchange NMR spectroscopy in cross-linked elastomers. *Journal of Chemical Physics*, 105:11285, 1996.
- [115] M. Gaborieau, R. Graf, and H. W. Spiess. Investigation of chain dynamics in Poly(n-alkyl methacrylate)s by solid-state NMR: Comparison with Poly(n-alkyl acrylate)s. *Macromoleular Chemistry and Physics*, 209:2078–2086, 2008.
- [116] H. W. Meyer, H. Schneider, and K. Saalwächter. Proton NMR spin-diffusion studies of PS-PB block copolymers at low field: two- vs three-phase model and recalibration of spin-diffusion coefficients. *Polymer Journal*, 44:748–756, 2012.
- [117] M. Mauri, Y. Thomann, H. Schneider, and K. Saalwächter. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34:125–141, 2008.
- [118] M. Gaborieau, R. Graf, and H. W. Spiess. Versatility of the dipolar filter selection: From ^1H nuclear spin diffusion experiment to the measurement of nuclear Overhauser effect in homopolymer melts. *Journal of Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 28:160–172, 2005.
- [119] K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, and K. Saalwächter. Basic principles of static proton low-resolution spin-diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 72:50–63, 2015.
- [120] F. Mellinger, M. Wilhelm, and H. W. Spiess. Calibration of ^1H NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements. *Macromolecules*, 32:4686–4691, 1999.
- [121] H. Schneider, K. Saalwächter, and M. Roos. Complex morphology of the intermediate phase in block Copolymers and semicrystalline polymers as revealed by ^1H NMR spin diffusion experiments. *Macromolecules*, 50:8598–8610, 2017.
- [122] M. Roos, P. Micke, and G. Hempel. Monitoring nuclear spin-flip processes and measuring spin-diffusion constants via hole burning into magnetization. *Chemical Physics Letters*, 536:147–154, 2012.

- [123] J. M. Carella, W. W. Graessley, and L. J. Fetters. Effects of Chain Microstructure on the Viscoelastic Properties of Linear Polymer Melts: Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes. *Macromolecules*, 17:2775–2786, 1984.
- [124] S. J. Park and P. S. Desai and X. Chen and R. G. Larson. Universal Relaxation Behavior of Entangled 1,4-Polybutadiene Melts in the Transition Frequency Region. *Macromolecules*, 48:4122–4131, 2015.
- [125] M. Kehr, N. Fatkullin, and R. Kimmich. Deuteron and proton spin-lattice relaxation dispersion of polymer melts: Intra-segment, intrachain, and interchain contributions. *Journal of Chemical Physics*, 127:084911, 2007.
- [126] N. Fatkullin, A. Gubaidullin, C. Mattea, and S. Stapf. On the theory of the proton free induction decay and Hahn echo in polymer systems: The role of intermolecular magnetic dipole-dipole interactions and the modified Anderson–Weiss approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 137:224907, 2012.
- [127] J. Collignon and H. Sillescu. ^1H -NMR Relaxation in polyethylene melts as studied by the deuteron dilution technique. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18:669–672, 1980.
- [128] R. Kimmich and N. Fatkullin. Self-diffusion studies by intra- and inter-molecular spin-lattice relaxometry using field-cycling: Liquids, plastic crystals, porous media, and polymer segments. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 101:18–50, 2017.
- [129] Marie-Luise Trutschel, Joshua Damron, Anton Mordvinkin, and Kay Saalwächter. unveröffentlichte Daten. *Manuskript*.
- [130] N. Fatkullin, S. Stapf, M. Hofmann, R. Meier, and E. A. Rössler. Proton spin dynamics in polymer melts: New perspectives for experimental investigations of polymer dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407:309–317, 2015.
- [131] R. Meier, A. Herrmann, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, and E. A. Rössler. Long-Time Diffusion in Polymer Melts Revealed by ^1H NMR Relaxometry. *ACS Macro Letters*, 2:96–99, 2013.
- [132] A. Lozovoi, C. Mattea, M. Hofmann, K. Saalwächter, N. Fatkullin, and S. Stapf. Segmental dynamics of polyethylene-alt-propylene studied by NMR spin echo techniques. *Journal of Chemical Physics*, 146:224901, 2017.
- [133] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [134] M. Zamponi, A. Wischniewski, M. Monkenbusch, D. Richter, A. E. Likhtman, G. Kali, and B. Farago. Molecular Observation of Constraint Release in Polymer Melts. *Physical Review Letters*, 96:238302, 2006.

- [135] Y. Matsumiya, K. Kumazawa, M. Nagao, O. Urakawa, and H. Watanabe. Dielectric Relaxation of Monodisperse Linear Polyisoprene: Contribution of Constraint Release. *Macromolecules*, 46:6067–6080, 2013.

Publikationen

- M.-L. Trutschel, A. Mordvinkin, F. Furtado, L. Willner, K. Saalwächter: Time-Domain NMR Observation of entangled Polymer Dynamics: Focus on All Tube-Model Regimes, Chain Center, and Matrix Effects: *Macromolecules*, 51, 2018, 4108-4117
- S. Schlögel, M.-L. Trutschel, W. Chassé, I. Letofsky-Papst, R. Schaller, A. Holzner, G. Rieß, W. Kern, K. Saalwächter: Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices, *Polymer*, 55, 2014, 5584-5595
- S. Schlögel, M.-L. Trutschel, W. Chassé, G. Rieß, K. Saalwächter: Entanglement Effects in Elastomers: Macroscopic vs Microscopic Properties, *Macromolecules*, 47, 2759-2773
- F. Furtado, J. Damron, M.-L. Trutschel, C. Franz, K. Schröter, R. C. Ball, K. Saalwächter, D. Panja: NMR Observations of Entangled Polymer Dynamics: Focus on Tagged Chain Rotational Dynamics and Confirmation from a Simulation Model, *Macromolecules*, 47, 2014, 256-268

Danksagung

Am Ende möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Kay Saalwächter für das Thema, die Betreuung, die Motivation, die Diskussionen und die kritische Durchsicht dieses Manuskriptes sowie die Unterstützung bei der Finanzierung über diverse Drittmittel
- Prof. em. Horst Schneider für die Simulationen und die Unterstützung bei der Bearbeitung der Spindiffusion
- Dr. Günter Hempel für die Berechnung des 3D-Modells, die Hilfe bei Problemen an NMR-Geräten und die vielen wichtigen Hinweise.
- Frank Lange für die Einweisung in die Diffusionsmessung, die Diskussionen über DQ NMR Messungen und die schöne Zeit im gemeinsamen Büro
- Anton Mordvinkin für seine Unterstützung bei der Optimierung der 2p- und 3p-Sequenz, sowie dem kulturellen Austausch und die gute Arbeitsatmosphäre im Büro
- Dr. Filipe Furtado für die Unterstützung bei den DQ-Messungen während meiner ersten Elternzeit und die netten Gespräche
- Joshua Damron für einige ^2H -DQ Messungen und die Untersuchung der punktweise deuterierten Proben im Rahmen seines Fulbright Stipendiums
- Dr. Cornelius Franz für die Einweisung in die Bruker Topspin Software und die unterhaltsame Zeit im gemeinsamen Büro
- Stefan Gröger für die Einweisung und die Hilfe bei der Messung der hochaufgelösten Spektren, die vielen Gespräche und Hinweise
- Dr. Martin Hoffmann für die teilweise Durchsicht des Manuskriptes
- Sophie Reimann für die DSC-Messungen
- Pierre Seiboth für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen
- Generell den beiden Fachgruppen NMR und Biophysik für die gute Zusammenarbeit, die Ausflüge und Grillnachmittage

Abschließend möchte ich mich noch ganz herzlich bei meiner Familie für die Unterstützung bei der Kinderbetreuung, die Motivation und die Durchsicht dieses Manuskriptes bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Marie-Luise Stefanie Trutschel geb. Lehnich
geb. 07.07.1985 in Halle (Saale)
verheiratet, zwei Kinder
Deutsch

Schulbildung

1992 - 1996 Grundschule "Hanns Eisler" in Halle (Saale)
1996 - 2005 Giebichenstein Gymnasium "Thomas Müntzer" in Halle (Saale)

Universitäre Bildung

2005 - 2011 Studium der Medizinischen Physik an der
Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg
01/2011 Diplom in Medizinischer Physik, Titel der Diplomarbeit:
"NMR-Untersuchungen der Kettendynamik in Polymerschmelzen"
seit 04/2011 Promotionsstudium in der Fachgruppe NMR der MLU
im Bereich Festkörper NMR und Polymerphysik
seit 06/2012 Teilnahme am Graduiertenkolleg (iGK) des SFB Transregio 102
"Polymere unter Zwangsbedingungen"

Angestelltenverhältnisse

04/2011 - 06/2016 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der FG NMR
08/2012 - 08/2013 Elternzeit
04/2016 - 08/2017 Elternzeit
seit 02/2018 wissenschaftliche Mitarbeiterin der Fachgruppe
Pharmazeutische Technologie am Institut für Pharmazie
der MLU

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe und die aus anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich habe noch keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen und diese Dissertation in keiner Form schon einmal an einer anderen Fakultät vorgelegt.

Halle (Saale), den
