

CHARAKTERISIERUNG VON KRISTALLINER
UND AMORPHER PHASE TEILKRISTALLINER
POLYMERE MITTELS FESTKÖRPER-NMR

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

HERRN RICARDO KURZ

GEB. AM 18.05.1987 IN HALLE/SAALE

Gutachter:

1. Prof. Dr. Kay Saalwächter
2. Prof. Dr.-Ing. René Androsch
3. Prof. Dr. Siegfried Stapf

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 06.06.2018

Öffentliche Verteidigung: 22.10.2018

Wir stehen noch immer vor der Tür,
hinter der die großen Antworten warten.
Arthur Miller (1915-2005)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Methodik der Kernresonanzspektroskopie	5
2.1. Historische Entwicklung	5
2.2. Theoretische Grundlagen der NMR	6
2.2.1. Quantenmechanische Beschreibung	6
2.2.2. Semiklassischer Ansatz: Vektormodell und Produktoperator	13
2.3. Charakteristische Wechselwirkungen	14
2.3.1. Chemische Verschiebung	14
2.3.2. Dipolare Wechselwirkung	15
2.3.3. Spindiffusion	17
2.4. Das NMR Experiment	18
2.4.1. Technische Grundlagen	18
2.4.2. Das NMR-Signal	18
2.4.3. Anregungen von Kohärenzen höherer Ordnung	21
2.4.4. Entkopplung	21
2.4.5. T_1 , T_2 und $T_{1\rho}$ -Relaxation	22
2.4.6. Filtersequenzen	25
3. Teilkristalline Polymere	27
3.1. Polymere in der Schmelze	27
3.1.1. Allgemeine Kenngrößen	27
3.1.2. Modell der freien Kette und Modell der realen Kette	28
3.1.3. RIS-Modell	29
3.1.4. Kettendynamik nach dem Doi-Edwards-Modell	30
3.1.5. Zusammenfassung: Doi-Edwards-Modell	36
3.2. Ausbildung der teilkristallinen Struktur	37
3.2.1. Voraussetzungen der Kristallisation	37
3.2.2. Finale Struktur und Strukturparameter	37
3.2.3. Abhängigkeit der Strukturparameter und bisherige Befunde	39
3.2.4. Energetische Betrachtung	39
3.2.5. Kinetische Kristallisationsmodelle	41
3.2.6. Mehrstufige Modelle	42
3.2.7. Unzulänglichkeiten bisheriger Modelle	42
3.2.8. Vergleich charakteristischer Zeiten bei der Strukturbildung	43
3.3. Der α_c -Prozess in crystal-mobile Polymeren	43
3.4. Die Modellsubstanzen PEO und PCL	46
3.5. Vorbereitende Messungen	47
4. Untersuchungen des kristallinen Bereichs	49
4.1. Das FID-Experiment	49
4.1.1. Pulssequenz und Messsignal	49
4.1.2. Signalkomponenten und Anpassung mittels empirischer Funktionen	50

4.1.3.	MAPE-Filter-Sequenz	52
4.1.4.	Verarbeitung der Daten	53
4.1.5.	Ergebnisse: Strukturparameter von PCL und PEO	54
4.2.	Untersuchung des α_c -Prozesses mittels FID-Analyse	58
4.2.1.	Nachweis der α_c -Relaxation in PCL und PEO	58
4.2.2.	Quantitative Analyse in PEO: Theorie	59
4.2.3.	Quantitative Analyse in PEO: Ergebnisse	62
4.3.	$R_{1/\rho}$ -Messungen	65
4.3.1.	Pulssequenz und Wirkungsweise	65
4.3.2.	Datenverarbeitung und Ergebnisse: Spin-Lock in Resonanz	66
4.3.3.	Datenverarbeitung und Ergebnisse: Lee-Goldberg-Spin-Lock	67
4.3.4.	Modellrechnungen	68
4.4.	Das CODEX Experiment	69
4.4.1.	Pulssequenz und Wirkungsweise	69
4.4.2.	Messgröße S/S_0 und Simulationen	71
4.4.3.	Ergebnisse	71
4.5.	Anpassung des Sprungprozesses mittels Monte-Carlo-Simulationen	73
4.5.1.	Simulationsmodell	73
4.5.2.	Ergebnisse	74
4.6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	75
4.6.1.	Vergleich der Methoden	75
4.6.2.	Interpretation der Messergebnisse	76
5.	Untersuchungen des amorphen Bereichs	79
5.1.	Charakterisierung der Dynamik mittels T_2 -Analyse	79
5.2.	Analyse der Segmentdynamik mittels ^{13}C - T_1 -Messungen	80
5.2.1.	Einfluss der Segmentdynamik auf die Korrelationsfunktion	80
5.2.2.	Torchia-Pulssequenz	81
5.2.3.	Datenanalyse	82
5.2.4.	Ergebnisse	83
5.3.	Das Doppelquanten-NMR-Experiment	84
5.3.1.	Funktionsweise und Pulssequenz	84
5.3.2.	Zusammenhang zwischen NMR-Messgröße und Polymerdynamik	86
5.3.3.	Datenanpassung	88
5.3.4.	Ergebnisse: PCL	88
5.4.	Die Korrelationsfunktion der amorphen Bereiche von PCL	93
5.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	95
5.5.1.	Vergleich der Methoden	95
5.5.2.	Interpretation der Ergebnisse	96
6.	Modellbildung und Diskussion	99
7.	Zusammenfassung	107
A.	Anhang: Experimentelle Details	109
A.1.	Experimentell benutzte Hardware	109
A.2.	Probenpräparation	109
A.3.	Softwareprogramme	109
B.	Anhang: Pulssequenzen	111
B.1.	MAPE-Filtersequenz	111

B.2. Das CODEX-Experiment	113
B.3. Das abgewandelte Torchia-Experiment	115
B.4. DQ-Experiment	116
C. Anhang: Unterstützende Ergebnisse	121
C.1. zur ^1H -FID-Analyse	121
C.2. zum $R_{1\rho}$ -Experiment	122
C.3. zu den ^{13}C - T_1 -Experimenten	123
Literaturverzeichnis	127

1. Einleitung

Kunststoffe stellen heutzutage einen bedeutenden Anteil an den von Menschen verarbeiteten Materialien dar. Polymere werden in fast allen Bereichen sowohl des täglichen Lebens, als auch in Wissenschaft, Raumfahrt, Technik und Medizin verwendet. Aufgrund ihrer auf Kohlenwasserstoffen basierenden Struktur ist die Herstellung und Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen möglich, weswegen der energetische Aufwand gering ist. Dies geht meist mit einem vergleichsweise geringen Kostenaufwand einher. Überhaupt wurden bis zum Jahr 2015 8.3 Milliarden Tonnen Polymere hergestellt; 50 % davon allein seit dem Jahr 2000 [1].

Die meisten Polymere können sich bei Abkühlung lokal ordnen und bilden aus Lamellen bestehende Kristallite aus, wobei ein Teil der Ketten in einem amorphen Zustand verbleibt [2]. Diese Stoffe bilden die Klasse der teilkristallinen Polymere (SC-Polymere). In Abhängigkeit von der chemischen Struktur und der Verarbeitung können sich SC-Polymere in ihren makroskopischen Eigenschaften stark unterscheiden. Aufgrund der mannigfaltigen Möglichkeiten Polymere chemisch zu verändern und unter unterschiedlichen Bedingungen zu verarbeiten, sind die möglichen Anwendungsgebiete enorm. Ein grundlegendes physikalisches Verständnis und eine Erklärung für die Ausformung einer bestimmten Struktur in Abhängigkeit von den Stoffparametern und den äußeren Bedingungen während der Kristallisation ist aus diesem Grund seit Jahrzehnten Ziel einer breit angelegten Forschung.

Die Forschung an Polymeren geht zurück auf die Untersuchung von deren Zusammensetzung als kovalent gebundene makromolekulare Strukturen durch Staudinger [3]. Als weitere Pioniere der Polymerforschung sind die mit dem Nobelpreis ausgezeichneten P. Flory und P.-G. De Gennes zu nennen. Ersterer für seine Untersuchungen von Polymeren in Lösung und letzterer für die Erkenntnis, dass Methoden zur Untersuchung von einfachen Systemen auf komplexe Strukturen wie Polymere verallgemeinert werden können. Außerdem wurden zahlreiche Modelle entwickelt, um den Vorgang der Strukturbildung bei der Kristallisation von Polymeren zu beschreiben. Die meisten allgemein akzeptierten Theorien behandeln als zentrale Frage, welche Lamellendicken unter welchen Bedingungen entstehen und versuchen den dem zugrundeliegenden Mechanismus zu ergründen. Für die frühen und etablierten Theorien von Hoffman und Lauritzen [4, 5] sowie von Sadler und Gilmer [6] stehen dabei kinetische Überlegungen zur Anlagerung von Kettenteilen an die Wachstumsfront im Fokus. Neuere Modelle gehen von einer Art Vorordnung der Polymerketten vor der eigentlichen Kristallisation aus und sind in die Kategorie der mehrstufigen Modelle einzuordnen [7–9].

Obwohl die amorphen Anteile, in welcher die Kristallite eingebaut sind, einen elementaren Anteil an der Struktur von SC-Polymeren ausmachen, ist deren Natur nur selten Gegenstand wissenschaftlicher Ausarbeitungen. Zu Nennen sind insbesondere die Arbeiten von Sommer, Fougnyes und Rault [10–12]. Der Einfluss der amorphen Phase auf die Strukturbildung verbleibt jedoch unklar. Schon in frühen Untersuchungen wurde die Frage diskutiert, ob sich die Polymerketten in den amorphen Bereichen während oder nach der Kristallisation reorganisieren können. Ursprünglich argumentierten Flory und Yoon mit-

hilfe des Rouse-Modells, dass die Ketten im teilkristallinen Zustand höchstwahrscheinlich fixiert sind, da sich eine Polymerkette in mehrere Kristallite einbaut [13]. Demgegenüber steht die Erkenntnis von Di Marzio et al., welcher verschiedene Modelle verglich [14] und zum Schluss kam, die von Flory und Yoon vorhergesagten Entschlaufungszeiten, aufgrund von fundamentalen Inkonsistenzen in deren Abschätzung um bis zu fünf Größenordnungen korrigieren zu können. Daraus schlussfolgerte er, dass Entschlaufung während der Kristallisation sehr wohl möglich sei. Klein und Ball verglichen die Anlagerungsraten verschiedentlich geformter Sequenzen von Polymerkettenteilen an die Wachstumsfront und kamen ebenfalls zu dem Schluss, dass Entschlaufung, während des Kristallisationsprozesses möglich sei. Auch wenn hier hervorgehoben, bleibt die Untersuchung der Rolle der amorphen Phase eine Ausnahme und deren Einfluss unklar.

Obwohl die Polymerketten in den kristallinen Bereichen sehr geordnet vorkommen, existiert dort ein Diffusionsprozess, welcher es den Ketten erlaubt durch den Kristall zu diffundieren, ohne dass dessen Integrität Schaden nimmt. Diese Polymere werden α_c -mobil und der stattfindende Prozess die α_c -Relaxation genannt [15]. Existenz oder Abwesenheit dieser Eigenschaft entscheidet über grundlegende makroskopische Eigenschaften wie Flexibilität, Kriechen, Sprödigkeit [16, 17] sowie Dehnbarkeit [18]. Aufgrund seiner einfachen Struktur war Polyethylen (PE) das am meisten hinsichtlich des Einfluss der α_c -Mobilität untersuchte Polymer [15], wobei zumeist mechanische Methoden und Dielektrizitätsspektroskopie verwendet wurde. Frühe Untersuchungen konzentrierten sich meist auf den Einfluss auf makroskopische Polymereigenschaften, wobei als Modellsysteme häufig aus der Lösung hergestellte Einkristalle präpariert und untersucht wurden [19, 20]. Hikichi und Furuichi [21] sowie Olf und Peterlin [22], fanden die α_c -Relaxation in PE-Kristallen und schrieben sie, ohne genaue Kenntnis über den molekularen Ursprung zu haben, Oszillationen und Rotationen der Ketten im Kristall zu. Reneker et al. stellten Überlegungen zu verschiedenartigen Punktdefekten an, welche sich durch den Kristall bewegen [23]. Ashcraft und Boyd konnten belegen, dass die α_c -Relaxation tatsächlich auf die kristallinen Bereiche zurückzuführen ist [24] und Mansfield und Boyd ermittelten mittels Berechnungen ein Modell, welches eine Verdrillung der Polymerkette um 180° vorsieht, die durch den Kristall diffundiert [15].

Frühe Simulationen der Moleküldynamik (MD) legten nahe, dass die Kettendynamik im Kristall auf verschiedene Defektarten zurückzuführen sei, welche sich durch den Kristall bewegen [25]. Genauer gesagt sei der Grund eine Kombination von lokalen Defekten mit langreichweitigen Verdrillungen der Ketten im Kristall. Auch Ewen, Strobl und Richter diskutierten den α_c -Prozess als Defektwanderung durch den Kristall, welcher dann bei voll gestreckten Ketten zu einem Translationsprozess der Kette führt. Boyd klassifizierte teilkristalline Polymere in drei Kategorien verschiedener Kristallinität von niedrig-kristallin über mittel- zu hochkristallinen Polymeren. Letztere gingen dabei stets mit der Existenz von α_c -Relaxation in den kristallinen Bereichen einher [26]. Später konnten Hu und Schmidt-Rohr nachweisen, dass das Vorhandensein eines α_c -Prozesses die wichtige makroskopische Eigenschaft sehr hoher Dehnbarkeit bedingt [18]. Außerdem erklärten sie die α_c -Mobilität mit gleichzeitig stattfindenden Rotations- und Translationsbewegungen der Ketten in den Kristalliten und führten, der Idee von Boyd folgend, die Klassifizierung in *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymere ein, je nachdem, ob α_c -Relaxation präsent ist oder nicht. Neuere Moleküldynamik Simulationen von Mowry und Ruthledge legen nahe, dass zur Defektwanderung in Polyethylen eine Kombination verschieden gearteter Defektstrukturen beitragen. Trotz all dieser Erkenntnisse und Untersuchungen bleibt die α_c -Relaxation in den gängigen Kristallisationsmodellen unberücksichtigt oder wird ledig-

lich impliziert. Eine Ausnahme stellen allenfalls die Überlegungen von Rault dar, der einen quantitativen Zusammenhang zwischen entstehender Lamellendicke und dem α_c -Prozess herleitet.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, den Einfluss von Kristallisationsbedingungen, intrakristalliner Dynamik sowie Struktur und Mobilität der amorphen Phase von teilkristallinen Polymeren auf den Kristallisationsvorgang und die Ausbildung der finalen Struktur zu untersuchen. Zur Untersuchung von Polymeren und deren mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften haben sich viele wissenschaftliche Methoden als geeignet erwiesen. Zu Nennen sind die Röntgenstreuung [27] und Infrarotspektroskopie [28] zur Aufklärung der Struktur, Rheologie und mechanische Messungen zur Aufklärung makroskopischer Eigenschaften wie dem Kriechverhalten und Zugfestigkeitseigenschaften, Dielektrizitätsmessungen [29] für Untersuchungen der Morphologie und die dynamische Differenzkalorimetrie zur Bestimmung der Kristallinität [30]. Zur Charakterisierung von Dynamik und Struktur hat sich außerdem die Kernresonanzspektroskopie (NMR - *Nuclear Magnetic Resonance*) als hervorragend geeignete Methodik etabliert. Frühe NMR-Untersuchungen, wie die von Hikichi und Furuichi [21] sowie Olf und Peterlin [22] wurden zur Charakterisierung von intrakristalliner Mobilität in PE genutzt. Zu nennen ist auch die Arbeit von McCall und Douglas [31], welche mittels $T_{1\rho}$ -NMR die Größenordnung der Mobilität in den Kristalliten ermittelten. Auch Hu und Schmidt-Rohr nutzten NMR zur Klassifizierung von crystal-mobile und crystal-fixed Polymeren und Schmidt-Rohr und Spiess entwickelten aufwändige ^{13}C -NMR-Methoden zur Charakterisierung des α_c -Prozesses [32]. Die Kernresonanzspektroskopie hat sich heutzutage als die am besten geeignete Methode zur Untersuchung der α_c -Relaxation etabliert [16, 32–40]. Beispiele zur Untersuchung der amorphen Phase mittels NMR sind jedoch rar.

Während sich experimentelle Untersuchungen zur Strukturbildung in Polymeren häufig auf das chemisch simple PE konzentrierten, sollen in dieser Arbeit hauptsächlich Polyethylenoxid (PEO), das schon früh den crystal-mobile-Polymeren zugeordnet werden konnte [41] und Poly- ϵ -Caprolakton (PCL) für die Klasse der crystal-fixed-Polymere untersucht werden. Zuerst werden die Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie diskutiert und eine Einführung in die für diese Arbeit relevanten Teile der Polymerphysik gegeben. Danach ist die Arbeit in zwei Hauptkapitel getrennt, welche nacheinander die Untersuchungen der kristallinen Bereiche und hiernach die der amorphen Bereiche vorstellen, gefolgt von einem zusammenfassenden Abschnitt. Dabei werden verschiedentlich präparierte Systeme unterschiedlicher Morphologie miteinander verglichen und der Einfluss der α_c -Relaxation in PEO getestet sowie die amorphen Phasen beider Polymere charakterisiert. Außerdem wird der Versuch unternommen, die amorphe Phase in ein Modell zur Kristallisation einzubinden.

2. Methodik der Kernresonanzspektroskopie

In diesem Kapitel werden zu Beginn bedeutende geschichtliche Evolutionsschritte der Kernmagnetresonanzspektroskopie vorgestellt. Außerdem werden deren Grundlagen und die mit ihr einhergehende Phänomene, soweit zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig, erläutert. Dabei werden vor allem die elementaren Wechselwirkungen veranschaulicht und das NMR-Experiment ausführlich diskutiert.

2.1. Historische Entwicklung

Die Methodik der kernmagnetischen Resonanz (NMR) basiert auf der Existenz des Kernspins, oder auch des Gesamtdrehimpulses, eines Atomkerns. Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts gelang die Entdeckung der Richtungsquantelung von Drehimpulsen [42, 43] von Silberatomen und damit jener von Elektronen. Zusammen mit dem Wissen über die Aufspaltung von Energieniveaus in der Atomphysik unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes, des so genannten Zeeman-Effektes [44], legte dies die Basis für die weitere wissenschaftliche Behandlung der allgemeinen atomaren Teilcheneigenschaft Spin oder des Eigendrehimpuls' mittels Magnetfeldern auch von Atomkernen. Rabi gelangen mit der Entdeckung der Methode der Molekularstrahlmagnetresonanzdetektion [45], zur Bestimmung magnetischer Momente von Atomkernen, erste im Nachhinein der NMR zuzuordnende Experimente. Als Begründer der NMR im heutigen Sinne gelten Purcell und Bloch [46, 47], welche unabhängig voneinander die Kernspinresonanz entdeckten und deren wissenschaftliches Werk mit dem Nobelpreis prämiert wurde. In den darauffolgenden Jahren fand die *continuous-wave* (CW)-Spektroskopie breite Anwendung, vor allem zur Aufklärung chemischer Bestandteile von Proben und deren mikroskopischer Struktur. Hierbei werden Resonanzen beobachtet, indem die Magnetfeldstärke eines Elektromagneten über den Stromfluss langsam verändert wird, wobei konstant mittels eines Transmitters im Hochfrequenzbereich eingestrahlt wird (auch das Variieren der Frequenz bei konstantem Magnetfeld ist möglich). Einen bedeutenden Evolutionsschritt erlebte die NMR in den 1960er Jahren durch die mit dem Nobelpreis ausgezeichnete technische Umsetzung der Idee einer Effizienzsteigerung des NMR-Experimentes durch Einstrahlung eines Hochfrequenzpulses, der gleichsam mehrere Resonanzen anregt; auch im Zusammenhang mit der 2D-NMR durch Ernst [48]. In Kombination mit der Fourier-Transformation konnte nun ein NMR Spektrum aus dem Zeitsignal der abfallenden Magnetisierung (FID - *Free Induction Decay*) nach diesem Puls erzeugt werden, welches verschiedene Resonanzen gleichzeitig abdeckt. Im gleichen Jahrzehnt wurde durch die Erfindung supraleitender Magnete [49] ein weiteres Problem der NMR hinreichend gelöst. Magnetfelder mussten nun nicht mehr mittels großer durch äußerlich angelegte Spannungen hervorgerufene starke Ströme produziert werden, vielmehr konnte nun ein konstantes Feld durch Kühlen einer Spule in den supraleitenden Temperaturbereich erzeugt werden. Des Weiteren brachte die Erfindung des Magic-Angle-Spinning (MAS) zeitgleich durch Lowe und Andrew et al. [50, 51] weitreichende Verbesserungen, insbesondere bei der Untersuchung von Festkörpern.

In den 70er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts wurde mit der Magnetresonanztomographie ein bildgebendes Verfahren entwickelt [52, 53], welches in erster Linie für medizinische Anwendungen äußerst hilfreich wurde und bis heute eine Standardmethodik darstellt. Darauf folgend erlebte die NMR eine kontinuierliche Anwendung und Entwicklung in verschiedenen Anwendungsfeldern bis heute. Zur Verbesserung der spektralen Auflösung wurden stetig Magneten mit höheren Feldstärken entwickelt, wobei heute Magneten mit 28.1 Tesla (Larmorfrequenz 1.2 GHz) erhältlich sind [54]. Außerdem wurden NMR-Sequenzen mit multiplen Pulsen für immer speziellere Anwendungen sowie die mehrdimensionale NMR, also die gleichzeitige Anregung und Detektion verschiedener Atomkerne innerhalb eines NMR-Experimentes entwickelt nach der Idee von Jeener [55, 56]. Wüthrich [57] und andere entwickelten diese Experimente zu einer fundamentalen Methode der NMR weiter, wofür dieser den Nobelpreis für Chemie in Kombination mit Anwendungen in der Molekularbiologie überreicht bekam. Für die Aufzeichnung des FID ist auch die technische Entwicklung hin zu kürzeren Totzeiten interessant. Weitere Details zur Geschichte der NMR können in der Literatur gefunden werden [58]. Heute findet die NMR in sehr vielen Bereichen der Wissenschaft und Medizin Anwendung. Insbesondere in der Physik und Chemie ist sie zu einer Standardmethode geworden.

2.2. Theoretische Grundlagen der NMR

2.2.1. Quantenmechanische Beschreibung

Atome bestehen aus Protonen und Neutronen, welche sich im Atomkern befinden und Elektronen, welche ebendiesen umgeben. Protonen und Neutronen setzen sich aus den Fundamentarteilchen Quarks zusammen. Elementarteilchen mit der fundamentalen Eigenschaft Spin besitzen ein magnetisches Dipolmoment. Die NMR konzentriert sich auf die Behandlung des Atomkerns, weshalb hier nur die Eigenschaften von dessen Bestandteilen diskutiert werden. Sowohl Protonen, als auch Neutronen besitzen einen Spin S , der sich aus den Spins der jeweiligen 3 Quarks (jeweils wiederum $S = +1/2$) ergibt, aus denen sie sich zusammensetzen, wobei sich 2 derer paarweise zusammenfinden und der Gesamtspin stets dem des verbleibenden Quarks entspricht. Aus historischen Gründen wird der Spin auch Eigendrehimpuls genannt, obwohl es keinerlei wissenschaftlichen Beweis dafür gibt, dass sich Elementarteilchen etwa um ihre eigene Achse drehen würden. Lediglich der mathematische Formalismus ist ähnlich, d. h. die Eigenschaft Spin hat in mancherlei Hinsicht die physikalische Auswirkung, als handle es sich dabei um einen Eigendrehimpuls. Des Weiteren ist die Eigenschaft Spin unveränderlicher intrinsischer Bestandteil von Protonen und Neutronen. Während selbst in der Quantenmechanik einem rotierenden Teilchen Energie zugegeben und abgenommen werden kann, z. B. durch Temperaturänderung, wobei sich sein quantisierter Drehimpuls und damit sein Zustand ändert, ist dies beim Spin nicht möglich. Da Atomkerne zumeist aus mehreren Protonen und Neutronen bestehen, addieren bzw. subtrahieren sich deren Spins zu einem gemeinsamen Gesamtspin I , Kernspin genannt, auf. Wenn möglich finden sich Spins paarweise antiparallel zusammen, wodurch sich der Gesamtspin aufhebt. Dies beschreibt lediglich das Verhalten im Grundzustand, jedoch erfordern andere als die Grundzustände extrem hohe Energien [59], weshalb diese angeregten Zustände vernachlässigt werden können. Der Kernspin kann nun verschiedene halbzahlige oder ganzzahlige Werte zwischen 0 und 7 annehmen, je nachdem wie effizient sich die Spins der Protonen und Neutronen antiparallel anordnen und damit ausmitteln können. Alle Untersuchungen dieser Arbeit beschäftigen sich mit den Isotopen ^1H und ^{13}C ,

welche beides Kerne mit $I = 1/2$ sind. Im Folgenden werden nur solche Spezies behandelt.

In der Quantenmechanik kann der Zustand eines Systems durch die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ beschrieben werden. Eine Messgröße oder Observable O ist der Erwartungswert $\langle\langle\hat{O}\rangle\rangle$ des zugehörigen Operators \hat{O} . O lässt sich durch

$$O = \langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

ermitteln. Außerdem lässt sich jede Gesamtwellenfunktion in einen vollständigen orthonormalen Satz Eigenfunktionen ϕ_i entwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i \phi_i \quad (2.2)$$

Ein Zustand kann im Hilbertraum durch den in Gleichung 2.2 angegebenen Zustandsvektor ausgedrückt werden, der aus einer Superposition der Basisvektoren, also der Grundzustände ϕ_i zusammengesetzt ist. Jeder reine Zustand für sich ist ein stationärer Zustand mit der Eigenfunktion $|\Psi(t)\rangle = |\Psi(0)\rangle * \varphi(t)$. Der Zustand $\Psi(0)$ ist per se nicht zeitabhängig. Die Zeitabhängigkeit steckt ausschließlich in seiner quantenmechanischen Phase $\varphi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{m_s}t}$. Bei Zuständen die sich durch Linearkombination zweier reiner Zustände bilden, bleibt die Zeitabhängigkeit, welche durch den Phasenfaktor in die Rechnung kommt, bei der Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\|\Psi(t)\|^2$ erhalten.

Es wird die so genannte Larmor-Präzession definiert; eine hypothetische Präzession mit der Magnetfeldrichtung als Achse. Die Larmor-Frequenz ω_L ist dabei proportional zur Magnetfeldstärke des äußeren angelegten Feldes B_0 :

$$\omega_L = \gamma B_0. \quad (2.3)$$

Es ergibt sich also für den Phasenwinkel

$$\varphi(t) = e^{\pm i\omega_L t}. \quad (2.4)$$

Rechnerisch analog zur Präzession eines makroskopischen Objektes ändern die einzelnen Zustände also ihre Ausrichtung mit $\omega_L t$ um die z-Achse, was in der Mechanik eine Präzession wäre. Es sei jedoch betont, dass es sich hier lediglich um mathematische Analogien handelt. Die Frage, ob Spins wirklich präzedieren, ist rein philosophischer Natur.

Im feldfreien Raum ist der Spinzustand $|\Psi\rangle$ von Spin-1/2-Kernen ($s = 1/2$) entartet, d. h. die Ausrichtungen des Spins sind energetisch nicht unterscheidbar. In der klassischen Physik hat jedes geladene Teilchen mit Drehimpuls auch ein magnetisches Dipolmoment. Bei Spin-1/2-Teilchen ist ein solches Dipolmoment μ intrinsisch zu finden, welches durch den Spin I verursacht wird und mit diesem über das gyromagnetische Verhältnis γ mit $\mu = \gamma I$ oder in Operatorschreibweise mit

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I}. \quad (2.5)$$

verknüpft ist. Gelangen Spin-1/2-Kerne nun in ein magnetisches Feld, hebt sich die Entartung auf. Dies wird als Zeeman-Effekt des Kerns bezeichnet. Um eine einheitliche Betrachtung zu gewährleisten, ist es der Einfachheit halber angebracht, ein einheitliches Bezugssystem zu wählen, mit welchem im Folgenden gearbeitet wird. Es sei so gewählt, dass das statische Magnetfeld in z-Richtung zeigt. Dieses System wird auch als Laborkoordinatensystem (LKS) bezeichnet. Auch alle weiteren Felder und deren resultierende Wechselwirkungen werden in diesem LKS betrachtet. Die B_0 -Feldrichtung wird nun als

Quantisierungsachse herangezogen und es kann ein Hamiltonoperator für den Zeeman-Effekt angegeben werden mit

$$\hat{H}_0 = -\gamma B_0 \hat{I}_z. \quad (2.6)$$

Reine Zustände $|\Psi\rangle = |s, m_s\rangle$ (mit Spinnmagnetquantenzahl $m_s = \pm 1/2$) sind nun nicht mehr entartet. Der Spinzustand lässt sich durch eine Superposition

$$|\Psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle \quad (2.7)$$

zweier Einspineigenfunktionen, d. h. zweier reiner Energieeigenzustände

$$|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.8)$$

und

$$|\beta\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.9)$$

verstehen (siehe Gl. 2.2). c_α und c_β sind die Koeffizienten der Eigenfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Es gilt die Normierungsbedingung $|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1$. Die Schrödingergleichung für den Hamiltonoperator des Zeeman-Effektes ergibt sich zu

$$\hat{H}_0 |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.10)$$

$$-\gamma B_0 \hat{I}_z |s, m_s\rangle = E_{m_s} |s, m_s\rangle. \quad (2.11)$$

$|s, m_s\rangle$ sind Eigenfunktionen von \hat{I}_z mit den Eigenwerten m_s . Daraus folgt für die Energien der Zustände:

$$E_{m_s} = m_s \hbar \gamma B_0 \quad (2.12)$$

mit ($m_s = \pm \frac{1}{2}$), wobei zwischen ihnen eine Energiedifferenz

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (2.13)$$

besteht.

Im Allgemeinen erlaubt die Aufspaltung in verschiedene Energieniveaus im Magnetfeld erst das NMR-Experiment. Während im Gleichgewicht die Besetzungen $N_{\alpha/\beta}$ zweier (Spin-1/2) Energieniveaus E_{m_s} nach Boltzmann, also $\sim \exp \frac{\Delta E}{k_b T}$, verteilt sind ($(N_\alpha - N_\beta)/N_\alpha \sim 10^{-4}$), kann eingestrahlte Energie mit dem Betrag ΔE absorbiert werden, wobei sich die Besetzungszahlen der Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ angleichen. Im Gleichgewicht verbleibt demnach ein von 0 verschiedener Mittelwert der Dipolmomente $\bar{\mu}$ und somit eine makroskopische Magnetisierung der Probe in z- oder B_0 -Richtung, während nach Einstrahlung die Magnetisierung in z-Richtung von der Einstrahlungsdauer abhängt und auch 0 werden kann. Die Einstrahlung erfolgt hierbei mittels eines Senders, welcher Strahlung im Hochfrequenzbereich, so genannte Radiofrequenz (rf-)strahlung, emittiert. Die rf-Strahlung wirkt als mit ω_{rf} oszillierendes magnetisches Feld B_1 , welches am Kernort um Größenordnungen schwächer ist als B_0 . Wird jedoch lange genug, d. h. über eine Zeitdauer $\tau_{rf} \gg \frac{1}{\omega_L}$ in Resonanz mit ω_L eingestrahlt, kann der Spinzustand trotzdem entscheidend manipuliert werden. Im Gegensatz zur Situation ausschließlich im B_0 -Feld, sind nun sowohl die Zustände als auch deren Energien zeitabhängig. Der Hamiltonoperator für das rf-Feld lässt sich am besten in einem mit $\omega_L t$ rotierenden Koordinatensystem (rf-System) darstellen [60]

$$\hat{H}_1 = -\gamma B_1 \hat{I}_x. \quad (2.14)$$

Der Gesamthamiltonoperator im B_0 -Feld ergibt sich dann zu

$$\hat{H}_{\text{ges}} = -(\gamma B_0 + \omega_{\text{rf}})\hat{I}_z - \gamma B_1 \hat{I}_x. \quad (2.15)$$

Nach Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung für \hat{H}_{ges} , was hier aus Platzgründen nicht weiter ausgeführt wird, erhält man für die Koeffizienten c_α und c_β (siehe Gl. 2.7) eine Zeitabhängigkeit folgend [60]:

$$c_\alpha(t) = c_\alpha(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + i c_\beta(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) \quad (2.16)$$

und

$$c_\beta(t) = c_\beta(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + i c_\alpha(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) \quad (2.17)$$

mit $\omega_1 = \gamma B_1$. Während der Einstrahlung ändert sich also die Besetzung der Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ zeitabhängig. Bei einer Einstrahldauer $\tau_{\text{rf}} = \frac{2\pi}{2\omega_1}$ ergibt sich

$$c_\alpha\left(\frac{2\pi}{2\omega_1}\right) = i c_\beta(0) \text{ sowie } c_\beta\left(\frac{2\pi}{2\omega_1}\right) = i c_\alpha(0). \quad (2.18)$$

In der NMR wird dies als π -Puls bezeichnet und stellt ein fundamentales Prinzip dar. Die Besetzung der Energieniveaus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ wird invertiert, d. h. das energetisch höhere Niveau ist nach Einstrahlung stärker besetzt als das niedrigere. Mit der Wahl von τ_{rf} kann nun jede beliebige Besetzung zwischen Ausgangszustand und vollständiger Besetzungsinversion gewählt werden. Wählt man $\tau_{\text{rf}} = \frac{\pi}{2\omega_1}$ sind beide Zustände gleich stark besetzt; ein so genannter $\frac{\pi}{2}$ -Puls.

In der NMR werden Spins in einer großen Gruppe von nicht unterscheidbaren Einzelspins (Spinensemble) untersucht. Um vom einzelnen Spin zur Beschreibung makroskopischer Proben und damit eines Spinensembles in der Größenordnung von N_a (Avogadro-Konstante) zu kommen, bedient man sich des Dichtematrixformalismus'. Hierbei stellt man sich ein Spinensemble vor mit einer Anzahl Spins, von welchen man die Wahrscheinlichkeiten p_Ψ betrachtet, mit denen sich die Spins im jeweiligen Zustand $|\Psi\rangle$ befinden. Gleichung 2.1 kann dann formuliert werden als

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{\Psi} p_{\Psi} \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

und zusammen mit Gleichung 2.2, der Entwicklung der Gesamtwellenfunktion in Eigenfunktionen, ergibt sich

$$\begin{aligned} O &= \sum_{\Psi} p_{\Psi} (\langle \phi_1 | c_1^* + \langle \phi_2 | c_2^* + \dots) \hat{O} (c_1 | \phi_1 \rangle + c_2 | \phi_2 \rangle + \dots) \\ &= \sum_{\Psi} p_{\Psi} (c_1^* c_1 \langle \phi_1 | \hat{O} | \phi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \phi_1 | \hat{O} | \phi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \phi_2 | \hat{O} | \phi_1 \rangle + \dots) \\ &= \sum_{\Psi} p_{\Psi} \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{O} | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Zur qualitativen Betrachtung von NMR-Experimenten und deren Pulssequenzen ist es sinnvoll, Operatoren in Matrixschreibweise auszudrücken. Dies ist eine in der Quantenmechanik und insbesondere in der NMR häufig verwendete Vorgehensweise. \hat{O} ließe sich in der Basis $|\Psi\rangle = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ mittels

$$O = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{O} | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{O} | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{O} | \beta \rangle \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

darstellen. Die Operatoren der Grundzustände \hat{I}^2 , \hat{I}_x , \hat{I}_y und \hat{I}_z sind elementar zur Beschreibung der Entwicklung der Magnetisierung während der Pulsfolgen. Aus Ihnen lassen sich die Erwartungswerte der Operatoren für die Magnetisierungskomponente in die jeweilige Richtung bestimmen. In der Spin- $\frac{1}{2}$ -Basis mit den Zuständen $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ lassen sie sich in Matrizen ausdrücken als

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^2 &= \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{I}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_y &= \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Diese Operatoren sind wichtig, da ihre Erwartungswerte den Magnetisierungen M_m entsprechen. So ist $M_m \sim \langle \hat{I}_m \rangle$ mit $m = x, y, z$, d. h. den Magnetisierungen in x-, y- oder z-Richtung. Außerdem können aus Ihnen die so genannten Leiteroperatoren

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \quad (2.23)$$

errechnet werden, welche eine neue Wellenfunktion mit um 1 erhöhter (\hat{I}_+) bzw. verringerter (\hat{I}_-) Quantenzahl erzeugen zum Beispiel $\hat{I}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$; ein gängiges Konzept bei der mathematischen Betrachtung des Magnetisierungsverlaufs.

Um die Magnetisierung eines Systems vor und nach einer Folge von Pulsen einfach ausdrücken und berechnen zu können, wird häufig der Dichtematrixformalismus verwendet. Dafür wird eine Matrix ρ gesucht, so dass für den Erwartungswert von \hat{O} gilt:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\mathbf{O}\rho). \quad (2.24)$$

Aus Gleichung 2.20 ergibt sich dann für die Matrixelemente ρ_{ij} von ρ :

$$\rho_{ij} = \sum_{\Psi} p_{\Psi} c_j c_i^*. \quad (2.25)$$

Mit dieser Matrix als Ausgangspunkt, können nun vielerlei Phänomene in der NMR mathematisch behandelt werden. Die Diagonalelemente der Matrix werden Populationen, die nicht-diagonal-Elemente Kohärenzen genannt. Weiterführende Details zum Dichtematrixformalismus können in diversen Sachbüchern gefunden werden [59–61].

Die Dichtematrix für Spins, bei welchen ausschließlich die Wechselwirkung mit dem B_0 -Feld von Belang ist, lässt sich mithilfe von Gleichung 2.25 mit

$$\rho = \begin{pmatrix} p_{\alpha} & 0 \\ 0 & p_{\beta} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

darstellen. Je nach Besetzung befinden sich die Spins also in den Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Um die Folgen eines rf-Pulses hinreichend zu verstehen betrachtet man nun wieder die Koeffizienten c_{α} und c_{β} in den Gleichungen 2.16 und 2.17 von $|\Psi\rangle = c_{\alpha}|\alpha\rangle + c_{\beta}|\beta\rangle$. Man nimmt an, dass direkt bevor der Puls eingestrahlt wird ($t = 0$) für den Anteil der Spins im Zustand $|\alpha\rangle$ $c_{\alpha}(0) = 1$ sowie $c_{\beta}(0) = 0$ und dementsprechend für den Anteil $|\beta\rangle$ $c_{\alpha}(0) = 0$ sowie $c_{\beta}(0) = 1$ gilt. Dadurch gibt es nur 2 mögliche Wellenfunktionen. Eine, welche dem ursprünglichen $|\alpha\rangle$ Zustand zuzuordnen ist:

$$|\Psi_{\alpha}\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)|\alpha\rangle + i \sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)|\beta\rangle \quad (2.27)$$

sowie eine weitere, dem ursprünglichen $|\beta\rangle$ Zustand zuzuordnen:

$$|\Psi_\beta\rangle = i \sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)|\alpha\rangle + \cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)|\beta\rangle. \quad (2.28)$$

Nun kann man Gleichung 2.25 nutzen, um für diesen Fall die Dichtematrix zu errechnen. Für ρ_{11} ergibt sich exemplarisch

$$\begin{aligned} \rho_{11} &= \sum_{\Psi} p_{\Psi} c_1 c_1^* = p_{\alpha} c_1 c_1^* + p_{\beta} c_1 c_1^* \\ &= p_{\alpha} (c_{\alpha}^2(0) \cos^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + c_{\beta}^2(0) \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)) \\ &\quad + p_{\beta} (c_{\alpha}^2(0) \cos^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + c_{\beta}^2(0) \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right)). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Und wieder mit den Annahmen $c_{\alpha}(0) = 1$ und $c_{\beta}(0) = 0$ für $|\Psi_{\alpha}\rangle$ sowie $c_{\alpha}(0) = 0$ und $c_{\beta}(0) = 1$ für $|\Psi_{\beta}\rangle$:

$$\rho_{11} = p_{\alpha} \cos^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + p_{\beta} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right). \quad (2.30)$$

Die anderen Matrixelemente können analog berechnet werden. Dann ergibt sich die Dichtematrix in der Zeeman-Basis zu

$$\rho = \begin{pmatrix} p_{\alpha} \cos^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + p_{\beta} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) & -i(p_{\alpha} - p_{\beta}) \sin(\omega_1 t) \\ i(p_{\alpha} - p_{\beta}) \sin(\omega_1 t) & p_{\alpha} \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + p_{\beta} \cos^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right). \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Nach Einstrahlen über die Zeitdauer t sind also auch die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix besetzt (Es sei denn es wird ein 2π -Puls mit $\tau_{\text{rf}} = 2\pi\omega_1$ eingestrahlt). Durch die Polarisation der rf-Strahlung wird also während der Einstrahlung zwischen den Zuständen der einzelnen Kernspins eine Kohärenz in deren Wellenfunktionen erzeugt, deren Ensemblemittelwert in ihrem Betrag von der ursprünglichen Besetzungszahldifferenz abhängt. Deutlich wird dies auch, wenn man sich die Gleichungen 2.27 und 2.28 anschaut. Beide Wellenfunktionen oszillieren zeitabhängig zwischen den beiden Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ in entgegengesetztem Drehsinn. Die Kohärenz bewirkt, dass wenn der Betrag von $|\Psi_{\alpha}\rangle$ steigt, sinkt der Betrag von $|\Psi_{\beta}\rangle$ und umgekehrt. Nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls ($\tau_{\text{rf}} = \frac{\pi}{2}\omega_1$) ergibt sich die Dichtematrix zu

$$\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(p_{\alpha} + p_{\beta}) & \frac{-i}{\sqrt{2}}(p_{\alpha} - p_{\beta}) \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(p_{\alpha} - p_{\beta}) & \frac{1}{2}(p_{\alpha} + p_{\beta}) \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Die Diagonalelemente sind gleich besetzt. Der Besetzungszahlunterschied wurde ausgeglichen. Nun kann man allgemein beispielsweise mittels \hat{I}_y die Magnetisierung in y-Richtung M_y ausrechnen. Gleichung 2.24 und 2.22 folgend ergibt sich mit $\Delta p = p_{\alpha} - p_{\beta}$

$$\begin{aligned} M_y &= \gamma \hbar \langle \hat{I}_y \rangle = \gamma \hbar \text{Tr}(\mathbf{I}_y \rho) = -\frac{i}{2} \gamma \hbar \text{Tr} \begin{pmatrix} i \Delta p \sin(\omega_1 t) & \dots \\ \dots & i (\Delta p \sin(\omega_1 t)) \end{pmatrix} \\ &= -\frac{i}{2} \gamma \hbar (2i \Delta p \sin(\omega_1 t)) = \frac{1}{2} \gamma \hbar \Delta p \sin(\omega_1 t). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Für $\tau_{\text{rf}} = \frac{\pi}{2}\omega_1$ ist die y-Magnetisierung somit $M_y = \frac{1}{2}\gamma\hbar\Delta p$. Für M_z ergäbe sich nach analoger Rechnung $M_z = 0$. Der Besetzungszahlunterschied Δp , der vor dem Puls die z-Magnetisierung ausgemacht hat, geht also während des rf-Pulses mit seinem Betrag in x/y-Magnetisierung über. Dies ist das Grundwesen der Puls-NMR.

Im Falle eines über eine skalare Wechselwirkung gekoppelten 2-Spin-Systems in einem B_0 -Feld muss Gleichung 2.7 entsprechend erweitert werden zu

$$|\Psi\rangle = c_{\alpha\alpha}|\alpha\alpha\rangle + c_{\alpha\beta}|\alpha\beta\rangle + c_{\beta\alpha}|\beta\alpha\rangle + c_{\beta\beta}|\beta\beta\rangle. \quad (2.34)$$

Nach Gleichung 2.25 folgt für einen solchen Fall eine 4×4 -Matrix der Form

$$\rho = \begin{pmatrix} c_{\alpha\alpha}c_{\alpha\alpha}^* & c_{\alpha\alpha}c_{\alpha\beta}^* & c_{\alpha\alpha}c_{\beta\alpha}^* & c_{\alpha\alpha}c_{\beta\beta}^* \\ c_{\alpha\beta}c_{\alpha\alpha}^* & c_{\alpha\beta}c_{\alpha\beta}^* & c_{\alpha\beta}c_{\beta\alpha}^* & c_{\alpha\beta}c_{\beta\beta}^* \\ c_{\beta\alpha}c_{\alpha\alpha}^* & c_{\beta\alpha}c_{\alpha\beta}^* & c_{\beta\alpha}c_{\beta\alpha}^* & c_{\beta\alpha}c_{\beta\beta}^* \\ c_{\beta\beta}c_{\alpha\alpha}^* & c_{\beta\beta}c_{\alpha\beta}^* & c_{\beta\beta}c_{\beta\alpha}^* & c_{\beta\beta}c_{\beta\beta}^* \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Wie bereits erklärt, stellen die Diagonalelemente die Populationen (*Pop.*) der jeweiligen Eigenzustände dar und die Nichtdiagonalelemente Kohärenzen. In der vorliegenden Matrix sind auf den Nebendiagonalen Kohärenzen erster (I.) und zweiter (II.) Ordnung zu finden. Erstere repräsentieren Übergänge, bei denen einer der beiden gekoppelten Spins seinen Zustand, z. B. von α auf β , ändert, wie beim Übergang $|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle$, welcher mit $(c_{\alpha\alpha}c_{\alpha\beta}^*)$ korrespondiert. Kohärenzen zweiter Ordnung werden durch Übergänge dargestellt, bei welchen sich der Zustand beider Spins ändert (z. B. $|\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle$). Die Kohärenzordnung ergibt sich also aus der Summe der Änderung der Magnetquantenzahl. Während bei Zustandsänderung einer der Spins ein Energiequant für den Übergang benötigt wird, sind es beim gleichzeitigen Übergang beider Spins zwei Quanten. Aus diesem Grund werden die zugehörigen Kohärenzen auch Doppelquantenkohärenzen genannt. Für die Matrix in Gleichung 2.35 ergeben sich in dieser Betrachtung folgende Kohärenzordnungen:

$$\left(\begin{array}{cccc} \rho = Pop. & \text{I.} & \text{I.} & \text{II.} \\ \text{I.} & Pop. & \text{I.} & \text{I.} \\ \text{I.} & \text{I.} & Pop. & \text{I.} \\ \text{II.} & \text{I.} & \text{I.} & Pop. \end{array} \right). \quad (2.36)$$

Um die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix zu betrachten, ist es sinnvoll, einige weitere Überlegungen anzustellen. Im thermischen Gleichgewicht beschreibt die Boltzmann-Verteilung die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung bestimmter Energieniveaus bei einer bestimmten Temperatur. Es kann gezeigt werden, dass aus Gleichung 2.25 für die Dichtematrix und der Lösung der Schrödingergleichung im thermodynamischen Gleichgewicht der Dichteoperator bei einer bestimmten Temperatur T

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \quad \text{mit der Zustandssumme} \quad Z = \text{Tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}) \quad (2.37)$$

lautet. In der NMR ist das stärkste Feld stets das den Zeeman-Effekt bewirkende B_0 -Feld mit dem zugehörigen Hamiltonoperator aus Gleichung 2.6. Der Exponentialterm in Gleichung 2.37 kann in eine Reihe entwickelt werden $\exp(-\frac{\hat{H}}{kT}) = \mathbb{1} + \frac{\hbar\omega_0}{kT}\hat{I}_z + \frac{1}{2}(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\hat{I}_z)^2 + \dots$. In der Näherung hoher Temperaturen bei den gängigen Magnetfeldern, welche in der NMR wirken, kann schon der quadratische Term vernachlässigt werden, so dass der Dichteoperator zu

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} \approx \frac{1}{Z} (\mathbb{1} + \hbar\omega_0 kT \hat{I}_z) \quad (2.38)$$

approximiert werden kann. Bildet man die Zeitableitung des Dichteoperators und setzt die zeitabhängige Schrödingergleichung ein, kann man nach einfacher Rechnung den Zusammenhang

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (2.39)$$

herleiten. Diese wird als Liouville-von-Neumann-Gleichung bezeichnet. Mittels der zeitabhängigen Lösung dieser kann bestimmt werden, in welchem Zustand sich das System zu jedem Zeitpunkt befindet, wenn der Anfangszustand $\hat{\rho}(0)$ bekannt ist. Somit kann die Auswirkung einer bestimmten Pulssequenz auf das Spinsystem untersucht werden. Die exakte Lösung kann in der Standardliteratur [59, 60] nachvollzogen werden. Bei der Behandlung von NMR-Experimenten behilft man sich häufig mit der Näherung, dass der Hamiltonoperator für genügend kleine Zeitabschnitte nicht zeitabhängig ist. Die Lösung von Gleichung 2.39 ist dann

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t}\hat{\rho}(0)e^{i\hat{H}t} \quad (2.40)$$

für einen einzelnen Schritt und unter der Annahme vieler kurzer Schritte mit jeweils zeitunabhängigem Hamiltonoperator, zum Beispiel verschiedene Teilschritte einer NMR Pulssequenz beschreibend, ergibt sich für den Dichteoperator nach n Teilschritten

$$\hat{\rho}(t_1 + t_2 + \dots + t_n) = e^{-i\hat{H}_n t_n} \dots e^{-i\hat{H}_2 t_2} e^{-i\hat{H}_1 t_1} \hat{\rho}(0) e^{-i\hat{H}_1 t_1} e^{-i\hat{H}_2 t_2} \dots e^{-i\hat{H}_n t_n}. \quad (2.41)$$

Dies ist ein übliches Vorgehen zur Betrachtung von NMR-Experimenten. Des Weiteren erwähnt sei der Ansatz der so genannten Average-Hamiltonian-Theory (AHT) [62]. Hierbei wird ein effektiver zeitunabhängiger Hamiltonoperator herangezogen, der zum Zeitpunkt t_0 mit $t_0 = t_1 + t_2 + \dots + t_n$ den gleichen Zustand erzeugt hätte wie die Aufeinanderfolge von $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_n$ Hamiltonoperatoren jeweils während der Intervalle $[0, t_1], [t_1, t_1 + t_2], \dots, [\sum_{i=0}^{n-1} t_i, \sum_{i=0}^n t_i]$ die zeitlich nicht konstant sind. Es gilt

$$\hat{H}_{\text{AHT}} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \hat{H}(t') dt'. \quad (2.42)$$

Die AHT findet häufig Anwendung in Pulssequenzen mit wiederkehrenden Blöcken gleicher Form.

2.2.2. Semiklassischer Ansatz: Vektormodell und Produktoperator

Im vorangestellten Abschnitt wurde die Wirkungsweise eines $\pi/2$ -Pulses erläutert. Zur gedanklichen Illustration der Wirkungsweise von einfachen Vorgängen in der NMR, ist darüber hinaus das semiklassische Vektormodell hilfreich. Hierbei wird der bei klassischer Betrachtung intrinsisch vorhandene Drehimpuls eines Teilchens mit Spin behandelt. In der klassischen Physik ist der Drehimpuls eine vektorielle Größe. Im NMR Experiment ist es jedoch nötig, ebenso die durch quantenmechanisch Zwänge verursachte Quantisierung zu betrachten. Es ergibt sich eine semiklassische Betrachtung. Messbar ist die Länge des Drehimpulsvektors eines Kerns und seine Projektion auf die z -Achse (B_0 -Feldrichtung). Im Ensemble im thermischen Gleichgewicht erzeugen die Kernspins im Vektormodell Vektoren, welche jeweils mit einer z -Komponente parallel oder antiparallel (α - oder β -Energieniveau) zum B_0 -Feld um die z -Achse herum angeordnet sind. Die Komponente in der x/y -Ebene beschreibt die bereits diskutierte quantenmechanische Phase $\varphi(t)$. Die Summe über alle magnetischen Momente ergibt einen Magnetisierungsvektor, welcher im Gleichgewichtsfall parallel zur B_0 -Feldrichtung ist. Dieser stellt den Überschuss an Magnetisierung parallel zum B_0 -Feld dar. Mittels Pulsen kann dieser Vektor nun manipuliert werden. Ein in x -Richtung eingestrahelter Puls lässt den Magnetisierungsvektor mit der Einstrahlfrequenz ω_1 um die x -Achse rotieren. Wählt man die korrekte Länge, lässt sich so ein $\pi/2$ Puls in x -Richtung darstellen, welcher den Magnetisierungsvektor in $-y$ -Richtung kippt [59]. Man spricht in diesem Fall von Magnetisierung in der x/y -Ebene bzw. z -Magnetisierung.

Zur Formulierung der Wirkungsweise einzelner Pulse bietet sich der Produktoperatorformalismus an [63]. Hierbei wird die bereits bekannte Wirkung von Pulsen auf den Magnetisierungsvektor mittels einer gewissen Algebra formuliert. Es wird ein rechtshändiges Koordinatensystem verwendet. Man bedient sich der Komponenten I_x , I_y und I_z des Magnetisierungsvektors in die jeweiligen Richtungen. Der vor einer Wechselwirkung bzw. vor einem Puls vorhandene Zustand A wird während der Zeit t mittels B manipuliert, so dass er in die Komponenten A und C zerfällt. Es ergibt sich

$$A \xrightarrow{B(t)} A \cos \omega t + C \cos \omega t. \quad (2.43)$$

Für Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht, welche durch einen x-Puls manipuliert wird, ergibt sich demnach beispielhaft

$$I_z \xrightarrow{I_x(t)} I_z \cos \omega t - I_y \cos \omega t. \quad (2.44)$$

Dies gilt für alle Ausrichtungsmöglichkeiten des Magnetisierungsvektors analog. Das Vektormodell und der Produktoperatorformalismus eignen sich gut zum Verständnis einfacher Vorgänge in der NMR zum Beispiel zur Beschreibung einfacher Experimente und Relaxationsphänomene. Zur Betrachtung von Kopplungen und komplexer Vorgänge stoßen sie schnell an ihre Grenzen und eine rein quantenmechanische Formulierung ist unausweichlich.

2.3. Charakteristische Wechselwirkungen

2.3.1. Chemische Verschiebung

Aufgrund von chemischen Unterschieden der Moleküle in verschiedenen Substanzen herrscht am Kernort ein leicht unterschiedliches Magnetfeld. Die Elektronen in Kernnähe haben einen abschirmenden Effekt auf die Atomkerne. Dies äußert sich in einem veränderten Magnetfeld B_{loc} am Kernort, so dass

$$\mathbf{B}_{\text{loc}} = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_{\text{abschirm}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{B}_{\text{abschirm}} = \underline{\sigma}_{\text{cs}} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.45)$$

mit $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ gilt. Da die Abschirmung in Abhängigkeit von der Ausrichtung des Moleküls in Bezug auf B_0 unterschiedlich stark oder schwach sein kann ist $\underline{\sigma}_{\text{cs}}$ ein dreidimensionaler Tensor. Aufgrund dessen spricht man in diesem Zusammenhang auch häufig von der Anisotropie der chemischen Verschiebung (*CSA - Chemical Shift Anisotropy*). Betrag und Ausrichtung des Tensors sind dabei abhängig von der individuellen Molekülstruktur um den zu betrachtenden Kern. Die chemische Verschiebung ist im Allgemeinen von großem Nutzen bei der Analyse der chemischen Struktur verschiedener Stoffe. Durch die unterschiedlichen Felder am Ort von chemisch verschiedenen Kernen, ist auch die Larmorfrequenz ω_L unterschiedlich. Dies führt dazu, dass in einem Stoff auch für eine Kernsorte verschiedene Resonanzen beobachtet werden können, welche den chemisch verschiedenen Atomkernen zugeordnet werden können. Der Hamiltonoperator für die durch die zusätzliche Abschirmung verursachte chemische Verschiebung ist

$$\hat{H}_{\text{CS}} = -\gamma \mathbf{I} \underline{\sigma}_{\text{cs}} \mathbf{B}_0. \quad (2.46)$$

Ausgedrückt im LKS mittels AHT (siehe z. B. [60]) unter Vernachlässigung nicht kommutierender Teile des Hamiltonians aufgrund deren betragsmäßig geringer Größe gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung (so genannte säkulare Näherung) ergibt sich der Hamiltonian zu

$$\hat{H}_{CS/LKS} = -\gamma \hat{I}_z \sigma_{zz/LKS} B_0. \quad (2.47)$$

Hier meint $\sigma_{zz/LKS}$ die zz -Komponente des Tensors im LKS. Nur von dieser, also der Komponente parallel zur Quantisierungsachse und B_0 -Feldrichtung, hängt die Stärke der chemischen Verschiebung ab. Der Tensor $\underline{\sigma}_{cs}$ wird häufig diagonalisiert und in seinem Hauptachsensystem oder *principle axis frame* (PAF) dargestellt, so dass er nur noch die Diagonalkomponenten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} besitzt, wobei sich die isotrope chemische Verschiebung mittels $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ berechnen lässt. Der nicht isotrope Charakter des Tensors wird quantifiziert durch den Asymmetrieparameter $\delta_{cs} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$ sowie den Anisotropieparameter $\eta_{cs} = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx})/\delta_{cs}$. Im Allgemeinen gilt natürlich $\sigma_{zz/LKS} \neq \sigma_{zz}$. Um vom PAF in das LKS zu kommen, sind Umformungen nötig, welche sich mathematisch mittels Rotationsmatrizen ausdrücken lassen. Hierbei wird das Koordinatensystem um die Winkel θ_{cs} , den Winkel zwischen Tensorhauptachse und B_0 -Feldrichtung, und ϕ_{cs} den Azimut-Winkel um die Tensorhauptachse gedreht. Für die maßgebliche Komponente $\sigma_{zz/LKS}$ ergibt sich dann ausgedrückt mithilfe der genannten Parameter:

$$\sigma_{zz/LKS} = \sigma_{iso/cs} + \frac{\delta_{cs}}{2} (3 \cos^2 \theta_{cs} - 1 + \eta_{cs} \sin^2 \theta_{cs} \cos 2\phi_{cs}). \quad (2.48)$$

In einer makroskopischen Pulverprobe sind nun alle durch θ_{cs} und ϕ_{cs} ausgedrückten Orientierungen vorhanden. Da jede Orientierung einem Wert für $\sigma_{zz/LKS}$ entspricht, ergibt sich aufgrund der chemischen Verschiebung eine Verteilung von Resonanzfrequenzen, je nach Häufigkeit bestimmter Werte von $\sigma_{zz/LKS}$ bei isotroper Verteilung der Orientierungen.

2.3.2. Dipolare Wechselwirkung

Wenn sich zwei Atomkerne i und s mit Kernspin $\hat{I} \neq 0$ und damit mit einem Dipolmoment ausreichend nahe kommen, erzeugt ein Kern ein Magnetfeld am Ort des jeweils anderen Kerns ähnlich dem Verhalten zweier Stabmagneten im makroskopischen Fall. Dies wird als dipolare Wechselwirkung bezeichnet. Befinden sich die Kerne in einem Molekül, wirkt die dipolare Wechselwirkung sowohl intra- als auch intermolekular. Sie lässt sich in Tensorform durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{DD} = -2\hat{I} \cdot \underline{D} \cdot \hat{S} \quad (2.49)$$

ausdrücken. \underline{D} ist dabei der Kopplungstensor mit den Hauptachsenwerten $-\frac{D_0}{2r^3}$, $-\frac{D_0}{2r^3}$ und $\frac{D_0}{r^3}$. Mit der Abhängigkeit vom Abstand r ergibt sich der Hamiltonian zu

$$\hat{H}_{DD} = D_0 \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad \text{mit} \quad D_0 = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \gamma_i \gamma_s \hbar, \quad (2.50)$$

wobei die γ jeweils die gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Kerne widerspiegeln und μ_0 ist die magnetische Feldkonstante. Direkt ist die starke Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand r der beiden Kerne erkennbar. Es können zwei generelle Fälle unterschieden werden. Sowohl gleichartige, als auch Kerne verschiedener Spezies können dipolar miteinander wechselwirken. Im Fall von Gleichartigkeit spricht man von homonuklearer Kopplung, ansonsten von heteronuklearer Kopplung. Die für diese Arbeit relevanten Fälle sind zum einen die homonukleare Kopplung zweier Protonen (^1H - ^1H -Kopplung)

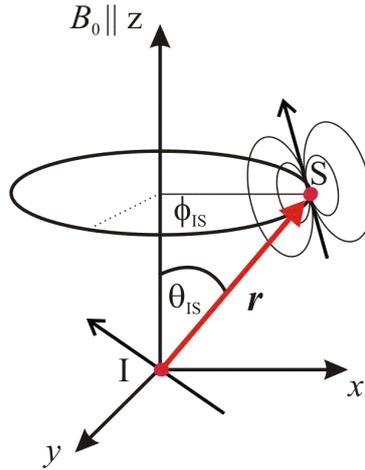


Abbildung 2.1.: Definition der Polarwinkel θ_{IS} und ϕ_{IS} im LKS mit der Quantisierungsachse z parallel zum B_0 -Feld. In *rot* eingezeichnet ist der Kernverbindungsvektor \mathbf{r} sowie als *schwarze* Pfeile die Dipolmomente der beiden Kerne I und S. Für Kern S ist außerdem das durch seinen Kernspin erzeugte Magnetfeld angedeutet.

und zum anderen die heteronukleare ^1H - ^{13}C -Kopplung. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C sind ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen nicht von Belang. Nach Übergang in Kugelkoordinaten [60] erhält man für \hat{H}_{DD} einen komplexen Ausdruck:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{D_0}{r^3} (\hat{H}_{DD/1} + \hat{H}_{DD/2} + \sum_i \hat{H}_{DD/i}(\theta_{IS}\phi_{IS})) \quad \text{mit} \quad (2.51)$$

$$\hat{H}_{DD/1} = \hat{I}_z \hat{S}_z (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) \quad (2.52)$$

$$\hat{H}_{DD/2} = -\frac{1}{4} [\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+] (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1). \quad (2.53)$$

Die Polarwinkel θ_{IS} und ϕ_{IS} beschreiben hierbei die Position des Kernverbindungsvektors der beiden Kerne hinsichtlich der Quantisierungsachse z . Trivialerweise kann ein solcher Vektor durch zwei Polarwinkel und dem Abstand r der beiden Kerne vollumfänglich charakterisiert werden. θ_{IS} ist der Winkel zwischen dem Kernverbindungsvektor und der z -Achse. ϕ_{IS} beschreibt die Position des Vektors um die z -Achse (Azimutwinkel, siehe Abb. 2.1). Die Terme $\sum_i \hat{H}_{DD/i}$ sind nicht säkular, d. h. sie müssen nicht zur Betrachtung der dipolaren Kopplung herangezogen werden. Dies äußert sich darin, dass bei Übertrag von \hat{H}_{DD} ins rotierende Koordinatensystem diese Terme eine oszillierende Zeitabhängigkeit bekommen. Mit AHT-Theorie kann gezeigt werden, dass diese Terme näherungsweise nicht zur Wirkung der dipolaren Kopplung beitragen und vernachlässigt werden können [60]. Fasst man die verbliebenen Terme $\hat{H}_{DD/1}$ und $\hat{H}_{DD/2}$ zusammen erhält man für die homonukleare Kopplung zweier Protonen

$$\hat{H}_{DD/\text{hom}} = D_{\text{HH}} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) [\hat{I}_z \hat{S}_z - \frac{1}{2} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y)] \quad (2.54)$$

mit der homonuklearen ^1H - ^1H -Kopplungskonstante $D_{\text{HH}} = \frac{D_0}{r^3}$. Im Betrag hängt die ^1H - ^1H -Kopplung also vom Abstand der beiden Kerne und dem Winkel zwischen Kernverbindungsvektor und z -Achse ab. Im Allgemeinen werden beim Hamiltonian $\hat{H}_{DD/\text{hom}}$ dessen Anteile $\hat{I}_z \hat{S}_z$ und $\frac{1}{2} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y)$ einzeln betrachtet. Der Anteil $\hat{I}_z \hat{S}_z$ verursacht eine Verschiebung der Energieniveaus für alle Zustände um den Betrag $\Delta E_{DD/\text{hom}} = D_{\text{HH}} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1)$, so dass für die Energiezustände E_{m_s} gilt

$$E_{m_s/\text{DD}/\text{hom}} = E_{m_s} \pm \Delta E_{DD/\text{hom}}. \quad (2.55)$$

Dies entspricht einer Aufspaltung der Energieniveaus, je nachdem in welchen Zuständen ($|\alpha\rangle / |\beta\rangle$) sich die koppelnden Spins befinden. Der zweite Anteil $\frac{1}{2}(\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y)$ wird Mix-Term genannt. Er reflektiert die Möglichkeit, dass sich jeweils der Spin des einen Kerns infolge des auf ihn wirkenden Magnetfeldes des mit ihm koppelnden anderen Kerns umkehrt. Man spricht auch von Spin-Flip-Flops. Da dies für beide Spins gleichzeitig passiert, wird die Energieerhaltung erfüllt. Die Eigenfunktionen des dipolar gekoppelten Systems bestehen nach dem Mixen aus Linearkombinationen der entarteten Zeeman-Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$.

Im Falle zweier Kerne verschiedener Spezies spricht man von heteronuklearer Kopplung. Der Mixterm ist für die heteronukleare ^1H - ^{13}C -Kopplung vernachlässigbar. Durch die stark voneinander abweichenden Larmorfrequenzen von ^1H - und ^{13}C -Kernen, ist das Mixen energetisch unterdrückt. Dies äußert sich bei genauer mathematischer Betrachtung darin, dass der Term $\hat{H}_{\text{DD}/2}$ nicht zeitunabhängig ist, sondern einen zeitlich oszillierenden Beitrag enthält und nach Integration mittels AHT-Theorie verschwindet [60]. Der Hamiltonoperator für die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung ergibt sich also zu

$$\hat{H}_{\text{DD}/\text{het}} = D_{\text{CH}}(3 \cos^2 \theta_{\text{IS}} - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.56)$$

mit der heteronuklearen ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante $D_{\text{CH}} = \frac{D_0}{r^3}$. Somit verbleibt nur der Term $\hat{I}_z \hat{S}_z$, welcher eine Aufspaltung $\Delta E_{\text{DD}/\text{het}} = \frac{1}{2} D_{\text{CH}}(3 \cos^2 \theta_{\text{IS}} - 1)$ analog der homonuklearen Kopplung zur Folge hat:

$$E_{\text{ms}/\text{DD}/\text{het}} = E_{\text{ms}} \pm \Delta E_{\text{DD}/\text{het}}. \quad (2.57)$$

Über die dipolare Kopplung kann auch die so genannte Kreuzpolarisation vermittelt werden. Durch Einstrahlen unterschiedlich starker rf-Felder jeweils auf die häufigen und seltenen Kerne, kann ein Magnetisierungstransfer erreicht werden in dem die Hartmann-Hahn Bedingung [64] (unter MAS)

$$\gamma_{^1\text{H}} B_{1/1\text{H}} = \gamma_{^{13}\text{C}} B_{1/13\text{C}} \pm n \omega_{\text{rot}} \quad (2.58)$$

erfüllt wird. Die seltenen Kerne werden in Sättigung gebracht, wonach deren Magnetisierung detektiert oder weiter manipuliert werden kann.

2.3.3. Spindiffusion

Ein Magnetisierungsaustausch zwischen räumlich unterschiedlich stark magnetisierten Bereichen einer Probe wird Spindiffusion genannt [65]. Dabei wird die Magnetisierung $M(\mathbf{x}, t)$ in den schwächer magnetisierten Bereichen durch jene aus den stärker magnetisierten Bereichen analog makroskopischer Diffusion mit der Spindiffusionskonstante D_{diff} aufgefüllt. Es gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial M(\mathbf{x}, t)}{\partial t} - D_{\text{diff}} \Delta M(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (2.59)$$

Eine räumliche Bewegung der Spins, d. h. molekulare Bewegungen, sind dabei nicht nötig. Zur Abschätzung der räumlichen Trennung verschiedentlich magnetisierter Bereiche kann die Auswertung der Spindiffusionskonstante hilfreich sein.

2.4. Das NMR Experiment

2.4.1. Technische Grundlagen

Alle dieser Arbeit zugrunde liegenden NMR-Experimente wurden mittels Puls-NMR durchgeführt. Die Literatur bietet diesbezüglich ein breites Informationsspektrum (z.B [59, 66, 67]). Ein supraleitender Magnet, aufgebaut aus einer sich in flüssigem Helium befindlichen Spule aus einer bereits bei hohen Temperaturen supraleitenden Legierung, erzeugt dabei zusammen mit Korrekturspulen ein sehr stabiles statisches Magnetfeld B_0 in der Größenordnung von 10 Tesla mit einer sehr hohen Homogenität, so dass es über das Probenvolumen nicht zu Abweichungen über 10^{-7} % kommt. In diesen Magneten wird sodann ein Probenkopf, welcher mit der zu vermessenden Probe bestückt wurde, eingeführt, so dass sich die Probe möglichst am Ort höchster B_0 -Feld-Homogenität befindet. Innerhalb des Probenkopfes, nah um die Messprobe herum, befindet sich eine weitere Spule aus Silber. Mittels eines Hochfrequenzsenders, werden über diese mit dem Emitter verbundene B_1 -Spule Impulse im Radiofrequenzbereich eingestrahlt. Diese Impulse gehen mit dem schon zuvor behandelten B_1 -Feld einher. Ein Synthesizer produziert die rf-Strahlung exakt mit der Spektrometerfrequenz ω_{sr} , welche bei der Larmorfrequenz des zu untersuchenden Kerns liegt. Um die Oszillationsfrequenz des Stromkreises, in welcher sich die B_1 -Spule befindet, für verschiedene Kernsorten und Messproben in Resonanz mit ω_{sr} zu bringen, sind manuell regelbare Kondensatoren, parallel und in Reihe zur Spule verschaltet. An den Synthesizer angeschlossen ist ein shifter, welcher das mit $\cos(\omega_{\text{sr}}t)$ oszillierende Signal in der Phase ϕ_{shift} ändern kann, so dass das Signal hiernach durch $\cos(\omega_{\text{sr}}t + \phi_{\text{shift}})$ beschrieben werden kann. Danach geschaltet ist ein so genanntes puls gate, welches einen Schalter darstellt, der, wenn geschlossen, die erzeugte rf-Strahlung hindurchlässt und wenn geöffnet das rf-Signal blockt. Die Pulslänge wird durch die Zeitdauer vorgegeben, in der das Gate geöffnet ist. Des Weiteren ist ein Verstärker nachgeschaltet, der das Signal auf die Größenordnung ~ 1 kW verstärkt. Ein Bauteil namens Duplexer sorgt dafür, dass das verstärkte Signal nicht in den empfindlichen Receiver gerät, sondern ausschließlich mittels der B_1 -Spule auf die Messprobe übertragen wird. Der Puls muss nun erst in der Spule abklingen, so dass die Empfangselektronik diesen nicht misst. Dies führt zu einer elektrischen Totzeit t_{tot} in der Größenordnung einiger μs . Das um Größenordnungen kleinere von der Messprobe erzeugte Messsignal wird wiederum von der gleichen Spule detektiert. Dann wird es vom Duplexer durch einen Vorverstärker zum Receiver geleitet und dort mittels so genannter Quadraturdetektion in ein komplexes Zeitsignal $e^{i\Omega t} = \cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)$ umgewandelt. Dies geschieht so, dass stets abwechselnd ein um 90° phasenverschobenes Signal detektiert wird, d. h., dass die Phase des receivers so gewählt wird, dass der Realteil der y-Komponente und der Imaginärteil der x-Komponente entspricht. Ω ist dabei der so genannte Offset, also die Abweichung der Resonanzfrequenz eines Kerns von der Spektrometerfrequenz ω_{sr} . Darüber hinaus wird in einem realen Experiment der FID aufgrund von Wechselwirkungen der beobachteten Kernspins mit der Umgebung stets abfallen mit der Zeitkonstante T_2^* . Aus diesem Grund wird das Zeitsignal auch, wie erwähnt, als *Free Induction Decay* (FID) oder freier Induktionszerfall bezeichnet. Das Zeitsignal ergibt sich dann zu

$$e^{i\Omega t} e^{-\frac{t}{T_2^*}} = (\cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)) e^{-\frac{t}{T_2^*}}. \quad (2.60)$$

2.4.2. Das NMR-Signal

Im Folgenden soll das NMR-Messsignal behandelt werden. Wie bereits erwähnt, zeichnet der Empfänger des NMR-Spektrometers ein Zeitsignal entsprechend Gleichung 2.60 auf.

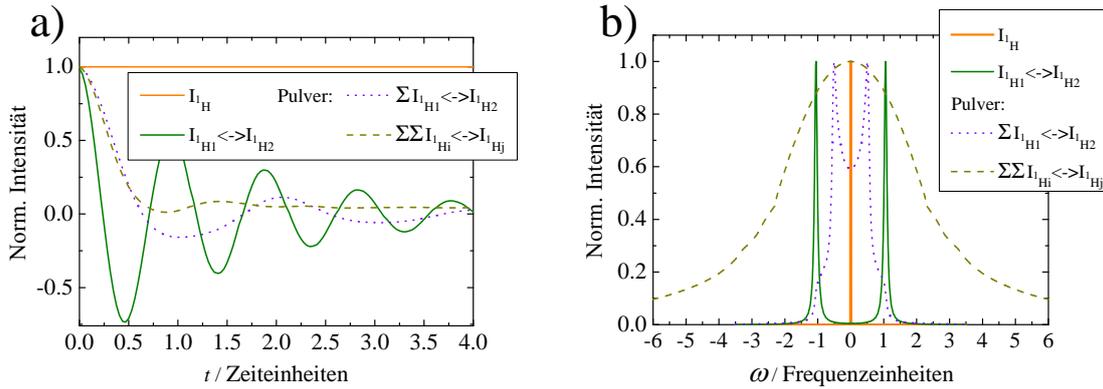


Abbildung 2.2.: **a)** Simulationen von FIDs für verschiedene Modelle von Spins (Simulation mit SIMPSON [68]). *Orange*: Isolierte Einzelspins. *Grün*: Homonuklear gekoppelte Spinpaare. *Violett gepunktet*: Pulver aus homonuklear gekoppelten Spinpaaren. *Gelb gestrichelt*: Homonukleares Multispinsystem (Simulation mit 7 Spins) **b)** Entsprechende Spektren nach Fouriertransformation der FIDs aus Teil **a)**.

Für isolierte Spins ohne Wechselwirkung im absolut homogenen Magnetfeld, welche in Resonanz angeregt werden, könnte kein abfallendes Signal beobachtet werden. Durch Wechselwirkungen mit der Umgebung und anderen Spins, welche häufig als atomares Gitter bezeichnet werden, fällt im realen Experiment die gemessene Magnetisierung jedoch stets ab mit der Zeitkonstante T_2^* . Wird darüber hinaus nicht exakt in Resonanz und phasenkorrekt eingestrahlt und detektiert, ergibt sich ein oszillierendes Zeitsignal. In den allermeisten Fällen bilden auch kristalline Messproben, welche auf mikroskopischer Größenordnung als Einkristall betrachtet werden können, makroskopisch ein Pulver mit der gleichen Wahrscheinlichkeit für jedwede Orientierung eines Moleküls, Monomers oder Kristallteils im gewählten Bezugssystem. In Abbildung 2.2 Teil **a)** sind die FIDs für verschiedene Fälle bis hin zum beispielhaften FID für ein vielfach koppelndes Multi-Spin-System dargestellt. Es ist bekannt, dass durch die vielfach untereinander koppelnden Spins, das oszillierende FID-Signal stark gedämpft wird [69, 70].

Das Zeitsignal, welches in einem realen NMR-Experiment detektiert wird, setzt sich also aus der Überlagerung verschiedener Magnetisierungsabfälle zusammen. Die Verschiedenheit kann dabei zum Beispiel auf unterschiedlichen Orientierungen des Kernspins hinsichtlich der Quantisierungsachse, aber auch auf unterschiedlichen Resonanzfrequenzen durch voneinander abweichende chemische Umgebungen zustandekommen; d. h. aufgrund der chemischen Verschiebung. Der FID kann bei korrekter Phasenkorrektur Gleichung 2.60 folgend als Realteil der komplexen Signalfunktion beschrieben werden, so dass

$$FID = \langle \cos \phi_{\text{ph}} \rangle_{\text{ensemble}} \quad (2.61)$$

gilt, wobei die Phase $\phi_{\text{ph}}(t)$ zeitabhängig ist. Um die verschiedenen Oszillationsfrequenzen des FIDs sichtbar zu machen, bedient man sich in der NMR häufig der Fouriertransformation. Hierbei wird das Zeitsignal mathematisch auf verschiedene Frequenzen von Sinus- bzw. Kosinus-Funktionen abgetastet und bei Übereinstimmung ergibt sich eine von Null verschiedene Intensität für diese Frequenz. Die Intensitäten können dann frequenzabhängig aufgetragen werden und es ergibt sich ein Spektrum. Die Fouriertransformation ist eine Standardoperation in der NMR. Die fouriertransformierten Zeitsignale der FIDs in 2.2 **a)**

sind in Teil **b**) ebendieser Abbildung dargestellt. Details zur Fouriertransformation bietet die Literatur [59, 67].

Wie im Abschnitt über die chemische Verschiebung erläutert, ergibt sich in einer Pulverprobe eine Verteilung von Resonanzfrequenzen aufgrund der verschiedenen Orientierungen der Kernspins und damit einer Verteilung des Winkels θ_{cs} zwischen Quantisierungsachse und Tensorhauptachse. In Gleichung 2.48 wurde die maßgebliche Komponente $\sigma_{\text{zz/LKS}}$ des Tensors der chemischen Verschiebung mithilfe der Parameter $\sigma_{\text{iso/cs}}, \delta_{\text{cs}}$ und η_{cs} formuliert. Ist die chemische Verschiebung räumlich anisotrop, führt sie zu einer charakteristischen Verbreiterung der Linie im NMR-Spektrum.

Im Abschnitt über dipolare Kopplung wurden die beiden Fälle der homo- und heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplung getrennt behandelt. Für beide Varianten führt der Term $\hat{I}_z \hat{S}_z$ zunächst den Gleichungen 2.55 und 2.57 folgend zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Aufgrund der Winkelabhängigkeit äußert sich dies wiederum in einem Pulverspektrum, wie in Abbildung 2.2 Teil **b**) zu sehen. Die Stärke der maximalen Aufspaltung ($\theta_{\text{IS}} = 0^\circ$) wird danach durch den Abstand der Kerne vorgegeben. Im statischen Fall, d. h. ohne Bewegungen im beobachteten System, ist dies auch korrekt. Für reale Messproben spielt die Beweglichkeit auf molekularer Ebene praktisch immer eine wichtige Rolle. Sind die Bewegungen auf einer Zeitskala schnell im Vergleich zum inversen der Kopplungsstärke, welche die Einheit Hz hat, dann spricht man davon, dass die Wechselwirkung ausgemittelt wird. Es finden also räumliche Umorientierungen der Kerne statt auf zu kurzer Zeitskala, als dass die Kopplung wirken könnte.

In Flüssigkeiten und Proben mit schneller molekularer Bewegung kann im schnellen Grenzfall der Einfluss der dipolaren Kopplung komplett verschwinden, da ihr Tensor keine von 0 verschiedene Spur hat. Für die chemische Verschiebung, deren Tensor eine Spur verschieden von 0 hat, verbleibt in diesem Fall der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung, d. h. auch in Flüssigkeiten ändern sich die Resonanzfrequenzen bei unterschiedlicher chemischer Umgebung der jeweiligen Kerne. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung verschwindet. Die dipolare Kopplung spielt jedoch keine Rolle. Befindet sich die molekulare Bewegung gerade in der Größenordnung der inversen dipolaren Kopplung, welche im starren Grenzfall vorliegt, spricht man von intermediären Bewegungen. Bei diesen Bewegungen geht die durch Spin-Spin-Wechselwirkung dominierte T_2 -Relaxation am schnellsten von statten, d. h. es tritt ein Minimum in T_2 auf, womit breite Spektrallinien einhergehen. Schnelle isotrope Bewegungen hinsichtlich der Zeitskala des Experimentes können im isotropen Fall die detektierte Dipol-Dipol-Kopplung zu 0 mitteln. Im schnellen anisotropen Limit kann hingegen häufig noch eine Restkopplung D_{res} beobachtet werden. Diese lässt mittels Berechnung eines Ordnungsparameters Rückschlüsse auf die Amplitude der Bewegung zu oder kann genutzt werden, um intermediäre Bewegungen zu charakterisieren. Viele NMR-Experimente machen davon Gebrauch und benutzen diese Kopplung, um die molekulare Bewegung in der Messprobe somit qualitativ oder quantitativ zu untersuchen.

Im Fall der homonuklearen Kopplung kommt der durch Spin-Flips erzeugte Mixterm hinzu, welcher die Wechselwirkung sogar dominiert. Prinzipiell wird für ein Spinpaar die Aufspaltung im Spektrum durch diesen nur um einen Faktor ($\frac{3}{2}$) skaliert. In einer makroskopischen Probe in der viele Spins miteinander wechselwirken, wie im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Protonen, führt das Mixen jedoch häufig zu einer starken Verbreiterung der Linien des NMR-Spektrums bis zur Größenordnung von 100 kHz (siehe auch Abb. 2.2 b)).

Durch die starke Verbreiterung einzelner Linien durch die dipolare Kopplung können Unterschiede in der chemischen Verschiebung bei Festkörpern häufig nicht mehr untersucht werden. In Proben mit sehr schneller molekularer Bewegung mitteln sich der CSA-Tensor und der Tensor der Dipol-Dipol-Kopplung jedoch aus. Dieses Phänomens bedient man sich beim so genannten Magic-Angle-Spinning (MAS). Hierbei wird die Probe um eine Achse, welche mit der B_0 -Feld-Achse einen festem Winkel θ_{MAS} einschließt mit konstanter Frequenz ω_{rot} rotiert. Der Winkel θ_{cs} der chemischen Verschiebung aus Gleichung 2.48 bekommt dadurch eine Zeitabhängigkeit, da der CSA-Tensor kontinuierlich umorientiert wird. Definiert man den Winkel α_{MAS} zwischen Tensorhauptachse und der Rotationsachse, ergibt sich für die zeitliche Abhängigkeit von $\theta_{\text{cs}}(t)$ im zeitlichen Mittel

$$\langle 3 \cos^2 \theta_{\text{cs}}(t) - 1 \rangle_t = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{\text{MAS}}(t) - 1) (3 \cos^2 \alpha_{\text{MAS}}(t) - 1). \quad (2.62)$$

In einer näherungsweise starren Probe ist der Winkel α_{MAS} durch die molekulare Orientierung vorgegeben. Der Winkel θ_{MAS} kann jedoch durch den experimentellen Aufbau frei gewählt werden. Wird die Probe nun gerade mit einem Winkel von $\theta_{\text{MAS}} = 54.73^\circ$ rotiert, wird der Term $3 \cos^2 \theta_{\text{cs}}(t) - 1$ im zeitlichen Mittel 0. Dies setzt jedoch voraus, dass die Probenrotation schnell im Vergleich zur auszumittelnden Wechselwirkung ist. Als Näherung wird angenommen, dass ω_{rot} mindestens das Drei- bis Vierfache der Frequenz der Wechselwirkung ist [60]. Analog zum CSA-Tensor mittelt MAS die Anisotropie verschiedener Wechselwirkungen in der NMR aus, wobei die Energien, welche mit den jeweiligen Zeeman-Zuständen einhergehen, wiederum eine Verschiebung erfahren. In dieser Arbeit spielen Messungen unter MAS-Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle, weshalb auf eine weitergehende detaillierte Betrachtung des speziellen Falles der homonuklearen Kopplung unter MAS sowie des Einflusses von MAS auf das Spektrum verzichtet wird. Weiterführende Details bietet die Literatur [59, 60, 67].

2.4.3. Anregungen von Kohärenzen höherer Ordnung

Im Abschnitt über die Grundlagen der NMR wurde aufgezeigt, dass es in einem System mit mindestens zwei Spins möglich ist, höhere Kohärenzen anzuregen (siehe Gl. 2.36). Durch komplexere Pulsfolgen mit Phaseninkrement $\Delta\phi$ und entsprechender Selektivität $N\Delta\phi = 2\pi$ ist es möglich nur bestimmte Änderungen der Kohärenzordnung zu erlauben. Dabei kommt es zu einem Sprung der Kohärenzordnung Δk . Die detektierte Phase ϕ_{det} wird dann vorgegeben durch

$$\phi_{\text{det}} = -\Delta k \Delta\phi. \quad (2.63)$$

Prinzipiell ist es in Multispinsystemen möglich, Kohärenzen beliebig hoher Ordnung anzuregen und zu detektieren. Man spricht im Zusammenhang mit entsprechenden Experimenten deshalb auch von Multiquantenspektroskopie [71]. Ein Beispiel ist das in dieser Arbeit verwendete Doppelquantenexperiment (siehe Kapitel 4).

2.4.4. Entkopplung

Um Wechselwirkungen verschiedener Kernsorten während der Detektion des NMR-Signals auszuschließen, wird bei Detektion einer Kernsorte die andere häufig mittels eines starken konstanten Impulses bestrahlt. Üblicherweise übertrifft die Einstrahlungsfrequenz die Stärke der Wechselwirkung, so dass letztere unterdrückt wird. Man spricht in diesem Fall von Breitband-Entkopplung. Darüber hinaus steht eine Vielzahl weiterer Entkopplungssequenzen zur Verfügung [60, 72, 73].

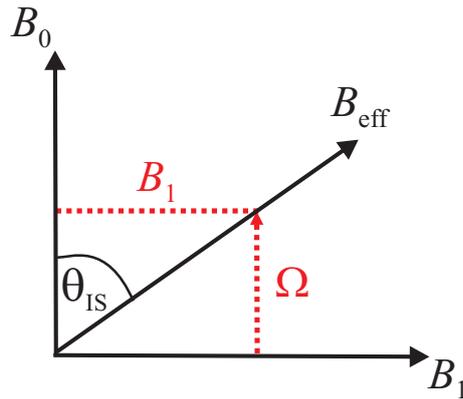


Abbildung 2.3.: Schematische Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen B_0 -Feld, eingestrahlttem B_1 -Feld, dem Offset Ω und dem resultierenden effektiven Feld B_{eff} .

Strahlt man mit konstantem Hochfrequenzfeld auf ein Spin-System ein, rotiert die anfängliche z -Magnetisierung mit der so genannten Nutationfrequenz ν_{nu} je nach Phase des Einstrahlimpulses zwischen $z \rightarrow x/y \rightarrow -z \rightarrow x/y \rightarrow z$. Die Nutationsfrequenz hängt dabei von der Leistung des Hochfrequenzpulses ab, welcher häufig durch ν_{nu} selbst charakterisiert wird. Mittels korrekt gewählter Einstrahlzeit können dann beliebige Pulse ($\pi/2$, π , 2π , ...) erzeugt werden. Strahlt man hingegen auf ein Spin-System, welches bereits transversal magnetisiert wurde, mit der Phase ebendieser Transversalmagnetisierung ein, wird die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem in dieser Richtung quasi fixiert, wenn das eingestrahlte Feld stark genug ist. Eine freie Bewegung der Magnetisierung wird so unterbunden. Dies wird als Spin-Lock bezeichnet.

Einen Sonderfall der Entkopplung stellt die homonukleare Entkopplung mittels Lee-Goldberg-Einstrahlung dar [74]. Die Einstrahlung unter LG-Bedingungen erfolgt nicht in Resonanz, sondern mit Offset Ω (siehe auch Gleichung 2.60). Effektiv führt dies im Spinraum zu einer Magnetisierung B_{eff} der bestrahlten Kerne außerhalb der x/y -Ebene. Vielmehr schließen effektiver B_1 -Feldvektor und B_0 -Feld während der LG-Einstrahlung einen Winkel von 54.74° ein. Dies ist der so genannte magische Winkel. Aus einfachen trigonometrischen Überlegungen folgt bei Einstrahlung mit dem Feld B_1 der Zusammenhang [59]

$$B_{\text{eff}} = B_1 / \sin(\theta_{\text{IS}}). \quad (2.64)$$

Der Zusammenhang wird in Abbildung 2.3 deutlich. Durch die Wahl von B_1 kann demnach θ_{IS} beliebig ausgewählt werden. Nach Gleichung 2.54 ist im Fall $\theta_{\text{IS}} = 54.74^\circ$ die Wirkung der homonuklearen Kopplung gleich null. Das bedeutet, das System verhält sich so, als würden die gleichartigen Kerne untereinander nicht koppeln. Diese Technik wird demnach angewendet, um durch die homonukleare Kopplung verursachte Phänomene wie z.B. die Spindiffusion zu unterdrücken.

2.4.5. T_1 , T_2 und $T_{1\rho}$ -Relaxation

Im Abschnitt über die Grundlagen des NMR-Experimentes konnte mittels Dichtematrixformalismus' (siehe Gl. 2.32) gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels eines $\frac{\pi}{2}$ -Pulses die Ungleichbesetzung der Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ im Gleichgewichtszustand, und die damit einhergehende makroskopische z -Magnetisierung $M_{z/\text{GG}}$, aufzuheben. Das Ein-Spin-System nimmt dabei nach Gleichung 2.13 die Energie $\Delta E = \hbar\omega_L$ auf, da ein Teil der Spins vom

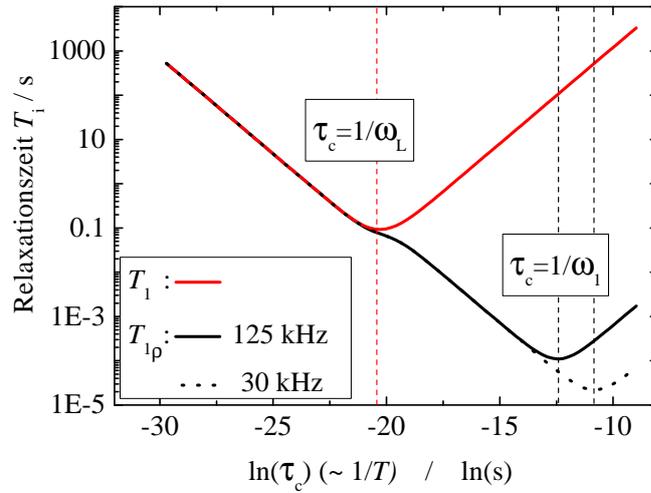


Abbildung 2.4.: Abhängigkeiten $T_1(1/T)$ und $T_{1/\rho}(1/T)$. Es seien $\omega_L = 400$ MHz und $\omega_1 = 125$ kHz bzw. 30 kHz. Rot dargestellt ist der Verlauf von T_1 . Die charakteristischen Minima liegen bei $\tau_c = 1/\omega_L$. Schwarz dargestellt sind die Verläufe für $T_{1/\rho}$ für die zwei verschiedenen Einstrahlfrequenzen 125 kHz und 30 kHz unter Spin-Lock.

energetisch niedrigeren in den höheren Zustand übergeht. Natürlicherweise strebt das System sodann wieder einen Zustand des Gleichgewichts an. Die Zeitkonstante, mit welcher dieser Prozess abläuft, wird als Relaxationszeit bezeichnet. Durch spontane Übergänge würde dieses Gleichgewicht wieder erreicht werden können, was jedoch mit enorm langen Relaxationszeiten einherginge. Die thermisch aktivierte brownsche Bewegung der Teilchen führt zu einer Fluktuation der Tensoren der dipolaren Kopplung und der chemischen Verschiebungsanisotropie. Die Fluktuationen der einen Kern umgebenden Kerne erzeugen so ein komplexes magnetisches Feld. Über dieses können die Kerne in ihren Grundzustand relaxieren. Die durch dieses Feld verursachte Relaxation wird spin-Gitter-Relaxation oder T_1 -Relaxation genannt. Da die zu übertragende Energie dem Wert $\hbar\omega_L$ entspricht, ist die Relaxation am effektivsten, wenn die Frequenz der Bewegungen auf Größenordnung der Larmorfrequenz des zu untersuchenden Kerns liegt. Finden in einer Messprobe nur sehr langsame Bewegungen statt, dann wird die Zeitkonstante T_1 sehr lang (≈ 1 s – 1000 s in Einzelfällen sogar bis zu Tagen), so wie es in Kristallen der Fall ist. In Flüssigkeiten mit sehr schnellen Bewegungen bspw. im Picosekundenbereich, wird die T_1 -Relaxation ebenso weniger effektiv. Die kürzesten Relaxationszeiten können im Übergangsbereich für Bewegungen, deren inverse Korrelationszeit nahe der Larmorfrequenz ist, beobachtet werden. Während der T_1 -Relaxation baut sich die zuvor durch den $\frac{\pi}{2}$ -Puls verschwundene z -Magnetisierung M_z wieder auf, so dass für den Aufbau dieser

$$M_z(t) = M_{z/GG} - (M_{z/GG} - M_z(0))e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (2.65)$$

gilt. Durch Variieren der Temperatur können natürlicherweise auf mikroskopischer Ebene Bewegungen aktiviert und beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist die Relaxationszeit trivialerweise eine Funktion der Temperatur (Abbildung 2.4). Zur Messung von T_1 stehen diverse Experimente zur Verfügung. Mittels derer sind im Umkehrschluss Aussagen über molekulare Bewegungen in der Größenordnung der Larmorfrequenz in der zu vermessenden Probe möglich. Bloembergen, Purcell und Pound entwickelten einen Zusammenhang zwischen den molekularen Bewegungen und der Zeitkonstante T_1 [75]. Heute werden die

Überlegungen der NMR-Pioniere zur Relaxation in NMR-Experimenten als BPP-Theorie bezeichnet. Unter der Annahme einer exponentiell abfallenden Korrelationsfunktion, z. B. bei isotroper Rotationsdiffusion sowie voneinander isolierten Spinpaaren ergibt sich:

$$\frac{1}{T_1} = K \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_L^2 \tau_c^2} \right). \quad (2.66)$$

τ_c ist dabei eine den Prozess der Umorientierung der Spins charakterisierende Zeitdauer. Der Vorfaktor K charakterisiert die mittlere Kopplung der fluktuierenden Dipole. Es gilt $K = \frac{3\mu_0^2}{160\pi^2} \frac{\hbar\gamma^4}{r^6}$. Abbildung 2.4 illustriert diesen Zusammenhang beispielhaft und stellt die Abhängigkeit von T_1 und $T_{1/\rho}$ von der Korrelationszeit τ_c und damit von der Temperatur dar (oder der inversen Temperatur $1/T$, da $\tau_c \approx \exp(\frac{E}{kT})$ mit Boltzmannkonstante k und Energie E). Es wird eine isotrope Bewegung nach BPP-Theorie für eine Polymerschmelze angenommen. Für Polymere sind es sehr schnelle Segmentbewegungen im Nanosekundenbereich, welche zu T_1 beitragen. Es wird deutlich, dass das Minimum für $T_{1/\rho}$ von diesen abhängig ist. Mittels $T_{1/\rho}$ hingegen können langsamere Bewegungen je nach B_1 -Feldstärke im Mikro- bis Millisekundenbereich untersucht werden.

Mittels Gleichung 2.66 können nach Umstellen aus der Zeitkonstante T_1 Rückschlüsse auf die Molekularbewegungen gezogen werden. Im realen Experiment tragen auch anisotrope Bewegungen zur Relaxation bei, deren Wirkung sich häufig überlagert. Eine genauere Betrachtung folgt während der experimentellen Analyse solcher Bewegungen.

Im Abschnitt zu den Grundlagen des NMR-Signals wurde gezeigt, dass ein Puls beliebiger Länge im Allgemeinen in der Dichtematrix nichtdiagonale Komponenten erzeugt, welche als Kohärenzen bezeichnet werden (siehe Gl. 2.32). Durch leicht unterschiedliche Magnetfelder an den Kernorten weicht die Resonanzfrequenz der einzelnen Kerne, wie erläutert, unterschiedlich stark von der Rotationsfrequenz des rotierenden Koordinatensystems ab. Die Spins im angeregten System, d. h. mit $M_z < M_{z/GG}$, wechselwirken darüber hinaus untereinander über lokale Feldinhomogenitäten. Diese werden zum Beispiel durch molekulare Bewegungen hervorgerufen. Die dadurch erzeugte Relaxation wird als T_2 -Relaxation bezeichnet. Da mit Spins, welche sich in Kohärenz befinden, häufig eine phasengleiche Rotation in der x,y-Ebene assoziiert wird, wird der kontinuierliche Verlust dieser Phasengleichheit meist als Dephasierung bezeichnet. Im Abschnitt über das NMR-Experiment wurde bereits erläutert, dass der FID mit der Zeitkonstante T_2^* abfällt. Generell hat die T_2 -Relaxation reversible (durch π -Puls) und nicht reversible Komponenten. Das bloße Dephasieren aufgrund leicht unterschiedlicher Magnetfelder am Kernort ist reversibel, da die Spins nach Umkehren des Drehsinns (π -Puls) in der xy-Ebene zu einem bestimmten Zeitpunkt wieder in Phase sein werden. Die dazugehörige Zeitkonstante sei $T_{2\text{inh}}$. Zu unterscheiden davon ist der nicht reversible, durch Bewegungen in der Probe erzeugte Effekt, welcher ebenfalls zur Dephasierung beiträgt. Diese Relaxation ist die eigentliche T_2 -Relaxation mit der Zeitkonstante T_2 . Auf das FID-Signal haben beide Komponenten einen Einfluss, so dass der FID mit T_2^* abfällt, das sich wie folgt zusammensetzt

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2\text{inh}}}. \quad (2.67)$$

Durch ein so genanntes Spin-Echo, welches mittels eines π -Puls umgeben von zwei Wartezeiten gleicher Länge erzeugt wird, kann die durch $T_{2\text{inh}}$ verursachte Dephasierung refokussiert werden. Der π -Puls refokussiert dabei den Einfluss der chemischen Verschiebungsanisotropie. Der durch molekulare Bewegungen verursachte Anteil T_2 kann so extrahiert und

ausgewertet werden. Für den Abfall der Magnetisierung in der x,y-Ebene $M_{x,y}$, welcher durch den Anteil T_2 verursacht wird, gilt der exponentielle Zusammenhang

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (2.68)$$

In bestimmten Fällen kann die Zeitkonstante T_2 somit für Untersuchungen der Dynamik in einer Probe benutzt werden.

Sowohl die T_1 - als auch die T_2 -Relaxation finden in der Umgebung eines statischen B_0 -Feldes statt. Darüber hinaus relaxiert die Magnetisierung ebenfalls unter dem zusätzlichen Einfluss eines dauerhaft eingestrahlt Spin-Lock B_1 -Feldes. Die in B_1 -Feld-Richtung zeigende fixierte Magnetisierung relaxiert nun analog der T_1 -Relaxation in B_0 -Feld-Richtung. Diese Relaxation wird aufgrund der Analogie als $T_{1/\rho}$ -Relaxation mit der Zeitkonstante $T_{1/\rho}$ bezeichnet. Für die T_1 -Relaxation, sind molekulare Bewegungen in der Größenordnung der Larmorfrequenz nötig. Da das B_1 -Feld stets viel kleiner ist als das B_0 -Feld, sind für die $T_{1/\rho}$ -Relaxation nur Bewegungen in der Größenordnung von $\omega_1 = \gamma B_1$ nötig. Durch entsprechendes Auswählen der Einstrahlfrequenz kann hierbei das $T_{1/\rho}$ Minimum variiert werden. Die Auswertung von $T_{1/\rho}$ eignet sich also gut, um langsamere Bewegungen zu untersuchen. Außerdem kann das Minimum von $T_{1/\rho}$ durch Variieren der Einstrahlfrequenz ω_1 selbst gewählt werden (siehe Gl. 2.69 und Abbildung 2.4), was Vorteile bei der Datenauswertung mit sich bringt. Um die Korrelationszeit der Bewegung mit der Zeitkonstante $T_{1/\rho}$ in Verbindung zu bringen, wird wiederum die BPP-Theorie benutzt. Für $T_{1/\rho}$ ergibt sich mit leichter Abwandlung durch die zwei gleichzeitig wirkenden Felder B_0 und B_1 [70]

$$\frac{1}{T_{1/\rho}} = K \left(\frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right). \quad (2.69)$$

ω_1 in Frequenzeinheiten charakterisiert dabei das eingestrahlte B_1 -Feld. Der Zusammenhang in Gleichung 2.69 ist in Abbildung 2.4 graphisch dargestellt. Weiterführendes zur BPP-Theorie bietet die Literatur [70, 75].

Details zur experimentellen Bestimmung der Relaxationszeiten sowie zu deren Nutzen werden in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert.

2.4.6. Filtersequenzen

In der NMR stehen verschiedene Möglichkeiten des Filterns zur Verfügung. Sind in einem System mehrere Komponenten mit stark verschiedenen T_1 -Relaxationszeiten zu finden, bietet es sich an zum Herausfiltern der Komponente mit langem T_1 , eine entsprechend kurze Wartezeit d_1 (*recycle delay*) zwischen zwei Experimenten (*scans*) einzustellen. Bei teilkristallinen Polymeren ist dies teils für ^{13}C -Untersuchungen möglich, wie in dieser Arbeit gezeigt wird. Ebenso kann auf einem Kanal für eine gewisse Zeitdauer eingestrahlt werden, so dass sich das Signal zuerst aufbaut und dann während der Einstrahlung mit $T_{1/\rho}$ wieder relaxiert. Bei Phasen mit unterschiedlichem $T_{1/\rho}$ in einer Probe kann dann die verbliebene einer Phase zuzuordnende Magnetisierung im Experiment weiter verwendet werden [76]. Eine weitere Art von Filter stellen die T_2 -Filter dar, bei welchen Signalanteile unterschiedlichen T_2 s unterschieden werden können. Die meisten agieren als so genannte dipolare Filter. Hierbei wird die Dephasierung, je nach Stärke der dipolaren Kopplung benutzt, um Anteile mit unterschiedlicher dipolarer Kopplungsstärke zu filtern [77].

3. Teilkristalline Polymere

In diesem Kapitel werden Polymere und ihre Eigenschaften vorgestellt. Zuerst wird die Polymerschmelze behandelt. Es werden allgemeine Kenngrößen eingeführt und verschiedene Möglichkeiten der Modellierung der Dynamik in Polymerschmelzen erklärt. Besonderes Augenmerk liegt auf der Analyse der Ortsautokorrelationsfunktion und des Doi-Edward-Modells. Daraufaufgehend wird die Ausbildung der teilkristallinen Struktur erläutert und bereits existente Modelle zur Erklärung der Beschaffenheit der finalen Morphologie vorgestellt. Außerdem wird die α_c -Relaxation als intrakristalline Dynamik in bestimmten Polymerklassen veranschaulicht. Des Weiteren wird eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Proben präsentiert und vorbereitende Messungen an diesen vorgestellt.

3.1. Polymere in der Schmelze

3.1.1. Allgemeine Kenngrößen

Findet eine sukzessive Reaktion einer Großzahl von Molekülen miteinander statt, so dass die Moleküle einzeln nacheinander mit der kontinuierlich größer werdenden Molekülkette reagieren und sich an diese chemisch kovalent binden, spricht man von Polymerisation und die Kette wird als Makromolekül oder Polymer bezeichnet. Die einzelnen zur Reaktion beitragenden Moleküle sind dann Monomere. Ein einzelnes Molekül kann aus wenigen hundert oder bis zu mehreren Millionen Monomeren bestehen. Im ersteren Fall spricht man auch von Oligomeren. Die Mehrzahl der Polymere besteht aus Kohlenwasserstoffen, wobei typischerweise eine Hauptkette existiert, an welche ggf. Nebenketten angebunden sind. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich lineare Homopolymere, d. h. Polymere mit Monomeren des gleichen Typs, welche linear kettenförmig angeordnet sind, behandelt. Außerdem wird unterschieden in amorphe Polymere und teilkristalline Polymere. Zweitere gehen bei Absenken der Temperatur in einen teilkristallinen Zustand über. Das Molekulargewicht M einer Polymerkette ergibt sich aus der Aufsummierung aller Molekülmassen der gebundenen Monomere M_{mon} zu $M = M_{\text{mon}}N$. N ist der Polymerisationsgrad und bezeichnet die Anzahl der Monomere in einer Kette. Die Polymerisation verläuft nie vollständig homogen, weshalb jede makroskopische Polymerprobe eine Verteilung $p(M = M_{\text{mon}}N)$ von N und damit von M besitzt. Das mittlere Molekulargewicht eines Polymers als Zahlenmittel ergibt sich zu

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{N_{\text{tot}}} = \int p_n(M) M dM, \quad (3.1)$$

wobei i die Anzahl der Monomere in einem Polymer ist, N_{tot} die Gesamtzahl der Einzelketten und n_i die Häufigkeit für das Molekulargewicht M_i . Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung stellt das gewichtete mittlere Molekulargewicht M_w dar. Dieses ist definiert als

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{n_i M_i} = \int p_w(M) M dM. \quad (3.2)$$

Da in M_w die höheren Molekulargewichte stärker gewichtet werden, gilt stets $M_w > M_n$. Nur für ein ideal monodisperses System gälte das Gleichheitszeichen. Um die Verteilungsbreite einer Polymerprobe zu beschreiben, d. h. eine Aussage über deren Homogenität zu treffen, bedient man sich des Polydispersitätswerts PDI . Für diesen gilt:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}. \quad (3.3)$$

3.1.2. Modell der freien Kette und Modell der realen Kette

Betrachtet man das Polymer, welches als Knäuel vorliegt, als freie Kette maximaler Entropie, so ergibt sich als wichtige Kenngröße der mittlere End-zu-End-Vektor \mathbf{R} der Kettenenden einer einzelnen Polymerkette. Dieser ergibt sich aus der Summe der Verbindungsvektoren \mathbf{r}_i zwischen zwei Monomeren so, dass

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (3.4)$$

gilt. Die Länge des Pfades, den die Polymerkette bildet, ist die Konturlänge l . Nur für den Fall einer komplett gestreckten Polymerkette gälte $|\mathbf{R}| = l$. In der Modellvorstellung der freien beweglichen Kette gibt es keine Vorzugsrichtung für \mathbf{r}_i , so dass für das Mittel $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ gilt. In der Realität unterliegen die \mathbf{r}_i sterischen Einschränkungen, was zu einer Korrelation der Ausrichtung führt. Die Stärke der Korrelation kann für die ideale Kette mittels der so genannten Persistenzlänge l_{ps} , als Länge über welche die Korrelation der Ausrichtungen der Bindungsvektoren der Monomere verloren geht [2], beschrieben werden. Häufig werden mehrere Monomereinheiten und damit mehrere \mathbf{r}_i zu einem so genannten Kuhn-Segment mit Ausrichtung \mathbf{r}_{a_K} und Länge $a_K = |\mathbf{r}_{a_K}|$, der Kuhn-Länge, zusammengefasst. Es gilt $a_K = 2l_{ps}$. Diese näherungsweise starren Segmente bilden nun wiederum eine das Polymer beschreibende Kette, haben zueinander keinerlei Richtungskorrelation mehr und können gegeneinander frei rotieren. Dies ermöglicht auch die Beschreibung einer realen Kette mit dem Modell der frei beweglichen Kette. Für die Konturlänge der Polymerkette gilt mit der Anzahl N_{a_K} der Kuhn-Segmente in einer Kette $l = N_{a_K} a_K$. Für die Vektoren \mathbf{r}_{a_K} gilt Gleichung 3.4 analog, da sich \mathbf{R} nun aus der Summe der \mathbf{r}_{a_K} ergibt. Die ideale Kette führt einen random walk mit der Schrittlänge a_K aus.

In der Realität besitzt \mathbf{R} eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$. Die Verteilung des End-zu-End-Vektors ist eine Gauß-Verteilung:

$$p_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{R_0^2} \right), \quad (3.5)$$

wobei R_0^2 das quadratische Mittel des End-zu-End-Vektors darstellt; also $R_0^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle$. Im Gegensatz zum einfachen Mittelwert von \mathbf{R} (Gleichung 3.4) ist dieses Mittel nicht 0, sondern ergibt sich zu $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = R_0^2 = N_{a_K} a_K^2$ [78]. Außerdem wird in der Polymerphysik häufig der Gyrationradius $R_G = \left(\frac{1}{6} R_0^2 \right)^{0.5}$ verwendet, welcher den effektiven Radius zum Beispiel für Streuexperimente darstellt. R_G^2 ist ein Maß für den mittleren Abstand der Monomere vom Schwerpunkt in einer gegebenen Kettenkonformation [78]. Aufgrund der Gesetze der Entropie bevorzugen Polymere in der Schmelze eine knäuelartige Struktur, was sich in Gleichung 3.5 widerspiegelt. Die Monomere sind um den Schwerpunkt des Polymers näherungsweise gaußverteilt und mehr als 99 % der Monomere befinden sich innerhalb von R_0^2 [79].

Zur Beschreibung einer realen Kette kann auch das von der individuellen chemischen Struktur eines Polymers abhängige charakteristische Verhältnis C_∞ [80] herangezogen werden. Es gilt

$$R_0 = a_K \sqrt{N_{aK}} = C_\infty N |\mathbf{r}_i|. \quad (3.6)$$

C_∞ ist dabei ein Maß für die individuellen Kettenkonformationen und sterischen Eigenheiten des Polymers [2]. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Typus der teilkristallinen linearen Homopolymere, da nur solche Polymere in dieser Arbeit verwendet wurden.

3.1.3. RIS-Modell

Zur Beschreibung von Polymerketten wurden weitere Modelle entwickelt [2, 78]. Das für chemisch realistische Vorhersagen der Struktur erfolgreichste Modell ist das so genannte RIS (rotational isomeric state)-Modell, welches im Folgenden erläutert werden soll. Die Polymerkette wird auf Größenordnung der Monomere betrachtet. Die Monomerverbindungsvektoren \mathbf{r}_i können nicht mehr frei gegeneinander rotieren, sondern jeder Konformation wird ein gewisses Potential zugeordnet. Dieses Potential sorgt dafür, dass, der Bindungschemie folgend, auf ein Monomer beliebiger Ausrichtung \mathbf{r}_i nur ein solches mit bestimmter Ausrichtung \mathbf{r}_{i+1} folgen kann. Für \mathbf{r}_{i+1} gibt es dann drei mögliche Positionen. Diese werden als trans (t), gauche-minus (g^-) und gauche-plus (g^+) bezeichnet und stellen die drei tetraedalen Bindungswinkel dar. Abbildung 3.1 Teil **a**) illustriert dies anhand eines Ausschnitts eines beliebigen Polymers mit C-C-Bindung in der Hauptkette. Die trans-Konformation ist in erster Näherung energetisch favorisiert gegenüber den gauche-Konformationen mit der Energiedifferenz Δu_{tg} . Polyethylen (PE) ist ein Polymer mit vergleichsweise simpler Struktur. Die Wiederholeinheit besteht lediglich aus einer CH_2 -Gruppe ($[-\text{CH}_2-]_n$). Deswegen lässt sich das RIS-Modell in diesem Fall leicht anwenden. Abbildung 3.1 Teil **b**) zeigt den für PE aus dem RIS-Modell folgenden Verlauf für die Torsionsenergien der Bindungswinkel. Im Allgemeinen wird die trans-Konformation bevorzugt. Erreicht kT den Wert von Δu_{tg} werden zunehmend auch die g^\pm -Konformationen besetzt. kT liegt bei Raumtemperatur noch unterhalb dieses Wertes. Aus diesem Grund tendiert das Polymer energetisch zur trans-Konformation. Der Wert von $\Delta u_{tg} = 2.72, \text{kJ/mol}$ entspricht kT bei 327 K. Der Barrierewert $u_b = 12.55 \text{ kJ/mol}$ bestimmt die Zeitdauer mit welcher ein Übergang von trans in gauche lokal passiert. Liegt kT in der Größenordnung von Δu_{tg} , jedoch noch weit unterhalb des Barrierewerts, befinden sich die Monomere die meiste Zeit in einem der Zustände trans oder gauche. Der Besetzungszahlunterschied wird durch die Boltzmann-Statistik beschrieben, d. h. es gilt $N_{\text{gauche}} N_{\text{trans}} \sim \exp(\Delta u_{tg}/kT)$.

In der ursprünglichen Form des RIS-Modells werden den Konformationen feste Winkel zugeordnet. Ist die chemische Struktur der Polymerkette jedoch komplizierter, ergeben sich Abweichungen im Energieprofil [82]. Teil **c**) von Abbildung 3.1 zeigt den Verlauf für das Polymer Polyethylenoxid (PEO) mit der Wiederholeinheit $[-(\text{CH}_2)_2 - \text{O}-]_n$. Es wird ersichtlich, dass die C-O-Bindung eine verstärkte Neigung zur trans-Konformation hat. Für die C-C-Bindung wird jedoch bei tiefen Temperaturen sogar eine g^\pm -Stellung bevorzugt. Der Grund liegt in den sterischen Eigenheiten des Polymers und der elektrostatischen Wechselwirkungen der freien gepaarten Elektronen des Sauerstoffatoms und der Bindungselektronen miteinander. Des Weiteren liegen auch die Winkel für die gauche-Konformationen nicht mehr bei 120° sondern niedriger bei $\sim 106^\circ$ (C-O-Bindung) bzw. bei $\sim 101^\circ$ (C-C-Bindung) [83]. Diese Werte können für Molekulardynamik-Simulationen der Polymersysteme verwendet werden.

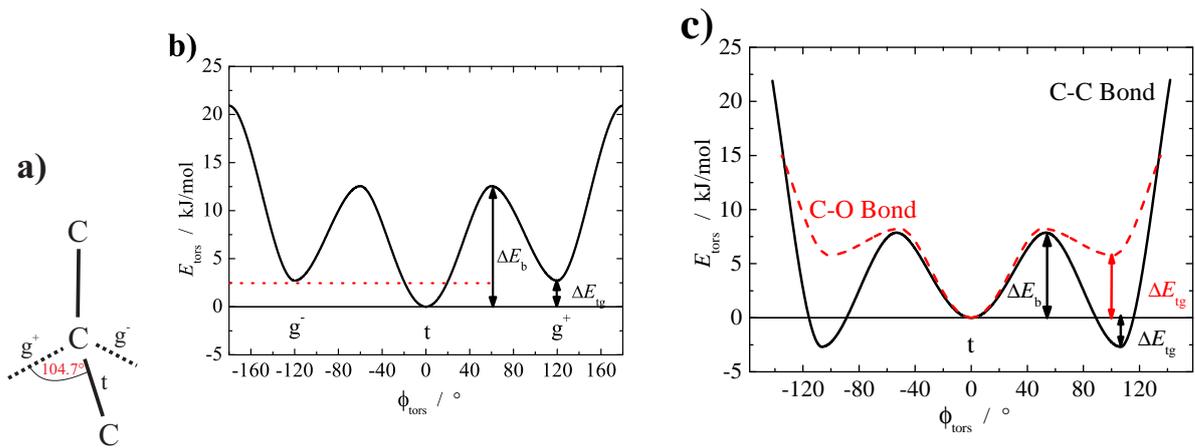


Abbildung 3.1.: a) Schematische Darstellung der Hauptkette eines Polymers mit kovalenter C-C-Bindung und die drei möglichen Orientierungen für das nachfolgende Monomer in der Kette bezogen auf die Orientierung des Vorgängermonomers. b) Torsionsenergieprofil des Polymers Polyethylen abhängig vom Torsionswinkel ϕ_{tors} dargestellt mit den drei Minima bei den Torsionswinkeln 0° (trans) sowie $\pm 120^\circ$ (gauche⁺/gauche⁻). Außerdem stehen Δu_{tg} für den Energieunterschied zwischen trans und gauche, sowie Δu_b für die zu überwindende Energiebarriere, um zwischen den Zuständen zu wechseln. Die charakteristischen Energien sind $\Delta u_{tg} = 2.72$ kJ/mol sowie $\Delta u_b = 12.55$ kJ/mol [81]. Die rote gepunktete Linie markiert den Wert für kT bei 300 K. c) Torsionsenergien für Polyethylenoxid. In schwarz dargestellt sind die Energien für die C-C-Bindung in der Hauptkette. Rot (gestrichelt) dargestellt ist der Verlauf für die C-O-Bindung. Die Übergangsenergien Δu_{tg} sind $+5.77$ kJ/mol (für C-O) bzw. -2.68 kJ/mol (für C-C) [82] und die Energiebarrieren Δu_b 8.2 kJ/mol (für C-O) bzw. 7.9 kJ/mol (für C-C) [83].

3.1.4. Kettendynamik nach dem Doi-Edwards-Modell

Zur theoretischen Behandlung von Polymerlösungen müssen für jedes Polymer individuell die jeweils wirkenden anziehenden und abstoßenden Kräfte der Monomere in der Polymerkette betrachtet werden. Nur bei einer bestimmten Temperatur in einem Lösungsmittel heben sich diese Kräfte gerade auf. Diese Polymerlösung wird als Θ -Lösung bezeichnet. In Polymerschmelzen dagegen heben sich die anziehenden und abstoßenden Kräfte der einzelnen Kettensegmente generell auf, da sich die gleichartigen Ketten gegenseitig abschirmen [80]. Zur Beschreibung der Dynamik von Polymerketten in Verbindung mit NMR-Messungen eignet sich die Orientierungsautokorrelationsfunktion C_{corr} (auch OACF - *orientation autocorrelation function*) des zweiten Legendre Polynoms P_2 der Segmente. Aufgrund der leichten mathematischen Zugänglichkeit wird die OACF häufig in Computersimulationen verwendet [84, 85]. Zur Datenanalyse bei NMR-Messungen findet C_{corr} häufig Verwendung [86–90], da sich die Funktion einfach aus den erhaltenen NMR-Observablen ergibt und damit die Polymerdynamik quantifizierbar ist. Die Polymerdynamik lässt sich über viele Zeitskalen hinweg mittels C_{corr} beschreiben. Abbildung 3.2 zeigt die Zeitabhängigkeit der Orientierungsautokorrelationsfunktion beispielhaft für eine Polymerschmelze. Abgedeckt wird der Picosekunden- bis Sekundenbereich. Nimmt man an, dass θ die Orientierung von Kettensegmenten relativ zu einem externen Feld ist, welches in der NMR das B_0 -Feld ist, ergibt sich [90]

$$C_{\text{corr}} = \langle P_2(\cos \theta(t)) P_2(\cos \theta(0)) \rangle. \quad (3.7)$$

C_{corr} beschreibt den Verlust der Korrelation, zwischen einer bestimmten Orientierung eines Kettensegmentes zu einem gewissen Zeitpunkt und nach Verstreichen der Zeitdauer t . Gültigkeitsvoraussetzung ist uniaxiale Symmetrie im schnellen dynamischen Limit, was für Polymere schon auf intrasegmenteller Ebene der Fall ist [90]. Da dies für das Verständnis der Polymerdynamik in den amorphen Bereichen der kristallisierten Polymere elementar ist, sollen im Folgenden die für eine Polymerkette typischen dynamischen Prozesse auf den jeweiligen Zeitskalen im Detail diskutiert werden.

Regime 0: Neben molekularen Vibrationen im Femtosekundenbereich sind die schnellsten Bewegungen in Polymeren subsegmentelle und segmentelle Bewegungen, welche in der Nähe des so genannten Glasübergangs stattfinden. Lechner beschreibt dieses Verhalten als Einfrieren von Kettensegmenten [79]. Durchläuft die Polymerprobe den dynamischen Glasübergang in Richtung längerer Zeitskalen, also bspw. durch Kühlen der Probe, dann finden Segmentbewegungen oberhalb dessen statt. Dieser Übergang wird auch α -Übergang genannt. Eine quantitative Beschreibung des Phänomens liefert die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung) [91–93]

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \exp \frac{T_A}{T - T_V}. \quad (3.8)$$

Dabei ist τ_{α} die Relaxationszeit des α -Übergangs und T_V die Vogel-Temperatur. Außerdem spielen die materialspezifischen Parameter Aktivierungstemperatur T_A für die Segmentbewegung und der Vorfaktor τ_0 , welcher ein Maß für die kürzest mögliche Relaxationszeit ist, eine Rolle. Die VFT Gleichung beschreibt das Divergieren der Relaxationszeit bei Annäherung an die so genannte Vogel-Temperatur. Generell gilt als Abschätzung $T_G = T_V + 50$ K. Äquivalent zu Gleichung 3.8 lässt sich die Williams-Landel-Ferry-Gleichung [94]

$$\log a_T = \log \frac{\tau}{\tau_0} = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (3.9)$$

formulieren. Sie konstituiert das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, indem sie die Referenztemperatur T_0 mit dem Verschiebungsfaktor a_T verknüpft. Für den Glasübergang von vielen Polymeren liegen die beiden Materialkonstanten $C_{1/2}$ bei $C_1 \approx 14 - 18$ und $C_2 \approx (30 - 70)K$ [2]. Mittels beider Gleichungen lässt sich das Verhalten von Polymeren an deren Glasübergang beschreiben. Beim Aufheizen erhöht sich die Mobilität der Segmente, weswegen die Korrelation der Segmente untereinander abnimmt. Der Verlauf der Korrelationsfunktion kann für den Glasbereich empirisch durch einen biexponentiellen Abfall beschrieben werden mit [90]

$$C_{\text{corr}/0} = A_0 + B \exp(-bt/\tau_s) + C \exp(-ct/\tau_s). \quad (3.10)$$

τ_s ist die materialabhängige Relaxationszeit der Segmentbewegungen. Es lässt sich ein Ordnungsparameter S_s definieren, der den durch die subsegmentellen Bewegungen verursachten Korrelationsverlust beschreibt mit $S_s^2 \sim C_{\text{corr}}(\tau_s)$. Dieser liegt zwischen 0.3 und 0.45 [90].

Regime I: Auf Zeitskalen langsamer als τ_s , also im Nanosekundenbereich und in der Größenordnung von einigen Ångström, sind alle Segmente beweglich. Es gilt das so genannte Rouse-Modell [95]. Rouse definiert die Polymerkette als eine Anzahl punktförmiger mit Federn verbundener Massen N_{bead} jeweils mit Reibungskoeffizient ζ_{bead} . Volumeneffekte werden entsprechend vernachlässigt. Mit Hilfe der Einsteinrelation für Diffusion [78]

$$D = kT/\zeta \quad (3.11)$$

folgt dann für den Diffusionskoeffizienten der Rouse-Kette $D_R = kT/N_{\text{bead}}\zeta_{\text{bead}}$. Im Rouse-Bereich diffundiert eine durch R_0^2 definierte Kette also mit der charakteristischen Rouse-Zeit τ_R , für welche

$$\tau_R \approx \frac{R_0^2}{D_R} = \frac{\zeta_{\text{bead}}}{kT} N_{\text{bead}} R_0^2 \quad (3.12)$$

gilt [78]. Reine Rouse-Dynamik findet bei $T = T_g + 50 K$ für Zeitskalen im Nano- und Mikrosekundenbereich statt. C_{corr} fällt in diesem Bereich stark ab, da für längere Zeiten aufgrund der Segmentbewegungen die Korrelation des Ortes der Monomere abnimmt. Eine theoretische Beschreibung hierzu liefern Doi und Edwards [96]. Für den Abfall der Korrelationsfunktion im Bereich der Rouse-Dynamik gilt nach deren Modell

$$C_{\text{corr/I}} \sim (t/\tau_s)^{\epsilon_I} \text{ mit } \epsilon_I = -1. \quad (3.13)$$

Der korrekte Wert von ϵ_I war und ist Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung und Diskussion. Für reale Polymere ergibt sich ein von -1 abweichender Wert für den Exponenten ϵ_I . Kariyo et al. konnten zeigen, dass $\epsilon_I = -1$ nur hypothetisch für lange Rouse-Ketten (>100 Monomere in einer Kette) gilt [97]. Liegt jedoch M_w eines Polymers oberhalb eines kritischen Wertes M_{cr} , dann können sich die Polymerketten miteinander verschlaufen. Die Verschlaufungen führen zu einem Verhalten der Polymerschmelze, ähnlich wie in Polymernetzwerken, in welchen feste Verknüpfungen zwischen den Ketten durch chemische Bindungen realisiert sind. Diese Verschlaufungen verändern die Rouse-Dynamik, so dass nunmehr ungestörte Rouse-Ketten nur noch zwischen zwei Verschlaufungspunkten existieren können. Deren Molekulargewicht sei M_e und die Anzahl der Kuhn-Segmente zwischen zwei Verschlaufungen sei N_e . Es gilt $M_{\text{cr}} \simeq 2M_e$. In der Literatur lässt sich mittels field-cycling-NMR experimentell ein Wert von -0.85 für ϵ_I finden [86]. Herrmann, Novikov und Rössler schlagen vor, dass vielmehr einzelne Rouse-Moden aufsummiert werden müssen. Da nicht alle Moden zum Korrelationsverlust beitragen können, schwächt sich ϵ_I ab auf -0.85 [86, 97].

Regime II: Des Weiteren muss die Rouse-Dynamik-Zeitskala in zwei Regime unterteilt werden. Zum einen in die freie Rouse-Bewegung auf einer Größenordnung kleiner als ein Kuhn-Segment. Zum anderen gibt es den Bereich auf längeren Zeitskalen, auf welchen die Rouse-Bewegungen die Verschlaufungen spüren. Diese Dynamik wird als constrained-Rouse-Dynamik beschrieben, da die Ketten zusätzliche Einschränkungen durch die umliegenden Ketten erfahren und nicht frei relaxieren können. Die Ketten sind an den Verschlaufungspunkten fixiert. Die charakteristische Zeit, welche die beiden Bereiche trennt, ist die materialspezifische Verschlaufungszeit (*entanglement time*) τ_e . Es gilt $\tau_e = \tau_s N_e^2$. Der Abfall von C_{corr} wird dadurch wiederum schwächer, da die Relaxation behindert wird. Mathematisch lässt sich dies durch einen weiteren Term $(t/\tau_e)^{\epsilon_{\text{II}}}$ ausdrücken:

$$C_{\text{corr/II}} \sim (t/\tau_e)^{\epsilon_{\text{II}}}. \quad (3.14)$$

Regime III/IV und Röhrenmodell: Für Zeitskalen größer als τ_e treten zunehmend Beschränkungen durch umgebende Polymerketten auf. Im Röhrenmodell von Doi und Edwards [96] wird der verbleibende Bewegungsspielraum einer einzelnen Kette durch eine Röhre definierter Länge l_{tub} und definierten Durchmessers d_{tub} festgelegt. Abbildung 3.3 zeigt schematisch ein Polymer und die es umgebende Röhre, gebildet durch Nachbarketten. Das Polymer besetzt dabei eine Röhre der Länge l_{tub} . Der Pfad, welcher sich durch

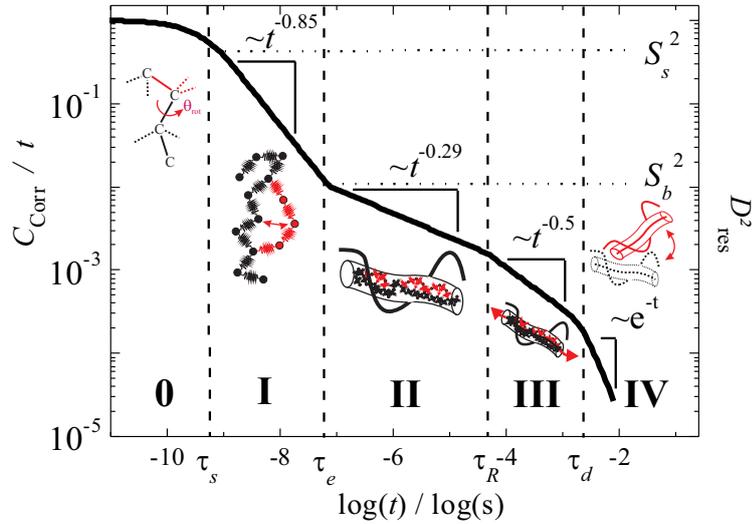


Abbildung 3.2.: Zeitabhängigkeit von C_{corr} unterteilt in Regime nach Doi und Edwards [96] mit charakteristischen Zeiten an den Regime-Grenzen (siehe Text). Skizzen verdeutlichen den jeweils dominierenden dynamischen Prozess (negative Exponenten: siehe Tab. 3.1). S_s^2 und S_b^2 sind Ordnungsparameter für subsegmentelle Bewegungen bzw. segmentelle Bewegungen. Die rechte y-Achse ist mit der NMR-Messgröße D_{res}^2 versehen.

die Mittelpunkte der Querschnitte der Röhre ergibt, wird als primitiver Pfad bezeichnet. Für den Korrelationsverlust in Polymeren werden vier Regime (I-IV) und ein Sub-Regime (0) eingeführt, in welchen unterschiedliche Exponenten $\epsilon_{\text{I-IV}}$ für die Zeitabhängigkeit von C_{corr} gelten (siehe Abb. 3.2). Bis zum Beginn von Regime II, d. h. bis τ_e , lässt sich der durch einen Abfall in $C(t)_{\text{corr}}$ beschriebene Korrelationsverlust durch $\tau_e/\tau_s^{-0.85}$ quantifizieren. Anschließend ist für Zeitskalen bis τ_R die Verdrängung von Monomeren an den beiden Kettenenden nicht korreliert [78], was zu einer effektiven Verkürzung von l_{tub} führt [96]. Dies wird als Phänomen der fluktuierenden Röhrenlänge (TLF - *tube length fluctuation*, auch CLF - *counter length fluctuation*) bezeichnet. Durch diesen Mechanismus kann die Kette im Regime III weiter relaxieren. Durch Kettenbewegungen nimmt das Polymer verschiedene Konformationen um den primitiven Pfad der Länge l_{tub} herum an. Je nach Orientierung innerhalb der Röhre kann l_{tub} dabei schwanken. Für verschlaufte Polymere ergibt sich ein zeitliches Mittel $\bar{l}_{\text{tub}} \sim a_K N / \sqrt{N_e}$. Der Durchmesser der Röhre d_{tub} hängt von der Verschlaufungsdichte ab und lässt sich in Abhängigkeit der Monomeranzahl zwischen zwei Verschlaufungen ausdrücken. Es gilt

$$d_{\text{tub}} \approx a_K \sqrt{N_e}. \quad (3.15)$$

Der Abfall der Korrelationsfunktion in Regime II ist schwächer als in Regime I, da Monomerbewegungen senkrecht zur Längsachse der Röhre eingeschränkt werden. In Anlehnung an das Plateau des Kriechmoduls von Polymeren [2] wird Regime II auch als Gummi-Elastisches-Plateau bezeichnet. Polymerschmelzen weisen für Bewegungen auf der entsprechenden Größenordnung Eigenschaften ähnlich denen von Polymernetzwerken auf. Damit gehen verschiedene messbare makroskopische Eigenschaften einher. In Polymernetzwerken fällt die Korrelationsfunktion nach dem Rouse-Regime nicht weiter ab. Für die bis dahin verlorene Monomerkorrelation kann wiederum ein lokaler Ordnungsparameter S_b definiert

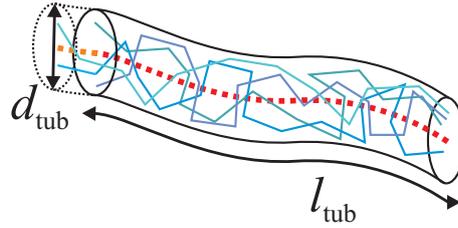


Abbildung 3.3.: Darstellung einer Röhre nach dem DE-Modell. In rot gekennzeichnet ist der so genannte primitive Pfad (PP) durch das Zentrum der Röhre verlaufend. Jeweils mit verschiedenen *Blautönen* versehen sind unterschiedliche mögliche Kettenkonstellationen einer Polymerkette um den PP herum. Durch Kettenbewegungen kann l_{tub} für unterschiedliche Konformationen voneinander abweichen.

werden mit

$$S_b = \sqrt{C_{\text{corr}}(\tau_e)} \frac{3}{5N_e}. \quad (3.16)$$

Je mehr Kuhn-Segmente also zwischen zwei Verschlaufungspunkten sind, desto niedriger ist S_b . In Elastomeren beschreibt S_b einen Plateauwert.

De Gennes sagt für das Regime II $\epsilon_{\text{II}} = -0.25$ voraus [98]. Dieser Wert wird allerdings selbst für hohe Molekulargewichte experimentell nicht erreicht. Vielmehr werden Werte zwischen -0.29 und -0.5 gemessen [86, 90]. Durch Polymermodenkopplungstheorie wurde von Schweizer et al. theoretisch ein Wert von $9/32=0.28125$ für ϵ_{II} bestimmt. Vaca-Chávez und Saalwächter konnten eine Molekulargewichtsabhängigkeit von ϵ_{II} nachweisen [90]. Für kleine Molekulargewichte $M_w < M_{\text{cr}}$ gilt $\epsilon_{\text{II}} \approx \epsilon_{\text{I}}$, da hier Verschlaufungen noch keine Rolle spielen. Für hohe M_w von Polybutadien (PB) (bis 2000 kDa) konnte gezeigt werden, dass ϵ_{II} bis auf -0.29 absinken kann, der Wert -0.25 jedoch nicht erreicht wird. Die Polymere weichen vom nach dem Röhrenmodell zu erwartenden Verhalten einer ideale Kette ab und scheinen weniger stark eingeschränkt zu sein als das Modell vorhersagt. Rubinstein et al. [99] erklären dies mittels des so genannten constraint-release-Phänomens (CR). Die dynamischen Einschränkungen einer Kette sind im DE-Modell wie erwähnt durch Ketten in der Umgebung vorgegeben. Für extrem lange Ketten ist diese Röhre zeitlich konstant vorhanden. In der Realität haben Polymere jedoch eine endliche Kettenlänge. Bewegt sich eine der das Polymer umgebenden Ketten von ihm hinfert und wird durch eine andere ersetzt, ergeben sich für die betrachtete Polymerkette neue Konformationsmöglichkeiten. Dabei kann sich Form und Durchmesser d_{tube} der Röhre ändern. Die betrachtete Kette wird also weniger stark in ihrer Bewegung eingeschränkt als eine ideale Kette. Dadurch kann die Monomerkorrelation stärker abfallen, so dass ϵ_{II} höhere Werte annimmt. Außerdem spielen Übergangseffekte an den Regimegrenzen eine Rolle [100]. Für sehr lange Polymere nähert sich ϵ_{II} dem Wert für ideale Ketten, auch wenn experimentell nicht -0.25 erreicht wird.

Für Zeitskalen länger als τ_r hat de Gennes [98] das so genannte Reptationsmodell entwickelt. Dabei kriecht oder reptiert die Polymerkette modellhaft aus der sie umgebenden Röhre. Die Kette kann sich sowohl vor als auch zurückbewegen. Ball, Callaghan und Samulski haben in ihrer Arbeit eine umfängliche theoretische Behandlung von C_{corr} basierend auf dem Röhrenmodell vorgelegt. Sie schlagen für den Verlauf der Korrelationsfunktion in

Regime/Exponent	DE-Modell	Exper. korrigiert
0	>-1.0	>-0.85 [86]
I / ϵ_I	-1.00	-0.85 [86, 97]
II / ϵ_{II}	-0.25	-0.29 [90]
III / ϵ_{III}	-0.5	-0.5 [90]
IV	<-1.5	<-1.5 [90]

Tabelle 3.1.: Übersicht der Exponenten für den Abfall der Orientierungsautokorrelationsfunktion für Polymere auf Grundlage des Doi-Edwards-Modells (DE-Modell) sowie experimentell korrigierte Werte für die jeweiligen Regime.

den Regimes III und IV

$$C_{\text{corr}/\text{III/IV}} \sim (t/\tau_R)^{\epsilon_{\text{III}}} \sum_{p:\text{odd}} \frac{8}{p^2\pi^2} e^{-p^2 t/\tau_d} \text{ mit } \epsilon_{\text{III}} = -0.5 \quad (3.17)$$

vor. Der erste Faktor spiegelt die Reptation der Kette innerhalb der Röhre wieder. Ein Prozess, der auf der Mikrosekunden- bis Millisekundenskala abläuft. Der Faktor ist für das Regime III im Doi-Edwards-Modell entscheidend. Der zweite Term beschreibt die durch TLF zu erklärenden Unterschiede im Zerfall der Röhre, welche die Polymerkette umgibt. An ihrem Rand zerfällt die Röhre schneller, als in ihrer Mitte, worüber gemittelt wird. Der Zerfall wird von Ball et al. als multi-exponentieller Prozess beschrieben, welcher von der Position des Röhreilstückes abhängt [101]. Der nach der Zeit t noch vorhandene Teil der Röhre lässt sich dabei durch $\sum_{p:\text{odd}} \frac{8}{p^2\pi^2} e^{-p^2 t/\tau_d}$ quantifizieren. p steht dabei für die ungeraden Moden, welche zum Abbau der Röhre beitragen. τ_d ist die so genannte Entschlaufungszeit (*disentanglement time*). Der Übergang der beiden Regime findet bei τ_d statt. Es ist jedoch kein klarer Übergang mit unterschiedlichen Exponenten für den Abfall von C_{corr} zu finden. Vielmehr zeigt sich ein kontinuierlich steilerer Anstieg des Exponenten ab $\sim \tau_d/3$. Bei τ_d gilt $C_{\text{corr}} \sim t^{-1.5}$ [89]. Der Korrelationsverlust bis zu τ_R lässt sich durch den Vorfaktor $(\tau_e/\tau_s)^{-0.85} (\tau_R/\tau_e)^{\epsilon_{\text{II}}}$ in $C(t)_{\text{corr}}$ beschreiben. Danach setzt in Regime IV freie Diffusion ein. Für Zeitskalen länger als τ_d , d. h. von Millisekunden bis zu mehreren Tagen kann die Korrelation im Langzeitlimit vollständig verloren gehen.

Aufgrund des Prinzips der Zeit-Temperatur-Superposition (TTS-*time-temperature-superposition*) ist der Korrelationsverlust der Monomerausrichtungen beschrieben durch $C(t)_{\text{corr}}$ temperaturabhängig. Zeit und Temperatur sind zueinander äquivalent. Auf einer logarithmischen Zeitskala kann $C(t)_{\text{corr}}$ durch Änderung der Temperatur ohne Verfälschung der Kurvenform verschoben werden. Elastisches Verhalten einer Polymerschmelze zeigt sich aus diesem Grund beispielsweise für unterschiedliche Temperaturen bei unterschiedlichen Zeitskalen. Außerdem kann eine Polymerschmelze soweit heruntergekühlt werden (bis T_g), dass sich $C(t)_{\text{corr}}$ generell zu sehr kurzen Zeitskalen hinbewegt, was bedeutet, dass man dann generell weder Fließen, noch elastisches Verhalten beobachtet.

Der in Abbildung 3.2 dargestellte Verlauf von $C(t)_{\text{corr}}$ ähnelt auffällig dem des Kriechmoduls von Polymerschmelzen. Selbstverständlich unterliegt auch das Kriechverhalten den gleichen mikroskopischen Vorgängen im Polymer, weswegen dies wenig überraschen kann. Aufgrund der gummiähnlichen Eigenschaften in Regime II und dem Fließen für lange Zeitskalen sind Polymere nach dem rheologischen Modell oberhalb ihrer Glastemperatur viskoelastisch, d. h. sie weisen sowohl viskoses, als auch elastisches Verhalten auf. Dies kann jedoch nicht als bloße Superposition gedeutet werden kann, sondern das Verhalten muss vielmehr durch eine Kopplung beider Phänomene verstanden werden [2].

3.1.5. Zusammenfassung: Doi-Edwards-Modell

Die Regime im DE-Modell werden jeweils begrenzt durch die charakteristischen Relaxationszeiten τ_s , τ_e , τ_R und τ_d . Die Relaxationszeiten selbst hängen dabei von der individuellen chemischen Struktur der Polymere ab. τ_s beschreibt die segmentellen Bewegungen und ist deswegen mit der Relaxationszeit τ_α der α -Relaxation, die am Glasübergang stattfindet, gekoppelt mit $\tau_s = 13\tau_\alpha$ [90]. Alle Relaxationszeiten und deren Abhängigkeiten untereinander sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Relaxationszeit τ_s , ab welcher die Segmentbewegungen aktiviert sind, hängt vom Reibungskoeffizient $\zeta_s(T)$ der Segmente ab. Es bietet sich an, hier die Kuhn-Länge als relevante Größenordnung zu benutzen. Nach Gleichung 3.11 ergibt sich die Diffusionskonstante eines Segmentes zu $D = kT/\zeta_s$. Analog der Betrachtungen im Rouse-Modell ergibt sich dann $\tau_s \approx \zeta_s(T)a_K^2/kT$. Die Segmente werden dabei als Massepunkte im Rouse-Modell definiert. Ab τ_s spielen Verschlaufungen (*entanglements*) der Polymerketten eine Rolle. Die Zeitskala, ab welcher entanglements die Relaxation beeinflussen, wird bestimmt durch die Länge des Kettenabschnitts zwischen zwei entanglements N_e . Es gilt $\tau_e \approx \zeta_s N_e^2(T)a_K^2/kT$. τ_R markiert die Zeit, ab welcher die Rouse-Moden ausrelaxiert sind. Gleichung 3.12 folgend ergibt sich mit $\tau_R \approx \zeta_s N_{a_K}^2(T)a_K^2/kT$ eine Abhängigkeit von der Anzahl der Kuhn-segmente N_{a_K} , welche durch den Polymerisationsgrad N vorgegeben ist. Ab τ_d ist die Kette aus ihrer Röhre gekrochen. Für verschlaufte Polymere ergibt sich $\tau_d \approx \zeta_s N_{a_K}^3(T)a_K^2/kTN_e$ und damit die Abhängigkeit $\tau_d \sim N_{a_K}^3 \sim N^3$. Hiernach findet freie Diffusion statt.

Die Reptation mit der Relaxationszeit τ_d ist entscheidend für die rheologischen Eigenschaften eines Polymers. Die Viskosität η von Polymeren ist prinzipiell linear abhängig von deren Molekulargewicht. Es gilt also $\eta \sim M$. Oberhalb von M_{cr} treten Entanglements in der Polymerschmelze auf, welche als zusätzliche Hindernisse für ein Fließen der Polymere agieren. Nach dem DE-Modell ergibt sich dann der Abhängigkeit $\tau_d \sim N^3$ folgend die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität zu $\eta \sim M^3$ [102]. Schon Anfang der 80er Jahre fanden Osaki und Kurata experimentell eine stärkere Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht [103]. Doi selbst inkludierte daraufhin das TLF (CLF)-Prinzip in das DE-Modell und lieferte so eine Erklärung für die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der theoretischen Vorhersage des Modells [104]. Normiert auf R_0 sind die Fluktuationen von l_{tub} für kürzere Polymerketten größer. Damit ergibt sich eine Molekulargewichtsabhängigkeit für TLF und damit eine stärkere Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht. Vaca Chávez und Saalwächter bestimmten mittels Multiquanten-NMR an Polybutadien experimentell Molekulargewichtsabhängigkeiten von $\tau_R \sim M^{2.16 \pm 0.25}$ und $\tau_d \sim M^{3.42 \pm 0.07}$ [90]

Für sternförmige Polymere, welche aus linearen Polymerketten bestehen, welche an ihren Enden durch chemische Bindungen befestigt sind, spielt das als *arm-retraction* (AR) bezeichnete Phänomen eine Rolle. Hierbei muss beachtet werden, dass verschlaufte sternförmige Polymere alle ihre Arme durch die Röhre einer Armkette bewegen müssten um zu Reptieren. Für die Relaxation solcher Gebilde gilt eine exponentielle Abhängigkeit von der Anzahl der Monomere im sich zurückziehenden Arm N_{arm} und damit von der Armlänge, so dass $\tau_{arm} \sim \exp N_{arm}$ gilt [105]. Eine ähnliche Abhängigkeit kann für einseitig fixierte lineare Polymerketten erwartet werden.

Im Kapitel über das NMR-Signal wurde erläutert, wie sich durch molekulare Bewegungen die Dipol-Dipol-Kopplung zweier Spin-1/2 Atomkerne ausmitteln kann. Die in dieser Arbeit betrachteten Polymersysteme sind zu unterschiedlichen Anteilen chemisch aus $-\text{CH}_2-$

Relaxationszeit	Abhängigk. von T, N, N_{aK}	τ_R -Abhängigk.	Proport.
Segment. RZ τ_s	$\tau_s = \zeta_s a_K^2 / 3\pi^2 kT$	τ_R / N_{aK}^2	$\sim 1/T$
Verschlaufungs RZ τ_e	$\tau_e = \zeta_s N_e^2 (T) a_K^2 / 3\pi^2 kT$	$\tau_R N_e^2 / N_{aK}^2$	$\sim N_e^2 / T$
Rouse-RZ τ_R	$\tau_R = \zeta_s N_{aK}^2 (T) a_K^2 / 3\pi^2 kT$	τ_R	$\sim N^2 / T$
Entschlaufungs RZ τ_d	$\tau_d = \zeta_s N_{aK}^3 (T) a_K^2 / 3\pi^2 kT N_e$	$3\tau_R N_{aK} / N_e$	$\sim N^3 / N_e T$

Tabelle 3.2.: Übersicht der Relaxationszeiten(RZ), welche die Regime im DE-Modell begrenzen nach [101] und die Abhängigkeit von τ_R sowie von N, N_e und T .

Gruppen zusammengesetzt, in welchen die Wasserstoffatome homonuklear miteinander koppeln. Im statischen Fall, d. h. ohne Molekularbewegung, ließe sich für die Protonen dieser Gruppen, je nach Polymer, Kopplungen D_{HH} in der Größenordnung von etwas über 20 kHz ermitteln. Durch die unterschiedlichen Molekularbewegungen, beschrieben durch das DE-Modell, fällt die Kopplung effektiv auf eine Kopplung D_{res} ab. Der Abfall der Kopplung folgt dabei dem Verlorengang der Orientierungskorrelation der Monomere untereinander und damit $C(t)_{corr}$. Abbildung 3.2 stellt beide Verläufe parallel in einem Koordinatensystem dar. Mittels NMR-Experimenten kann D_{res} indirekt bestimmt und so der Verlauf von $C(t)_{corr}$ ermittelt werden. Dabei gilt $C(t)_{corr} \sim D_{res}^2$.

3.2. Ausbildung der teilkristallinen Struktur

3.2.1. Voraussetzungen der Kristallisation

Wie im Abschnitt über das Modell der freien Kette erläutert, befinden sich Polymer-schmelzen mit ausreichend hohem Molekulargewicht in einem verknäuelten Zustand. Die in dieser Arbeit behandelten Polymere mit sp³-hybridisierten Orbitalen in der Hauptkette durchlaufen in der Schmelze kontinuierliche Übergänge zwischen trans- und gauche-Konformation. Wird die Temperatur verringert, drängt die Kette in die Konformationen niedrigerer Energie. Aufgrund ihres Energieprofils tendieren alle Polymere bei Abkühlung eher zu einer Anordnung, bei welcher die Ketten gestreckt werden. Dies wird auch in Abbildung 3.1 ersichtlich. Für PE ist der energetisch niedrigere der trans-Zustand und für PEO abhängig von C-C oder C-O-Bindung der trans- bzw. gauche-Zustand. Für das Polymer Poly-ε-caprolacton ergibt sich in Abhängigkeit des Abstandes vom Sauerstoffatom ein komplizierteres RIS-Energieprofil. Das Phänomen der Polymerkristallisation beschreibt den Übergang der knäuelartigen Schmelze maximaler Entropie in eine regelmäßig geordnete Struktur, in welcher die Ketten kristallartig in Lamellen orientiert sind. Außerdem verbleiben stets amorphe ungeordnete Bereiche, welche Ausdruck der stets unvollständigen Kristallisation sind. Die endgültige Struktur wird deshalb als teilkristallin bezeichnet. Kristallisation kann nur stattfinden, wenn die chemische Struktur der Polymerketten die nötige Regelmäßigkeit aufweist. Die finale Struktur ist auf verschiedenen Größenordnungen in Abbildung 3.4 dargestellt.

3.2.2. Finale Struktur und Strukturparameter

Kurzkettige Oligomere orientieren sich bei Kristallisation linear und parallel zueinander, indem die in der Schmelze verknäuelten Ketten gestreckt werden. Am Rand der so gebildeten kristallinen Lamellen bilden die Kettenenden eine Interphase, d. h. einen Bereich erhöhter Beweglichkeit im Vergleich zum restlichen kristallinen Bereich. In letzterem neh-

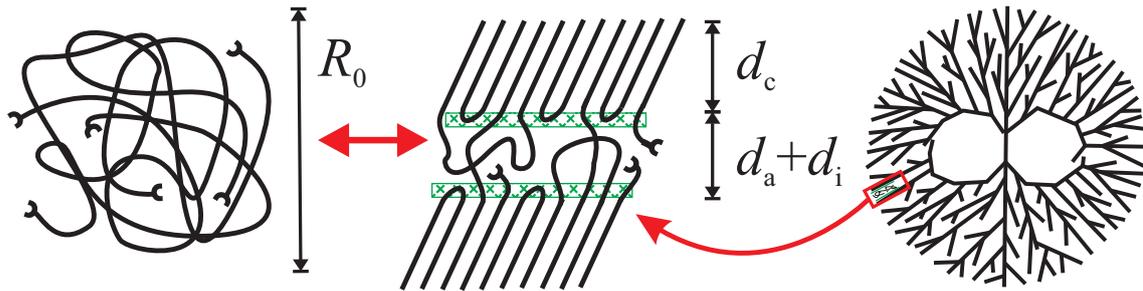


Abbildung 3.4.: Übergang von der durch ihren End-zu-End-Abstand R_0 charakterisierten verknäuelten Polymermelze (*links*) zur teilkristallinen Struktur (*mittig*). Halbkreise an den Kettenenden symbolisieren Endgruppen der Polymere. Eingezeichnet sind die Strukturparameter Lamellendicke d_c und die Dicke der Interphase (*grün schraffiert*) sowie des amorphen Bereichs d_i bzw. d_a . Rechts dargestellt ist die übergeordnete Struktur des Sphärolits. Das Kristallwachstum beginnt in dessen Zentrum.

men die Ketten häufig helikale Struktur an. Ein Streckungsprozess des gesamten Moleküls wie bei Oligomeren ist für Polymere aufgrund deren Länge nicht möglich. Vielmehr werden die verschlauften Polymerketten nur lokal gestreckt, wo sich sodann die kristalline Phase ausbildet. Es entsteht eine lamellare Struktur der Dicke d_c , welche zumeist in der Größenordnung 5-50 nm liegt. Die laterale Ausdehnung ist um ein Vielfaches größer und kann mehrere μm erreichen. Dabei müssen bei verschlauften Polymeren einige entanglements aufgelöst werden [10]. Außerdem sind Rückfaltungen der Polymerkette nötig und eine Polymerkette kann gleichzeitig in verschiedene Kristalle eingebaut werden [106, 107]. Die Endgruppen der Polymerketten verbleiben in nichtkristallinen Bereichen (siehe auch Abb. 3.4), da sie nicht in den Kristall eingeordnet werden können. Dies bedeutet auch, dass sich die Schmelze so organisieren muss, dass die Endgruppen in die überbleibenden amorphen Bereiche verschoben werden. Es ist möglich, dass die Ketten am Übergangsbereich gefaltet werden und direkt wieder in den Kristall hinein verlaufen. Dies wird auch als *adjacent-reentry* (AR) bezeichnet. Eine Morphologie, welche überwiegend oder ausschließlich diese Konformation aufweist, wird als AR-Struktur bezeichnet. Die Ketten können ebenso direkt am Übergang enden oder gleichsam in zwei unterschiedliche kristalline Bereiche eingebaut werden oder aber sie formen einen so genannten *loop* und verlaufen wieder in den selben Kristall hinein. Es verbleibt also stets ein amorpher nichtkristalliner Rest der Dicke d_a . Am Übergang zwischen amorpher und kristalliner Phase muss es zwangsläufig einen Mobilitätsgradienten geben. In dieser als Interphasenbereich bezeichneten Region herrscht eingeschränkte Mobilität verglichen mit der amorphen Phase. Die Größe dieses Bereichs wird mit d_i quantifiziert. Abbildung 3.4 zeigt die wichtigsten Kenngrößen bei der teilkristallinen Strukturbildung schematisch. Die so erhaltene Struktur wird häufig auch als switchboard Struktur bezeichnet. Des Weiteren wird die Wiederholeinheit der Struktur als so genannte Langperiode L definiert, für welche gilt: $L = d_c + 2d_i + d_a$. Die die Polymerstruktur charakterisierenden Parameter d_c , d_i und d_a sind allgemein abhängig von den Kristallisationsbedingungen. Eine wichtige Kenngröße ist dabei die Kristallisationstemperatur T_c . Außerdem hängen die Parameter von den individuellen Eigenschaften des Polymers ab. Neben der chemischen Struktur der Wiederholeinheit sowie der Endgruppen ist dies vor allem das Molekulargewicht und dessen Verteilung.

Außerdem wird eine übergeordnete Kristallstruktur ausgebildet, nach welcher die Ketten in lateraler Ausrichtung angeordnet werden. Dieser wiederum übergeordnet ist die

Sphärolithstruktur nach welcher die Lamellen zuerst mehr oder weniger radial vom Kristallisationskeim wegwachsen. Im Zuge des Wachstums verzweigen die Lamellen und die globale Struktur ist ausgebildet, wenn sich die Lamellen verschiedener Sphärolithe getroffen haben.

3.2.3. Abhängigkeit der Strukturparameter und bisherige Befunde

Bei der experimentellen Untersuchung der Polymerkristallisation haben sich gewisse Abhängigkeiten der Strukturparameter von den Kristallisationsbedingungen wiederholend bestätigt. Es ist bekannt, dass die Lamellendicke d_c bei stärkerer Unterkühlung abnimmt und, dass dieser Effekt in unterschiedlichen Polymeren verschieden stark ausgeprägt ist. Hierbei ist das Phänomen eines zuerst von Ashcraft und Boyd [24] beschriebenen zusätzlichen Relaxationsmechanismus im Kristall mancher Polymere entscheidend, welcher das Wachstum dickerer Lamellen begünstigt. Die in dieser Arbeit behandelten Polymere PEO und PCL stellen je ein Beispiel für Polymersysteme dar, welche diesen Mechanismus aufweisen bzw. nicht aufweisen. Abbildung 3.5 Teil **a)** und **b)** zeigen die Abhängigkeit der Morphologie von T_c . Die Abhängigkeit $d_c(T_c)$ ist bei PEO klar stärker ausgeprägt. Des Weiteren ist experimentell nachgewiesen, dass das Molekulargewicht eine erhebliche Rolle bei der Strukturbildung spielt. Sowohl d_c als auch die Dicke der amorphen Schichten sind abhängig vom Molekulargewicht der Polymere und wiederum verhalten sich Polymere mit Kristallrelaxation anders als solche ohne [11], wie in Teil **c)** und **d)** von Abbildung 3.5 illustriert. Dabei muss kritisch beachtet werden, ob die Polymere isotherm oder wie im Fall der Untersuchungen von Rault [11] während schnellstmöglicher Abkühlung kristallisiert worden sind. Ziel von Polymerkristallisationstheorien ist es, eine hinreichende Erklärung für diese Beobachtungen zu liefern und die zugrunde liegenden Mechanismen zu erklären. Zur Beschreibung der teilkristallinen Strukturbildung stehen sich verschiedene Modelle teils ergänzend und teils widersprüchlich gegenüber [7–10, 108–111]. In der überwiegenden Mehrheit der Arbeiten liegt der Fokus auf der Frage, weshalb sich unter bestimmten Bedingungen welche Lamellendicke d_c ausbildet. Eine vollständige Erklärung des Phänomens gelang bisher nicht.

3.2.4. Energetische Betrachtung

Polymere kristallisieren nur bei Abkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ , bei welcher selbst eine unendlich dicke Lamelle (mit Dicke d_∞) schmelzen würde. Die Zeit τ_{cr} , die die kristalline Lamelle benötigt um über die Länge R_0 zu wachsen, wird definiert durch

$$\tau_{cr} = \frac{R_0}{\mu}. \quad (3.18)$$

μ ist die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit, mit welcher sich die kristallinen Lamellen ausbilden. Dabei wird angenommen, dass die Lamellen vom Keim radial nach außen wachsen, was für hinreichend große Sphärolithe der Fall ist.

Für alle Polymere wäre es unterhalb einer gewissen Temperatur energetisch opportun sich zueinander geordnet auszurichten, was schlussendlich zur teilkristallinen Struktur führt. Je nach Regelmäßigkeit und Symmetrie des jeweiligen Polymersystems ist diese Temperatur T_m^∞ unterschiedlich hoch. Viele Polymersysteme durchleben bei zu schneller Temperaturverringerung während des Abkühlens zuvor ihren Glasübergang, weshalb sie nicht mehr die nötige Beweglichkeit haben, um sich auszurichten. Sie verbleiben im Nichtgleichgewicht. In der Festkörperthermodynamik zieht man die Differenz $\Delta G = G_{cr} - G_{me}$ der freien Enthalpie

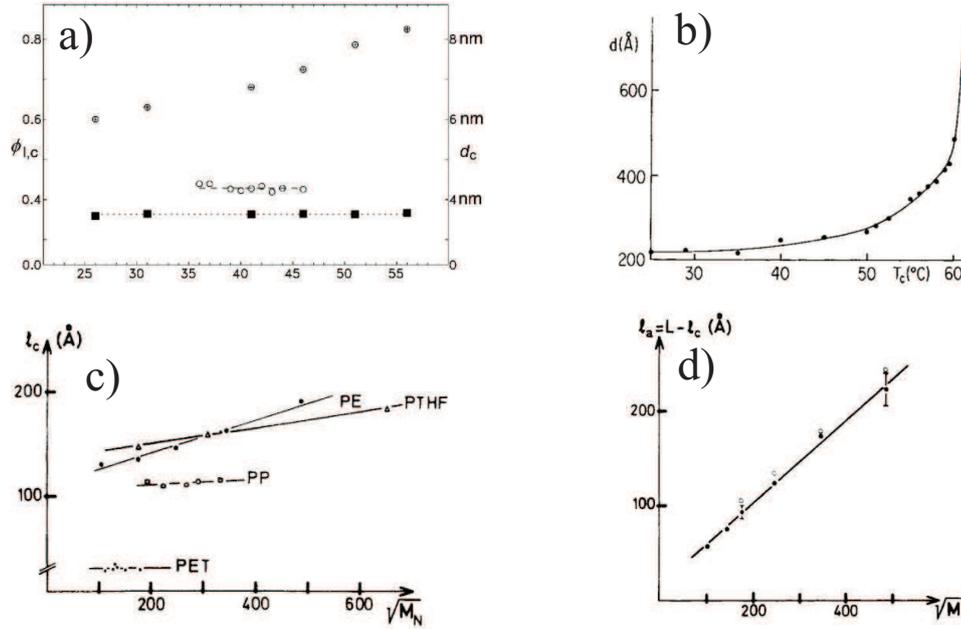


Abbildung 3.5.: a) Kristallinität von PCL (SAXS-geschlossene Symbole, DSC-offene Symbole) sowie Lamellendicke d_c in Abhängigkeit von T_c [2] (mit Daten aus [112]) b) $d_c(T_c)$ -Abhängigkeit von PEO (SAXS) [41] c) $d_c(M_n)$ -Abhängigkeit für verschiedene Polymersysteme (PE-Polyethylen, PP-Polypropylen, PTHF-Polytetrahydrofuran, PET-Polyethylenterephthalat); DSC und WAXS [11] d) $d_a(M_n)$ -Abhängigkeit für PE [11].

G der Schmelze (G_{me}) und des Kristalls (G_{cr}) heran, um zu beschreiben, welcher der beiden Zustände für ein Material bei einer bestimmten Temperatur energetisch günstiger ist. ΔG ist also ein Maß für den Anreiz der Polymerschmelze eine Zustandsänderung durchzuführen. Der reine Unterschied der freien Enthalpien pro Volumeneinheit V zwischen Kristall und Schmelze sei $\delta g(T)$. Zu diesem kommt jedoch noch ein Oberflächenanteil der kristallinen Lamellen. Zur Bildung von Lamellen der Oberfläche A_{lam} in der Schmelze muss eine Oberflächenenergie σ_A aufgebracht werden, wobei die Oberflächenenergie der Deckflächen aufgrund der Größe der Kristalle in lateraler Richtung vernachlässigt werden kann. Für eine Lamelle der Dicke d_c gilt $V = Ad_c$. Damit ergibt sich

$$\Delta G = \Delta g A d_c + 2A \sigma_A. \quad (3.19)$$

Es muss also nicht nur die kristalline Struktur energetisch gegenüber der ungeordneten Schmelze favorisiert sein damit es zur Kristallisation kommt, sondern der Unterschied in der freien Enthalpie $\Delta g(T)$ muss den Oberflächenterm $2A\sigma_A$ übersteigen, d. h. für eine stabile Lamelle gilt $d_c > d_{c/min} = -2\sigma_A/\Delta g(T)$. Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie und der Zusammenhang mit T_m ist in Abbildung 3.6 Teil a) dargestellt. Bei Kristallisation bilden sich also stets Lamellen etwas größer als $d_{c/min}$. Auf der anderen Seite werden kristalline Lamellen bei Temperaturerhöhung über T_m aufgeschmolzen. Für kleinere Lamellen ist der Oberflächenterm entscheidender, da die Grenzfläche konstant bleibt, aber d_c geringer ist. Der Enthalpiegewinn ist also kleiner und solche Lamellen schmelzen eher auf. Für die d_c -Abhängigkeit der Schmelztemperatur ergibt sich

$$T_m(d_c) = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma_A}{d_c \Delta h T_m^\infty}\right). \quad (3.20)$$

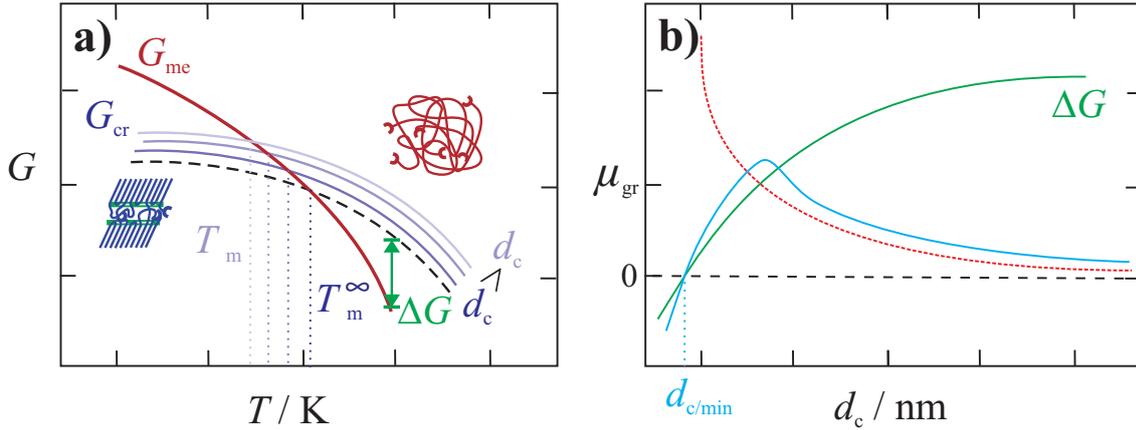


Abbildung 3.6.: **a)** Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von G_{me} sowie für G_{cr} für mehrere Lamellendicken d_c . Gestrichelt gezeichnet ist G_{cr} für $d_c = \infty$. Außerdem dargestellt sind die resultierenden Schmelztemperaturen bei $G_{me} = G_{cr}$ jeweils für die verschiedenen Lamellendicken. **b)** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Lamellenwachstumsgeschwindigkeit $\mu(d_c)$ für ein rein durch ΔG dominiertes Wachstum (*grün*) sowie einer Wachstumsbarriere (*rot gestrichelt*) und der daraus resultierenden Wachstumsgeschwindigkeit (*blau*) angelehnt an [113].

Δh ist dabei die Schmelzenthalpie pro Volumeneinheit. Ein weithin akzeptierter Ansatz ist das Wachstum derjenigen Lamellen der Dicke d_c , welche sich unter bestimmten äußeren und inneren Bedingungen am schnellsten ausbilden [2]. Demzufolge ist die Strukturbildung ein kinetisches Phänomen und keines, welches zuvor mit Gleichgewichtsdynamik erklärt werden könnte, was die Ausbildung endlich dicker Lamellen zur Folge hat. Es bildet sich also eine Nichtgleichgewichtsstruktur. Eine reine thermodynamische Erklärung des Phänomens, d. h. ein nur durch ΔG beeinflusster Mechanismus zur Lamellenbildung, kommt nicht infrage, da dies das Wachstum unendlich großer Lamellen zur Folge hätte. Demnach muss es eine Wachstumsbarriere geben, welche Lamellen einer bestimmten Dicke bevorzugt wachsen lässt. Dies ist in Abbildung 3.6 Teil **b)** illustriert. Zur Natur dieser Wachstumsbarriere wurden unterschiedliche Kristallisationstheorien entwickelt um letztendlich das Lamellenwachstum phänomenologisch und theoretisch zu erklären.

3.2.5. Kinetische Kristallisationsmodelle

Eine viel zitierte Arbeit ist diejenige von Hoffman und Lauritzen [4] mit den Erweiterungen [5, 114]. In deren Theorie zur Polymerkristallisation ist die bereits erläuterte Barriere, welche zu konkreten Lamellendicken führt, eine rein kinetische und meint die Keimbildung bei der Temperatur T einer neuen, sich an die bestehende Wachstumsfront anlagernde Polymerkette mit der sekundären Nukleationsrate $G_n \sim \exp(-E_{sur}/T\Delta T)$ mit $\Delta T = T_m^\infty - T_c$. Eine neue Nukleation hat eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Lamelle an der Wachstumsfront zur Folge, was zu einer Erhöhung von ΔG führt und damit dem Lamellenwachstum entgegen wirkt. Damit muss die durch die Anlagerung verursachte Energieerhöhung E_{sur} überwunden werden, welche hier als die in Abbildung 3.6 Teil **b)** aufgezeigte Barriere fungiert. Es gilt $E_{sur} \sim \sigma_l \sigma_{am} T_m^\infty / q_{mon}$ mit den Oberflächenenergien σ_l und σ_{am} für die laterale freie Energie der Oberfläche pro Monomer bzw. der Energie pro Monomereinheit der Kontaktfläche zum amorphen Bereich und der Änderung der Schmelzwärme pro Monomer q_{mon} . Für stärkere Unterkühlungen und damit verbundene sehr schnelle Nukleation neuer Keime kann auch die Diffusion von Material hin zur Kristallisationsfront mit Rate

G_{tr} bestimmend für die Wachstumsrate μ werden. Aus diesem Grund definieren Hoffman und Lauritzen drei Regime, in denen je nach Stärke der Unterkühlung angefangen bei schwachen Unterkühlungen G_n , in einem Übergangsregime sowohl G_n als auch G_{tr} und für starke Unterkühlungen die durch Diffusion kontrollierte Rate $G_{\text{tr}} \sim \exp(-U^*/\Delta T)$ mit der Aktivierungsenergie U^* für den Materialtransport dominieren. Das Phänomen der Polymerkristallisation wird dabei rein kinetisch enthalpisch behandelt.

Hoffman und Lauritzens Startbedingung ist eine glatte Wachstumsfront, auf der sich zuerst Keime bilden müssen, um das Wachstum voran zu treiben. Im Gegensatz dazu beschreibt die von Sadler et al. entwickelte und auf der Kristallisation kleiner Moleküle basierende Theorie [6, 115, 116] bereits zu Beginn der Keimbildung eine raue Oberfläche, d. h. die initialen Keime sind bereits vorhanden. Sadler diskutiert verschiedene Konformationen der Polymerketten im amorphen Bereich, welche sich an die Wachstumsfront anlagern können. Er behandelt dabei mehrere Monomere große Kettenteilstücke. Dabei unterscheidet er in entropisch günstige Konformationen aber auch in solche, welche ungünstig für das weitere Wachstum sind und deshalb wiederum von der Kristallisationsfront abgelöst werden müssen. Er definiert das *molecular pinning* als Situation, in der eine Kette bereits an mehreren Monomeren an den Kristall angelagert ist, währenddessen sich zwischen den Anlagerungspunkten noch bewegliche Kettenteile befinden können. Die angelagerte Kette nimmt also nicht notwendigerweise Strukturen an, die für ein weiteres Wachstum günstig wären, weshalb diese Strukturen dann wieder unter Enthalpieaufwand aufgelöst werden müssen. Sadler et al. bezeichnen dies als *blind attachment and deattachment*. Aus diesem Grund definieren sie Raten für Vorwärts- und Rückwärtskristallisation. Die Kristallisationsbarriere ist hier entropisch und auch Sadlers Vorhersage für die letztendliche Morphologie basiert auf einem rein kinetischen Ansatz. Die Wachstumsrate ist $G_{\text{sad}} \sim \exp(-E_{\text{sur}}/T_c\Delta T)$ und die letztendliche Lamellendicke $d_c \sim 1/\Delta T$.

3.2.6. Mehrstufige Modelle

Weitere Theorien inkorporieren die Idee einer mehrstufigen Kristallisation. Keller et al. untersuchten die Kristallisation von PE unter hohen Drücken [8]. Der treibende Gedanke ist die Stabilität von unterschiedlichen kristallinen Phasen bei unterschiedlicher Kristallgröße und die damit verbundene Idee, dass sich kurz nach Nukleation bei PE eine mobile hexagonale Phase als erste Stufe der Kristallisation ausbildet, welche im weiteren Verlauf durch eine orthorhombische ersetzt wird. Olmsted et al. postulieren die Koexistenz mehrerer mobiler Phasen in der Nähe des Übergangs zwischen kristalliner und amorpher Phase zu Beginn des Kristallisationsprozesses [9]. Strobl stellt in seinem Multistage-Modell den Übergang der Schmelze zu einer mesomorphen vorgeordneten Struktur da. Dabei haben die Ketten direkt vor der Wachstumsfront keine willkürliche Anordnung, sondern sind bereits zueinander parallel vororientiert, um ihre freie Enthalpie zu verringern, und haften durch epitaktische Kräfte aneinander [2]. Defekte und entanglements sind dabei bereits ausgegliedert, so dass die mesomorphe Phase im weiteren Verlauf aus der Mitte heraus verdicken und so letztendlich die finale Kristallstruktur ausgebildet werden kann. Trotz experimenteller Versuche diese Mesophase experimentell nachzuweisen [117, 118], gelang dies nicht hinreichend oder nur mit widersprüchlichem Erfolg.

3.2.7. Unzulänglichkeiten bisheriger Modelle

Alle vorgestellten Modelle konzentrieren sich hauptsächlich auf die Kinetik bei der Ausbildung der kristallinen Phase, wobei der finale Zustand der amorphen Phase größtenteils

unbehandelt bleibt. Abbildung 3.5 Teil **d**) zeigt die klare Abhängigkeit der Dicke der amorphen Phase vom Molekulargewicht. Diese bleibt genauso erklärungsbedürftig, wie der offensichtliche Einfluss der intrakristallinen Relaxation auf die finale Morphologie [111] und die makroskopischen Eigenschaften des Polymers [17, 18]. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von Iwata dar [119]. Sie basiert auf der Erkenntnis von Mandelkern et al., dass ein rein kinetischer Ansatz zur Erklärung sowohl der Kristallinität ϕ_{cr} als auch von d_c nicht ausreichend ist, sondern vielmehr ein Zusammenhang mit der Dicke der interlamellaren Bereiche besteht [120, 121]. Daraus folgt die Interpretation, dass für kleine Molekulargewichte alle entanglements aufgelöst werden können, für höhere dies aber nicht mehr möglich sei, was die Abhängigkeit der Strukturparameter vom Molekulargewicht erklären kann. Allgemein wurde die Frage, ob Reorganisation während oder nach der Lamellenbildung möglich ist kontrovers diskutiert [13, 14, 122]. Iwata erkennt, dass die Ausformung kristalliner Bereiche in der Schmelze zu einer Erhöhung der freien Energie der amorphen Bereiche führt und dies die weitere Kristallisation behindert. Zusammen mit Edwards entwickelte er das so genannte Local-Knot-Modell [123], welches lokale sterische Beschränkungen als maßgeblich für die Ausformung der kristallinen Struktur behandelt. Insbesondere formuliert er, dass der Wert für die Oberflächenenergie durch die Anwesenheit verschiedentlich konfigurierter Polymerketten stark von dem von rein kinetischen Betrachtungen abweicht. Iwata erklärt, dass es lokal am Übergang zwischen kristalliner und amorpher Phase ein Gleichgewicht geben müsse zwischen der durch Verschlaufungen erzeugten entropischen Barriere und dem potentiell möglichen Gewinn von freier Enthalpie bei weiterer Vergrößerung der kristallinen Lamellen. Weiterführendes zu Kristallisationstheorien findet sich in der Literatur [2, 124].

3.2.8. Vergleich charakteristischer Zeiten bei der Strukturbildung

Um die verschiedenen Prozesse, welche die teilkristalline Strukturbildung beeinflussen, in Einklang zu bringen, erscheint ein Vergleich der charakteristischen Zeiten der Kristallisationskinetik, der Schmelzdynamik und der intrakristallinen Dynamik angebracht. Flory und Yoon kamen bei einem Vergleich der Kristallisationszeit und der Relaxationszeit der Schmelze, selbst bei kleinen Molekulargewichten ($M_w \approx 0.1$ kDa), zu einem Verhältnis von 1 s zu 10^{-2} s also 1:100 zugunsten der damit viel schnelleren Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls [13]. Dahingegen schätzten DiMarzio et al. mittels Reptationsmodell die Relaxationszeit der Polymerschmelze auf ebenfalls ungefähr 10^{-2} s, womit beide Prozesse auf ähnlicher Zeitskala ablaufen würden [14]. Mithilfe von Kalkulationen von Klein und Ball konnte die Anlagerungszeit einer verschlauften Kette an die Wachstumsfront errechnet werden, was in charakteristischen Zeiten der Größenordnung 10^{-4} s resultierte [122]. Robelin-Souffaché und Rault verglichen die Relaxationszeit der Schmelze τ_d mit τ_{cr} aus Gleichung 6.3. Sie führten zwei Regime ein, in denen für $\tau_d < \tau_{cr}$ die Kristallisation langsam und für $\tau_d > \tau_{cr}$ schnell verläuft. Die intrakristalline Dynamik wurde dabei nicht berücksichtigt, obwohl diese Dynamik, wie in dieser Arbeit nachgewiesen werden wird, für PEO in der Größenordnung von Sekunden bis in den μ s-Bereich liegt.

3.3. Der α_c -Prozess in crystal-mobile Polymeren

Alle bisher vorgestellten Kristallisationstheorien lassen die intrakristalline Relaxation (α_c -Relaxation) außen vor, obwohl, wie im Abschnitt über bisherige Befunde gezeigt, die Kristallrelaxation großen Einfluss auf die Strukturbildung hat [17, 18] (siehe Abb. 3.5). Hi-

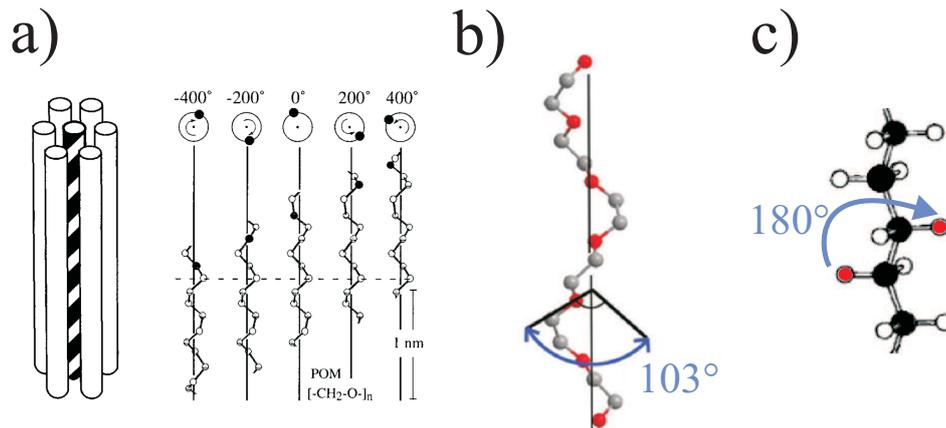


Abbildung 3.7.: Sprungeometrie für verschiedene Polymersysteme: a) POM [18] b) PEO [125] c) PE.

kosaka entwickelte sein *sliding-diffusion-model* und erklärte, dass nachdem kinetisch eine initiale kristalline Lamelle der Dicke $d_{c/0}$ gebildet worden ist, intrakristalline Mobilität zum weiteren Wachstum führt, bis das Wachstum durch eine stetig durch die Verdickung größer werdende Energiebarriere zum Stillstand kommt [110]. Auch Rault beschäftigt sich intensiv mit dem Einfluss der α_c -Relaxation auf die Strukturbildung in Polymeren, wobei er zu einem ähnlichen Schluss kommt wie Hikosaka. Rault erklärt, dass das durch die Mobilität der Ketten am Übergang zwischen amorpher Phase und Kristall erreichte Dickenwachstum zum Erliegen kommt, wenn die Dicke erreicht wird, welche sich bei einer höheren Kristallisationstemperatur $T_c = T_{\alpha_c}$ einstellen würde mit der Übergangstemperatur der α_c -Relaxation T_{α_c} , was die Abhängigkeit $d_c \sim 1/T_0$ erklären würde. Allerdings wurde bisher für den α_c -Prozess keine kritische Temperatur beobachtet. Vielmehr handelt es sich um einen Arrhenius-aktivierten Prozess, wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird (siehe Abschnitt 4.2.3).

Ein genaues Verständnis der intrakristallinen Relaxation ist bis heute nicht erreicht. Hu und Schmidt-Rohr definieren zwei Klassen von Polymeren. Solche mit α_c -Relaxation, welche *crystal-mobile* heißen, und solche ohne diesen Mechanismus, welche *crystal-fixed* genannt werden [18]. Bei unterschiedlichen Temperaturen *crystal-mobile* sind bspw. PEO, PE und POM (Polyoxymethylen) und ohne α_c -Relaxation, also *crystal-fixed*, sind PCL, PET und iPS (isotaktisches Polystyrol). Allgemein weisen *crystal-mobile* Polymere eine höhere Kristallinität und andere makroskopische Eigenschaften auf als *crystal-fixed* Polymere [16–18]. Hervorgerufen wird die α_c -Relaxation durch einen Sprungprozess innerhalb des Kristalls. Bei Betrachten der chemischen Struktur von *crystal-mobile* und *crystal-fixed* Polymeren im Vergleich fällt auf, dass die Struktur bei *crystal-mobile* tendenziell simpler ist. Es kann also angenommen werden, dass komplexe chemische Strukturen den α_c -Prozess aufgrund sterischer Hindernisse unterbinden.

Obwohl der genaue Mechanismus für den Sprungprozess noch unklar ist, gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Außerdem sind im Gegensatz dazu die Kristallstrukturen meist wohlbekannt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Sprungrichtung entlang der Kette und nicht orthogonal zu ihr ist, da jede Polymerkette im Kristall von ihresgleichen umgeben ist. Reneker beschreibt die α_c -Relaxation als Diffusionsprozess bestimmter Defekttypen durch den Kristall [23, 128]. Mansfield and Boyd sehen den Sprungprozess in PE als eine durch den Kristall wandernde Verdrillung der Polymerkette um 180° [15].

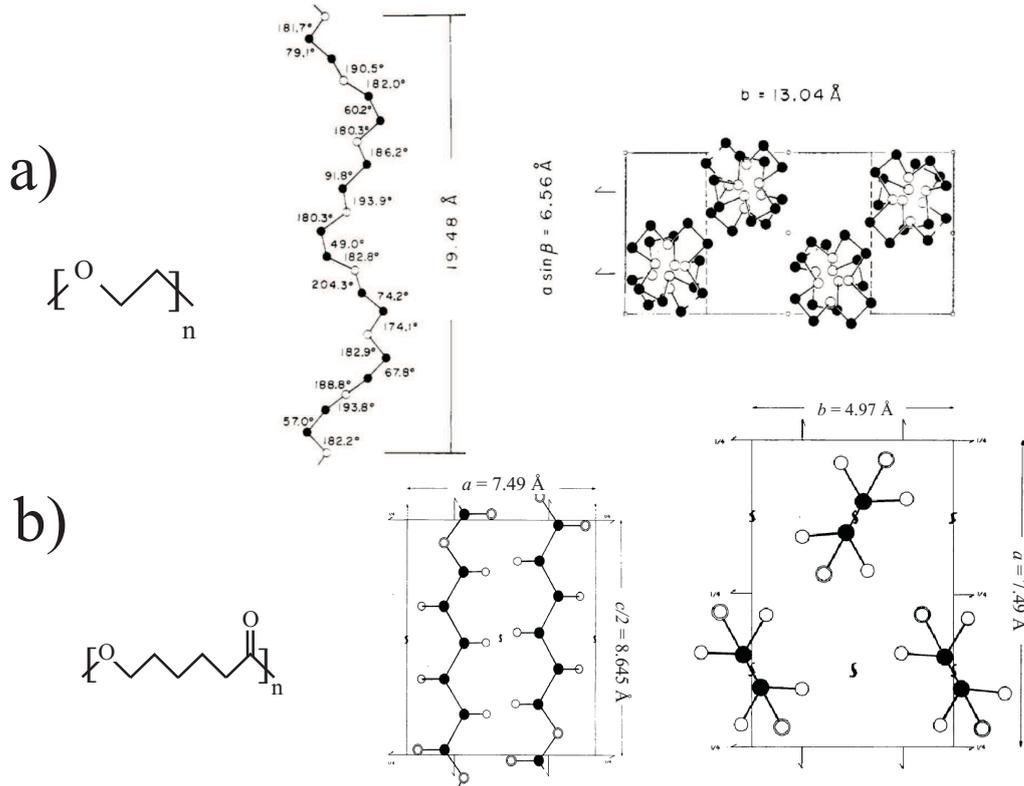


Abbildung 3.8.: Chemische Struktur (*links*), Helix (*mittig*) und Einheitszelle (*rechts*) ([126] bzw. [127]) der Polymersysteme **a)** PEO sowie **b)** PCL .

Ewen, Strobl und Richter untersuchten lange Alkane und beschreiben eine Defektwanderung, welche letztendlich zu einer translativen Bewegung der Polymerkette durch den Kristall führt. Dabei muss ein Defekt auf der einen Kristallseite entstehen und durch den kompletten Kristall wandern, damit die gesamte Kette einen Translationsschritt machen kann [129]. Dieser Mechanismus der Defektdiffusion wird auch von Computersimulationen an PE gestützt [130].

Aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus der Polymere und der damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Struktur ist es erwartbar, dass es für verschiedene Polymersysteme geometrisch unterschiedliche Sprungprozesse gibt. Nach Boyd ist die α_c -Relaxation die Defektwanderung entlang der Kontur der Helix, welche durch die Polymerkette im Kristall gebildet wird [26]. Er schlug eine Einteilung in schwach, mittel und stark kristallisierende Polymere vor, wobei die stark kristallisierenden mit dem Vorhandensein der α_c -Relaxation einhergehen. Abbildung 3.7 zeigt die Sprunggeometrie dreier verschiedener Polymersysteme. In Teil **a)** ist POM dargestellt, welches in einer 9_5 -Helix kristallisiert, d. h. es benötigt neun Monomere entlang seiner Kontur, um sich fünf mal um die eigene Achse zu winden. Es erscheint trivial, dass eine durch einen Sprung hervorgerufene translative Bewegung wieder im gleichen Energieminimum enden muss, d. h. in der energetisch äquivalenten Position. Dies bedeutet ein Sprung von $5 \cdot 360^\circ / 9 = 200^\circ$ [18]. In Teil **b)** ist PEO dargestellt, welches sich in einer 7_2 -Helix anordnet [16]. Ein Sprung erfolgt hier um $2 \cdot 360^\circ / 7 \approx 103^\circ$. Dabei erfolgt effektiv eine Translation um $\Delta z = 1,39 \text{ nm}$. Teil **c)** zeigt als weiteres Beispiel einen Abschnitt des Polymers PE, welches in einer 2_1 -Helix kristallisiert und einen symmetrieerhaltenden 180° -Sprung ausführt.

Polymer	M_{Mon}	M_e	R_0	l	a_K	T_g	T_m
Einheit	g/mol	kg/mol	nm $\sqrt{\text{mol}/\sqrt{\text{g}}}$	mol/(kg nm)	Å	°C	°C
PEO	44.06	2.0	$7.8310^{-2}\sqrt{M_w}$	$6.33 M_n$	11	-60	63
PCL	114.14	2.3-3.0	$7.7510^{-2}\sqrt{M_w}$	$7.58 M_n$	7	-63	61

Tabelle 3.3.: Übersicht charakteristischer Größen für die Poymersysteme PEO und PCL. R_0 aus [132]. M_e aus [133] bzw. [134]. a_K aus [78] bzw. [135]. T_g aus [134].

3.4. Die Modellsubstanzen PEO und PCL

Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit untersuchten Messproben vorgestellt werden. Es wurden hauptsächlich die in Alltag und Industrie häufig vorkommenden und kommerziell erhältlichen Polymere PCL und PEO untersucht. Während PCL ein Vertreter für die Klasse der crystal-fixed Polymere ist [131], zeigt PEO im entsprechenden Temperaturbereich intrakristalline Relaxation und ist somit crystal-mobile [16, 37, 38].

Der Polyether PEO besteht aus der Wiederholeinheit $[-O-(CH_2)_2-]$, wie in Abbildung 3.8 dargestellt. PEO ist hydrophil und nichttoxisch, weshalb es breite Anwendung in Medizin, Pharmazie, Forschung, Kosmetik und in industriellen Prozessen findet. Wie im vorangestellten Abschnitt erläutert, kristallisiert es in einer 7_2 -Helix, d. h. die Einheitszelle ist sieben Monomereinheiten lang (1.95 nm). Beim Abkühlen werden verhältnismäßig hohe Kristallinitäten von klar über 50 % und für kleine Molekulargewichte bis nahezu 100 % erreicht. Die Helix von PEO sowie die Anordnung der Helices in lateraler Richtung ist in Abbildung 3.8 illustriert.

PCL hingegen ist ein aliphatischer Polyester und Thermoplast. Die Wiederholeinheit ist $[-O = C - O - (CH_2)_5-]$. PCL ist ein wichtiges biologisch abbaubares Polymer, das breite Anwendung in Medizin und Biologie findet. In Teil **b)** von Abbildung 3.8 ist die Kristallstruktur dargestellt. Im Kristall hat PCL eine planare all-trans Struktur. Die Einheitszelle ist orthorhombisch. Das Fehlen des α_c -Prozesses in PCL ist auf die Estergruppe zurückzuführen. Im Vergleich zum chemisch simplen und α_c -aktiven PE ist jede sechste CH_2 Gruppe durch eine Estergruppe ersetzt, was zu einer Streckung der Einheitszelle und einem Ausbleiben der Kristallrelaxation führt. Verschlaufetes teilkristallines PCL weist stets Kristallinitäten von ungefähr 50 % auf.

Tabelle 3.3 zeigt die wichtigsten Kenngrößen für beide Polymersysteme im Vergleich. Beide Polymere haben ein ähnliches Verschlaufungsmolekulargewicht M_e , weshalb M_{cr} für beide Systeme bei etwa 4 kDa liegt. Die Glastemperatur liegt für beide Systeme bei etwa -60 °C. Für NMR-Experimente ist der Glasübergang meist 30-50 K höher zu finden, d. h. unterhalb von -30 °C bis -10 °C können Glasübergangseffekte für Ketten im amorphen Bereich der SC-Polymere erwartet werden. Im NMR-Experiment ist dann das Einfrieren von Segmentbewegungen bereits nachweisbar. Die Angaben zu den Schmelztemperaturen beruhen auf DSC (*differential scanning calometry*)-Messungen durchgeführt von Anne Seidlitz [136] und decken sich mit ^1H -NMR-Experimenten, bei welchen die Messproben im Spektrometer aufgeschmolzen wurden. Nichtsdestotrotz sind die Werte nur für hinreichend große Molekulargewichte ausreichend korrekt ($M_w > 10$ kDa). Für kleinere Molekulargewichte nehmen die Schmelztemperaturen stark ab (PEO-1 ca. 39 °C). Für die PCL-Proben zeigt

<i>Messprobe</i>	M_w	T_m	T_c	L	<i>Messprobe</i>	M_w	T_m	T_c	L
<i>Einheit</i>	kDa	°C	°C	nm	<i>Einheit</i>	kDa	°C	°C	nm
PCL5700-50	5700	61	50	24.6	PEO187-60	187	63	60	60.9
PCL5700-30	5700	61	30	17.1	PEO187-54	187	63	54	40.5
PCL4500-50	4500	61	50	26.2	PEO187-30	187	63	30	22.7
PCL4500-30	4500	61	30	16.7	PEO53-60	53	61	60	41.6
PCL2000-50	2000	61	50	23.2	PEO53-54	53	61	54	32.8
PCL2000-30	2000	61	30	16.5	PEO53-30	53	61	30	19.9
PCL580-50	580	61	50	20.8	PEO6-30	6	54	30	19.9
PCL580-30	580	61	30	15.9	PEO5-25s ^a	5	60	25	10.0
PCL232-50	232	61	50	19.8	PEO1-30	1	39	30	6.9
PCL232-30	232	61	30	15.7					
PCL138-50	138	61	50	19.0					
PCL138-30	138	61	30	14.5					
PCL90-50	90	61	50	17.0					
PCL90-30	90	61	30	14.4					
PCL66-50	66	61	50	16.4					
PCL66-30	66	61	30	12.6					
PCL49-50	49	61	50	15.6					
PCL49-30	49	61	30	13.0					

Tabelle 3.4.: Übersicht aller schmelzkristallisierten PCL- und PEO-Proben. Langperioden wurden mit SAXS bestimmt. ^a: Aus der Lösung bei 25°C kristallisiert. Messung von L erfolgte mittels AFM. Molekulargewichte (ohne Korrekturfaktor) basieren auf Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messungen (gegen Polystyrol (PS)-Standard).

sich bei allen Proben die gleiche Schmelztemperatur, was mit Literaturwerten im Einklang ist [137].

Alle Proben weisen die in diesem Kapitel bereits erläuterte switchboard Struktur auf; bis auf die Proben PEO1-30 und PEO5-25s. Bei diesen beiden Proben wird der kristalline Bereich durch voll ausgestreckte Polymerketten gebildet. Dies liegt bei PEO5-25s in der Kristallisation aus der Lösung und bei PEO1-30 im niedrigen Molekulargewicht unterhalb M_e begründet, welches zu vollausgetreckten Ketten im Kristall führt.

3.5. Vorbereitende Messungen

Da die Struktureigenschaften der Polymere sowohl von M_w als auch von den Kristallisationsbedingungen abhängen, wurde eine möglichst breite Auswahl von Molekulargewichten getroffen und diese bei verschiedenen Temperaturen isotherm kristallisiert und hiernach untersucht. Zu allen Proben liegen Kleinwinkelstreuungsmessungen (SAXS - *Small Angle X-Ray Scattering*) der Langperiode und Rheologiemessungen vor, welche von Anne Seidlitz und Martha Schulz durchgeführt wurden [136]. Dabei wurden die Proben in einer Kratky-Kamera kristallisiert und direkt vermessen. Die Langperiode ergibt sich aus dem Inversen des Streuvektors, welcher i. A. einer so genannten Lorentzkorrektur unterzogen wird [138].

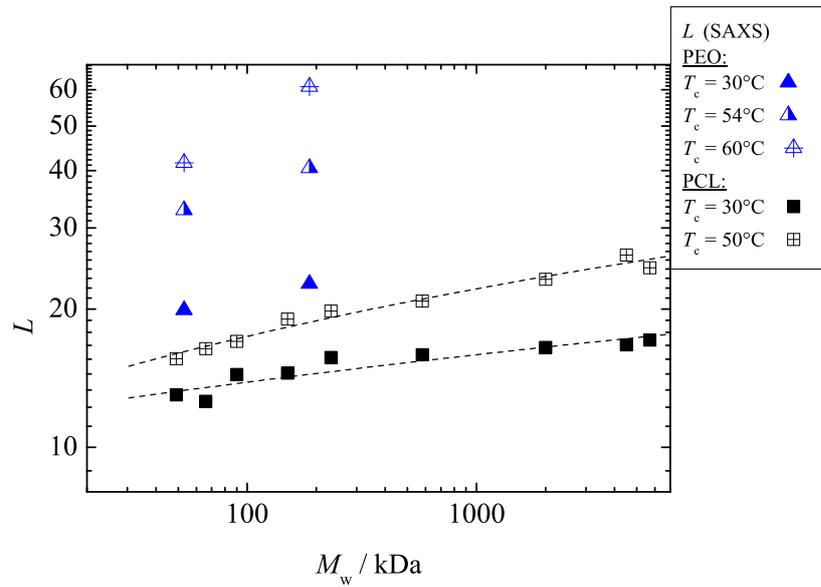


Abbildung 3.9.: Langperioden der Polymersysteme PEO (*Blaue Dreiecke*) und PCL (*Schwarze Quadrate*) kristallisiert bei den Temperaturen 30°C (*gefüllte Symbole*), 54°C (*halbgefüllte Symbole*) sowie 50°C (*gekreuzte Quadrate*) und 60°C (*gekreuzte Dreiecke*).

In Tabelle 3.4 sind alle in dieser Arbeit untersuchten PEO- und PCL-Proben aufgeführt. Für PEO wurden die Kristallisationstemperaturen 30°C, 54°C und 60°C gewählt, da die ausgebildete Struktur dann stark von der Kristallisationstemperatur abhängt. Die Probe PEO5-25s stellt einen Sonderfall dar, da diese nicht aus der Schmelze, sondern aus der Lösung heraus bei 25°C kristallisiert wurde. Die Langperiode wurde hier mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM - *Atomic Force Microscopy*) bestimmt. Für PCL wurden zwei Kristallisationstemperaturen, nämlich 30°C und 50°C ausgewählt. Für beide Polymersysteme stand eine große Auswahl von Molekulargewichten über einen mehrere Größenordnungen fassenden M_w -Bereich zur Verfügung (PCL: 49-5700 kDa, PEO: 1-187 kDa).

Zur besseren Verdeutlichung zeigt Abbildung 3.9 die mittels SAXS bestimmten Langperioden der Messproben. Für beide Systeme zeigt sich der Trend größer werdender Langperioden für höhere Kristallisationstemperaturen. Für PEO ist dieser Effekt jedoch deutlich ausgeprägter. Des Weiteren ist eine Molekulargewichtsabhängigkeit ersichtlich. Für ein höheres Molekulargewicht werden höhere Langperioden gemessen. Für PEO ist bekannt, dass es dickere Lamellen aufweist, wenn es bei höherer Temperatur kristallisiert wird. Für PCL ist dieser Effekt nur in sehr geringem Maße zu erwarten. Hier sind die Ursachen sowohl der T_c - als auch der M_w -Abhängigkeit zunächst unklar. Auch die Molekulargewichtsabhängigkeit für PEO ist nicht trivial. Der Ursprung dieser Abhängigkeiten soll im Hauptteil dieser Arbeit umfassend erläutert werden.

4. Untersuchungen des kristallinen Bereichs

Im folgenden Kapitel werden die verschiedenen NMR-Methoden zur Untersuchung des kristallinen Bereichs teilkristalliner Polymere vorgestellt und die Ergebnisse der Experimente an den in Kapitel 2 vorgestellten Proben analysiert und diskutiert. Zur Aufklärung der Strukturparameter wird das FID-Experiment genutzt. Um den α_c -Prozess in PEO zu quantifizieren, werden die Analyse der ^1H -FIDs, die R_1 -Relaxationszeitbestimmung sowie die ^{13}C -Methode CODEX vergleichend gegenübergestellt. Zum Verständnis der Abhängigkeit der α_c -Relaxation von den Strukturparametern in PEO werden Monte-Carlo-Simulationen vorgestellt.

4.1. Das FID-Experiment

4.1.1. Pulssequenz und Messsignal

Wie bereits im Kapitel NMR erläutert, ist die Dipol-Dipol-Kopplung eine gut geeignete Observable, um molekulare Bewegungen zu untersuchen. Abbildung 2.2 Teil **a**) zeigt den Verlauf von mit der Zeitkonstante T_2^* abfallende FIDs unter verschiedenen Bedingungen. Wie bereits mit Gleichung 2.67 gezeigt, setzt sich der Signalabfall aus einer refokussierbaren durch Magnetfeldinhomogenitäten verursachten Komponente und einer von der Dipol-Dipol-Kopplungsstärke beeinflussten Komponente zusammen. Die verschiedenen Phasen teilkristalliner Polymere weisen unterschiedliche Restkopplungen auf. Gut geordnete kristalline Bereiche haben unter Vernachlässigung etwaiger Kristalldynamik aufgrund der starken dort vorherrschenden Restkopplung kurze T_2 -Relaxationszeiten. Dahingegen haben die ungeordneten und mobilen amorphen Bereiche vergleichsweise lange T_2 -Zeiten. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Zerlegung der Signalanteile eines FID Signals.

Zur Anregung der Magnetisierung wird das simpelste denkbare Experiment der Puls-NMR benutzt (siehe Abb. 4.1). Auf einen $\pi/2$ -Puls folgt direkt die Datenaufnahme. Untersucht werden die Wasserstoffkerne (Protonen), welche in der Probe häufig vorkommen. Kopplungen zu anderen selteneren Kernsorten können dabei vernachlässigt werden. Möglichst kurz nach dem Puls wird das abklingende Signal, der FID, detektiert. Aufgrund des um Größenordnungen kleineren Messsignals im Vergleich zur Stärke des Anregungspulses, kann nicht ohne eine Wartezeit nach dem Puls detektiert werden. In dieser klingt der Puls ab und das Signal kann störungsfrei detektiert werden. Außerdem kann die technische Umstellung von Anregung auf Detektion nicht instantan erfolgen, wodurch sich ebenso Verzögerungen ergeben. Während dieser Zeit nach dem Puls ist keine Detektion möglich, weshalb sie Totzeit t_{tot} genannt wird. Bei den dieser Arbeit zugrundeliegenden FID-Messungen lag die Totzeit bei ca. 3 μs . Der Anfangsteil des FIDs steht demnach zur Auswertung nicht zur Verfügung. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf eines realen FIDs mit deutlich gedämpfter Oszillation und seine Komponenten. Zu der schnell abfallenden kristallinen Komponente f_{cr} und der langsam abfallenden amorphen Komponente f_{am} kommt eine Interphasenkomponente f_{i} hinzu. Für PCL [139] und PE [140] ist die Existenz einer solchen Phase bekannt. Sie wird häufig als starr-amorph bezeichnet. Die Interphase

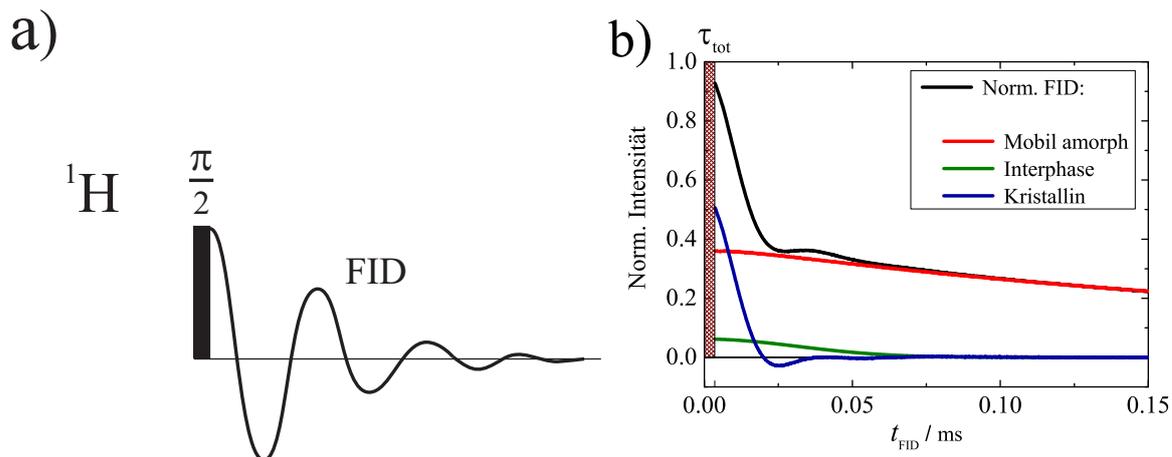


Abbildung 4.1.: **a)** Pulsfolge des $\pi/2$ -NMR-Experiments. Auf einen $\pi/2$ -Puls folgt direkt die Datenaufnahme auf dem Protonenkanal. Schematisch angedeutet ist ein oszillierendes Signal. **b)** Beispielhafte Darstellung der Zerlegung des FID-Signals (PCL90-30) (*schwarz*) in seine kristalline (*blau*), intermediäre (*grün*) und amorphe (*rot*) Komponente. *Schraffiert* dargestellt ist der Bereich der Totzeit.

befindet sich am Übergangsbereich zwischen kristalliner und amorpher Phase. Dort wird ein Mobilitätsgradient erwartet, mit zunehmender Mobilität bei größerer Entfernung zu den kristallinen Lamellen. Eine solche Zerlegung des Protonensignals ist in der Literatur bereits belegt für PE [141] und PCL [131, 142].

4.1.2. Signalkomponenten und Anpassung mittels empirischer Funktionen

Aufgrund der Komplexität des FID-Signals durch viele miteinander wechselwirkende Kerne für ein System wie ein SC-Polymer, stehen keine analytischen Funktionen zum Anpassen zur Verfügung [143]. Brereton entwickelte ein theoretisches Modell zum Anpassen des langsam abfallenden Signals der amorphen Komponente [144] mit einer Funktion als Lösung, welche einer Summe von gestreckten Exponentialfunktionen $\exp(t^\beta)$ ähnlich ist. Hansen et al. zeigten jedoch experimentell, dass die FID-Signale mit dieser Funktion nicht ausreichend gut angepasst werden können [141]. Die meisten erfolgreichen Befunde zur Anpassung von FID-Signalen sind empirischer Natur und können den Signalverlauf nur näherungsweise wiedergeben. Sowohl für die weniger bewegliche Interphase als auch für die mobile amorphe Phase kommen zur Anpassung so genannte Kohlrausch-William-Watts-Funktionen (KWW-Funktionen), ursprünglich zur Anpassung von Daten im Zusammenhang mit dielektrischer Relaxation entwickelt [145, 146], zur Anwendung. Diese sind gestreckte Exponentialfunktionen und haben die Form $FID_i(t) = \exp[-(t/T_{2/i}^*)^{\nu_i}]$ bzw. $FID_{am}(t) = \exp[-(t/T_{2/am}^*)^{\nu_{am}}]$, mit den Signalabfallparametern $T_{2/j}^*$ und den Streckungsparametern ν_k jeweils für die mobil amorphe und die Interphase. Mit diesen Funktionen kann das mobil amorphe Signal und das der Interphase für kurze Zeiträume nach der Anregung hinreichend gut angepasst werden [147]. Wie im NMR-Kapitel in Abbildung 2.2 Teil **a)** illustriert, ergibt sich für ein Multispinsystem geordneter Spins ein nur schwach oszillierendes stark gedämpftes Signal. Für das Signal des kristallinen Anteils von Polymeren verbleibt jedoch meist eine Oszillation im Bereich von 20 bis 50 μs [141]. Auf der Suche nach einer geeigneten Funktion, kann das FID-Signal in eine Reihe entwickelt

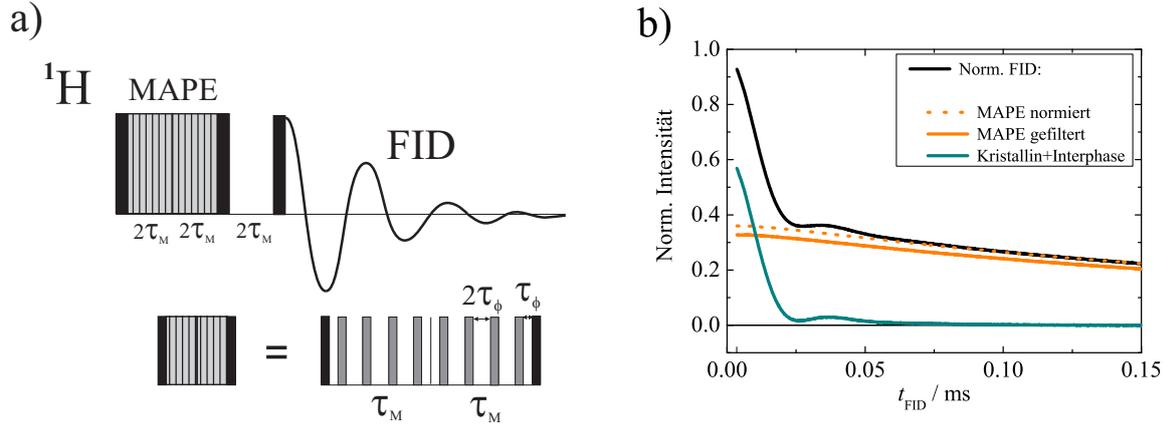


Abbildung 4.2.: a) Pulsfolge des MAPE-FID-NMR-Experiments. Auf den MAPE-Teil und eine Wartezeit $2\tau_M$ folgt ein $\pi/2$ -Puls und die Datenaufnahme auf dem Protonenkanal. Schematisch angedeutet ist ein osillierendes Signal. b) Normiertes FID-Signal (*schwarz*) und zugehöriger MAPE-gefilterter FID (*orange*) auch auf den FID normiert (*gepunktet*). *Cyanblau* dargestellt ist der nach Subtraktion verbleibende Anteil zugehörig zur kristallinen und starr-amorphen Phase.

werden [148], zu

$$FID_{\text{cr}}(t) = 1 - M_2 \frac{t^2}{2!} + M_4 \frac{t^4}{4!} \mp (\dots). \quad (4.1)$$

Die M_i sind dabei die Momente der Linienform des sich als Fourier-Transformierte von $FID_{\text{cr}}(t)$ ergebenden Spektrums. Zur Beschreibung des Kristallsignalanteils bedient man sich häufig einer so genannten Abragamfunktion der Form

$$f_{\text{abr}}(t) = e^{-0.5at^2} \frac{\sin(bt)}{bt}. \quad (4.2)$$

Diese ergibt sich bei inverser Fourier-Transformation einer Kombination von Rechteck- und Gaußfunktion [70]. Es ist für viele Polymere bekannt, dass sich der FID der kristallinen Komponente von Polymeren durch eine solche Funktion gut anpassen lässt [131, 141, 142, 149]. Die Abragam-Funktion kann in eine Reihe der Form $f_{\text{abr}}(t) = 1 - (a^2 + b^2/3)t^2/2 \pm (\dots)$ entwickelt werden, wobei es zur Anpassung des anfänglichen FID-Signals ausreichend ist, die Entwicklung nach dem Term 1. Ordnung abzubrechen. Vergleicht man mit Gleichung 4.1 ergibt sich das zweite Moment der Linienform zu

$$M_2 = a^2 + b^2/3. \quad (4.3)$$

Das zweite Moment ist ein Maß dafür, wie schnell das FID-Signal abfällt, was im Spektralbild mit der Breite einer Linie korreliert. Da die Stärke der effektiven Dipol-Dipol-Restkopplung entscheidend für den Signalabfall ist, wird M_2 auch dipolares zweites Moment genannt. Die beiden Größen sind über $M_2 = 9/20D_{\text{HH}}$ verknüpft. Der vollständige FID lässt sich also mittels

$$FID(t) = f_{\text{cr}} e^{-0.5(at)^2} \sin(bt)/bt + f_{\text{i}} e^{-(t/T_{2i}^*)^{\nu_i}} + f_{\text{am}} e^{-(t/T_{2am}^*)^{\nu_{am}}} \quad (4.4)$$

anpassen, mit Anteilen f_j am FID-Signal für die jeweiligen Komponenten.

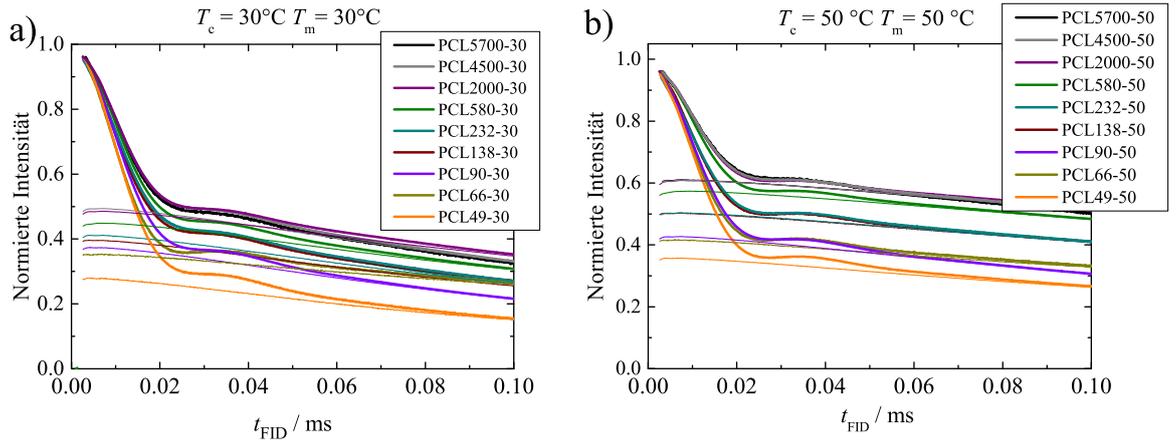


Abbildung 4.3.: Mittels Curie-Korrektur normierte FID-Signale (*fett*) und zugehörige MAPE-gefilterte FIDs (*dünn*) gemessen bei T_c . **a)**: Bei 50°C kristallisierte Proben. **b)**: Bei 30°C kristallisierte Proben. Farben zu den einzelnen Probandaten in der Legende.

4.1.3. MAPE-Filter-Sequenz

Die Anpassung (der *Fit*) mit neun Parametern ist bei Kenntnis geeigneter Startwerte möglich, jedoch nicht immer eindeutig. Aus diesem Grund empfiehlt es sich das FID-Signal experimentell zu filtern. Im Abschnitt über NMR-Filtersequenzen wurde erläutert, dass Probenanteile unterschiedlicher Mobilität aus dem NMR-Signal herausgefiltert werden können. Im Fall von SC-Polymeren sind dies die kristallinen und die amorphen Anteile. Es ist möglich, mittels eines dipolaren Filters Anteile mit kurzem T_2 ausrelaxieren zu lassen und so ein Signal zu erhalten, welches ausschließlich Anteile mit langem T_2 enthält [150, 151]. Die zugehörige Pulssequenz (siehe Abb. 4.3) wird als MAPE (Magic and Polarization Echo)-Filter bezeichnet [152]. Für die Anwendung bei SC-Polymeren ist die Filtersequenz aufgrund der kürzeren T_2 -Relaxationszeit der kristallinen Phase gut geeignet [142]. Der MAPE-Filter beruht auf dem so genannten Magic-Sandwich-Echo (MSE)-Experiment. Hierbei wird zuerst Transversalmagnetisierung erzeugt, welche während einer gewissen Zeitdauer relaxiert. Durch zwei identische aus jeweils vier $\pi/2$ -Pulsen bestehende Blöcke der Länge $2\tau_M$, welche ihrerseits von $\pi/2$ -Pulsen mit dem Abstand $2\tau_\phi$ voneinander eingefasst sind und deswegen als sandwich-Teil bezeichnet werden, wird die Magnetisierung dann refokussiert und es kommt zum Echo [151]. Prinzipiell sind die Pulse im sandwich-Teil so gewählt, dass am Ende ein exaktes zeitliches Spiegelbild der Situation direkt vor dem Doppelblock entsteht. Beim MAPE-FID-Experiment, welches in Abbildung 4.3 dargestellt ist, wird dieser sandwich-Teil direkt auf die longitudinale Magnetisierung angewandt. Nach weiteren $2\tau_M$ wird die Magnetisierung mittels eines $\pi/2$ -Pulses ausgelesen. Vor dem Auslesepuls wurde eine Situation geschaffen, in welcher sich das System so verhält, als hätte es niemals Dephasierung aufgrund von dipolarer Kopplung gegeben. Dies ist jedoch nur unter gewissen Annahmen der Fall. Zum einen muss $D_{\text{HH}} = \text{const.}$ gelten. Ändert sich die Kopplungsstärke während der Pulssequenz, kommt es zu einer unvollständigen Refokussierung, was die Möglichkeit eröffnet molekulare Bewegungen zu studieren. Außerdem muss gelten [153]

$$D_{\text{HH}} \ll (6\tau_M)^{-1}. \quad (4.5)$$

Die Kopplungsstärke muss klein sein gegen das Inverse der Länge der Pulssequenz. Ein identisches Echo ergibt sich in jedem Fall beim MSE- und MAPE-FID-Experiment nur un-

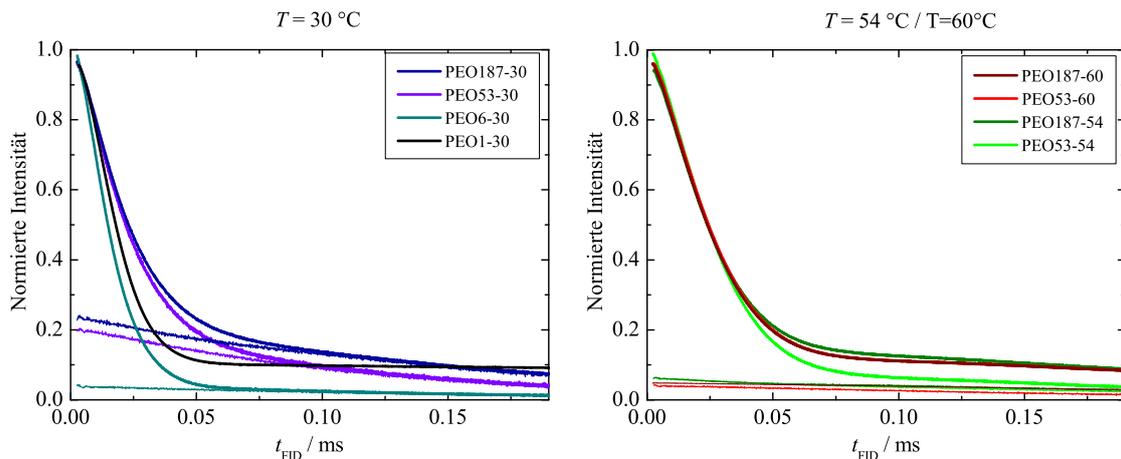


Abbildung 4.4.: Mittels Curie-Korrektur normierte FID-Signale (*fett*) und zugehörige MAPE-gefilterte FIDs (*dünn*) von PEO gemessen bei T_c . *Links*: Bei 30 °C kristallisierte Proben. *Rechts*: Bei 54 °C bzw. 60 °C kristallisierte Proben. Farben der einzelnen Probandaten in der Legende.

ter der Annahme von perfekten, d. h. unendlich kurzen, Pulsen und außerdem nur für ein isoliertes Spinpaar bei Benutzung der säkularen Näherung des Hamilton-Operators. In realen Experimenten kommt es zu Imperfektionen hinsichtlich dieser Anforderungen, so dass Korrekturen in höheren Ordnungen des Hamilton-Operators zu einem abgeschwächten Echosignal führen. Im realen MAPE-FID-Experiment werden demnach nur schwache Kopplungen, welche die Bedingung 4.5 erfüllen, vollständig refokussiert. Dieser scheinbarer Mangel des MSE-Experiments kann benutzt werden, um Signale zu filtern. Wählt man die Länge des MAPE-Filters absichtlich so, dass die Anteile stärkerer Kopplung Bedingung 4.5 verletzen, dann werden diese Anteile nicht refokussiert. Anteile mit schwächerer Kopplung die 4.5 genügen werden demgegenüber fokussiert. In SC-Polymeren können so die starren Anteile des Signals herausgefiltert werden und es verbleibt nach dem MAPE-FID-Experiment nur das FID-Signal der mobilen amorphen Phase.

4.1.4. Verarbeitung der Daten

In Abbildung 4.3 ist der FID und das zugehörige MAPE-gefilterte FID-Signal dargestellt. Es ist zu sehen, dass auch das mobil amorphe Signal nur zu 90-95 % refokussiert wird. Durch Normierung auf den Teil des FIDs, bei welchem die starren Anteile bereits abgeklungen sind, kann dies ausgeglichen werden, so dass man danach den Signalanteil der mobil-amorphen Phase extrahiert hat. Ein Fit dieses Anteils mittels $FID_{am}(t) = f_{am} \exp[-(t/T_{2/am}^*)^{v_{am}}]$ liefert den Signalanteil f_{am} . Das aufgrund der Totzeit zustande kommende Fehlen des Anfangsteils des FIDs erschwert die Normierung. Deswegen wurde jede Probe nach dem Messen aufgeschmolzen und es wurde ein FID aufgenommen, der das gesamte Probenmaterial dieser Probe widerspiegelt. Wegen des in der Schmelze hohen Wertes von T_2^* fällt das Signal analog den MAPE-FID-Signalen nur sehr schwach ab und es zeigt sich ein fast waagerechter Verlauf. Bei der Suche der Intensität $I(0)$ zum Zeitpunkt null spielt bei einem solchen Signal der anfängliche Verlauf nur eine marginale Rolle und der FID kann demnach leicht auf $I(0)$ normiert werden. Des Weiteren wurde für alle Proben unterhalb des Schmelzpunktes bei der Normierung eine so genannte Curie-Korrektur durchgeführt, welche nötig ist, da die Signalintensität beim NMR-Signal

Messprobe	ϕ_{cr}	d_{c}	$d_{\text{a/i}}$	L	Messprobe	ϕ_{cr}	d_{c}	$d_{\text{a/i}}$	L
Einheit	-	nm	nm	nm	Einheit	-	nm	nm	nm
PCL5700-50	0.33	8.1	16.5	24.6	PEO187-60	0.86	52.4	8.5	60.9
PCL5700-30	0.40	6.9	10.2	17.1	PEO187-54	0.85	32.2	8.3	40.5
PCL4500-50	0.37	9.7	16.5	26.2	PEO187-30	0.75	16.9	5.8	22.7
PCL4500-30	0.40	6.7	10.0	16.7	PEO53-60	0.89	37.2	4.4	41.6
PCL2000-50	0.33	7.6	15.6	23.2	PEO53-54	0.91	27.6	5.2	32.8
PCL2000-30	0.41	6.8	9.7	16.5	PEO53-30	0.76	15.3	4.6	19.9
PCL580-50	0.36	7.5	13.3	20.8	PEO6-30	0.89	17.5	2.4	19.9
PCL580-30	0.45	7.2	8.8	15.9	PEO5-25s	0.97	9.7	0.3	10.0
PCL232-50	0.42	8.3	11.5	19.8	PEO1-30	0.94	5.9	1.0	6.9
PCL232-30	0.49	7.8	8.0	15.7					
PCL138-50	0.42	8.0	7.0	19.0					
PCL138-30	0.50	7.2	7.3	14.5					
PCL90-50	0.51	8.7	8.3	17.0					
PCL90-30	0.56	8.1	6.3	14.4					
PCL66-50	0.53	8.7	7.7	16.4					
PCL66-30	0.58	7.3	5.3	12.6					
PCL49-50	0.56	9.2	7.4	15.6					
PCL49-30	0.70	9.1	3.9	13.0					

Tabelle 4.1.: Übersicht der ermittelten Strukturparameter für alle PCL- und PEO-Proben mit den Langperioden aus Tabelle 3.4. Es gilt $\phi_{\text{cr}} = f_{\text{cr}}$ aus Anpassung der FIDs. Die amorphen Bereiche der Dicke d_{am} und d_{i} wurden zu $d_{\text{a/i}}$ zusammengefasst. Für ϕ_{cr} und d_{c} sowie $d_{\text{a,i}}$ ist ein Fehler von 3-5% anzunehmen.

invers proportional zur Temperatur ist [70]. Der Gleichung

$$FID_{\text{norm}}(t, T_{\text{mess}}) = \frac{FID_{\text{mess}}(t, T_{\text{mess}})}{FID_{\text{schmelz}}(0, T_{\text{mess}})} \frac{T_{\text{mess}}}{T_{\text{schmelz}}} \quad (4.6)$$

folgend wird dabei das bei T_{mess} aufgenommene FID-Signal $FID_{\text{mess}}(t, T_{\text{mess}})$ auf das bei T_{schmelz} aufgenommene FID-Signal der Polymerschmelze $FID_{\text{schmelz}}(t, T_{\text{mess}})$ normiert und der Anstieg der Absolutintensität des Signals durch den Faktor $T_{\text{mess}}/T_{\text{schmelz}}$ ausgeglichen. Ebenso in Abbildung 4.3 gezeigt ist der nach Subtraktion des Signalanteils der mobil-amorphen erhaltene Anteil der kristallinen und der Interphase. Mittels

$$FID(t)_{\text{cr/i}} = f_{\text{cr}} e^{-0.5(at)^2} \sin(bt)/bt + f_{\text{i}} e^{-(t/T_{2i}^*)^{\nu_i}} \quad (4.7)$$

kann der verbleibende Anteil angepasst werden.

4.1.5. Ergebnisse: Strukturparameter von PCL und PEO

Von allen PCL-Proben wurden direkt nach Kristallisation ein FID-Signal und ein MAPE-gefilterter FID aufgenommen. Dabei wurde die Filterzeit so gewählt, dass nur die mobile amorphe Phase nicht weggefiltert wird ($\tau_{\text{M}} = 0.1$ ms). Abbildung 4.3 zeigt die FIDs und die auf den FID normierten MAPE-gefilterten FIDs aller Proben jeweils bei der Kristallisationstemperatur, welche gleichsam den amorphen Anteil der Proben widerspiegeln. Es ist leicht ersichtlich, dass kurzketziges PCL für beide Kristallisationstemperaturen eine höhere Kristallinität aufweist. Außerdem ist die Kristallinität bei 30 °C höher. Zusammen mit den Langperioden aus Tabelle 3.4 kann nun mittels der Kristallinität die Lamellendicke

der kristallinen Lamellen abgeschätzt werden. Vergleichsmessungen zur Bestimmung von d_c mittels SAXS, durchgeführt von Anne Seidlitz, bestätigten, dass die starre amorphe Interphase dem amorphen Bereich zugeordnet werden muss. Tabelle 4.1 fasst alle ermittelten Strukturparameter, gemessen bei T_c , zusammen.

Während die Lamellendicken von PCL über den gesamten Molekulargewichtsbereich von PCL fast gänzlich unverändert bleiben ($8.1 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$), steigt d_a mit dem Molekulargewicht klar an. Während die geringe Änderung von d_c der klassischen Vorstellung der Auswahl einer definierten Lamellendicke entspricht, welche dann unter Vernachlässigung der amorphen Bereiche angenommen wird, erscheint der starke Zuwachs von d_a zunächst unklar. Den Verlauf der Strukturparameter zeigt Abbildung 4.5. Generell ist die Abhängigkeit der Struktur vom Molekulargewicht ein wenig untersuchtes Phänomen. Messungen an nach Quench kaltkristallisiertem PE [154] und kaltkristallisiertem Polyetheretherketon (PEEK) [12] ergaben eine Zunahme der amorphen Dicke bei gleichbleibender Lamellendicke, was zu einer Abnahme von ϕ_{cr} führt (siehe auch Abb. 3.5). Rault et al. fanden ebenso eine Abhängigkeit $d_{a,i}(M_w)$ in PE (siehe Abb. 3.5) und entwickelten den Zusammenhang [11]

$$d_{a,i} = d_a^0 + \gamma_{pol} \sqrt{M_w}, \quad (4.8)$$

mit $d_a^0 = 12 \text{ \AA}$ und $\gamma_{pol} = 0.44 \text{ \AA} \sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$. Eine Anpassung der vorliegenden Daten mittels dieses Zusammenhangs scheidet jedoch klar (siehe Abb. 4.5). Geeigneter scheint die Annahme einer Proportionalität $d_{a,i} \sim \log(M_w)$ zu sein. Die in Abbildung 4.5 dargestellten Daten für die amorphe Dicke wurden deshalb mittels

$$d_{a,i} = d_a^0 + \gamma_{pol} \log M_w, \quad (4.9)$$

angepasst. Dabei wurden die Parameter $d_a^0 = 12 \text{ \AA}$ und $\gamma_{pol} = 17.8 \text{ \AA} \sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$ ($T_c = 50^\circ\text{C}$) bzw. $d_a^0 = 10 \text{ \AA}$ und $\gamma_{pol} = 11.3 \text{ \AA} \sqrt{\text{mol}}/\sqrt{\text{g}}$ ($T_c = 30^\circ\text{C}$) ermittelt. Ein Potenzgesetzansatz hingegen ergibt für beide Systeme etwa $d_{a,i} \sim M_w^{0.15 \pm 0.03}$. Die Unterschiede in γ_{pol} sind signifikant. Während sich bei den unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen ähnliche Lamellendicken einstellen (tendenziell leicht erhöht bei $T_c = 50^\circ\text{C}$), weichen die amorphen Dicken stark voneinander ab, und zwar so, dass sie bei höherer Kristallisationstemperatur dicker sind. Dies steht im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung von Rault et al., welcher davon ausgeht, dass bei stärkerer Unterkühlung während isothermer Kristallisation entanglements nicht aufgelöst werden könnten, was zu einer Vergrößerung der amorphen Phase führte [11]. Es zeigt sich jedoch im Widerspruch dazu, dass der molekulargewichtsabhängige Anstieg der amorphen Phase für höhere T_c größer ist. Die Strukturparameter der Proben wurden parallel von Anne Seidlitz und Martha Schulz mittels SAXS-Messungen untersucht [136], wobei alle Werte im Fehlerintervall übereinstimmen.

Analoge Messungen wurden auch an allen PEO-Proben durchgeführt. Aufgrund des α_c -Prozesses in der kristallinen Phase ist hier eine Auswertung einer Messung bei nur einer Temperatur schwierig. Während sich die verschiedenen Phasen unterhalb von 10°C noch gut separieren lassen, ist eine Zerlegung von FID-Signalen oberhalb der Raumtemperatur nicht trivial. Zur Bestimmung des Anteils der amorphen Phase kann analog der Vorgehensweise beim PCL mittels MAPE-Filter ein Teil des Signals separiert werden. Der verbleibende Anteil kann jedoch bei höheren Temperaturen nicht mehr mit Gleichung 4.7 angepasst werden, da sich im FID keine Oszillationen mehr abzeichnen. Abbildung 4.4 zeigt die jeweils bei T_c aufgenommenen FIDs.

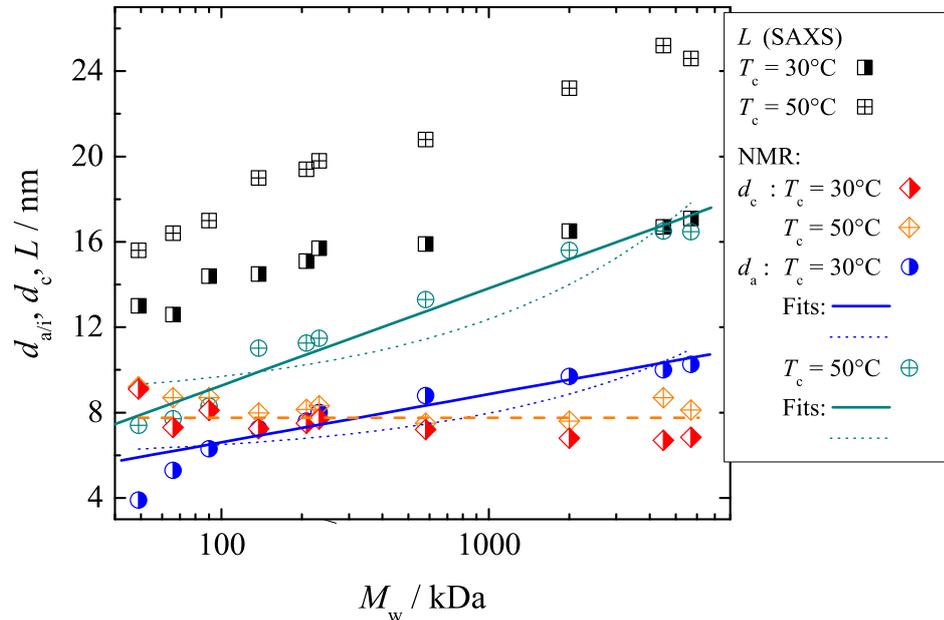


Abbildung 4.5.: Strukturparameter aller PCL-Proben in Abhängigkeit von M_w . Ergebnisse für L aus Tabelle 3.4. *Kreise* stellen die Dicke der amorphen Bereiche dar mit zugehörigen FITs (*durchgezogene Linien*: Fit nach Gl. 4.9/*gestrichelte Linien*: Fit nach Gl. 4.8). Die Lamellendicken sind durch *Rauten* symbolisiert, sowie durch eine Orientierungslinie ergänzt (*gestrichelt*).

Für alle PEO-Proben wurde ein Temperaturprogramm entwickelt, nach welchem die Proben nach der Kristallisation auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann in kleinen Temperaturschritten (5-10 K) bis zum Schmelzen der Probe aufgeheizt werden. Bei jeder Temperatur wurde ein FID und ein MAPE-gelilterter FID aufgenommen. Unterhalb von $40\text{ }^\circ\text{C}$ sind die starren Anteile für Aufnahmezeiten $t_{\text{FID}} > 80\text{ }\mu\text{s}$ bereits auf nahezu 0 abgefallen und die Normierung der MAPE-Signale an den FID gelingt problemlos, wobei das MAPE-gelilterte FID-Signal in seiner Intensität stets um ca. 10 % unterhalb des abfallenden FID-Signals der mobil amorphen Anteile liegt. Für höhere Temperaturen wurde angenommen, dass sich dies weiterhin so verhält, so dass $f_{\text{am}} = 1.1 * \text{FID}_{\text{MAPE}}(0)$ gilt. Dies ist eine Annahme, die auch gänzlich von temperaturabhängigen Messungen an PCL gestützt wird. Des Weiteren ist der Anteil f_i der Interphase (0.04-0.05) am Signal sowie dessen Parameter T_{2i}^* (0.03-0.04) und ν_i (1.6-1.8) nahezu konstant oberhalb des Glasbereichs. Für Temperaturen ab $20\text{ }^\circ\text{C}$, für welche die starren Anteile nur noch schwerlich mittels Gleichung 4.7 angepasst werden können, wurde deshalb die Existenz einer temperaturunabhängigen Interphase angenommen – identisch der unterhalb von $20\text{ }^\circ\text{C}$. Abbildung 4.6 Teil **b**) zeigt die FIDs von PEO53-60 nach Subtraktion der amorphen Bereiche für verschiedene Temperaturen. Die erhaltenen Strukturparameter aller PEO-Proben bei T_c sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Durch Variieren von T_c konnten für identische Molekulargewichte stark unterschiedliche Strukturen hergestellt werden. Wie bekannt, [41, 155] vergrößert sich die Lamellendicke bei Kristallisation nahe T_c stark. Die amorphe Dicke variiert nur schwach und ist zudem instabil, wenn die Messtemperatur nahe T_c liegt, da hier bereits die am wenigsten stabilen Lamellen aufzuschmelzen beginnen. Mehr Aufschluss geben temperaturabhängige Messungen, welche im Abschnitt 4.2.1 präsentiert werden.

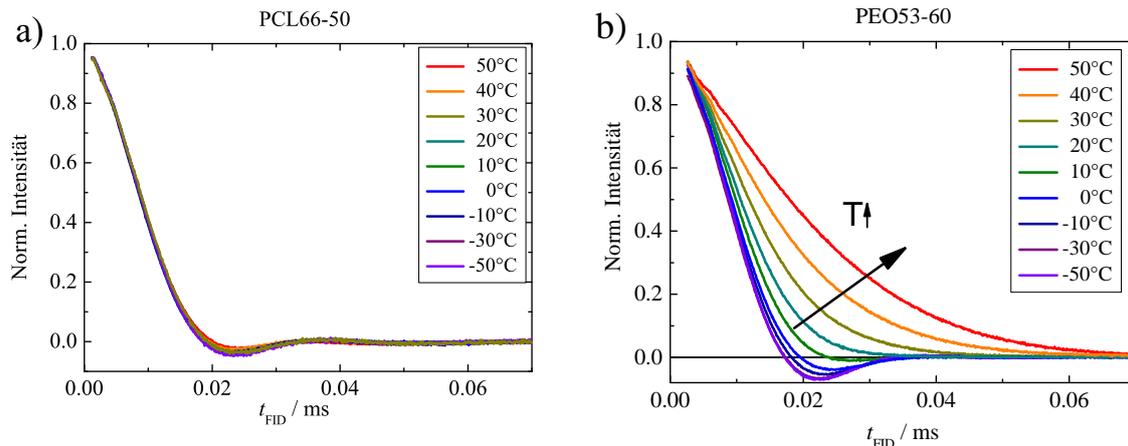


Abbildung 4.6.: FID-Signale der kristallinen Anteile von a) PCL und b) PEO in Abhängigkeit von der Messtemperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Legende für Messtemperatur). Durch den α_c -Prozess sind die FIDs der kristallinen Anteile stark temperaturabhängig bei PEO. Für PCL sind kaum Änderungen zu sehen.

Des Weiteren wurde auch von den PCL-Proben PCL66-30, PCL66-50, PCL138-30 und PCL138-50 ein ähnliches Temperaturprofil aufgenommen. Hierzu wurden die Proben bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert und dann ebenso auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ runtergekühlt. Danach wurde analog bis zum Schmelzen in 10 K Schritten aufgeheizt und bei jedem Temperaturschritt FID und MAPE-gelilterter FID aufgenommen. Die Auswertung erfolgte analog zu den bei T_c untersuchten Proben. Abbildung 4.6 zeigt die Anteile der FIDs, welche den kristallinen Probenanteil widerspiegeln anhand zweier ausgewählter Proben beispielhaft jeweils für PCL und PEO. Die kristallinen Bereiche von PCL weisen nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf, während diejenigen von PEO einen α_c -Übergang aufzeigen. Die quantitative Analyse dessen folgt im nächsten Abschnitt.

Alle bei den temperaturabhängigen Messungen aus den Anteilen f_{cr} ermittelten Kristallinitäten ϕ_{cr} sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Unterhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ spielt die Nähe zu T_g eine Rolle. Die Segmentbewegungen beginnen einzufrieren, was dazu führt, dass erste mobil-amorphe Anteile so unbeweglich werden, dass sie von den kristallinen nicht mehr unterschieden werden können. Dies führt zu einer augenscheinlichen Erhöhung der Kristallinität. In Abbildung 4.7 sind diese Bereiche gesondert gekennzeichnet. Es werden generelle Unterschiede für beide Polymersysteme im Verlauf der Kristallinität offensichtlich. Für PCL ist unterhalb von T_c eine graduelle und kontinuierliche Zunahme von ϕ_{cr} mit sinkender Temperatur zu verzeichnen. Je größer die Unterkühlung unter T_c , desto höher die Kristallinität. Dies lässt auf die Ausbildung einer intermediären Struktur rückschließen, welche durch Temperaturänderung im Nachhinein noch beeinflusst und verändert werden kann. Für PEO ist die bei T_c ausgebildete Struktur weitestgehend stabil über einen großen Temperaturbereich ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis T_c). Die hier ausgebildete Struktur scheint im Nachhinein nur wenig beeinflussbar. Außerdem fällt auf, dass hier für die höheren Kristallisationstemperaturen höhere Werte für ϕ_{cr} bestimmt werden konnten. Dies lässt sich durch das bekannte Phänomen der Ausbildung von Lamellen großer Dicken bei diesen Temperaturen erklären.

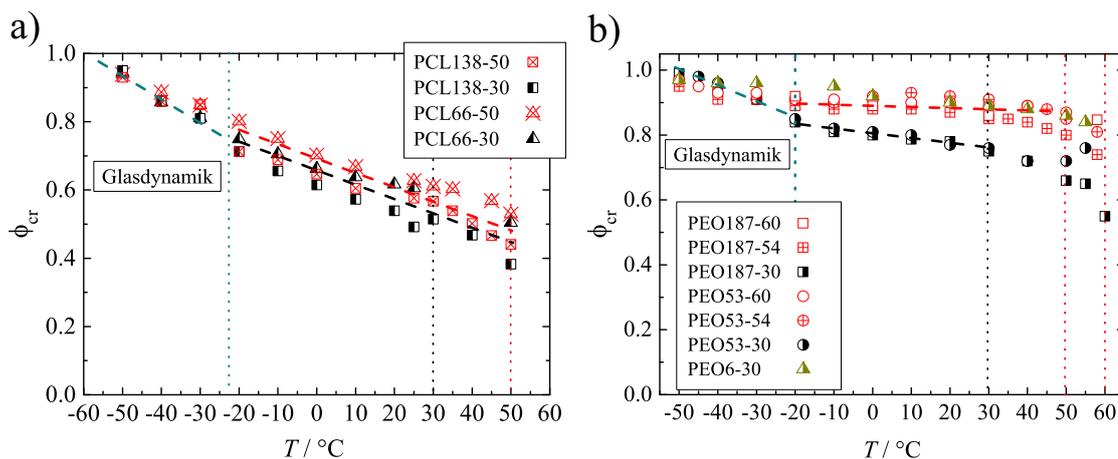


Abbildung 4.7.: Übersicht der Kristallinitäten von a) PCL und b) PEO. Die einzelnen Proben sind in der Legende verzeichnet. Die *cyanfarbenen* Linien grenzen jeweils den Glasdynamikbereich vom übrigen Temperaturbereich ab. *Gestrichelte* Linien deuten Trends im Temperaturverlauf an. *Rote* bzw. *schwarze* Linien kennzeichnen T_c .

4.2. Untersuchung des α_c -Prozesses mittels FID-Analyse

4.2.1. Nachweis der α_c -Relaxation in PCL und PEO

In Abbildung 4.6 wird die Temperaturabhängigkeit des FID-Anteils der kristallinen Phase klar ersichtlich. Im Folgenden soll diese analysiert werden. Dazu bedient man sich des in Gleichung 4.3 eingeführten zweiten Moments. Vernachlässigt man die Oszillation des FIDs und nimmt für den Anfangsbereich einen Gauß-förmigen Abfall $\sim \exp(-t_{\text{FID}}/T_{2\text{cr}}^*)^2$ mit der Relaxationszeit $T_{2\text{cr}}^*$ an, ergibt sich $M_{2/\text{app}} = 2/T_{2\text{cr}}^{*2}$ (siehe auch Gleichung 4.1). Zum näherungsweisen Anpassen der Daten benutzt man also

$$FID_{\text{cr}} = e^{(-0.5M_{2/\text{app}}t^2)}. \quad (4.10)$$

Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft für PCL und PEO den anfänglichen Verlauf von FIDs von Vertretern der beiden Polymere (Teil a)). Alle dargestellten FIDs wurden mittels Gleichung 4.10 im Fitbereich Intensität $I > 0.6$ angepasst und sind in Abbildung 4.8 Teil b) dargestellt. PEO zeigt ab -10°C mit steigender Temperatur einen eindeutigen Abfall in $M_{2/\text{app}}$, ähnlich dem in der Literatur für PE nachgewiesenen Abfall [37, 38]. Für PE kann jedoch bis zum Aufschmelzen der Kristalle soweit gemessen werden, dass M_{2/α_c} für den ausrelaxierten α_c -Prozess experimentell bestimmt werden kann. Das niedrigste messbare $M_{2/\text{app}}$ für PEO liegt in etwa bei 4kHz^2 , weswegen M_{2/α_c} zwischen 1.5kHz^2 und 3kHz^2 erwartet werden kann. Für höhere Temperaturen schmelzen die Kristalle bereits auf. In der Literatur wurden für PCL intermediäre Bewegungen vorausgesagt [156] und scheinbar auch mittels Mechanikmessungen nachgewiesen [157], während schon frühe Studien zeigten, dass das chemisch sehr ähnliche Nylon als starr im kristallinen Bereich betrachtet werden kann [158]. Breit angelegte Untersuchungen mittels verschiedener NMR Methoden ergaben jedoch, dass PCL keine intermediären oder langsamen Bewegungen bis in den Sekundenbereich hinein durchführt, sondern im Kristall sehr starr ist [131]. Der Verlauf von $M_{2/\text{app}}$ für PCL in Abbildung 4.8 Teil b) deckt sich mit diesen Befunden. Nur ein

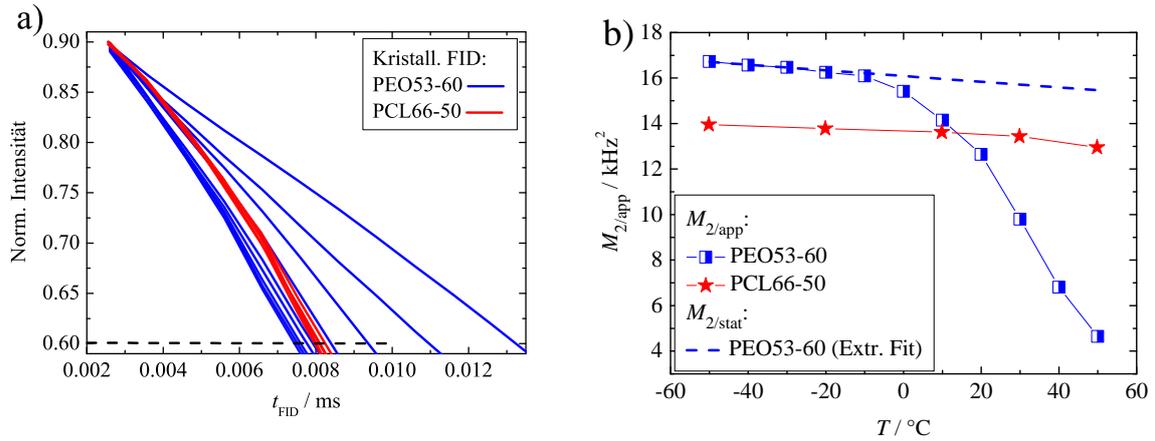


Abbildung 4.8.: **a)** Anfangsbereich der FID-Signale des kristallinen Bereichs von PEO53-60 (blau) und PCL66-50 (rot) für diverse Temperaturen. Die schwarze gestrichelte Linie kennzeichnet den Fitbereich. Für die PEO-Probe ist ein klarer Unterschied in der Stärke des Signalabfalls zu sehen. Für PCL ist dieser marginal. **b)** Ergebnisse für $M_{2/\text{app}}$ der Anpassung mit Gleichung 4.10 der in **a)** dargestellten Fids. Die gestrichelte Linie zeigt einen linearen Fit an die ersten drei Datenpunkte des $M_{2/\text{app}}$ -Verlaufs von PEO und stellt damit $M_{2/\text{stat}}$ von PEO53-60 dar.

sehr kleiner Abfall in $M_{2/\text{app}}$ von 14 kHz^2 auf 13 kHz^2 über den gesamten Temperaturbereich konnte nachgewiesen werden. Der Grund dafür sind entweder Gitterausdehnungen und/oder sehr schnelle Bewegungen (Phononen, Vibrationen) kleiner Amplitude im Picosekundenbereich [22, 159–161]. Auch für PEO ist dieser schwache Abfall unterhalb von -20°C zu sehen. Das diesen statischen Bereich beschreibende M_2 sei $M_{2/\text{stat}}$ und ist in Abbildung 4.8 Teil **b)** einzeln ausgewiesen. Für PEO wird generell ein höheres $M_{2/\text{stat}}$ bestimmt als für PCL. Dies wird durch die höhere Protonendichte in PEO-Kristallen und der damit über $M_{2/\text{stat}} = (9/20)D_{\text{stat}}^2$ verbundenen effektiven statischen Kopplung $D_{\text{stat}} = D_{\text{HH}}$ verursacht.

4.2.2. Quantitative Analyse in PEO: Theorie

Im Folgenden soll die α_c -Relaxation in PEO probenabhängig quantitativ untersucht werden. Der Effekt eines abfallenden $M_{2/\text{app}}$ wird durch das Abnehmen der effektiven Dipol-Dipol-Kopplung $D_{\text{app}} = \sqrt{(20/9)M_{2/\text{app}}}$ verursacht. Durch Bewegungen des ^1H - ^1H -Kernverbindungsvektor \mathbf{r}_{HH} kann D_{stat} effektiv ausgemittelt werden. Wären diese Bewegungen isotrop und schnell, würde D_{app} zu null gemittelt. Aufgrund der Anordnung des Polymers in einer Helix sind jedoch die Reorientierungsmöglichkeiten der CH_2 -Gruppen und damit von \mathbf{r}_{HH} in der Kette beschränkt. Aus diesem Grund verbleibt selbst im schnellen Limit der α_c -Relaxation eine Restkopplung $D_{\alpha_c} = \sqrt{(20/9)M_{2/\alpha_c}}$. Das hier beobachtete Phänomen ist eine Ausmittlung des homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungstensors \underline{D} . Der Winkel θ_{IS} beschreibt den Winkel, den Tensorhauptachse und B_0 -Feld einschließen (siehe Abb. 2.1). Durch die 7_2 -Helix von PEO können Reorientierungen von etwa 100° erwartet werden. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu PE, wo die Kristallstruktur zu symmetrieerhaltenden 180° Sprüngen führt, welche für ein einzelnes Protonenpaar zu keiner neuen Orientierung des Tensors hinsichtlich des B_0 -Felds führt. Nur die interkolumnaren Kopplungen führen dann noch zu einer Tensorausmittlung, weshalb der Effekt in der NMR schwieriger zu beobachten ist.

Für Messungen an PE wurde die MSE-Pulssequenz verwendet. Die Anpassung der erhaltenen Daten bedarf komplexer Betrachtung [37, 38]. Für PEO wurde hier der FID-Anteil der kristallinen Bereiche ausgewertet. Grundlage der Betrachtung ist die orientierungsabhängige Kopplungsstärke der dipolaren Kopplung. Der Vorfaktor $D_{\text{HH}}P_2(\cos \theta_{\text{IS}})$ in Gleichung 2.54, welcher die Stärke der Wechselwirkung widerspiegelt, hängt von θ_{IS} ab und kann dipolare Frequenz ω_{DD} genannt werden. Ähnlich geartete Phänomene, bei welchen eine isotrope Verteilung von Orientierungen angenommen wird, konnten mit einem so genannten Anderson-Weiss (AW)-Ansatz behandelt werden [70, 162–164]. Analog soll hier verfahren werden. Nach Gleichung 2.61 lässt sich der FID mittels seiner zeitabhängigen Phase $\theta_{\text{ph}}(t)$ charakterisieren. Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$\theta_{\text{ph}}(t) = \int_0^t \omega_{\text{DD}}(t') dt' = D_{\text{HH}}P_2(\cos \theta_{\text{IS}}). \quad (4.11)$$

Um einen realen FID anzupassen, muss jedoch über alle Orientierungen von Spinpaaren, das so genannte Pulvermittel, gemittelt werden, so dass der FID mit $FID = \langle \cos \theta_{\text{ph}}(t) \rangle$ ausgedrückt werden kann. Aufgrund der Zeitabhängigkeit ist diese Mittelung schwierig, weshalb der FID, ähnlich Gleichung 4.1, in eine Reihe entwickelt werden muss ($\cos \theta_{\text{IS}} = 1 - \theta_{\text{IS}}^2/2 + \theta_{\text{IS}}^4/4 - \theta_{\text{IS}}^6/6 \mp (\dots)$). Es wird eine Gauss-Verteilung der dipolaren Frequenzen angenommen. Es ergibt sich

$$\cos \theta_{\text{IS}} = 1 - \frac{\frac{1}{2}\theta_{\text{IS}}^2}{1} + \frac{\frac{1}{2}\theta_{\text{IS}}^4}{2} - \frac{\frac{1}{2}\theta_{\text{IS}}^6}{3} \mp (\dots). \quad (4.12)$$

Die höheren Terme der Entwicklung können auf das zweite Moment der Gauss-Verteilung zurückgeführt werden. Demnach muss für die Integration in Gleichung 4.11 nur das Pulvermittel über θ_{IS}^2 gebildet werden. Mittels

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\int_0^t \omega(t') dt' \right)^2 \right\rangle &= \left\langle \int_0^t \omega(t') dt' \int_0^t \omega(t'') dt'' \right\rangle \\ &= \left\langle \int_0^t dt' \int_0^t \omega(t') \omega(t'') dt'' \right\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t \langle \omega(t') \omega(t'') \rangle dt'' \end{aligned} \quad (4.13)$$

kann die Integration vereinfacht werden, wobei benutzt wird, dass das Pulvermittel über $\omega(t')\omega(t'')$ zuerst ausgeführt werden kann. $\omega(t')\omega(t'')$ stellt bereits eine Aurokorrelationsfunktion dar mit $\langle \omega(t')\omega(t'') \rangle \sim \langle P_2(\cos \theta_{\text{IS}}(t))P_2(\cos \theta_{\text{IS}}(t'')) \rangle_t$, so dass ein Zusammenhang mit der Korrelationsfunktion C_{P_2} hergestellt werden kann mit

$$C(t-t') \langle P_2(\cos \theta_{\text{IS}}(t))P_2(\cos \theta_{\text{IS}}(t')) \rangle_t. \quad (4.14)$$

Durch Einsetzen und Umformung ergibt sich

$$\begin{aligned} FID = \langle \cos \theta_{\text{ph}}(t) \rangle &= k \int_0^{t_0} \int_0^{t_0} C(t-t') dt dt' \\ &= \exp(-M_{2/\text{stat}}) \int_0^{t_0} (t-t') C(t') dt' \end{aligned} \quad (4.15)$$

Nun wird eine Korrelationsfunktion $C(t)$ gewählt, welche eine uniaxiale Rotationsmitteilung beschreibt. Nach Einsetzen der Korrelationsfunktion der Form

$$C(t) = S^2 + (1 - S^2) \exp(-t/\tau_c) \quad (4.16)$$

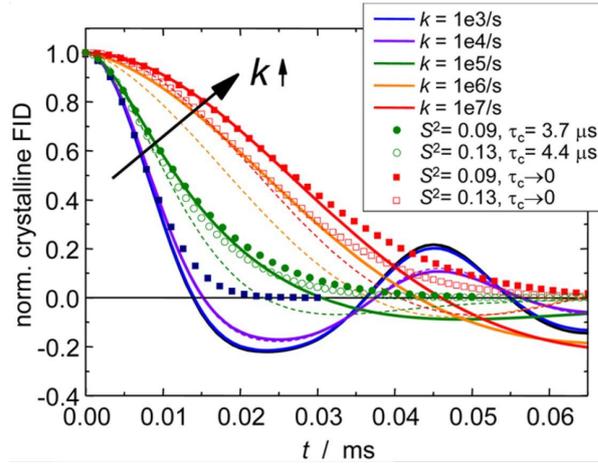


Abbildung 4.9.: Simulierte (analog [165]) durch Spin-Paare erzeugte FIDs, welche einen 7_2 Helixsprung (*durchgezogene Linien*) mit einem 3-Platz-Helixsprung (*gestrichelte Linien*) vergleichend darstellen. Die Sprungraten k sind in der Legende zu finden. Außerdem werden Fits mittels Gleichung 4.17 durch Symbole repräsentiert. Es wurden die Parameter $M_{2/stat} = 16 \text{ kHz}^2$ und $S^2 = 0.09$ sowie $S^2 = 0.13$ gewählt. Abbildung aus [125]. Daten von Kay Saalwächter.

in das Integral in Gleichung 4.15 ergibt sich [162, 163]

$$FID_{cr} = \exp\left(-\frac{1}{2}S^2 M_{2/stat} t^2\right) \exp\left(-(1-S^2)M_{2/stat} \tau_c^2 \left(e^{-\frac{t}{\tau_c}} + \frac{t}{\tau_c} - 1\right)\right). \quad (4.17)$$

τ_c ist dabei die Korrelationszeit des Prozesses, welcher zur Ausmittelung führt. Der Ordnungsparameter S beschreibt dabei den Korrelationsverlust aufgrund des α_c -Prozesses. Da dieser die Kopplung nicht zu null mittelt, verbleibt wie beschrieben ein residuales zweites Moment M_{2/α_c} . S lässt sich ausdrücken als

$$S = \sqrt{1 - \frac{M_{2/stat} - M_{2/\alpha_c}}{M_{2/stat}}} \quad (4.18)$$

Obwohl S nicht direkt bestimmt werden kann, da der α_c -Prozess vor dem Schmelzen nicht ausrelaxiert ist, kann angenommen werden, dass S für alle Proben gleich ist, da er schlussendlich die Helixstruktur widerspiegelt, welche für alle Proben identisch ist. Im realen Experiment inkorporiert $M_{2/stat}$ auch sekundäre Kopplungen, was letztendlich näherungsweise zur Gauss-Form des Anfangsteils des FIDs führt.

Im Fall der α_c -Relaxation in PEO-Kristallen soll τ_c die Zeitdauer einer lokalen Konformation eines ^1H - ^1H -Paares innerhalb der Helix sein. Passiert ein durchlaufender Defekt dieses dipolar gekoppelte Paar, ändert sich dementsprechend die Konformation. Die Zeit zwischen zwei Umorientierungen sei τ_c . Abbildung 4.9 zeigt einen Vergleich zwischen Simulationen von verschiedenen Helixsprungeometrien mit Fits durch Gleichung 4.17. Helikale Reorientierungen um die z-Achse einer 7_2 -Helix werden verglichen mit Nächstnachbar-3-Platz-Sprüngen, die nur ein Hin- und Zurückspringen erlauben. Ersteres ermöglicht die Diffusion der ganzen Kette, während zweiteres nur einer lokal beschränkten Bewegung gleichkommt. Bei Reorientierung um die z-Achse einer 7_2 -Helix ist ein Winkel von 102.86° zu überwinden. Der beide Szenarien unterscheidende Faktor stellt die zur Verfügung stehenden Konformationen dar, welche besetzt werden können. Im Falle des 3-Platz-Sprungs

sind drei Konfigurationen möglich, zwischen denen gewechselt werden kann. Beim 7₂-Helixsprung sind es sieben mögliche Konfigurationen. Nach Abbildung 4.9 liefert der 3-Platz-Sprung einen quadratischen Ordnungsparameter $S^2 = 0.13$ und der 7₂-Helixsprung $S^2 = 0.09$. Außerdem zeigt die Simulation, dass nur im Bereich der Dispersion eine verlässliche $\tau_c(T)$ -Anpassung gelingen kann und dass zur korrekten Bestimmung von S^2 höhere Temperaturen wichtig sind. Natürlich kann der Fit die Oszillationen der simulierten Daten nicht wiedergeben. Für den Anfangsbereich der FIDs stimmen die Simulationen der 7₂-Helixsprünge jedoch sehr gut mit den durch Gleichung 4.17 erhaltenen Daten überein. Die Annahme eines 3-Platz-Helixsprungs funktioniert weniger gut. Für reale Proben erhält man noch schwächere Oszillationen, wie in Abbildung 4.6 zu sehen. Trotz dessen wurden bei der Anpassung der Daten nur die ersten 40 % der FIDs verwendet.

4.2.3. Quantitative Analyse in PEO: Ergebnisse

Mittels Gleichung 4.17 wurden für die FIDs aller PEO-Proben für verschiedene Temperaturen $\tau_c(T)$ bestimmt. Für $\tau_c(T)$ ist eine Verteilung zu erwarten. Aus diesem Grund wird eine log-normal Verteilung der Form

$$p(\ln \tau_c, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(\ln \tau_c - \mu)/(2\sigma^2)} \quad (4.19)$$

angenommen mit $\mu = \langle \ln \tau_c \rangle$ und der Verteilungsbreite σ . Während der Anpassung erfolgte die Integration von

$$\int_{-3\sigma}^{3\sigma} p(\ln \tau_c, \mu, \sigma) FID_{cr}^{norm}(t, M_{2/stat}, S^2, \tau_c) d \ln \tau_c \quad (4.20)$$

durch 50 auf der $\ln \tau_c$ Skala gleich verteilte Summationsschritte. Die relevante Korrelationszeit ergibt sich dann aus $\bar{\tau}_c = \exp(\langle \ln \tau_c \rangle)$. Unter der Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit ergibt sich

$$\bar{\tau}_c = \tau_0 \exp(E_a/kT) \quad (4.21)$$

mit den Arrhenius-Parametern τ_0 und der Aktivierungsenergie E_a . Die Anpassung der Daten an Gleichung 4.17 erfolgte nun simultan für alle Temperaturen, bei der eine Probe gemessen wurde. Obwohl die unterhalb von -25°C aufgenommenen Daten zunehmend auch eine immobilisierte amorphe Phase enthalten (0-20 % des Signals), wurden diese Daten mit in die Fits inkludiert, da sie große Verteilungen von τ_c (hohes σ) ausschließen und damit den Fit stabilisieren. Die anzupassenden Parameter bei einem Simultanfit sind dann Aktivierungsenergie E_a und Vorfaktor τ_0 sowie der Ordnungsparameter S und die Verteilungsbreite σ , welche ungefähr der Halbwertsbreite auf einer $\log(\tau_c)$ -Skala entspricht. Abbildung 4.10 zeigt die simultane Anpassung der Datensätze zweier PEO-Proben beispielhaft.

Bei der Anpassung von Gleichungen an Messdaten spielt die Anpassungsgüte, also das Maß der Exaktheit der Anpassung eine wichtige Rolle. Um diese zu quantifizieren, werden in der Wissenschaft häufig Testmethoden verwendet, die auf dem von Pearson entwickelten χ^2 -Test beruhen [166], wobei χ^2 die Testprüfgröße darstellt und damit ein Maß für die Bestimmtheit des Fits. Da die simultanen Fits teilweise breite Minima von χ^2 aufwiesen, wurde für alle Proben ein so genanntes χ^2 -Profil erstellt. Dabei wurde die Aktivierungsenergie E_a als Fit-Parameter jeweils fixiert und in Abständen von 3 kJ/mol variiert, wobei dann die restlichen Fitparameter τ_0 , σ und S sowie χ^2 angepasst wurden. Abbildung 4.11 zeigt die χ^2 -Profile zweier Proben beispielhaft. χ^2 zeigt kein scharfes Minimum, sondern

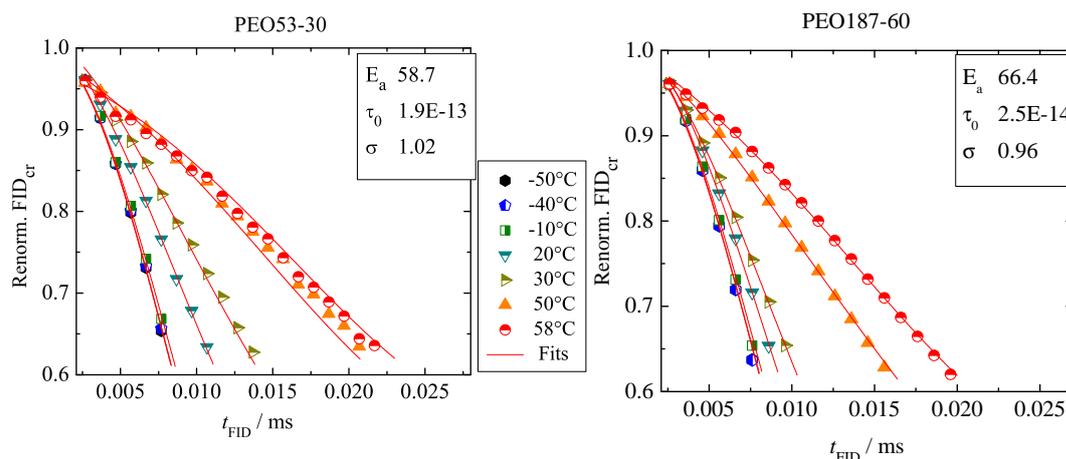


Abbildung 4.10.: Dargestellt sind die anfänglichen Verläufe der Signale FID_{cr} der Proben PEO53-30 (*links*) und PEO187-60 (*rechts*) sowie die zugehörigen durch rote Linien gekennzeichneten Fits der simultanen Anpassung von Gleichung 4.17 an die Datensätze. Die Legende mit den einzelnen Messtemperaturen gilt für beide Darstellungen. Die Fit Ergebnisse und der gefundene Mittelwert für E_a sind ebenfalls dargestellt.

hat für einen Bereich etwas kleiner als 10 kJ/mol gleich niedrige Werte. Dieser Bereich muss als Messunsicherheit für die Arrhenius-Fitparameter gelten (± 5 kJ/mol). Gleichsam zeigen die Abbildungen den Verlauf des Fitparameters S^2 . Die Annahme eines probenunabhängigen Wertes für S hat sich für alle Proben bestätigt. Der Wert lag stets im Bereich von 0.09 ± 0.01 passend zu einem 102.86° Sprung in einer 7_2 -Helix (siehe Abb. 4.9). Ein mit $S^2 = 0.13$ einhergehender 3-Platz-Sprung kann für alle Proben mit $M_w > 5$ kJ/mol ausgeschlossen werden. Um die Fits zu stabilisieren wurde bei der finalen Anpassung deswegen der Ordnungsparameter im Fit bei $S^2 = 0.09$ fixiert. Für die Proben kleinen Molekulargewichts $M_w \leq 5$ kJ/mol, also PEO5-25s und PEO1-30, kann schlussendlich nicht geklärt werden, ob $S^2 = 0.13$ oder $S^2 = 0.09$ ist, da zur eindeutigen Bestimmung die hohen Messtemperaturen elementar sind. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur von PEO1-30 und der erwartbaren strukturellen Veränderung von PEO5-25s oberhalb von 30°C fehlen diese Messwerte jedoch (siehe auch Anhang C.1.). Für PEO1-30, dessen Ketten im Kristall komplett gestreckt sind, und die Einkristallprobe PEO5-25s, könnte aufgrund deren spezieller Struktur auch ein nur eingeschränkter hin-und-her 3-Platz-Sprung möglich sein, welcher mit $S^2 = 0.13$ einherginge. Aus diesem Grund wurde für diese beiden Proben parallel auch eine Anpassung mit bei $S^2 = 0.13$ fixiertem Ordnungsparameter durchgeführt. Die Unterschiede bei Variation von S sind jedoch gering, so dass ein eingeschränkter hin-und-her Sprungmechanismus nicht ausgeschlossen werden kann. Die Resultate dieser und aller anderen Proben sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Auch in den Proben kleinen Molekulargewichts kann ein α_c -Prozess also eindeutig nachgewiesen werden.

Es zeigt sich, dass alle Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 65 kJ/mol liegen, aber der Vorfaktor τ_0 stark variiert. Dies ist auch erwartbar, da die beiden Größen eine Antikorrelation aufweisen, so dass schon bei geringer Änderung von E_a das Ergebnis des Fits für τ_0 stark abweichen kann, schließlich ist τ_0 der auf $1/T \rightarrow 0$ extrapolierte E_a -Achsenabschnitt. Trotz dessen sind die Werte für τ_0 sehr klein und hängen möglicherweise mit der Dynamik am Übergang kristallin-amorph an der Kristalloberfläche zusammen.

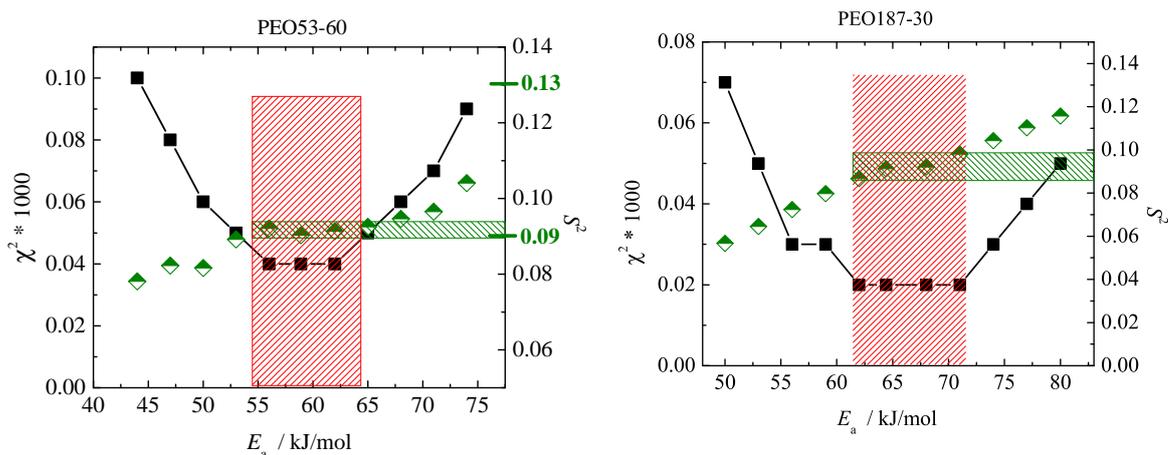


Abbildung 4.11.: χ^2 -Profile von Fits an PEO50-30 (*links*) und PEO187-30 (*rechts*). Schwarze Vierecke kennzeichnen die χ^2 -Werte für die jeweilige Aktivierungsenergie E_a . Mittig *rot schraffiert* eingezeichnet ist der Bereich, in dem die Aktivierungsenergie mit dem geringsten χ^2 gefunden wurde. Die roten Bereiche sind maximal 10 kJ/mol breit. *Grüne Rauten* spiegeln den jeweils bei dem entsprechenden Wert für E_a gefundenen Fit-Parameter S^2 wider und der *grün schraffierte* Bereich zeigt an, in welchem Intervall aufgrund des dort niedrigeren χ^2 der korrekte Wert für den Ordnungsparameter S^2 (siehe Gl. 4.18) liegt ($S^2 \approx 0.09$). $S^2 = 0.13$ kann ausgeschlossen werden.

Die Verteilungsbreiten lagen in etwa bei einer Dekade. Die aus den Ergebnissen der Anpassung erhaltenen Arrhenius-Parameter wurden zur Rekonstruktion von Arrhenius-Geraden für jede Probe benutzt. Abbildung 4.12 Teil **a**) zeigt den Verlauf der Geraden. Am genauesten kann die Korrelationszeit in der in 4.12 eingezeichneten Dispersionsregion bestimmt werden. Aufgrund dessen sind in Tabelle 4.2 die aus den Simultanfits erhaltenen Werte für α_c bei 30°C separat ausgewiesen. Obwohl die Werte generell nahe beieinander liegen, fällt auf, dass für die Proben mit höherem M_w und T_c tendenziell längere Korrelationszeiten bestimmt wurden. Aus diesem Grund wurde die Korrelation zwischen Lamellendicke und τ_c bei 30°C untersucht und in Abbildung 4.12 Teil **b**) dargestellt. Es wurden auch weitere Korrelationen untersucht (mit L , d_a , f_{cr}), jedoch war diejenige mit d_c am signifikantesten. Aus dem Verlauf der Messdaten in Abbildung 4.12 Teil **b**) ließe sich sowohl ein linearer als auch ein Zusammenhang $\tau_c \sim \log d_c$ ableiten. Eingezeichnet ist ein linearer Fit ($\tau_0 = 2.0 + 0.2 d_c$).

Das Ergebnis höherer Korrelationszeiten in Kristallen mit dickeren Lamellen deckt sich mit Messungen von Miyoshi et al. an isotaktischem Polypropylen [167], welche 40 mal längere Korrelationszeiten bei einer bei höherer Temperatur kristallisierte Probe fanden, im Vergleich zu einer bei niedrigem T_c hergestellten. Allerdings fanden sich dabei auch unterschiedliche Aktivierungsenergien. Die Differenz ist hierbei wahrscheinlich auf Änderungen in der Helixstruktur zurückzuführen. Neuere Studien an PEO-Kristallen belegen einen starken Einfluss einer durch eingebaute chemische Gruppen induzierten Änderung der Kristallstruktur auf die α_c -Relaxation [168]. Die hier vorgestellten Ergebnisse stehen teils im Kontrast zu Ergebnissen von Messungen an PE, bei welchen Aktivierungsenergien zwischen 60 und 114 kJ/mol abhängig von der Kristallstruktur gefunden wurden [35–40]. Dabei wiesen Proben mit direkt rückgefalteten Ketten (AR-Struktur) vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergien und geringe Korrelationszeiten auf. Solcherlei Proben standen

Messprobe	E_a	τ_0	σ	$\bar{\tau}_c(30)^\circ\text{C}$
Einheit	kJ/mol	10^{-17} s	-	μs
PEO187-60	66.4	2.5	1.0	13.5
PEO187-54	66.7	2.4	1.0	7.8
PEO187-30	66.3	1.0	0.8	2.6
PEO53-60	58.9	51.2	0.8	7.9
PEO53-54	64.9	3.7	1.0	5.8
PEO53-30	58.7	19.4	1.0	2.6
PEO6-30	68.7	0.9	1.1	6.5
PEO5-25s	62.2	10.9	1.0	6.3
PEO1-30	57.7	26.2	2.3	2.1
PEO5-25s*	72.5	0.079	1.0	2.2
PEO1-30*	60.1	7.8	2.3	1.8

Tabelle 4.2.: Aktivierungsparameter E_a und τ_0 , Verteilungsbreiten σ und mittlere Korrelationszeiten bei 30°C aller PEO-Proben ermittelt durch Simultananpassung an Gleichung 4.17 mit fixiertem Fitparameter $S^2 = 0.09$. * Testweises Anpassen mit $S^2 = 0.13$. Fehler für E_a : ± 5 kJ/mol. Fehler für τ_0 : $\pm 30\%$ des Messwerts.

für die hier an PEO dargestellten Messungen nicht zur Verfügung. Nichtsdestotrotz fällt auf, dass die kurzkettigen PEO-Systeme PEO1-30 und PEO5-25s, bei welchen die Kettenendendichte am kristallin-amorphen Übergangsbereich wahrscheinlich erhöht ist, sich hinsichtlich der Aktivierungsparameter nicht signifikant von den langkettigen unterscheiden.

Ähnliche ^1H -FID-Analysen wurden stichprobenartig auch für die Polymersysteme PE und POM durchgeführt. Für POM ist die Auswertung nicht möglich, da der α_c -Prozess im Polymer bei den verfügbaren Temperaturen zu langsam im Vergleich zur beobachtbaren Zeitskala ist. Prinzipiell funktioniert die Auswertung für PE, jedoch ist der Effekt auf den FID gering, da nur die interkolumnaren Kopplungen eine Reorientierung um 180° spüren, die stärkere Kopplung zum Nachbarproton in der CH_2 -Gruppe jedoch nicht. Die in der Literatur zu findenden Aktivierungsparameter [37, 38] konnten dabei bestätigt werden, was die allgemeingültige Verwendbarkeit der ^1H -FID-Analyse bestätigt (siehe Anhang C.1.).

4.3. $R_{1/\rho}$ -Messungen

4.3.1. Pulssequenz und Wirkungsweise

Zur Aufklärung der Unterschiede zwischen den in dieser Arbeit durch die ^1H -FID-Analyse ermittelten Aktivierungsparametern für den α_c -Prozess und der Literatur [169], wurden die Literaturwerte stichprobenartig überprüft. Dazu wurde der Versuch unternommen, die von Johannson und Tegenfeldt mittels Multi-Puls-Spin-Lock Experimenten [170] gemessenen Daten zu reproduzieren. Es wurde mittels der in Abbildung 4.13 dargestellten Pulssequenzen ein ^1H -Spin-Lock-Experiment zur Bestimmung der $T_{1/\rho}$ -Relaxationszeit oder deren Inversem der Relaxationsrate $R_{1/\rho}$ ($R_{1/\rho} = 1/T_{1/\rho}$) durchgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Folgenden von zweiterer gesprochen. Mit Hilfe eines $\pi/2$ -Puls' wird die Magnetisierung in die x/y-Ebene (+x, -x, +y, -y) geklappt. Dort wird sie nun mittels kontinuierlicher Einstrahlung in die jeweilige Richtung ($\pm x$, $\pm y$) fixiert (*locked*). Während

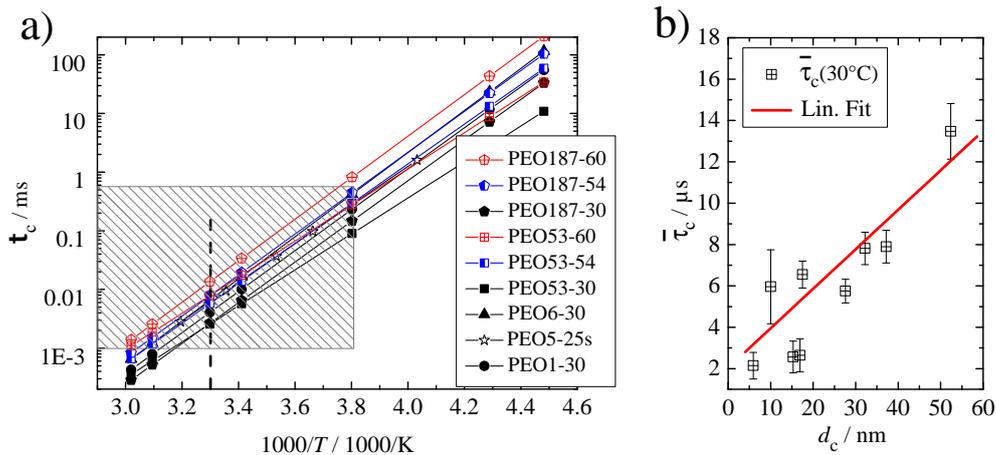


Abbildung 4.12.: **a)** Rekonstruierte Arrhenius-Geraden aus den Fit-Parametern in Tabelle 4.2. *Grau schraffiert* ist der Dispersionsbereich, in welchem die Ergebnisse für τ_c am verlässlichsten sind. **b)** Zusammenhang zwischen der mittleren Korrelationszeit $\bar{\tau}_c$ des α_c -Prozess' und der Lamellendicke d_c mit Fit-Gerade unter Annahme einer linearen Abhängigkeit.

des Spin-Locks relaxiert das Signal mit der Rate $R_{1/\rho}$, so dass das Restsignal direkt danach ausgelesen werden kann. Wird nun die Zeitdauer der Einstrahlung t_{SL} variiert, kann mittels der t_{SL} -Abhängigkeit des Restsignals des kristallinen Anteils f_{cr}^{norm} die Relaxationsrate R_1 bestimmt werden. Dabei wird zuvor das amorphe Signal für jede Messung einzeln vom Gesamtsignal subtrahiert. Der Verlauf des Signals des kristallinen Anteils lässt sich dann durch

$$f_{cr}^{norm} = \exp(-R_{1/\rho} t_{SL})^\beta \quad (4.22)$$

ausdrücken.

4.3.2. Datenverarbeitung und Ergebnisse: Spin-Lock in Resonanz

Mit der Probe PEO53-30 wurde von $-40^\circ C$ bis zum Aufschmelzen im Abstand von 20 K jeweils die temperaturabhängige Rate $R_{1/\rho}$ bestimmt. Die Ergebnisse bei -10° sind beispielhaft für alle Temperaturen in Abb 4.13 Teil **b** dargestellt. Es zeigt sich, dass die Daten mittels exponentieller Fits angepasst werden können. Ein KWW-Fit ergibt $\beta = 0.94$ (siehe Gl. 4.22). Dieser Befund ist bemerkenswert, da das nahezu exponentielle Verhalten ($\beta = 1$) auf das Fehlen einer Verteilung der Korrelationszeit hindeutet, obwohl bei der 1H -FID-Analyse eine solche ermittelt wurde. Bei genauerer Betrachtung der Daten für alle Temperaturen fiel auf, dass β etwa ab $20^\circ C$ etwas stärker von 1 abweicht. Der niedrigste bestimmte Wert lag fast bei 0.8. Bei dieser Temperatur ist $R_{1/\rho} > 2$ kHz. Die relevante Austauschzeit ist demnach etwa $1/(2 \text{ kHz}) = 0.5$ ms und für ein kürzeres $R_{1/\rho}$ wird die Verteilung zunehmend rein exponentiell. $R_{1/\rho}$ stellt dabei das arithmetische Mittel über alle Einzelraten dar und kann in Richtung der schnelleren Relaxationszeiten verzerrt sein [171].

Im NMR-Kapitel wurde erläutert, dass mittels Analyse der $R_{1/\rho}$ -Relaxationsrate molekulare Bewegungen der Korrelationszeit τ_c auf Größenordnung der inversen Einstrahlungsfrequenz ω_1 untersucht werden können. Der Zusammenhang wurde bereits in Gleichung 2.69

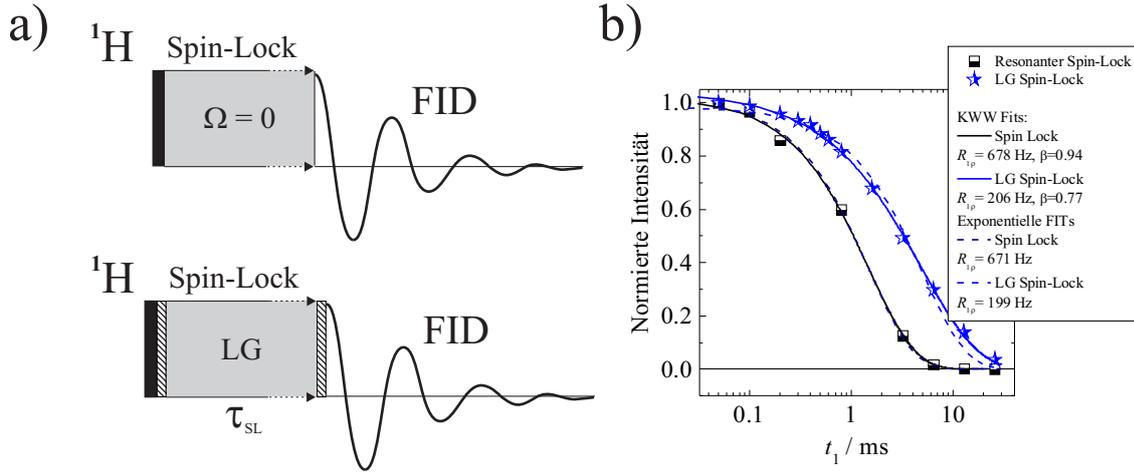


Abbildung 4.13.: a) Pulssequenzen zur Bestimmung der $R_{1/\rho}$ -Relaxationsrate. Ein anfänglicher $\pi/2$ -Puls (*schwarze Balken*) klappt den Magnetisierungsvektor in die x/y-Ebene. Im Fall des Spin-Locks in Resonanz folgt kontinuierliche Einstrahlung über die Zeit t_{SL} mit anschließendem Auslesen des Signals. Im Fall des LG-Spin-Locks ist der nicht in Resonanz eingestrahlte Spin-Lock-Puls in zwei zusätzliche 35° - (bzw. -35°) Pulse eingebettet (*schraffierte Balken*). b) Ergebnisse beider Experimente an PEO53-30 bei -10° mit der normierten Restintensität nach $T_{1/\rho}$ -Relaxation in Abhängigkeit von t_{SL} , sowie exponentielle und KWW-Fits. Effektive Einstrahlungsfrequenz während des Spin-Locks war jeweils 125 kHz.

gezeigt, soll jedoch hier noch einmal konkretisierend dargestellt werden. Es gilt

$$R_{1/\rho} = M_{2/stat}(1 - S^2) \left[\frac{3}{2}J(2\omega_1) + \frac{5}{2}J(\omega_L) \frac{3}{2}J(2\omega_L) \right] \quad (4.23)$$

mit $J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$ [70, 172]. $J(\omega)$ ergibt sich dabei durch Fouriertransformation von Gleichung 4.16. Mittels direkter inverser Anwendung von Gleichung 4.23 können die bei jeder Temperatur bestimmten Relaxationsraten aus Abbildung 4.13 Teil b) in Korrelationszeiten τ_c umgewandelt werden. Abbildung 4.14 Teil a) zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu denen der ^1H -FID-Analyse. Die Unterschiede in den Aktivierungsparametern sind klar ersichtlich. Es ergeben sich verschiedene Anstiege. Mit der Annahme von Arrhenius-Verhalten ergibt sich für die $R_{1/\rho}$ -Daten $\tau_0 = 5 \times 10^{-14} \text{ s}$ und $E_a \approx 31 \text{ kJ/mol}$. Die von Johansson und Tegenfeldt ermittelten Werte konnten demnach bestätigt werden. In Abbildung 4.14 Teil b) werden die gleichen Daten gegenübergestellt. Hierbei wurden nun jedoch die für PEO53-30 aus der ^1H -FID-Analyse erhaltenen Korrelationszeiten mittels Gleichung 4.23 unter Vernachlässigung von Verteilungsbreiten zu $R_{1/\rho}$ -Datenvorhersagen umgerechnet. Wiederum wird der Unterschied klar: Es ergeben sich niedrigere Relaxationsraten. Die Aktivierungsenergien, welche den Armen des Relaxationsratenverlaufs entnommen werden können, sind für beide Fälle angedeutet.

4.3.3. Datenverarbeitung und Ergebnisse: Lee-Goldberg-Spin-Lock

Im Folgenden wird ein Spin-Lock-Experiment unter Lee-Goldberg-Bedingungen vorgestellt. Zur weiteren Untersuchung der Abweichungen der Ergebnisse der beiden Methoden voneinander wurden zwei Hypothesen zur Erklärung des Phänomens überprüft. Zum einen die, dass Spindiffusion zwischen verschiedenen Bereichen des teilkristallinen Polymers während des Spin-Locks zu einer Ausmittelung von $R_{1/\rho}$ führt. Zum anderen liegt es nahe, dass die Vernachlässigung einer Verteilung der Korrelationszeiten zu einer substantiellen Abweichung der Aktivierungsparameter des α_c -Prozess führt.

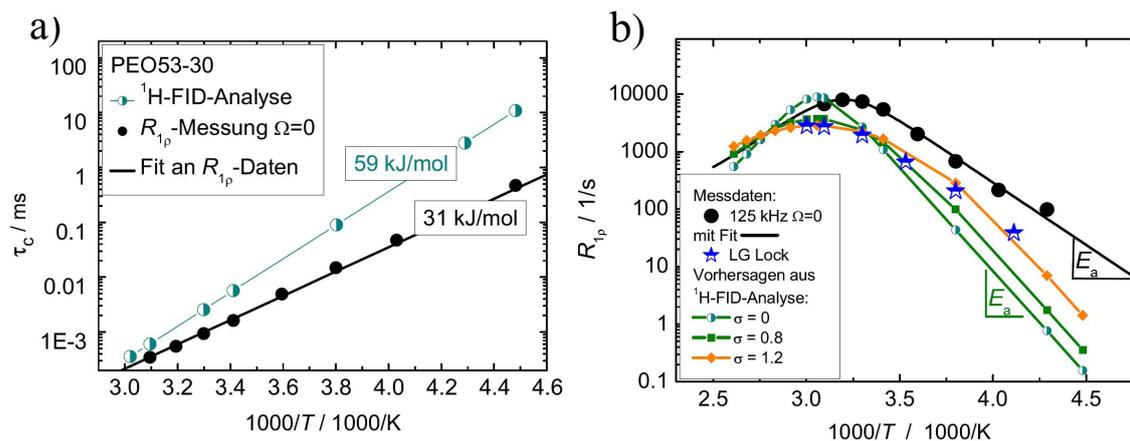


Abbildung 4.14.: **a)** Vergleich der Aktivierungsgeraden von PEO53-30 mit den Ergebnissen aus der $^1\text{H-FID}$ -Analyse und den Ergebnissen aus den $R_{1/\rho}$ -Messungen. **b)** $R_{1/\rho}$ -Daten aufgetragen gegen die inverse Temperatur. *Schwarze Kreise* stehen für Messdaten in Resonanz gemessen. Dazu sind vergleichend entsprechende Messdaten mit LG-Spin-Lock dargestellt (*blaue Sterne*). Außerdem sind Vorhersagen für $R_{1/\rho}$ -Werte aus der $^1\text{H-FID}$ -Analyse für verschiedene Verteilungsbreiten eingezeichnet (*kleine Symbole*). Die LG-Lock-Messdaten stimmen mit FID-Vorhersagen mit $\sigma = 1.2$ am besten überein.

Um den Einfluss der Spindiffusion zu testen wurde der Spin-Lock wie im unteren Teil von Abbildung 4.13 **a)** dargestellt unter LG-Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde die Einstrahlfrequenz so gewählt, dass die effektive Frequenz $\omega_{\text{eff/LG}}$ derjenigen von den unter Resonanzbedingungen durchgeführten Experimenten $\omega_{1/\text{onres}}$ entsprach: $\omega_{\text{eff/LG}} = \omega_{1/\text{onres}} = 125\text{ kHz}$. Wie im NMR-Teil diskutiert, wird dadurch die Protonenwechselwirkung und damit eine etwaige Spindiffusion unterbunden. Darüber hinaus müssen vor den $\pi/2$ -Puls und nach dem Spin-Lock 35° -Pulse gestellt werden. Diese sorgen dafür, dass die Magnetisierung nicht in die x/y -Ebene, sondern in eine Fläche, welche mit der B_0 -Feldrichtung den magischen Winkel θ_m einschließt, bzw. nach dem Spin-Lock aus dieser heraus in die x/y -Ebene geklappt wird. Ansonsten würden Teile der Magnetisierung während des LG-Spin-Locks um die effektive Feldrichtung B_{eff} oszillieren und das Signal stören. Die Ergebnisse dieser Experimente sind ebenfalls beispielhaft für -10° in Abbildung 4.13 Teil **b)** dargestellt. Im Vergleich zu den in Resonanz durchgeführten Messungen lassen sich niedrigere $R_{1/\rho}$ -Raten finden. Außerdem fallen die Restintensitäten nicht mehr exponentiell ab, wie im Fall der Messungen in Resonanz. Der KWW-Fit gibt $\beta = 0.77$. Die niedrigeren β -Werte bei Spin-Lock unter LG-Bedingungen zeigen sich bei allen Temperaturen. Dieser Unterschied spricht für eine Beeinflussung und Mittelung der $R_{1/\rho}$ -Raten bei Einstrahlung in Resonanz durch Spindiffusion.

4.3.4. Modellrechnungen

Die unter LG-Bedingungen erhaltenen Relaxationsraten sind zusammen mit denen der Spin-Lock-Experimente, welche in Resonanz gemessen wurden, und den Vorhersagen aus der $^1\text{H-FID}$ -Analyse in Abbildung 4.14 Teil **b)** gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Es zeigen sich niedrigere Raten für den LG-Spin-Lock im Vergleich zu Messungen in Resonanz. Außerdem ist das R_1 -Maximum nun abgeflacht. Um die neu erhaltenen unter LG-Bedingungen gemessenen Daten mit denen der $^1\text{H-FID}$ -Analyse zu vergleichen,

wurden Modellberechnungen durchgeführt. Zusätzlich zur bisherigen Umrechnung der für die Probe PEO53-30 durch FID-Analyse erhaltenen Korrelationszeiten mittels Gleichung 4.23 wurden nun bei der Vorhersage der $R_{1/\rho}$ -Raten Verteilungsbreiten hinzugenommen. Bei der Umrechnung unter LG-Bedingungen ändert sich der Faktor $3/2J(2\omega)$ zu $(3/2)(\sin^2 \beta_{\text{tilt}} \cos^2 \beta_{\text{tilt}} + J(\omega_{\text{eff}}) + \sin^4 \beta_{\text{tilt}} J(2\omega_{\text{eff}}))$, wobei β_{tilt} der Neigungswinkel des effektiven Feldes B_{eff} ist [172]. Vernachlässigt man die Terme mit Abhängigkeit von ω_L , welche unter der Bedingung $\omega_L \tau_c \gg 1$ übergangen werden können, findet nur eine lineare Reduktion von $R_{1/\rho}$ um den Faktor $\sin^2 \beta_{\text{tilt}} = 0.667$ statt. Zur Vorhersage der hypothetischen $R_{1/\rho}$ -Raten wurde eine log-normal Verteilung für τ_c und die Verteilungsbreiten $\sigma = 0.8$ bzw. 1.2 angenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 Teil **b**) dargestellt. Die Annahme einer Verteilung führt zu einem substanziellen Abflachen der $R_{1/\rho}$ -Maximums und zu einer Reduzierung des Anstieges im exponentiellen Bereich des $R_{1/\rho}$ -Verlaufs. Durch diese Änderungen kann durch richtige Wahl des Parameters σ der $R_{1/\rho}$ -Verlauf an die Messungen unter LG-Bedingungen angepasst werden. Der Wert $\sigma = 1.2$ liefert das beste Ergebnis, was in guter Übereinstimmung mit der Verteilungsbreite ist, welcher bei der ^1H -FID-Analyse ermittelt wurde ($\sigma \approx 1.0$). Es kann also geschlussfolgert werden, dass die von Tegenfeldt und Johansson veröffentlichten Werte von den wirklichen Werten aufgrund der Vernachlässigung von Spindiffusion in der Probe und der Verteilung der Korrelationszeiten signifikant abweichen.

4.4. Das CODEX Experiment

4.4.1. Pulssequenz und Wirkungsweise

Zur Untersuchung des intrakristallinen α_c -Prozess' wurde außerdem das so genannte CO-DEX (Center-Band-Only-Detection-of-Exchange)-Experiment verwendet. Die CODEX-Methode fand bereits breite Anwendung bei Untersuchungen der Dynamik in teilkristallinen Polymeren [167, 173–176]. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Experimenten wird beim CODEX die Polarisation der seltenen ^{13}C -Kerne vermessen. Unter MAS-Bedingungen werden langsame Reorientierungen des CSA-Tensors detektiert. Die Pulssequenz ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Nach einem Anregungspuls auf dem Protonenkanal wird die Magnetisierung der Protonen mittels Kreuzpolarisation auf die seltenen ^{13}C -Kerne übertragen. Auf dem ^{13}C -Kanal werden dann π -Pulse eingestrahlt. Dies geschieht so, dass die durch MAS hervorgerufene Ausmittelung der Anisotropie der chemischen Verschiebung gestört wird. Diese Pulse werden auch Wiedereinkopplungspulse genannt. Im NMR-Kapitel wurde erläutert, dass der die chemische Verschiebungsanisotropie repräsentierende Term $3 \cos^2 \theta_{\text{cs}}(t) - 1$ in Gleichung 2.62 unter MAS zeitlich ausgemittelt wird. Nach jeder vollen Rotorperiode, verhält sich die Magnetisierung dabei so, als hätte es keine Wechselwirkung während ebenjener gegeben, d. h. das zeitliche Integral der Wechselwirkung über eine Rotorperiode ist null. Wird nun jedoch während dieser Periode die Magnetisierung mittels eines π -Puls' (Fall $N = 2$) invertiert, sind die Magnetisierungsverläufe in beiden Teilen der Rotorperiode identisch, was dazu führt, dass bei Integration ein von null verschiedener Wert erhalten wird, d. h. die Ausmittelung ist gestört und die Magnetisierung relaxiert unter dem Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung. Nach einer vollen Rotorperiode folgt die Mischzeit t_{mix} , welche von zwei $\pi/2$ -Pulsen eingerahmt ist. Die Mischzeit ist dabei selbst ein Vielfaches der Rotorperiode. Die Pulse klappen die zuvor unter CSA relaxierende Magnetisierung zurück in die z-Richtung, wo sie für die Zeit t_{mix} verbleibt bzw. klappen diese nach t_{mix} wieder in die x/y-Ebene. Finden molekulare Bewe-

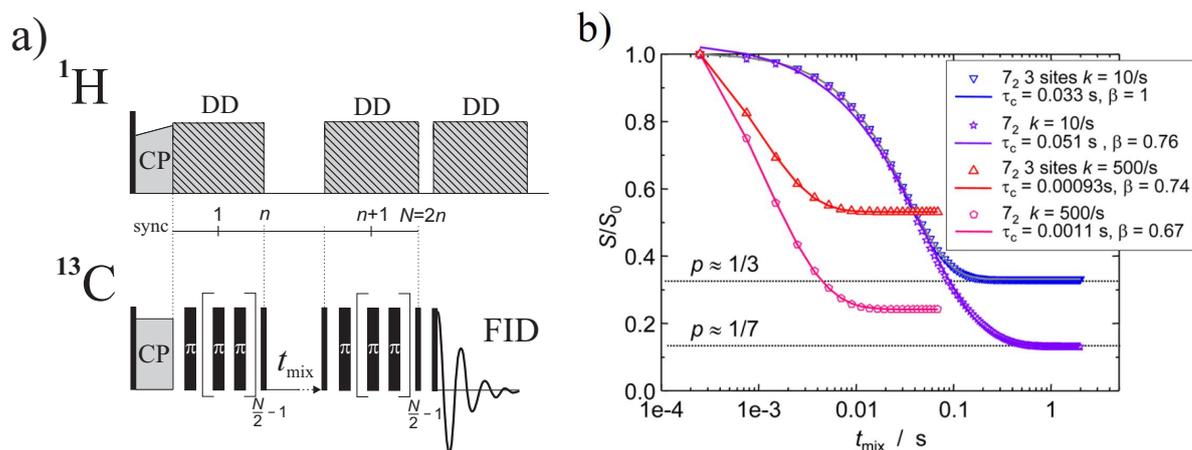


Abbildung 4.15.: a) Pulssequenz des CODEX-Experimentes. Schwarze Balken versehen mit π stehen für π -Pulse. Schmale schwarze Balken symbolisieren $\pi/2$ -Pulse. CP steht für die Kreuzpolarisation (Cross-Polarization). sync zeigt die Rotorperioden an und die schwarz grau schraffierten Blöcke, versehen mit DD, symbolisieren die Entkopplung auf dem Protonenkanal. b) Simulierte CODEX-Kurven für einen 7_2 -Helixsprung und einen 3-Platz-Sprung für zwei verschiedene Sprungraten $k = 10/\text{s}$ (Blautöne) und $k = 500/\text{s}$ (Rottöne) jeweils mit den Plateauwerten $p \approx 1/7$ bzw. $p \approx 1/3$ Entnommen aus [125] (Simulationen analog [165]). Daten von Kay Saalwächter.

gungen während der Mischzeit statt, führen diese zu Umorientierungen des CSA-Tensors. Nach t_{mix} folgt eine weitere mit einem π -Puls versehene Rotorperiode, welche im Fall des Fehlens von Umorientierungen des CSA-Tensors während der Mischzeit die ursprüngliche Phase wieder herstellt, was zu einer vollständigen Refokussierung der Magnetisierung führt. Dementsprechend führen ebenjene molekulare Bewegungen während t_{mix} zu einem Intensitätsabfall der Magnetisierung. Am Ende der Pulssequenz folgen zwei durch die Zeit t_z voneinander getrennte $\pi/2$ -Pulse. Diese speichern die Magnetisierung in z-Richtung, um unerwünschte Kohärenzen zu entfernen bzw. klappen die Magnetisierung sodann wieder in die x/y-Ebene, um sie hiernach detektieren zu können. Die detektierte Intensität sei $S(t_{\text{mix}})$. Zusätzlich zu dem bisher diskutierten Fall jeweils einer Rotorperiode vor und nach der Mischzeit, können an diese jeweils weitere mit π -Pulsen versehene Rotorperioden angeschlossen werden. Die Anzahl der Rotorperioden jeweils vor und nach der Mischzeit insgesamt sei n , womit sich die Gesamtzahl der Rotorperioden zu N ergibt. Mehrere Rotorperioden ($N = 4, 6, 8, \dots$) führen zu einem stärkeren Dephasieren vor der Mischzeit. Um den Abfall der Signalintensität, welcher auf Relaxationseffekte (T_1 während der Mischzeit bzw. T_2 während der Wiedereinkopplung rotorperioden) zurückzuführen ist, zu quantifizieren, wird stets auch ein Referenzsignal aufgenommen. Bei diesem werden die Zeiten t_{mix} und t_z vertauscht, um die Gesamtlänge des Experimentes nicht zu verändern. Dabei wurde mit der kleinstmöglichen Zeit $t_{\text{mix}} = 1/\omega_{\text{rot}}$ einer Rotorperiode gearbeitet. Das Referenzsignal S_0 wird detektiert. Dabei wird die Mischzeit möglichst klein gewählt, hat also die Länge einer Rotorperiode T_{rot} . Um dann den Einfluss der Molekularbewegungen auf den Intensitätsverlust zu extrahieren, wird das Verhältnis S/S_0 gebildet. Eine rechnerische Betrachtung des CODEX-Experimentes und des benutzten Phasenzykusses, sowie Details zum Experimentieren können im Anhang gefunden werden (siehe B.2.).

4.4.2. Messgröße S/S_0 und Simulationen

Durch rechnerische Betrachtung des durch molekulare Bewegungen mit der charakteristischen Zeit τ_c erzeugten Phasenunterschiedes zu Beginn und am Ende der Mischzeit, kann der Zusammenhang

$$\frac{S(t_{\text{mix}})}{S_0(t_{\text{mix}} = t_r)} = p + (1 - p) \exp(-(t/\tau_c)^\beta) \quad (4.24)$$

hergeleitet werden [173, 177]. Der Parameter β ist wiederum ein Maß für die Verteilungsbreite der Korrelationszeiten oder kann andere intrinsische Gründe für eine Abweichung von rein exponentiellem Verhalten widerspiegeln, wie beispielsweise den Einfluss der Spindiffusion. p charakterisiert die Geometrie der molekularen Bewegungen und wird nur null im Fall eines isotropen Sprungprozesses. Die Aufenthaltszeit an einem bestimmten Platz, also die Zeit zwischen zwei Sprüngen zwischen der Anzahl M_{platz} symmetrisch unterschiedlicher Plätze, ist $\tau_c = (M_{\text{platz}}k)^{-1}$ und der Plateauwert p im Verlauf von $S/S_0(t_{\text{mix}})$ ist $1/M_{\text{platz}}$ [16, 177–179]. Die dem Korrelationsverlust zugrundeliegende Korrelationsfunktion ist nicht linear [178, 179], was dazu führt, dass Gleichung 4.16 nur für kurze Wiedereinkopplungszeiten gültig ist [16]. Die Anwendbarkeit des CODEX-Experimentes ist ausführlich sowohl durch Simulationen [165], als auch experimentell [165, 180] behandelt worden. Abbildung 4.15 **b)** zeigt simulierte CODEX-Kurven, entnommen aus [125], im Vergleich für die bereits bei der Untersuchung mittels $^1\text{H-FID}$ -Analyse betrachteten zwei Fälle eines 7_2 -Helixsprungprozesses und eines eingeschränkten 3-Platz-Sprungs. Darüber hinaus sind zwei verschiedene Sprungraten k dargestellt. Fits mittels Gleichung 4.24 geben Aufschluss über die Korrelationszeit τ_c . Für niedrige Sprungraten $k = 10/\text{s}$ fallen die CODEX-Kurven für den 7_2 -Helixsprung und den 3-Platz-Sprung auf $p \approx 1/7$ bzw. $p \approx 1/3$ ab, wobei der Verlauf für kurze Mischzeiten nahezu identisch ist, was auf die auf kurzer Zeitskala vorherrschende Dominanz von Nächstnachbarsprüngen zurückzuführen ist. Nur für längere Zeitskalen kommen die Sprünge diffusiven Charakters entlang der 7_2 -Helix hinzu. Für schnellere Sprungraten k kommt der Einfluss intermediärer Bewegungen auf Größenordnung der Periodendauer einer Rotationsperiode zum Tragen [165, 180]. Dies führt dazu, dass ein Teil der Dephasierung bereits vor der Mischzeit stattfindet. Dies bedingt, dass der Korrelationsverlust während der Mischzeit vergleichsweise kleiner wird, was mit einem höheren Plateauwert einhergeht [173]. Dies ist für die CODEX Kurven mit $k = 500/\text{s}$ in Abbildung 4.15 Teil **b)** ersichtlich.

4.4.3. Ergebnisse

Zum Vergleich mit den Resultaten der $^1\text{H-FID}$ -Analyse und den $R_{1/\rho}$ -Messungen wurden die Proben PEO187-30, PEO53-30 und PEO5-25s mittels des CODEX-Experimentes im Temperaturbereich von -60°C bis -25°C vermessen. Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für die Probe PEO187-30. Teil **a)** gibt den Verlauf von S_0 bei zwei Temperaturen wieder. Es wird ersichtlich, dass vor allem für die höhere Temperatur das Signal für mehrere Wiedereinkopplungsblöcke stark reduziert ist auf unter 30%. Dies ist wiederum auf durch intermediäre Bewegungen verursachte T_2 -Effekte zurückzuführen [165]. Signalverluste durch experimentelle Imperfektionen bei der Umsetzung der Pulsfolge, z. B. die unvollständige Entkopplung der stark gekoppelten CH_2 -Gruppen, können den Signalverlust ebenfalls verstärken. Für PEO wurde jedoch gezeigt, dass der starke Intensitätsabfall dadurch nicht erklärt werden kann [180]. Ein Verlust der Hälfte des Signals verschiebt das gemessene Ergebnis stark, da vor allem die schnell relaxierenden Anteile gefiltert werden. Die gemessenen molekularen Bewegungen sind also in Richtung längerer Korrelationszeiten verschoben. Für die Untersuchung der intrakristallinen Dynamik wurde $N = 4$ gewählt,

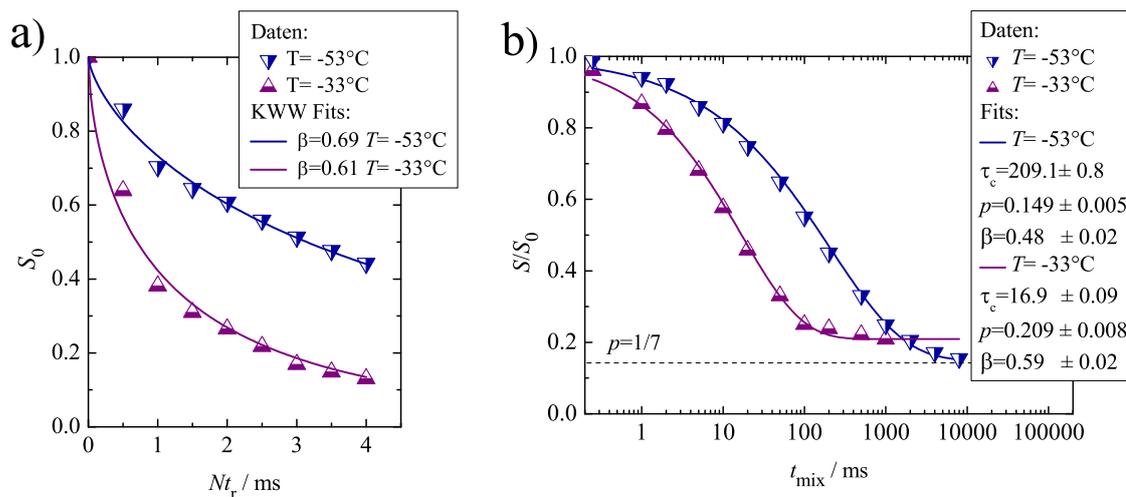


Abbildung 4.16.: Intensitätsverlauf der Referenzkurven S_0 (a)) von PEO187-30 für zwei Temperaturen -33°C (purpur) und -53°C (dunkelblau). $\omega_{\text{rot}} = 4\text{ kHz}$, sowie Darstellung der Messgröße S/S_0 (b)).

weshalb sich die Gesamtwiedereinkopplungszeit zu $Nt_r = 2\text{ ms}$ ergibt. Abbildung 4.16 Teil b) zeigt die für PEO187-30 erhaltenen Verläufe von S/S_0 . Während bei -53°C der Plateauwert $p \approx 1/7$ erreicht wird, ist dies für -33°C aufgrund starker intermediärer Bewegungen auf der Zeitskala des CODEX-Experimentes nicht mehr der Fall [181]. Auch Anteile, welche sich bereits im schnellen Limit der detektierbaren Größenordnungen der Bewegung befinden, tragen zu höheren Plateauwerten bei. In diesem Fall ist der CSA-Tensor bereits effektiv ausgemittelt und diese Bewegungen erzeugen keinen Intensitätsabfall während der Mischzeit [173]. Die näherungsweise temperaturunabhängige Spindiffusion führt eher zu einem augenscheinlich niedrigeren Plateauwert oder zu einem kontinuierlich auf null absinkenden Signal. Dies wurde für sehr lange Mischzeiten ebenfalls beobachtet.

Mittels Gleichung 4.24 wurden die CODEX-Kurven der drei vermessenen Proben für jede Temperatur einzeln angepasst, wobei jeweils die Korrelationszeit τ_c bestimmt wurde. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Aufgrund der nicht exponentiellen Korrelationsfunktion des Helixsprungs des CODEX-Experimentes, müssen die Ergebnisse des CODEX-Experimentes im Vergleich zu den ^1H -FID-Experimenten mit dem Faktor 1.55 korrigiert werden. Eine genaue Betrachtung ist im Appendix von Referenz [125] zu finden. Aufgrund des kleinen, für das CODEX-Experiment technisch zugänglichen Temperaturfensters, und der geringen Zahl an Messpunkten, sind die Aktivierungsparameter bei angenommenen Arrhenius-Verhalten mit großen zufälligen Fehlern versehen. Aufschlussreicher ist ein Direktvergleich von Korrelationszeiten bei einer gegebenen Temperatur. Bei Vergleich der Korrelationszeiten, jeweils durch CODEX oder ^1H -FID-Analyse bestimmt, bei -33°C ergibt sich, dass die CODEX-Ergebnisse in etwa eine Größenordnung über den FID-Ergebnissen liegen. Dies lässt sich durch die bereits erläuterte Verschiebung der CODEX-Ergebnisse hin zu längeren Korrelationszeiten erklären. Abbildung 4.17 stellt die Ergebnisse vergleichend dar. Die nach oben, also in Richtung längerer Korrelationszeiten verschobenen, CODEX Daten zeigen ähnliche Aktivierungsparameter. Außerdem ist eine Verteilung um $\bar{\tau}_c$ dargestellt. Das CODEX-Experiment führt aufgrund der Relaxation schneller Bewegungen zu einem kleineren Mittelwert für τ_c . Dies führt zum Herausfiltern schneller Bewegungen im Bereich $\sim 1\text{ ms}$ und einem Übrigbleiben von eher langsamen Be-

Messprobe	E_a	$\lg(\tau_0)$	$\bar{\tau}_c(-33^\circ\text{C})$	$\bar{\tau}_{c/\text{FID}}(-33^\circ\text{C})$
Einheit	kJ/mol	lg(s)	μs	ms
PEO187-30	37±30	-10.1±6	11.6	2.7
PEO53-30	73±15	-15.9±3	22.6	3.5
PEO5-25s	55±15	-13.9±3	12.2	4.4

Tabelle 4.3.: Aktivierungsparameter E_a und τ_0 , mittlere Korrelationszeiten bei -33°C aller mittels CODEX vermessenen PEO-Proben ermittelt durch Anpassung an Gleichung 4.24. Zum Vergleich angegeben ist mittlere Korrelationszeit $\bar{\tau}_{c/\text{FID}}(-33^\circ\text{C})$ aus den FID-Fits bei ebendieser Temperatur. Der Verteilungsparameter β betrug bei allen Fits 0.55 ± 0.1 .

wegungen im Bereich ~ 10 ms. Für niedrigere Temperaturen wird der Unterschied beider Methoden geringer, da τ_c dort länger ist und CODEX zunehmend die tatsächliche Verteilung von τ_c wiedergibt. Um die Abweichung der Resultate beider Methoden über den eingeführten Korrekturfaktor hinaus weiter zu erklären, kann mittels der Analyse des Exponenten β eine weitere Korrektur erfolgen, da selbst ohne den Korrekturfaktor 1.55 der Mittelwert $\bar{\tau}_c$ nicht zwangsläufig dem mittels Gleichung 4.24 ermittelten Wert für τ_c entspricht. Für $\bar{\tau}_c$ -Werte von 0.8 und 0.5 werden Korrekturfaktoren von 1.16 bzw 1.78 vorgeschlagen [182]. Diese Faktoren können die Abweichungen teilweise, jedoch nicht vollständig, erklären. Außerdem wird dabei von einer rein durch Verteilungen erzeugten Nichtexponentialität ausgegangen, wobei die nicht separierbare, beim CODEX-Experiment intrinsische Abweichung von $\beta = 1$ nicht betrachtet wird. Aus diesem Grund wurde auf eine Korrektur verzichtet.

Für die Probe PEO5-25s wurden erhöhte Plateauwerte von nahezu 0.5 ermittelt. Der Grund dafür kann in einer andersgearteten Verteilung von τ_c oder aber in einem anderen Sprungcharakter liegen. Ein 3-Platz-Sprung konnte mittels der FID-Daten nicht ausgeschlossen werden.

4.5. Anpassung des Sprungprozesses mittels Monte-Carlo-Simulationen

4.5.1. Simulationsmodell

Zur Anpassung der Abhängigkeit $\tau_c(d_c)$ wurde die Defektmigration innerhalb einer einzelnen Polymerkette simuliert. Dazu wurde ein generisches eindimensionales Monte-Carlo (MC)-Simulationsmodell entwickelt, welches schematisch in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Die kristalline Polymerkette wird durch ein festes lineares Raster wiedergegeben, welches durch ein eindimensionales Feld simuliert wurde. Die Größe des Rasters N_{feld} hängt von der Kristallitdicke d_c ab. Jede Position im Raster kann mit einem Defekt belegt werden. Im Ausgangszustand ist das System defektfrei. Es durchläuft nun eine Zeitspanne bestehend aus einer Anzahl von Zeitschritten N_{steps} der Länge t_{el} . Bei jedem Zeitschritt können an den Rändern Defekte entstehen mit der Wahrscheinlichkeit p_{def} . Außerdem bewegt sich jeder Defekt pro elementarer Zeiteinheit t_{el} einem Zufallsalgorithmus folgend eine Rasterposition nach oben oder unten. Ist der Defekt bereits am Rand, kann er somit das Raster verlassen und gilt dann als relaxiert. Die Geschwindigkeit eines Defektes im Kristall lässt sich somit mittels t_{el} ausdrücken: $v_{\text{def}} \sim |\mathbf{r}_i|/t_{\text{el}}$. v_{def} und t_{el} sind experimentell

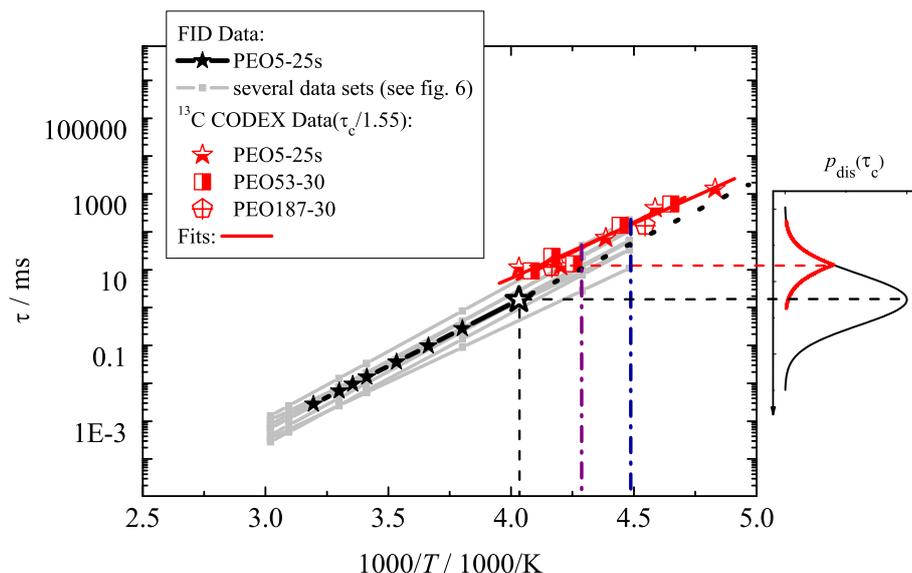


Abbildung 4.17.: Vergleich der Korrelationszeiten von FID- (*grau bzw. schwarz*) und CODEX-Experiment (*rot*) und fits (*Linien*). Zusätzliche Linien markieren die Ergebnisse aus den Fits aus Abbildung 4.16 (*Strich-Punkt-Linien violett bzw. dunkelblau*). Inset: Verteilung der Korrelationszeiten für PEO5-25s bei -25°C mit zugehöriger mittlerer Korrelationszeit (*schwarz gestrichelte Linien*).

nicht zugängliche Größen. Die experimentell bestimmte Zeit τ_c ist die Zeit zwischen zwei, eine bestimmte Rasterposition durchlaufenden, Defekten. Im Zusammenhang mit Simulationen wird diese als *mean field passage time* τ_{pas} bezeichnet und ist im vorliegenden Fall ein Vielfaches von t_{el} . Durch geeignete Wahl der Anzahl von Simulationsschritten in Verbindung mit der Defekentstehungsrate p_{def} kann so eine ausreichend große Anzahl von Defekttrajektorien N_{def} simuliert werden, über welche dann ein Mittelwert für τ_{pas} für jede Rasterposition a_j gebildet werden kann. Wiederum über alle Rasterpositionen gemittelt, ergibt sich ein Wert $\bar{\tau}_{\text{pas}}$ proportional zum experimentell bestimmten $\bar{\tau}_c$, d. h. es gilt:

$$\bar{\tau}_{\text{pas}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{feld}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{def}}} \tau_{\text{pas}/i}. \quad (4.25)$$

Da die Rastergröße durch d_c vorgegeben ist, verbleibt einzig die Defekentstehungsrate p_{def} sowie das qualitative Defektverhalten unbestimmt.

4.5.2. Ergebnisse

Es wurden Feldgrößen zwischen 4 und 200 entsprechend kristallinen Dicken von 1.1 nm bis 57 nm simuliert (N_{steps} zwischen 10^6 und 10^9). Für die Defekte wurde nicht ballistisches Verhalten angenommen, d. h. die Wahrscheinlichkeit für einen Vorwärts- ist identisch der eines Rückwärtssprungs. Zunächst wurden die Defekte als Geistdefekte simuliert, d. h. Defekte können nicht innerhalb des Defektes rekombinieren, sondern verbleiben voneinander unbeeinflusst im Kristall. Dies stellt den Grenzfall niedriger Defektdichte dar. Für diesen Fall wurden für alle Kristalldicken Simulationen mit den Defekentstehungsraten p_{def} 0.1 % und 0.01 % durchgeführt. Es wurde jeweils \bar{t}_{pas} , wie beschrieben, durch Mittelung über alle

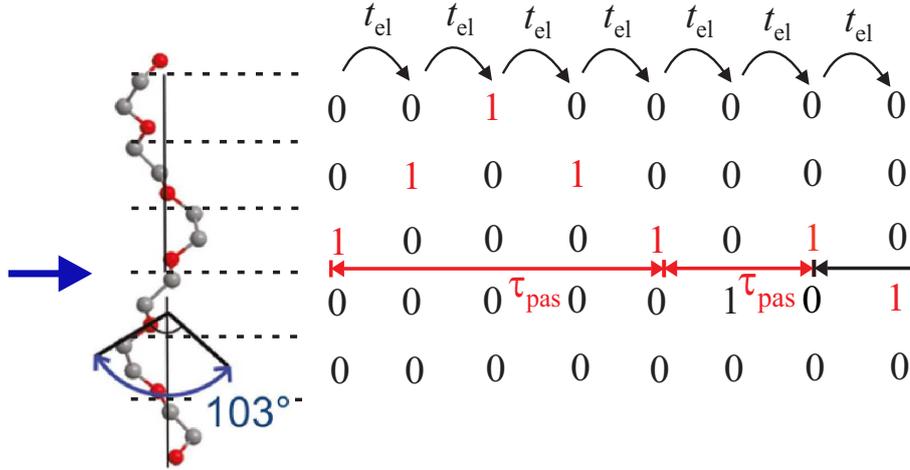


Abbildung 4.18.: Schematische Darstellung des 1d-Modells für den Sprungprozess in PEO. Der Defekt (1) wandert pro elementarer Sprungzeit t_{el} um eine Monomereinheit zufällig in eine beliebige Richtung. Die Zeit, die zwischen dem Passieren des Defektes der gleichen Raste (blauer Pfeil) vergeht ist τ_{pas} .

Defekte und die Feldpositionen für alle Feldgrößen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Geraden wurden zum besseren Vergleich auf einen einheitlichen y-Achsen-Abschnitt normiert. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit $\bar{\tau}_{pas}(d_c)$, welche nur durch schwache statistische Abweichungen gestört ist. Dieses Ergebnis wird durch theoretische Überlegungen untermauert [183]. Befindet sich ein ansonsten gleichartiger Defekt in einer kristallinen Polymerkette, braucht er im größeren Kristall länger, um ein und dieselbe Kristallposition wieder zu erreichen, auch wenn seine Geschwindigkeit im Kristall konstant ist. Der Anstieg der Geraden $\bar{\tau}_{pas}(d_c)$ ist dabei von der Defektentstehungsrate abhängig. Wird diese erhöht, ist es zunehmend wahrscheinlicher, dass eine von einem Defekt durchlaufene Position im Kristall als nächstes von einem anderen Defekt durchlaufen wird. Dies verringert effektiv $\bar{\tau}_{pas}$ vor allem für dickeren Lamellen, in welchen sich die einzelnen Defekte länger aufhalten, was zu einem schwächeren Anstieg führt. Außerdem wurde eine Defektentstehungsrate von $p_{def} = 1\%$ simuliert. Hierbei wurde es den Defekten erlaubt, auch im Kristall miteinander zu rekombinieren. Treffen zwei Defekte im Kristall aufeinander, verschwinden sie beide. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 aufgezeigt. Es zeigt sich wiederum lineares Verhalten mit verändertem Anstieg. Auch ballistische Defekte, also solche mit Vorzugsrichtung der Wanderungsbewegung im Kristall, zeigten keine signifikanten Unterschiede. Stets zeigt sich lineares Verhalten für $\bar{\tau}_{pas}(d_c)$ mit einem variablen Anstieg, je nach Defektdichte im Kristall.

4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

4.6.1. Vergleich der Methoden

Im Vergleich zum CODEX-Experiment ist die ^1H -FID-Analyse viel weniger zeitintensiv. Ein Protonen-FID ausreichender Qualität kann innerhalb weniger Minuten gewonnen werden, wohingegen ein ^{13}C -CODEX Experiment viele Stunden dauert. Außerdem muss bei Verwendung der CODEX-Methode bei dynamisch inhomogenen Proben mit Unzulänglichkeiten gerechnet werden. Diese werden durch eine Verzerrung der Signalintensitäten

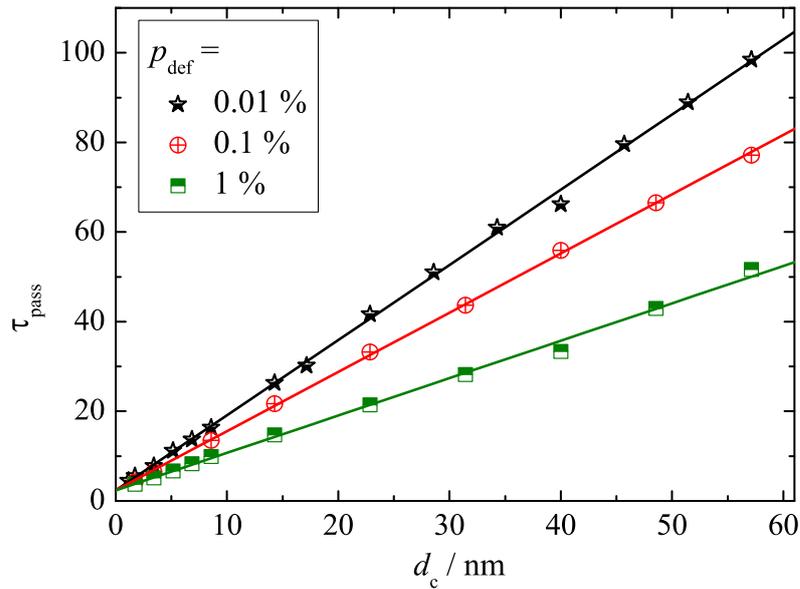


Abbildung 4.19.: Ergebnisse der MC-Simulationen für einen kristallinen Kettenteil mit Defektgenerierung am Rand. Dargestellt sind Geistdefekte (*Sterne, Kreise*) und rekombinierbare Defekte (*Quadrate*) sowie lineare Fits. Defektenstehungsraten p_{def} sind in der Legende vermerkt.

aufgrund unterschiedlicher T_2 -Zeiten an unterschiedlichen Orten der Probe verursacht. Auf der anderen Seite lässt sich mittels des CODEX-Experiments die Dynamik auf sehr langen Zeitskalen untersuchen und die Analyse der Ergebnisse für eine einzelne Temperatur ist leicht zugänglich, wohingegen die FID-Analyse für stabile Fit-Ergebnisse simultaner Anpassung bedarf.

Die Methode zur Bestimmung der $R_{1/\rho}$ -Relaxationsraten ist als ^1H -Experiment weniger zeitintensiv als CODEX. Jedoch konnten nur unter Zuhilfenahme geeigneter Modellrechnungen und der Einbeziehung eines LG-Spin-Locks die Ergebnisse der FID-Analyse reproduziert werden. Außerdem muss das $R_{1/\rho}$ -Maximum per Messung zugänglich sein, um eine hinreichend gute Datenanpassung gewährleisten zu können. Aus diesem Grund hat sich die ^1H -FID-Analyse als robusteste der drei hier verwendeten Methoden zur Untersuchung der intrakristallinen Dynamik in PEO bewährt, weshalb sie auch zur breit angelegten Untersuchung der verschiedenen PEO-Proben in dieser Arbeit Verwendung fand.

4.6.2. Interpretation der Messergebnisse

Mittels verschiedener NMR-Methoden konnten für die α_c -Relaxation in PEO Aktivierungsenergien von $65 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ und Korrelationszeiten bei 30°C von ca. $1\text{-}10 \mu\text{s}$ bestimmt werden. Außerdem wurden Verteilungen für die Korrelationszeiten von einer Größenordnung ermittelt. Die Dynamik in den kristallinen Bereichen ist also heterogen, was sich mit den Befunden der $R_{1/\rho}$ -Messungen deckt. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch die Dynamik in unmittelbar benachbarten Ketten im Kristall um ein Vielfaches voneinander abweichen kann. Um die Größenordnung der räumlichen Trennung von Bereichen mit unterschiedlich schnellem α_c -Prozess und damit unterschiedlichem $R_{1/\rho}$, welches jedoch durch Spindiffusion gemittelt ist, in den PEO-Kristallen abzuschätzen, benötigt man

einen Wert für die Spindiffusionskonstante D_{diff} . Unter dem Einfluss eines Spin-Locks ist diese generell um den Faktor 0.5 reduziert [151] und kann durch den Einfluss intermediärer Bewegungen zusätzlich beeinflusst werden. Auf Grundlage früherer Einschätzungen [184, 185] soll hier grob der Wert $D_{\text{diff}} \approx 0.1 \text{ nm}^2/\text{ms}$ als unterer Grenzwert für die Spindiffusion angenommen werden. Mit $t = 0.5 \text{ ms} \approx 1/R_{1/\rho}$ ergibt sich der räumliche Abstand $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle} = \sqrt{6D_{\text{diff}}t} = 0.5 \text{ nm}$. Dies ist eine Größenordnung, welche lediglich den Austausch zwischen direkt benachbarten Helices zulässt. Austausch innerhalb einer Helix kann für das nichtexponentielle Verhalten der Intensität nicht verantwortlich sein, da dann die Unterdrückung der Spindiffusion mittels LG-Spin-Lock keine Änderung im Exponenten β erzeugen würde.

Die in den verschiedenen Experimenten ermittelten Werte für τ_c stellen, wie im Abschnitt zu den theoretischen Überlegungen zur ^1H -FID-Analyse erwähnt, eine Aufenthaltszeit eines Kettenteils in einer bestimmten Konformation dar. Damit korreliert die Messgröße τ_c mit der Zeit, die zwischen zwei den betrachteten Kettenort passierenden Defekten vergeht und damit auch mit der Defektdichte im Kristall. In PE-Kristallen, welche sich in all-trans Kettenkonformation befinden, sind ausschließlich kompressive Defekte denkbar, da eine all-trans-Kette nicht weiter gestreckt werden kann. Damit also nicht die gesamte Kette gleichzeitig springen muss, was energetisch sehr unwahrscheinlich ist, müssen die Defekte am Übergangsbereich zwischen kristallinem und amorphem Bereich entstehen [130]. In PEO Kristallen mit 7_2 -Helix sind jedoch verschiedene Defekttypen vorstellbar. Die komplexe Struktur erlaubt demnach sowohl Defektarten, welche die Dichte erhöhen (kompressiver Defekt), als auch solche, bei welcher sich Kettenteile im Vergleich zur idealen Helix weiter voneinander entfernen (extensionaler Defekt). Darüber hinaus muss hier zwischen Defektentstehung im Zentrum des kristallinen Kettenteils und solcher am Rand unterschieden werden. Obwohl eine solche Defektgenerierung prinzipiell möglich ist, kann auch in PEO-Kristallen davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Defekte am Übergang kristallin-amorph entsteht. Die Ausbildung eines Defektes im Zentrum der Lamellen müsste zur Erhaltung der Konformation in den restlichen Kettenteilen immer mit der Entstehung eines weiteren Defektes einhergehen, was diesen Fall energetisch sehr ungünstig macht, und ist deshalb nicht primär zu untersuchen.

Da die Defekte im Randbereich der Lamellen bei Überschreiten einer gewissen Temperatur entstehen, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Struktur in diesen Bereichen Einfluss auf die Defektbildung hat. Die einzigen Proben mit vom Durchschnitt aller Proben abweichender Struktur im Übergangsbereich PEO1-30 und PEO5-25s zeigten keinen signifikanten Unterschied in den Aktivierungsparametern, waren jedoch aufgrund der experimentellen Zugänglichkeit auch die Proben mit der höchsten erwartbaren Messunsicherheit. Untersuchungen an PE ergaben etwas geringere Aktivierungsenergien für Proben mit direkt rückgefalteten Ketten [39, 40]. Dies ließe den Rückschluss zu, dass Defektentstehung bei direkter Rückfaltung einfacher wäre. Die hier vorgestellten Ergebnisse der PEO-Proben mit weitestgehend inhomogenem Übergangsbereich amorph-kristallin erlauben einen solchen Rückschluss nicht.

Zur Analyse der Abhängigkeit $\tau_c(d_c)$ bietet sich ein Vergleich mit den simulierten Werten $\bar{\tau}_{\text{pas}}(d_c)$ an. Da die Dauer t_{el} nicht bekannt ist, müssen die simulierten Daten mit einem frei gewählten Faktor multipliziert werden, um die Messdaten anpassen zu können. Dies geschah so, dass die Messdaten bei 30°C und simulierte Daten in einem vergleichbaren Bereich liegen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die augenscheinlich lineare Abhängigkeit der Messdaten konnte reproduziert werden und die auf $\bar{\tau}_{\text{pas}}(0)$ extrapolier-

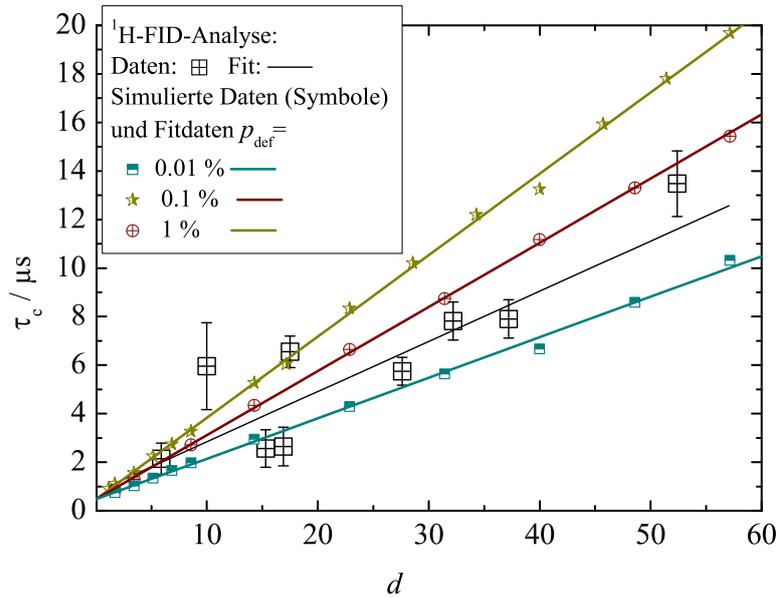


Abbildung 4.20.: Simulationsergebnisse (kleine Symbole) mit entsprechenden Fits aus Abbildung 4.19 sowie Messergebnisse (große Symbole) aus Abbildung 4.12.

ten Werte sind vergleichbar mit denen von $\tau_c(0)$ ($0.77 \pm 0.56 \mu s$). Leider erlaubt die große Streuung der Messdaten keine quantitative Anpassung der Messdaten mit verschiedenen Defektentstehungsraten. Nichtsdestotrotz kann die lineare Abhängigkeit des Messwertes τ_c von der Kristalldicke allein als intrinsischer Effekt erklärt werden.

Dass die Defektentstehung bei gleicher Beschaffenheit des Übergangs amorph-kristallin von der Kristalldicke abhängt, ist nicht zu erwarten. Aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte der Proben und der damit verbundenen verschiedentlichen Anzahl von verfügbaren Kettenenden ist jedoch dieser Übergang unter Umständen unterschiedlich geartet. NMR-Untersuchungen an PE ergaben, dass die Kettenenden meist am Rand des Kristalls verbaut sind [186]. Betrachtet man nun die Daten aus Tabelle 4.1 für PEO und vergleicht mit den Molekulargewichten der jeweiligen Proben, fällt auf, dass die Übergänge amorph-kristallin unterschiedlicher Art sein müssen. Während für PEO1-30 zwei Kettenenden pro kristallinem, ungefalteten Kettenteil (*stem*) zur Verfügung stehen, sind es bei PEO187-60, also selbst bei größter Ausdehnung, weniger als 0.1 Kettenende pro *stem*. Leider superponiert der hypothetische Einfluss der Beschaffenheit des Übergangs amorph-kristallin auf $\bar{\tau}_c$ mit dem intrinsischen Effekt von d_c , weswegen keine genaueren Rückschlüsse möglich sind.

5. Untersuchungen des amorphen Bereichs

Im folgenden Kapitel werden die verschiedenen NMR-Methoden zur Untersuchung des amorphen Bereichs teilkristalliner Polymere vorgestellt und die Ergebnisse der Experimente an den in Kapitel 3 vorgestellten Proben analysiert und diskutiert. Zur Aufklärung der Dynamik in den amorphen Bereichen werden sowohl ^{13}C - T_1 -Messungen als auch ^1H -Doppel-Quanten-NMR-Experimente verwendet. Letztere gewähren Zugang zur Ortsautokorrelationsfunktion und lassen Rückschlüsse auf die dynamischen Prozesse in den amorphen Bereich im Vergleich zu denen in der Schmelze zu. Die T_1 -Messungen dienen dem Vergleich der Segmentdynamik in der amorphen Phase der teilkristallinen Polymersysteme mit der Dynamik in der Schmelze.

5.1. Charakterisierung der Dynamik mittels T_2 -Analyse

Zur Analyse der Dynamik in den amorphen Bereichen wurde der Einfluss der ^1H -Dipol-Dipol-Kopplung auf den FID genutzt. In Kapitel 4 wurde die MAPE-Filter-Methode zur Extraktion der amorphen Anteile aus den FID-Signalen aller untersuchten PCL- und PEO-Proben erklärt. Die so erhaltenen amorphen Anteile sollen nun ausgewertet werden. Alle FID-Signalanteile der amorphen Phasen wurden mittels $FID_{\text{am}}(t) = \exp[-(t/T_{2/\text{am}}^*)^{\nu_{\text{am}}}]$ aus Gleichung 4.4 angepasst. Die Ergebnisse für PCL sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Dabei ergibt sich ein von Molekulargewicht und Präparationsbedingungen abhängiges Verhalten für die Exponenten ν_{am} , während sich für die Relaxationszeiten $T_{2/\text{am}}$ keine Molekulargewichtsabhängigkeit ausmachen lässt. Die Größenordnung der Mobilität ließe sich eher mit den Relaxationszeiten $T_{2/\text{am}}$ abschätzen. Hier lässt sich bei 50°C eine höhere Mobilität feststellen. Tendenziell zeigen die bei 50°C kristallisierten Proben auch bei 30°C noch mehr Mobilität, als die bei ebendieser Temperatur präparierten PCL-Proben. Aus den Exponenten der gestreckten Exponentialfunktionen lassen sich Rückschlüsse auf die Homogenität der amorphen Phasen im Sinne der Verteilungsbreiten der dynamischen Prozesse der Polymerketten ableiten. Prinzipiell kann für den Anfangsteil des FIDs Gauß-Verhalten erwartet werden. Werden jedoch die einzelnen FIDs einer Vielzahl von Kernen, welche sich in dynamisch unterschiedlichen Bereichen befinden aufsummiert, weicht der Exponent des resultierenden FIDs zunehmend vom Wert 2 in Richtung kleinerer Werte ab. Dieser Effekt wäre ebenfalls bei rein isotroper Kettendynamik zu erwarten. Es zeigt sich für alle Molekulargewichte die Tendenz, dass die bei 50°C kristallisierten Proben auch bei gleicher Messtemperatur höhere Werte für ν_{am} und damit homogenere Strukturen aufweisen. Außerdem lässt sich feststellen, dass die Proben mit niedrigerem Molekulargewicht tendenziell inhomogener sind als diejenigen mit höherem.

Analoge Untersuchungen wurden auch an den PEO-Proben durchgeführt. Tendenzen konnten in diesen Proben jedoch nicht extrahiert werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die amorphen Phasen in den PEO-Proben sehr ähnlich sind.

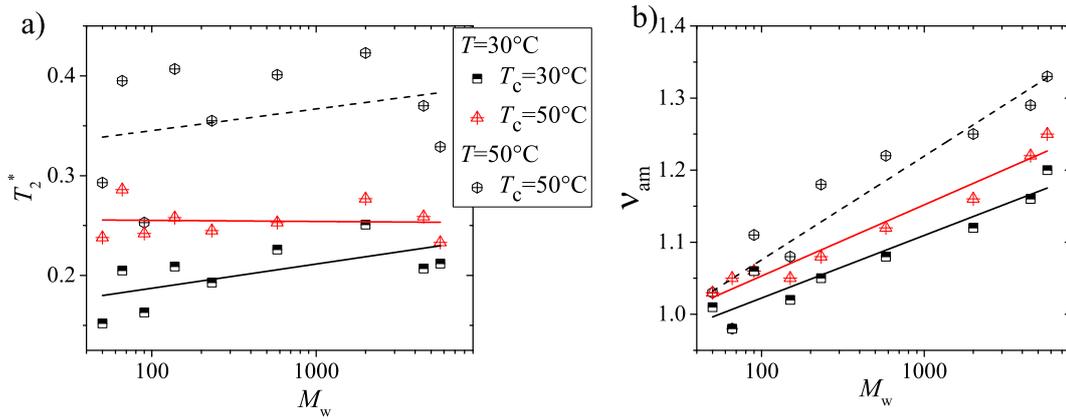


Abbildung 5.1.: Aus der Anpassung der Signale der amorphen Phase von PCL mittels Gleichung 4.4 gewonnene Parameter **a)** $T_{2/\text{am}}$ und **b)** ν_{am} . Die Legende definiert die Präparations- und Messbedingung und ist für beide Abbildungen gültig. Die *Linien* stellen exponentielle Fits der jeweiligen Daten dar. Fehler: $\Delta T_{2/\text{am}} \sim 25\%$ vom Messergebnis/ $\Delta \nu_{\text{am}} \sim 10\%$ vom Messergebnis.

5.2. Analyse der Segmentdynamik mittels ^{13}C - T_1 -Messungen

5.2.1. Einfluss der Segmentdynamik auf die Korrelationsfunktion

Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, den Einfluss der Kristallisationsbedingungen und des Molekulargewichts auf Struktur und Dynamik der amorphen Phase zu quantifizieren. Im Kapitel zu den Polymergrundlagen wurde die Korrelationsfunktion C_{corr} als sinnvolles Instrument zur Charakterisierung der Polymerdynamik vorgestellt. Dabei stellt sich die Frage, welche Regime des DE-Modells zur Einordnung der Mobilität in den Polymerketten zu betrachten sind. Es kann erwartet werden, dass unterschiedlich schnelle Kristallisation zu verschiedenen finalen Strukturen führt, z. B. hinsichtlich der Dichte der Verschlaufungen ρ_{ent} . Diese Unterschiede würden erst in den Regimen II-IV ersichtlich und sollen Gegenstand der weiteren Untersuchungen sein. Nichtsdestotrotz ist es für einen quantitativen Vergleich der Dynamik in diesen Regimen unabdinglich, dass die veränderte Struktur die Segmentdynamik nicht ebenfalls beeinflusst. Die zur Verfügung stehenden Doppelquantenexperimente können nicht den gesamten Abfall der Korrelationsfunktion über alle Zeitskalen wiedergeben, sondern gewähren lediglich Zugang zu Informationen über die langsameren Bewegungen. Abbildung 5.2 zeigt den Abfall von Korrelationsfunktionen einer Schmelze im Vergleich mit denen von zwei hinsichtlich deren Glasübergangs unterschiedlich gearteten amorphen Phasen eines teilkristallinen Systems. Aufgrund des auf verschiedenen Zeitskalen einsetzenden Glasübergangs wird man im gezeigten Fall, trotz gleichen dynamischen Verhaltens in den Regimen II-IV, in diesem Bereich für die beiden teilkristallinen Proben unterschiedliche Werte für C_{Corr} erhalten. Unterschiedliche Messwerte in den Regimen II-IV könnten in diesem Fall nicht zwangsläufig auf eine unterschiedliche Dynamik in den Regimen selbst zurückgeführt werden, sondern könnten ebenso gut aus dem auf der Zeitachse verschobenen Glasübergang resultieren. Allgemein wird angenommen, dass die Segmentdynamik unabhängig von der globalen Struktur der Polymerkette ist. Es lassen sich jedoch auch Polymersysteme (Polycarbonate) finden, in denen das Gegenteil gezeigt wird [187]. Dabei führt eine veränderte lokale Packung der Polymerketten zu abweichendem Verhalten auf Segmentgrößenordnung. Es ist nicht davon auszugehen, dass das Molekulargewicht einen direkten Einfluss auf lokale segmentelle

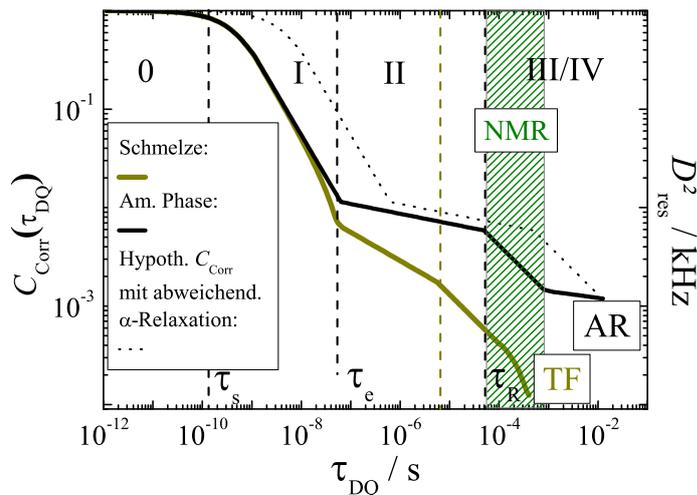


Abbildung 5.2.: Korrelationsfunktionen für eine Schmelze (*gelb*) im Vergleich mit denen der amorphen Phase von zwei SC-Polymersysteme mit unterschiedlichem Glasübergang (*schwarz/gepunktet*). Die Schmelze zeigt auch in Regime II starken Korrelationsverlust, während die SC-Systeme ein Quasiplateau mit nur geringem Abfall zeigen. Die Relaxationszeiten an den Regimegrenzen sind angetragen und die zur Korrelationszeit proportionale NMR Größe D^2_{res} . In Regime IV kommt es bei der Schmelze zum Fließen (*TF-terminal flow*), während das SC-System *arm-retraction* (*AR*) aufzeigt. Der für NMR-Experimente mittels DQ-NMR zugängliche Bereich ist *grün schraffiert* dargestellt.

Bewegungen hat. Wohl aber ist es denkbar, dass die Einschränkungen der Kettenteile in schmalen amorphen Bereichen zu einer Veränderung des Glasübergangs führen. So könnte die unterschiedliche Dicke der amorphen Bereiche einen Effekt auf die Glastemperatur besitzen. Mittels Messungen der ^{13}C - T_1 -Relaxation, welche sensitiv auf Bewegungen im Megahertzbereich ist, also auf Zeitskalen der Segmentdynamik von Polymerketten, soll im Folgenden ebendiese untersucht werden.

5.2.2. Torchia-Pulssequenz

Zur Bestimmung der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten der amorphen Bereiche wurde eine abgeänderte Version der TORCHIA-Pulssequenz, benannt nach ihrem Erfinder D. A. Torchia, benutzt. Abbildung 5.3 Teil **a**) zeigt die Pulssequenz schematisch. Im Gegensatz zur Originalsequenz [188] geschieht die Anregung nicht mittels Kreuzpolarisation über die Protonen, sondern direkt mittels eines $\pi/2$ -Pulses im ^{13}C -Kanal. Dies geschieht, um der Anregung gleichzeitig den Charakter eines T_1 -Filters zu geben. Die T_1 -Relaxationszeiten der kristallinen Bereiche in PCL und PEO sind um Größenordnungen länger als in den amorphen Bereichen. Zum Herausfiltern der entsprechenden Signalanteile wurde der recycle delay d_1 so eingestellt, dass die amorphen Anteile vollständig relaxieren können zwischen zwei scans, die kristallinen Anteile jedoch nicht. Mittels mehrerer nicht detektierter vorgeschalteter scans, wird das Signal der kristallinen Phase so gestört, dass es nicht zum detektierten FID beiträgt. Das Verschwinden der kristallinen Anteile bei entsprechend kurzem d_1 konnte auch durch Vergleich mit durch Kreuzpolarisation angeregten ^{13}C -Spektren bestätigt werden, in welchen die kristallinen Anteile andeutungsweise festgestellt werden konnten. Der Anregungspuls wird gefolgt von einem weiteren Puls mit variierender Phase. Dieser klappt die Magnetisierung, je nach Phase, entweder zurück in die Gleichgewichts-

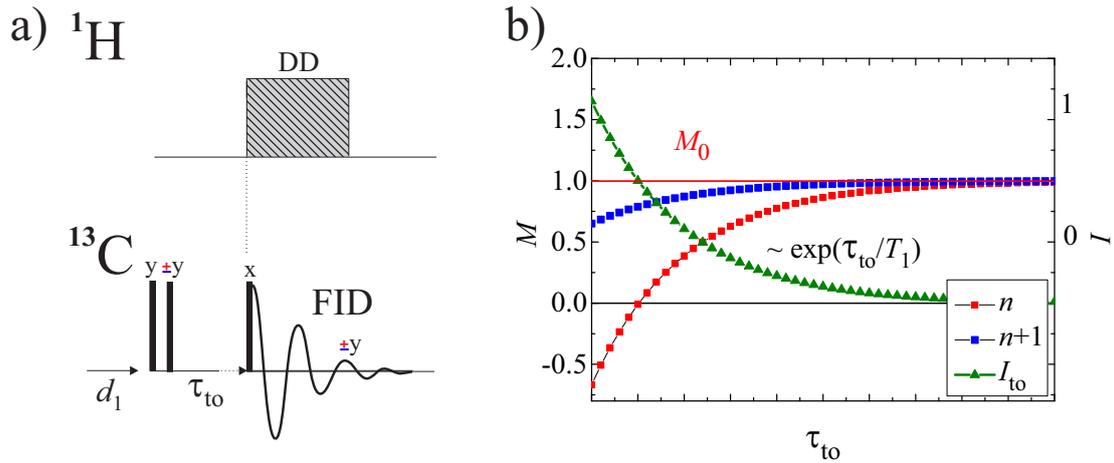


Abbildung 5.3.: **a)** Pulssequenz zur Bestimmung der ^{13}C - T_1 -Relaxationzeit entwickelt auf Basis der Torchia-Sequenz [188]. $\pi/2$ -Pulse werden durch *schwarze Balken* symbolisiert. Der *schraffierte* Bereich kennzeichnet Entkopplung auf dem Protonenkanal. Die Pulse sind mit den jeweiligen Phasen versehen. **b)** Entwicklung der Magnetisierung für einen scan und die nachfolgende Datenaufnahme in Abhängigkeit von τ_{to} . *Grüne Dreiecke* charakterisieren die Daten nach Subtraktion.

ausgangslage oder erzeugt die reziproke Situation, d. h. Magnetisierung in $-z$ -Richtung. Danach folgt eine Wartezeit τ_{to} . In dieser relaxiert die Magnetisierung mit $\sim \exp[\tau_{to}/T_1]$ zurück Richtung Gleichgewichtszustand. Bei jeder zweiten Detektion ($n+1$) verbleibt die Magnetisierung nahe der Gleichgewichtslage M_0 oder relaxiert in diese, falls der recycle delay nicht lang genug ist, damit sich die Magnetisierung zu Beginn des Experimentes vollständig in der Gleichgewichtslage befindet. Dies ist in Abbildung 5.3 Teil **b)** dargestellt. Auf die Wartezeit folgt ein Auslesepuls und die Datenaufnahme. Der Phasenzyklus ist dabei so geschaltet (siehe Anhang B.3.3), dass sich zwei aufeinanderfolgende Signale im Fall vollständiger Relaxation in die Gleichgewichtslage, d. h. bei genügend langer Wartezeit τ_{to} , zu null subtrahieren. Für kurze Wartezeiten verbleibt ein von null verschiedenes Signal der Intensität I_{to} . Gegenüber der klassischen Methode zur Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit mittels des so genannten Saturation-Recovery-Experiments [59], bietet diese Vorgehensweise den Vorteil einer auf null abfallenden Funktion. Dadurch muss nicht zwangsweise die vollständige Relaxation während der Entwicklungszeit τ_{to} abgewartet werden, was zu einer merklichen Zeitersparnis führt.

5.2.3. Datenanalyse

Die mittels der in Abbildung 5.3 Teil **a)** dargestellten Pulssequenz erhaltenen aufakkumulierten und auf die Maximalintensität zum Zeitpunkt $\tau_{to} = 0$ normierten Funktionen $I_{to}(\tau_{to})$ können mittels

$$I_{to}(\tau_{to}) = \exp\left(-\frac{\tau_{to}}{T_1}\right) \quad (5.1)$$

angepasst werden. Für PCL konnte aufgrund der um Größenordnungen unterschiedlichen Relaxationszeiten ein Einfluss der kristallinen Phase auf das Messergebnis ausgeschlossen werden. Kaji and Horii maßen ^{13}C -Relaxationszeiten in kristallinem PCL bei 41°C und $\omega_L = 200\text{ MHz}$ und fanden zwei Komponenten. Die dominante der beiden lag bei 276 s und die kleinere bei 28 s [156]. Die hier gemessenen Relaxationszeiten im teilkristallinen Zustand lagen in etwa bei $\sim 0.3\text{ s}$ und damit um zwei Größenordnungen selbst unterhalb

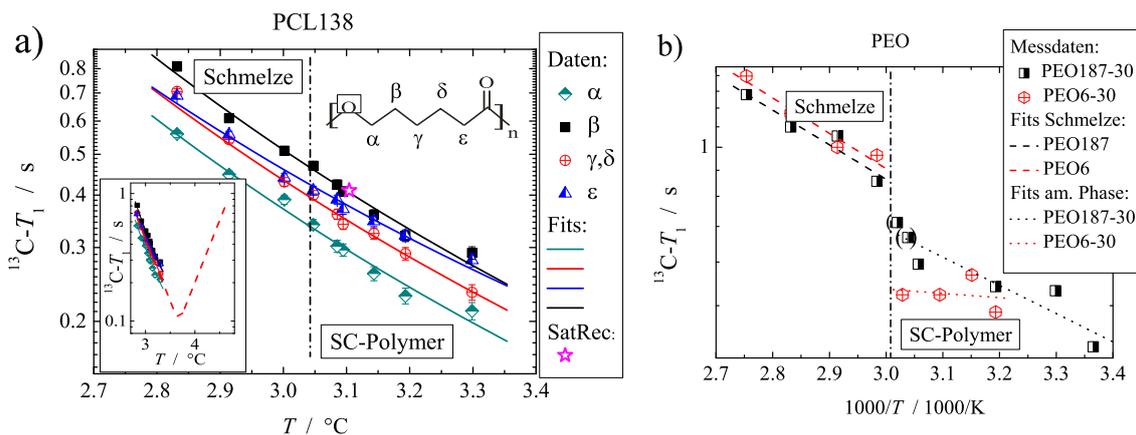


Abbildung 5.4.: ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten von a) PCL138 in der Schmelze und der amorphen Phase des teilkristallinen Zustandes (PCL138-30) für die einzelnen ^{13}C -Kerne (siehe Legende) unterschiedlicher chemischer Verschiebung mit Anpassung. Außerdem Daten aus Abschnitt C.3. Inset: Globale Einordnung des Verlaufs der Relaxationszeit mit hypothetischem Gesamtverlauf $T_1(1000/T)$. b) PEO6-30 und PEO187-30 mit Anpassung jeweils für amorphe und kristalline Phase. Für PCL zeigt sich ein kontinuierlicher Verlauf zwischen Schmelze und amorpher Phase, während PEO Diskontinuitäten aufweist.

der schnell relaxierenden kristallinen Komponente bei $\omega_L = 200$ MHz. Nach Gleichung 2.65 ist bei den hier durchgeführten Messungen auftretenden Larmorfrequenzen von 400 MHz außerdem ein weiterer signifikanter Anstieg für T_1 zu erwarten. Bei einem recycle delay von 2 s liegt der kristalline Anteil am Signal im Promillebereich und kann deshalb vernachlässigt werden. Auch für PEO ist von einem deutlich längeren T_1 in den kristallinen Bereichen auszugehen. Nichtsdestotrotz waren in den Spektren geringe Anteile des spektral breiten kristallinen Signals aufgrund der dort stattfindenden Kettendiffusion feststellbar, welche den Materialaustausch zwischen amorpher und kristalliner Phase erlaubt [16]. Mittels Kreuzpolarisation konnten diese Anteile festgestellt und jeweils spektral vom Signal der amorphen Phase subtrahiert werden. Aufgrund des hinreichend langen recycle delays kann außerdem davon ausgegangen werden, dass für die amorphen Anteile kein Subensemble aus der Verteilung der T_1 -Zeiten ausgewählt wird.

5.2.4. Ergebnisse

Insgesamt wurden drei Proben mittels der in Abbildung 5.3 Teil a) dargestellten Pulssequenz stellvertretend für alle zur Verfügung stehenden PCL- und PEO-Proben vermessen. Die ausgewählten Proben waren PCL138-30, PEO6-30 und PEO187-30. Alle drei Proben wurden bei 30°C präpariert und während des Aufheizens bis zur Schmelztemperatur vermessen. Darüber hinaus wurden die Proben bei 80°C aufgeschmolzen und in unterschiedlichen Temperaturschritten abgekühlt und gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Dabei ergibt sich für PCL ein kontinuierlicher Verlauf der ^{13}C - T_1 -Relaxationzeiten über die Schmelztemperatur hinweg. Somit ist kein Einfluss der veränderten Bedingungen stärkerer Einschränkung in der amorphen Phase des teilkristallinen Polymers auf die schnellen Segmentbewegungen im Nanosekunden- bis Mikrosekundenbereich festzustellen. Diese Ergebnisse wurden anhand eines ähnlichen NMR-Experimentes zur Bestimmung der ^{13}C - T_1 -Relaxationzeit überprüft. Mit diesem konnte auch das Nichtvorhandensein einer intermediären Phase bezüglich T_1 ausgeschlossen werden, was eine klare

Trennung von amorphem und kristallinem Anteil erlaubt (siehe C.3.).

Für beide PEO-Proben hingegen lassen sich Diskontinuitäten bei der Schmelztemperatur feststellen. Diese können nicht auf einen eventuellen Einfluss der kristallinen Phase zurückgeführt werden, da das Ergebnis in diesem Fall eher zu längeren T_1 -Zeiten hin verschoben werden würde. Die Unterschiede lassen sich anhand der Fits in Abbildung 5.4 Teil **b**) leicht nachvollziehen. Obwohl die Anpassung für PEO187 alle Datenpunkte miteinbezieht, sind die beiden Messungen, welche sehr nah bei der Schmelztemperatur durchgeführt wurden, wahrscheinlich durch teilweises Aufschmelzen der bei 30°C präparierten Probe verfälscht, was zu zu hohen Werten für T_1 führt. Dies verstärkt den beobachteten Trend einer Diskontinuität in PEO. Außerdem scheint die amorphe Phase in PEO eingeschränkter zu sein als in PCL, weshalb man sozusagen fast nur noch Interphase messen kann. Diese Effekte führen zu unterschiedlicher Segmentdynamik in Schmelze und nichtkristallinen Bereichen in teilkristallinem PEO.

5.3. Das Doppelquanten-NMR-Experiment

5.3.1. Funktionsweise und Pulssequenz

Im Folgenden soll das Doppelquanten (DQ)-Experiment zur Untersuchung der residuellen Kopplung in den ungeordneten Bereichen teilkristalliner Polymere beleuchtet werden. Dabei bedient man sich wiederum der dipolaren Kopplung der Protonen untereinander. Im NMR-Grundlagenkapitel wurde die Möglichkeit erläutert, mit Hilfe komplexerer Pulssequenzen und Phasenzyklen bei vorhandener dipolarer Kopplung Kohärenzen höherer Ordnung anzuregen. Diese beeinflusst die zeitliche Entwicklung der angeregten Doppelquantenkohärenzen. Quantifiziert man diesen Einfluss, erhält man Informationen über die Restkopplung im untersuchten System. Das DQ-Experiment ist ein vielseitiges Werkzeug zur Aufklärung von Struktur und Dynamik in verschiedenen Systemen; jedoch insbesondere in Polymeren [189–192].

Abbildung 5.5 **a**) zeigt die zum DQ-Experiment nach Baum und Pines [193] gehörige Pulssequenz. Sie besteht aus zwei Blöcken der Länge τ_{DQ} . Diese bestehen jeweils aus n_{bl} Blöcken der Länge t_{bl} . Jeder Block wiederum besteht aus vier elementaren Einheiten aus zwei $\pi/2$ -Pulsen, welche einen π -Puls einrahmen. Zur Erzeugung von Doppelquantenkohärenzen ist dieses durch die Zeit $4\tau_{\phi}$ getrennte Paar von $\pi/2$ -Pulsen ausreichend. Der mittig dazwischen liegende π -Puls refokussiert den Einfluss der chemischen Verschiebung [189]. In der in Abbildung 5.5 dargestellten Pulssequenz sind mehrere dieser 3-Puls-Blöcke hintereinander geschaltet, um effektiv längere τ_{DQ} -Zeiten zu realisieren, so dass $\tau_{\text{DQ}} = 4n_{\text{bl}}t_{\text{bl}}$ gilt. Im ersten Teil, dem Anregungsteil, werden Doppelquantenkohärenzen erzeugt, während diese im zweiten, dem Rückwandlungsteil nach dem Auslesepuls in transversale, also detektierbare Magnetisierung zurückgewandelt werden. Die genaue Wirkungsweise und der Phasenzklus sind im Anhang in Abschnitt B.4. erklärt. Das generelle Wirkprinzip besteht darin, durch das Variieren der Pulsphasen im Rückwandlungsteil in vier Schritten jeweils um den Phasenschritt $\pi/2$ verschiedene einzeln zu detektierende Anteile zu gewinnen. Diese gehören zu unterschiedlichen Kohärenzordnungen, welche verschiedenliche Informationen über die Probe beinhalten. Genauer kann durch einfache Änderung des Phasenzklus beeinflusst werden, ob das Signal ausschließlich Doppelquantenkohärenzen oder aber ausschließlich Kohärenzen höherer Ordnung, also $(4n+2)$ -Quantenkohärenzen

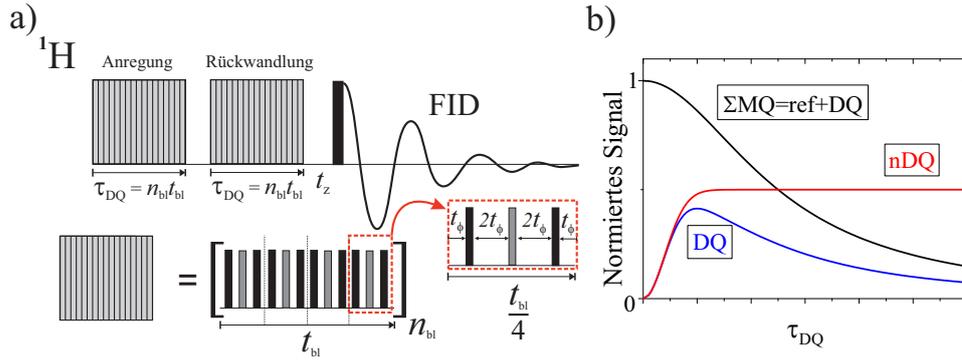


Abbildung 5.5.: **a)** Pulssequenz des Doppelquantenexperimentes nach Baum und Pines [193]. *Schwarze Balken* bedeuten $\pi/2$ -Pulse. *Graue Balken* stehen für π -Pulse. **b)** Schematische Darstellung des Doppelquantensignalanteils (*blau*), des Multiquantensignalanteils (*schwarz*), als Summe von Referenzsignal und Doppelquantensignal und des normierten Doppelquantensignalanteils (*rot*) unter Annahme einer Gauß-Verteilung der Larmorfrequenzen.

($n = 1, 2, \dots$) aufweist. Die Intensität beider Signalfunktionen hängt von der mit der dipolaren Restkopplung modulierten Phase

$$\phi_{DQ} = D_{\text{res}} P_2(\cos \theta_{\text{IS}}) \tau_{DQ} \quad (5.2)$$

des Polymersystems ab. Aufgrund der Zeitabhängigkeit von θ_{IS} muss im nichtstarrten Grenzfall integriert werden:

$$\phi(t_0, t_1) = D_{\text{HH}} \int_{t_0}^{t_1} P_2(\cos(\theta_{\text{IS}})) dt. \quad (5.3)$$

Die Doppelquantensignalfunktion folgt aus Betrachtung der Pulssequenz in Abbildung 5.5 (Siehe auch Anhang B.4.) und ist

$$I_{DQ} = \langle \sin \phi_{DQ1} \sin \phi_{DQ2} \rangle, \quad (5.4)$$

wenn Phasengleichheit nach Anregungsteil und Rückwandlungsteil herrscht. Mit den Entwicklungsphasen des Anregungs- bzw. Rückwandlungsteils $\phi_{DQ1} = \phi(\tau_{DQ})$ und $\phi_{DQ2} = \phi(2\tau_{DQ})$. Die Signalfunktion des die $(4n+2)$ -Quantenkohärenzen repräsentierenden Referenzsignals ist

$$I_{\text{ref}} = \langle \cos \phi_{DQ1} \cos \phi_{DQ2} \rangle. \quad (5.5)$$

Die Mittelung erfolgt dabei über alle Orientierungen θ_{IS} . Das DQ-Experiment bietet die Möglichkeit mittels Normierung des DQ-Signalanteils auf das Gesamtsignal $I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{\text{ref}}$ die Relaxationsanteile, welche sich in beiden Signalteilen I_{DQ} und I_{ref} befinden herauszurechnen. Das Signal $I_{\Sigma MQ}$ enthält alle anregbaren Kohärenzen. Dabei ist

$$I_{\Sigma MQ} = \langle \sin \phi_{DQ1} \sin \phi_{DQ2} \rangle + \langle \cos \phi_{DQ1} \cos \phi_{DQ2} \rangle. \quad (5.6)$$

Zur Betrachtung von Netzwerken wird häufig auch das normierte Doppelquantensignal ohne Relaxationseffekte herangezogen:

$$I_{\text{nDQ}} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}} \approx \frac{1}{2} (1 - e^{-\frac{2}{5} D_{\text{res}} \tau_{DQ}^2}). \quad (5.7)$$

Die Näherung bis zum zweiten Moment geschieht dabei unter der Annahme, dass die Frequenzverteilung des charakteristischen Pulverspektrums (siehe Abb. 2.2 b)) eines Spin-Paars mit einer Gaußverteilung beschrieben werden kann [164, 189]. Die erhaltene Funktion wächst mit τ_{DQ} und stellt eine invertierte Gauß-Kurve dar. Abbildung 5.5 Teil b) illustriert die jeweiligen Signalanteile schematisch. Jede Orientierung θ_{IS} führt dabei nach Gleichung 5.2 zu einer anderen Phase ϕ_{DQ} . Das Doppelquantensignal zu jeder Orientierung ist also eine oszillierende Funktion $\sim \sin^2 A\tau_{\text{DQ}}$ ($A = \text{const}$). Erst bei Summierung über alle Orientierungen ergibt sich die in Abbildung 5.5 aufgezeigte charakteristische invertierte Gauß-Form.

Zur Aufnahme der Signalfunktionen ist es nötig die Zeitdauer τ_{DQ} zu variieren. Dies kann geschehen, indem der Pulsabstand t_ϕ oder die Anzahl der Blöcke n_{bl} variiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde t_ϕ stets konstant bei 24 μs gehalten und n_{bl} kontinuierlich vergrößert, um die Signalfunktionen $I_{\text{DQ}}(\tau_{\text{DQ}})$ und $I_{\text{ref}}(\tau_{\text{DQ}})$ zu detektieren.

5.3.2. Zusammenhang zwischen NMR-Messgröße und Polymerdynamik

Nun soll der Zusammenhang zwischen den Messsignalen I_{DQ} , I_{ref} sowie $I_{\Sigma\text{MQ}}(\tau_{\text{DQ}})$ und der Polymerdynamik hergeleitet werden. Die relevanteste Größe dabei ist das Doppelquantenaufbausignal I_{DQ} . Dieses entsteht durch alle sich anisotrop bewegenden Segmente der Polymerkette. Diese anisotropen Anteile besitzen eine dipolare Restkopplung ungleich null. Bewegungen in den Regimen 0-I sind meistens schnell auf der Zeitskala des Doppelquantenexperimentes. Vielmehr kann die Polymerdynamik in den Regimen II-IV untersucht werden.

Die Phasen ϕ_i in den Gleichungen 5.6 und 5.7 lassen sich mittels Gleichung 5.3 ausdrücken. Im vorliegenden Fall ist $[t_0, t_1] = [0, \tau_{\text{DQ}}]$ bzw. $[t_0, t_1] = [\tau_{\text{DQ}}, 2\tau_{\text{DQ}}]$. Durch Umformung mittels Reihenentwicklung und unter Voraussetzung einer Gauß-Verteilung der Frequenzen lassen sich die Gleichungen 5.4 und 5.6 umformen zu [194]

$$I_{\text{DQ}} = \sinh\langle\phi_{\text{DQ}1}\phi_{\text{DQ}2}\rangle \exp(-\langle\phi_{\text{DQ}1}^2\rangle) \quad (5.8)$$

bzw.

$$I_{\Sigma\text{MQ}} = \exp\langle\phi_{\text{DQ}1}\phi_{\text{DQ}2}\rangle \exp(-\langle\phi_{\text{DQ}1}^2\rangle). \quad (5.9)$$

Im quasistatischen dynamisch vorgemittelten Fall eines Netzwerkes ändert sich die Phase ϕ_{DQ} während des Experimentes nicht. Es gälte $\phi_{\text{DQ}1} = \phi_{\text{DQ}2}$ und $I_{\Sigma\text{MQ}}$ wäre konstant. Durch Bewegungen der Polymerkette gibt es jedoch Umorientierungen des ^1H - ^1H -Kernverbindungsvektors und θ_{IS} ist zeitabhängig. Nach Gleichung 5.2 erfahren dann auch die Phasen ϕ_{DQ} eine zeitliche Änderung. Dies führt zu einem Abfall von $I_{\Sigma\text{MQ}}$ für längere Zeiten τ_{DQ} . Es wird angenommen, dass die Zeitabhängigkeit von $\theta_{\text{IS}}(t)$ einem stationären stochastischen Prozess unterliegt. Im auf diesen folgenden Abschnitt wird ersichtlich, dass experimentelle Daten die mit der augenscheinlich groben Näherung des Pulverspektrums mit einer Gauß-Verteilung einhergehenden Gleichungen 5.8 und 5.9 besser angepasst werden können, als mit der exakten oszillierenden Lösung 5.7. Der Grund hierfür sind die mannigfaltig vorhandenen Spins, welche alle untereinander miteinander dipolar koppeln. Dies führt zu einer Ausmittelung der Oszillationen, welche dann nahezu gänzlich verschwinden (Siehe auch [194]). Aus Einsetzen von Gleichung 5.3 in das Argument $\langle\phi_{\text{DQ}1}\phi_{\text{DQ}2}\rangle$ von Gleichung 5.8 folgt dann

$$\langle\phi_{\text{DQ}1}\phi_{\text{DQ}2}\rangle = \frac{1}{5} D_{\text{res}}^2 \int_0^{\tau_{\text{DQ}}} \int_{\tau_{\text{DQ}}}^{2\tau_{\text{DQ}}} \langle P_2(\cos(\theta_{\text{IS}}(t'))) P_2(\cos(\theta_{\text{IS}}(t''))) \rangle dt' dt''. \quad (5.10)$$

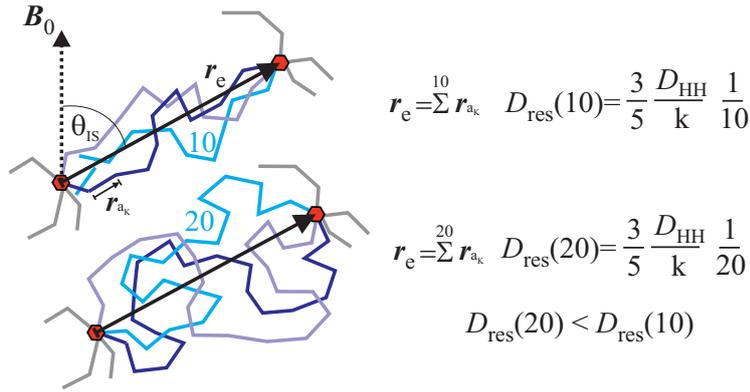


Abbildung 5.6.: Darstellung verschiedener Kettenkonstellationen (*Blautöne*) zwischen zwei Vernetzungspunkten (*rote Sechsecke*) mit Kettenteilen bestehend aus 10 (*oben*) bzw. 20 (*unten*) Kuhn-Segmenten. Aufgrund der höheren Segmentanzahl gibt es im unteren Fall mehr Orientierungsmöglichkeiten der Kette und damit eine breitere Verteilung für θ_{IS} , was zu einem stärkeren Abfall der Korrelationsfunktion und nach Gleichung 5.14 zu einer niedrigeren Restkopplung führt.

Nach Gleichung 3.7 beschreibt das zeitliche Mittel $\langle P_2(\cos(\theta_{\text{IS}}))P_2(\cos(\theta_{\text{IS}})) \rangle$ die Autokorrelationsfunktion C_{corr} . Nach Umformung [164] des Doppelintegrals in Gleichung 5.10 folgt

$$\langle \Phi_{\text{DQ1}} \Phi_{\text{DQ2}} \rangle = \frac{1}{5} D_{\text{res}}^2 \left(\int_0^{\tau_{\text{DQ}}} t C_{\text{corr}}(t) dt + \int_{\tau_{\text{DQ}}}^{2\tau_{\text{DQ}}} (2\tau_{\text{DQ}} - t) C_{\text{corr}}(t) dt \right) \quad (5.11)$$

und analog

$$\langle \Phi_{\text{DQ1}}^2 \rangle = \frac{2}{5} D_{\text{res}}^2 \int_0^{\tau_{\text{DQ}}} (\tau_{\text{DQ}} - t) C_{\text{corr}}(t) dt. \quad (5.12)$$

Beide Doppelquantenfunktionen $I_{\Sigma\text{MQ}}$ und I_{DQ} sind also mit der Korrelationsfunktion und D_{res} verknüpft.

Darüber hinaus kann D_{res} als Information über die lokale Dynamik in Polymerkettenteilen zwischen zwei Verschlaufungspunkten aufgefasst werden. In Gleichung 3.16 wurde der in Polymerschmelzen nur näherungsweise vorhandene gummi-elastische-Plateau beschreibende Ordnungsparameter S_b eingeführt. Aufgrund der in Regime 0-I stattfindenden schnellen Bewegungen fällt die Korrelationsfunktion und damit die zu gemessene Restkopplung bereits auf einen vorgemittelten Wert für D_{res} ab. Es ergibt sich

$$D_{\text{res}}(\tau_e) = \frac{S_b}{k_0} D_{\text{HH}}. \quad (5.13)$$

Für S_b gilt (vergl. Gleichung 3.16) [195, 196]

$$S_b = \langle P_2(\cos \theta_{\text{IS}}) \rangle_t = \frac{3}{5} \frac{1}{N_e}. \quad (5.14)$$

Dabei ist N_e wiederum die Anzahl der Kuhn-Segmente zwischen zwei Verschlaufungspunkten. Abbildung 5.6 verdeutlicht das Zustandekommen unterschiedlich starker Kopplungen bei verschiedenlicher Anzahl von Kuhn-Segmenten zwischen zwei gleichweit voneinander entfernten Verschlaufungspunkten. Bei einer hohen Dichte an Verschlaufungen werden demnach tendenziell höhere Kopplungen gemessen, da es weniger mögliche Orientierungen der Kettensegmente gibt. Befinden sich im Gegensatz dazu viele Segmente zwischen zwei Verschlaufungen, sind erstere freier in ihrer Orientierung und die zeitliche Korrelation der Segmente nimmt ab und die Restkopplung sinkt.

5.3.3. Datenanpassung

Nun soll die Möglichkeit erläutert werden, Daten von DQ-Experimenten zu analysieren und die Restkopplung D_{res} zu extrahieren. Die Anpassung erfolgt analog Referenz [192]. Dabei wird ein Zeitpunkt t_0 definiert, bei welchem die Korrelationsfunktion auf einen bestimmten Wert $C_{\text{corr}}(t_0) = S_b^2$ abgefallen ist. Abbildung 5.2 zeigt die abfallende Funktion schematisch für verschiedene Systeme. t_0 ist dabei ein beliebiger Zeitpunkt auf der τ_{DQ} -Achse. Nach dem Zeitpunkt t_0 kann die Korrelationsfunktion mit

$$C_{\text{corr}} = S_b^2(t/t_0)^{-\kappa}, \quad (5.15)$$

angenähert werden. Sie fällt also nach Potenzgesetzansatz mit dem Exponenten κ ab. In Regime II ließe sich das Verhalten von C_{corr} gut nähern, wenn t_0 an den Anfang des Regimes gesetzt wird. Setzt man nun Gleichung 5.15 sowie die Gleichungen 5.11 und 5.12 ein in Gleichung 5.8 bzw. Gleichung 5.9, dann erhält man für die Signalfunktionen [192, 197]

$$I_{\text{DQ}} = \sinh\left(-\frac{\frac{1}{5}D_{\text{res}}^2}{2(\kappa-2)(\kappa-1)}((\kappa^2-\kappa)t_0^2 + (2^{3-\kappa}-4)\tau_{\text{DQ}}^{2-\kappa}t_0^\kappa)\right) + \exp\left(-\frac{\frac{1}{5}D_{\text{res}}^2}{(\kappa-2)(\kappa-1)}((\kappa-\kappa^2)t_0^2 + (2\kappa^2-4\kappa)\tau_{\text{DQ}}t_0 + 2\tau_{\text{DQ}}^{2-\kappa}t_0^\kappa)\right)e^{-\frac{2\tau_{\text{DQ}}}{T_2}} \quad (5.16)$$

und

$$I_{\Sigma\text{MQ}} = e^{-\frac{2\tau_{\text{DQ}}}{T_2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{5}D_{\text{res}}^2}{(\kappa-2)(\kappa-1)}\left(\frac{3}{2}(\kappa-\kappa^2)t_0^2 + (2\kappa^2-4\kappa)\tau_{\text{DQ}}t_0 + (4-2^{2-\kappa})\tau_{\text{DQ}}^{2-\kappa}t_0^\kappa\right)\right). \quad (5.17)$$

Dabei ist die Restkopplung $D_{\text{res}} = S_b D_{\text{HH}}$ und $\kappa \neq 0, 1, 2$. Außerdem muss t_0 kleiner sein, als die Zeit des ersten zugänglichen Datenpunkts $\tau_{\text{DQ}/\text{min}}$. Darüber hinaus wurde ein exponentieller Term mit der Relaxationszeit T_2 eingeführt, welcher die schnellen molekularen Bewegungen auf Zeitskalen kleiner als t_0 widerspiegelt [192].

Durch simultane Anpassung mit diesen beiden Fitfunktionen können nun die experimentell erhaltenen Daten quantitativ untersucht werden. Die Observable ist dabei die dipolare Restkopplung D_{res} . Die Fitprozedur wurde sowohl an Proben mit homogener Verteilung von Kopplungen und κ -Exponenten, als auch an solchen mit breiter Verteilung erfolgreich getestet [192].

5.3.4. Ergebnisse: PCL

Zur Bestimmung der Dynamik in den amorphen Bereichen wurde das in Abbildung 5.5 dargestellte Experiment verwendet. Damit das Signal nicht durch den kristallinen Anteil gestört wird, wurde der DQ-Sequenz ein MAPE-Filter wie in Abschnitt 4.1.3 erläutert vorgeschaltet (siehe Abb. 5.7 a)). Dabei wurde eine MAPE-Filterzeit von 0.6 ms gewählt. Dies gewährleistet, dass ausschließlich die amorphe Phase vermessen wird, innerhalb dieser jedoch kein sub-Ensemble gewählt wird. Abbildung 5.7 b) zeigt MAPE-FIDs mit verschiedenen Filterzeiten. Bei Filterzeiten unterhalb 0.5 ms ist damit zu rechnen, dass der kristalline Anteil das Messergebnis beeinflusst, während für Filterzeiten länger als etwa 1 ms schon signifikante Anteile des amorphen Signals herausgefiltert werden. Nichtsdestotrotz konnte zwischen 0.4 ms und 1 ms bei DQ-Testmessungen kein signifikanter Unterschied für D_{res} festgestellt werden.

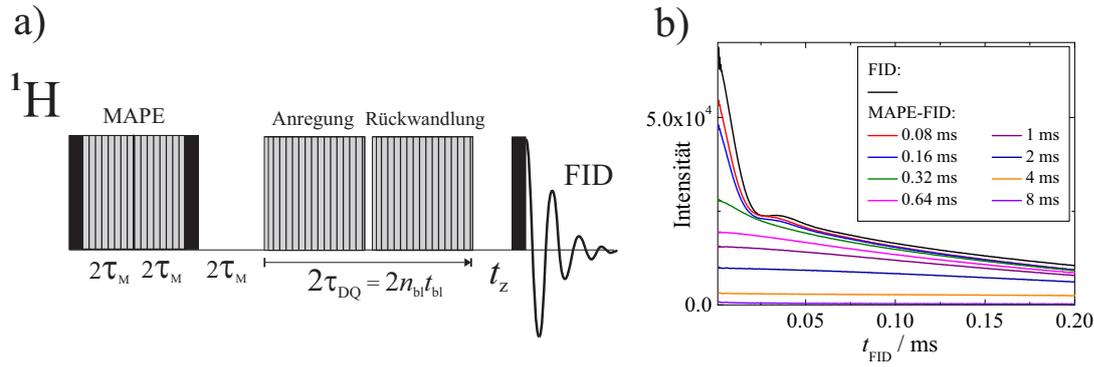


Abbildung 5.7.: **a)** Pulsequenz des MAPE-Doppelquantenexperimentes. Für die Definition der einzelnen Blöcke siehe Abb. 5.5 und 4.3 **b)** MAPE-gefilterte FID-Signale (*diverse Farben* siehe Legende) und FID (*schwarz*) aufgenommen an PCL77-50 bei 50°C . Für Filterzeiten unterhalb 0.5 ms kommt der kristalline Anteil zum Vorschein.

Alle in Tabelle 5.1 aufgeführten PCL-Proben wurden bei ihrer Kristallisationstemperatur direkt nach Kristallisation vermessen. Außerdem wurden die bei 50°C kristallisierten Proben nach der ersten Messung auf 30°C heruntergekühlt, dort 12 Stunden getempert und hiernach wurde bei 30°C ebenfalls ein DQ-Experiment durchgeführt. Zum Vergleich wurden darüber hinaus Messungen an den Polymerschmelzen durchgeführt.

Generell ließen sich in allen Proben hochmobile Anteile in der amorphen Phase nachweisen, welche das allgemeine Messergebnis beeinflussen. Sie sind verursacht durch lose Kettenenden und Enden hochbeweglicher schleifenförmige Kettenteile (*loops*), welche zwischen zwei Verschlaufungspunkten auftreten können. Diese Anteile der amorphen Bereiche spüren kaum Verschlaufungen. In Netzwerken werden sie auch Defekte und ihr Anteil am Polymernetzwerk Defektanteil genannt. Diese Anteile sorgen aufgrund ihrer hohen Mobilität für eine langsam abfallende Komponente an T_2 und damit für einen schwachen und langen Abfall des Signals $I_{\Sigma\text{MQ}}$ [198]. Dies führt zu einem langsam exponentiell abfallenden Anteil an der Funktion $I_{\Sigma\text{MQ}}$. Durch Anpassung des Signals $I_{\Sigma\text{MQ}}$ bei großen Doppelquantenentwicklungszeiten τ_{DQ} kann der entsprechende Signalanteil extrahiert und quantifiziert werden. Abbildung 5.8 Teil **a)** zeigt die Prozedur beispielhaft. Unter anderem ist der Logarithmus naturalis von $I_{\Sigma\text{MQ}}$ gegen τ_{DQ} aufgetragen. Für größere Werte von τ_{DQ} zeigt sich exponentielles (graphisch linear in dieser Darstellung) Verhalten. Im Bereich exponentiellen Verhaltens wird dieser Signalanteil quantifiziert. Abbildung 5.8 Teil **b)** zeigt die so ermittelten Anteile der hochmobilen Kettenteile. Außerdem sind alle Werte in Tabelle 5.1 aufgeführt. Generell machen diese Anteile nur wenige Prozent am Signal einer jeden Probe aus. Für die Proben PCL580 und PCL2000 wurden jedoch teils auch signifikant höhere Anteile festgestellt. Ein Grund könnte sein, dass diese Proben einen geringen Anteil ($\sim 10\%$) an nichtkristallinem eher mobilen Material enthalten. Eine klare Systematik ist darüber hinaus nicht zu erkennen.

Nach Quantifizierung des hochmobilen Signalanteils wurde dieser von der Funktion $I_{\Sigma\text{MQ}}$ subtrahiert. Danach wurde der verbleibende Anteil $I_{\Sigma\text{MQ}}'$ und I_{DQ} mittels der Gleichungen 5.16 und 5.17 für jede Probe simultan angepasst. Abbildung 5.9 Teil **a)** zeigt die Aufbaukurven der Schmelzen ausgewählter PCL-Systeme. Zur besseren visuellen Verdeutlichung sind die bereits normierten Aufbaukurven nach Gleichung 5.7 dargestellt. Für die kurzketten Systemen wurden mittels des DQ-Experimentes Restkopplungen an der Grenze zur

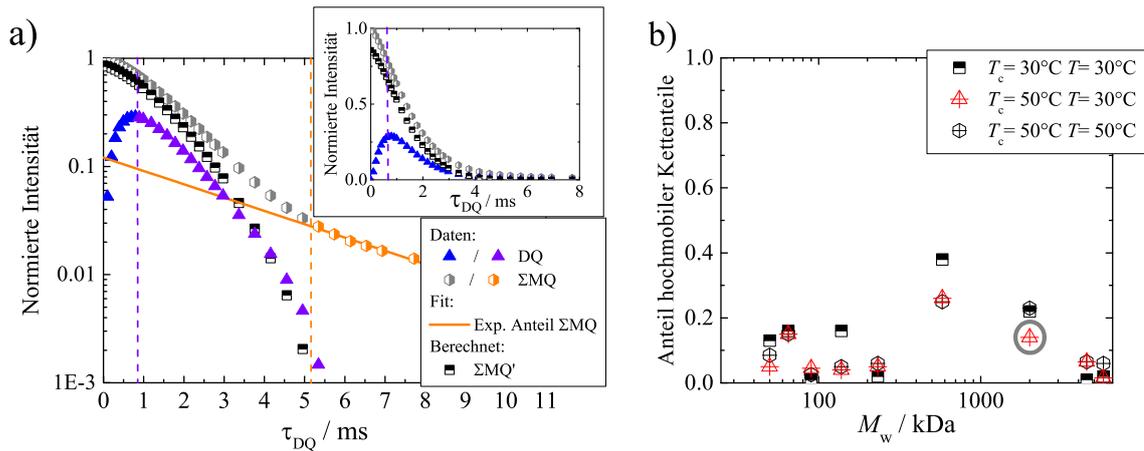


Abbildung 5.8.: **a)** Signalfunktionen I_{DQ} (Dreiecke blau/violett) und $I_{\Sigma MQ}$ (Sechsecke grau/orange) von PCL2000-50 gemessen bei $30^\circ C$. Die erste senkrechte Linie (violett gestrichelt) kennzeichnet den Bereich der Anpassung für D_{Res} ; die zweite (orange gestrichelt) denjenigen für die exponentielle Anpassung (Fit: orangefarbene Linie) der hochmobilen Anteile. Schwarze Vierecke kennzeichnen den nach Subtraktion erhaltenen Anteil $I_{\Sigma MQ}'$. **b)** Anteil hochmobiler Kettenteile in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die graue Umkreisung weist auf die zu **a)** gehörige Probe hin.

Detektierbarkeit gemessen (< 100 Hz). Die Systeme mit den höchsten Molekulargewichten zeigen mit Anstiegen der nDQ-Funktion auf nahezu 0.5 bereits netzwerkähnliches Verhalten [195]. Zurückzuführen sind die unterschiedlichen Restkopplungen in den Schmelzen auf unterschiedliche Dynamik und Struktur. Systeme mit hohem Molekulargewicht weisen viele Verschlaufungen auf und die Reptation der gesamten Kette ist sehr langsam. Aus diesem Grund verhalten sie sich nahezu wie Netzwerke. Weniger stark verschlaufte Systeme sind bei den entsprechenden Messtemperaturen vergleichsweise mobil. Abbildung 5.9 Teil **a)** zeigt außerdem für die Polymere PCL232 und PCL138 Ergebnisse für $52^\circ C$ und $60^\circ C$. Bei 8 K Temperaturunterschied lagen die Unterschiede in den Kopplungen in der Größenordnung von 50 bis 60 Hz.

Abbildung 5.9 Teil **b)** zeigt beispielhaft den Vergleich der Schmelze von PCL138 gemessen bei $52^\circ C$ mit der amorphen Phase von PCL138-50 bei $50^\circ C$. Es zeigt sich eine hohe Differenz in den Kopplungen von 260 Hz, welche nicht auf den geringen Temperaturunterschied von 2 K zurückgeführt werden kann. Vielmehr führen die strukturellen Unterschiede zwischen amorpher Phase und Schmelze zu diesen Differenzen. Der Einfluss der Struktur der amorphen Phase wird in Kapitel 6 noch ausführlich diskutiert.

Abbildung 5.10 zeigt eine graphische Aufarbeitung der Resultate der Anpassung der DQ-Funktionen aller PCL-Proben. Teil **a)** zeigt eine Darstellung der erhaltenen Restkopplungen. Alle Restkopplungen, auch jene gemessen bei $50^\circ C$, weichen von den in der Schmelze festgestellten Kopplungen stark ab. Die in der Schmelze festgestellten Restkopplungen steigen zunächst stark an und bilden dann ein Plateau aus zwischen 300 und 350 Hz. Die bei $50^\circ C$ kristallisierten und ebendieser Temperatur vermessenen Proben weisen keine Molekulargewichtsabhängigkeit auf. Bei Vermessung dieser Proben bei $30^\circ C$ zeigt sich jedoch ein leichter näherungsweise linearer Anstieg. Auch für die bei $30^\circ C$ kristallisierten und dort vermessenen Proben lässt sich dieser lineare Anstieg beobachten, wenn auch in abgeschwächter Form herstellen. Die beiden Proben PCL580-30 und PCL2000-30 weichen vom

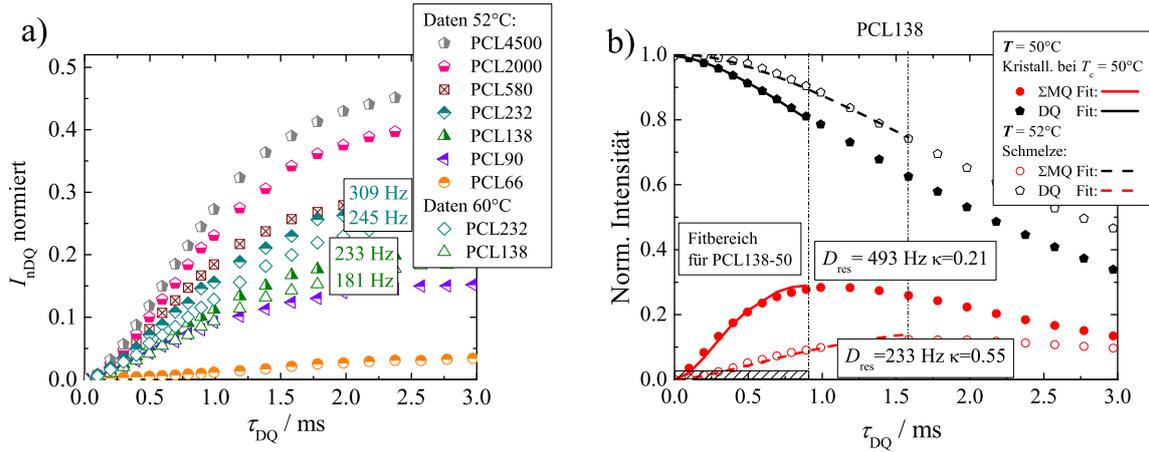


Abbildung 5.9.: **a)** Normierte Doppelquantenaufbaukurven I_{nDQ} der PCL-Proben bei 52°C bzw. 60°C. Durch Anpassung mittels 5.16 und 5.17 ermittelte Restkopplungen von PCL138 (grün) und PCL232 (cyan) sind zusätzlich ausgewiesen. **b)** Vergleich der Aufbaukurven I_{DQ} der Schmelze (offene Symbole) von PCL138 bei 52°C mit denen der amorphen Phase von PCL138-50 (geschlossene Symbole). Schraffiert dargestellt und durch eine senkrechte Linie begrenzt ist der Anpassungsbereich. Linien kennzeichnen die Fitgeraden nach 5.16 und 5.17 jeweils für amorphe Phase (durchgehend) und Schmelze (gestrichelt).

allgemeinen Trend etwas ab. Diese beiden Proben sind auch diejenigen mit den höchsten ermittelten Defektanteilen (siehe Abb. 5.8).

Signifikant ist der Unterschied aller gemessenen Proben bei 30°C zwischen den bei unterschiedlichen Temperaturen präparierten Proben. Stets weisen bei niedrigerer Temperatur kristallisierte Proben höhere Kopplungen auf. Tendenziell ist der Unterschied für die kurzkettigen Polymersysteme dabei größer, während sich die Kopplungen für die Polymere hohen Molekulargewichts angleichen.

Abbildung 5.10 Teil b) stellt die bei der Anpassung ermittelten Exponenten κ in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dar. Zur Analyse ist ein Vergleich mit Tabelle 3.1 geeignet ($\kappa = -\epsilon_i$). Die für die Schmelzen ermittelten Exponenten liegen zwischen 0.4 und nahezu 0.9. Die kurzkettigen Systeme weisen bei 50°C eine hohe Mobilität und schnelle Reptation auf. Die beobachteten Bereiche im Bild des DE-Modells entsprechen dem Übergangsbereich von Regime III-IV. Für PB konnte nachgewiesen werden, dass es erst im Bereich von Molekulargewichten zwischen $4M_e$ bis $11M_e$ [195] zu einer Ausbildung von Regime II und damit eines Quasiplateaus kommt. Die kürzesten hier behandelten Systeme liegen in etwa zwischen $16M_e$ und $22M_e$. Für das Polymersystem PCL138 lagen außerdem Rheologiedaten vor, aus welchen die Entschlaufungszeit τ_d hervorgeht. Bei 50°C wurde $\tau_d = 57 \text{ ms}$ gemessen (Werte von Anne Seidlitz [136]). Mittels des bekannten Wertes von M_e (Angenommen: 2.5 kDa, siehe Tab. 3.3) konnten dadurch die weiteren im DE-Modell charakteristischen Relaxationszeiten abgeschätzt werden (siehe Tab. 3.2). Dabei wurde im Unterschied zur bisherigen Betrachtung, bei welcher ein relativen Vergleich der Molekulargewichte genügte, ein Korrekturfaktor von 0.56 für das gegen PS-Standard gemessene Molekulargewicht von 138 kDa angewandt. Dieser Wert hat sich zur Abschätzung des wahren Wertes von M_w für PCL in Tetrahydrofuran bewährt [199, 200]. Es ergaben sich über

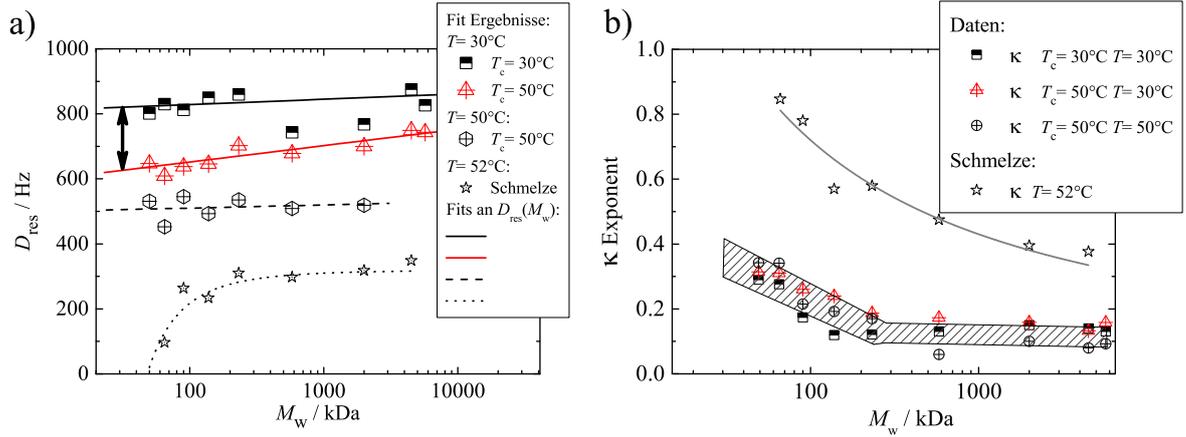


Abbildung 5.10.: **a)** Darstellung aller mittels 5.16 und 5.17 ermittelten Restkopplungen der PCL-Proben (*Symbole*) und jeweilige Fits (*Linien*). **b)** Darstellung aller bei der Anpassung erhaltenen Exponenten κ aller PCL-Proben. Der *schraffierte* Bereich kennzeichnet einen ähnlichen Verlauf der κ -Exponenten der amorphen Phasen der teilkristallinen Systeme. Die *graue Linie* stellt eine Trendlinie für $\kappa(M_w)$ dar.

die Zusammenhänge

$$\tau_R = (0.56 M_w / M_e)^{1.4} \quad \text{sowie} \quad \tau_e = (0.56 M_w / M_e)^{3.4} \quad (5.18)$$

mit $M_e \approx 2.5$ kDa die Werte

$$\tau_R = 465.6 \mu\text{s} \quad \text{bzw.} \quad \tau_e = 0.4844 \mu\text{s}. \quad (5.19)$$

Außerdem kann mittels Gleichung 3.15 der Röhrendurchmesser zu 3.9 nm abgeschätzt werden.

Der erste Messpunkt τ_{DQmin} der DQ-Experimente lag stets bei $90 \mu\text{s}$, also für PCL138 in der Größenordnung von τ_R . Damit sind die Messungen nur im Anfangsbereich dem Regime II zuzuordnen. Die ermittelten Exponenten κ spiegeln den Endbereich von Regime II im Übergang zu Regime III wieder. Die hohen Werte werden dem fast verschwindenden Quasiplateaubereich von Regime II zugeschrieben. Für die höheren Molekulargewichte wurden entsprechend zum Übergangsbereich von Regime II auf Regime III Exponenten zwischen 0.25 und 0.5 festgestellt. Abbildung 5.11 Teil **b)** zeigt die Daten für PCL138 beispielhaft. Die Diskussion hierzu findet sich im folgenden Abschnitt.

Die für die amorphen Phasen der teilkristallinen Systeme ermittelten Parameter zeigen ein einheitliches Verhalten. Zusätzliche Beschränkungen der amorphen Ketten im Vergleich zur Schmelze führen zu einem Verhalten, ähnlich dem in Polymernetzwerken. Für die höheren Molekulargewichte ($M_w > 150$ kDa) ließen sich κ -Exponenten unterhalb von 0.2 feststellen, was mit einer Ausbildung des Quasiplateaus in Regime II einhergeht. Für Molekulargewichte unterhalb 150 kDa steigen die Exponenten kontinuierlich bis auf ca. 0.35 an, was auf höhere Mobilität und weniger netzwerkartiges Verhalten auch in der amorphen Phase dieser Systeme schließen lässt. Die Ergebnisse aller Anpassungen der Daten der DQ-Experimente an den verwendeten PCL-Proben sind als Übersicht in Tabelle 5.1 dargestellt.

Präparation	$T_c = 50^\circ\text{C}$						$T_c = 30^\circ\text{C}$			Schmelze	
Messung	$T = 50^\circ\text{C}$			$T = 30^\circ\text{C}$			$T = 30^\circ\text{C}$			$T = 52^\circ\text{C}$	
Fitparameter	D_{res}	κ	f_{def}	D_{res}	κ	f_{def}	D_{res}	κ	f_{def}	D_{res}	κ
Einheit	Hz	-	-	Hz	-	-	Hz	-	-	Hz	-
PCL5700	-	-	-	743	0.16	0.02	827	0.13	0.02	-	-
PCL4500	-	-	-	749	0.13	0.07	875	0.14	0.01	347	0.38
PCL2000	519	0.10	0.23	700	0.16	0.14	768	0.15	0.22	316	0.40
PCL580	509	0.06	0.25	678	0.17	0.26	743	0.13	0.38	296	0.48
PCL232	535	0.17	0.06	702	0.19	0.05	860	0.12	0.02	309	0.56
PCL138	493	0.19	0.05	646	0.24	0.04	850	0.12	0.16	233	0.55
PCL90	545	0.21	0.03	638	0.26	0.05	812	0.17	0.01	262	0.78
PCL66	453	0.34	0.15	609	0.31	0.15	830	0.28	0.16	96	0.85
PCL49	531	0.34	0.09	647	0.31	0.05	801	0.29	0.13	-	-

Tabelle 5.1.: Übersicht der ermittelten Restkopplungen, Exponenten κ und Defektanteilen für alle PCL-Proben.

5.4. Die Korrelationsfunktion der amorphen Bereiche von PCL

Im Folgenden soll aus den vorliegenden Daten der DQ-Experimente eine so genannte Masterkurve für den Abfall der Korrelationsfunktion konstruiert werden. Für Temperaturen oberhalb $T = T_g + 50\text{ K}$ kann davon ausgegangen werden, dass alle segmentellen Bewegungen schnell auf der Zeitskala des DQ-Experimentes sind und sich in einem Ordnungsparameter S_b zusammenfassen lassen. Die niedrigste Temperatur, bei der DQ-Experimente durchgeführt wurden, lag bei $30^\circ\text{C} = T_g + 93\text{ K}$. Außerdem kann mittels der im vorangestellten Abschnitt erläuterten Ergebnissen ausgeschlossen werden, dass die DQ-Messungen Zeitskalen abdecken, welche Regime I betreffen. Gleichung 5.7 beschreibt den in Abbildung 5.5 b) illustrierten Verlauf der Funktion I_{nDQ} . Die Verwendung von I_{nDQ} ist nur für den statischen Fall sinnvoll. Die Funktion kann entwickelt werden zu

$$I_{\text{nDQ}} \approx \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{5} D_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - 1 + \frac{2}{5} D_{\text{res}} \tau_{\text{DQ}}^2 + \left(\frac{2}{5} D_{\text{res}} \tau_{\text{DQ}}^2 \right)^2 + (\dots) \right). \quad (5.20)$$

Der Abbruch der Reihenentwicklung nach dem linearen Glied der Exponentialfunktion wird parabolische Näherung genannt und ergibt für die Funktion $I_{\text{nDQ}} \approx \frac{1}{5} D_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2$. Augenscheinlich kann damit nur der anfängliche parabolische Anteil der Funktion beschrieben werden (siehe Abb. 5.5 b)). Es gilt also das Verhältnis $I_{\text{nDQ}} \sim D_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2$. Mittels der Gleichungen 5.13 und 5.7 sowie den Definitionen der Anteile in den Gleichungen 5.8 und 5.9 zusammen mit der Entwicklung der Argumente in den Gleichungen 5.11 und 5.12 lässt sich die Beziehung $I_{\text{nDQ}} \sim D_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2 \sim S_b^2 (D_{\text{HH}}/k_0)^2 C_{\text{corr}} \tau_{\text{DQ}}^2$ herleiten [195]. Eine ausführliche Herleitung lässt sich in Referenz [201] finden. Stellt man den erhaltenen Ausdruck um, ergibt sich

$$C_{\text{corr}} = k_{D_{\text{res}}} \frac{I_{\text{nDQ}}}{\tau_{\text{DQ}}^2} \quad (5.21)$$

mit $k_{D_{\text{res}}} = S_b^{-2} (D_{\text{HH}}^{-2}/k_0)^2$. Demnach kann mittels der Funktion I_{nDQ} für die dem DQ-Experiment zugänglichen Zeitintervalle eine Korrelationsfunktion konstruiert werden. Es muss beachtet werden, dass diese Näherung nur für den anfänglichen parabolischen Teil von I_{nDQ} gültig ist und die Näherung für größere Zeiten τ_{DQ} versagt.

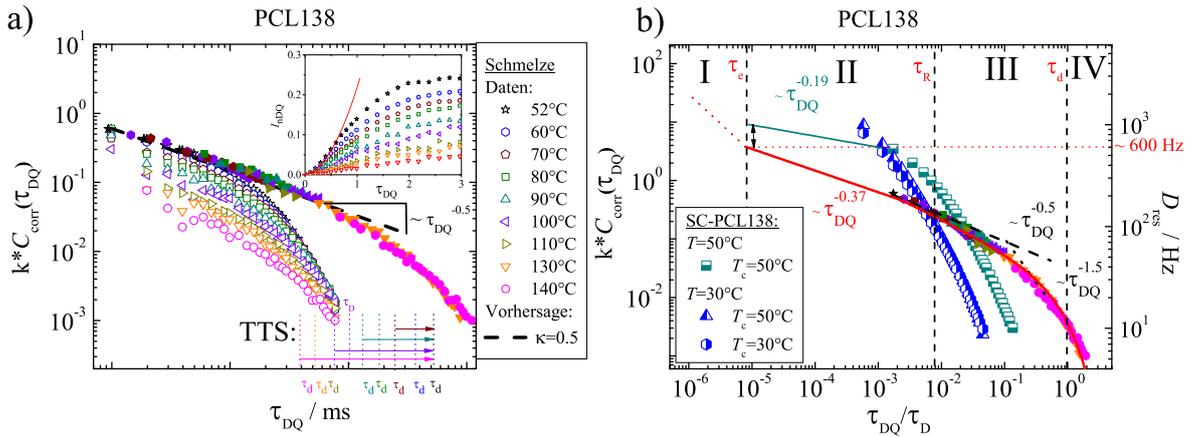


Abbildung 5.11.: **a)** Mittels 5.21 ermittelte Korrelationsfunktionen der Schmelzen von PCL138 in Abhängigkeit von der DQ-Entwicklungszeit τ_{DQ} für 52°C-140°C. An die x-Achse sind Rheologiedaten [136] bei den jeweiligen Temperaturen angetragen. Inset: Korrespondierende normierte DQ-Aufbaukurven und parabolische Näherung (*rote Linie*) für 52°C. **b)** Korrelationsfunktionen der Schmelzen (*offene Symbole*) im Vergleich mit den teilkristallinen Proben gemessen bei 50°C (*blaue Symbole*) aufgetragen gegen τ_{DQ} normiert auf τ_d . Die rote Linie kennzeichnet die Anpassung der Masterkurve.

Für die Probe PCL138 wurden temperaturabhängige Messungen an der Schmelze zwischen 52°C und 140°C durchgeführt. Abbildung 5.11 Teil **a)** zeigt die DQ-Aufbaukurven I_{nDQ} sowie die aus diesen hervorgehenden Daten für C_{corr} ermittelt nach Gleichung 5.21. Für kurze Zeiten τ_{DQ} weisen die Korrelationsfunktionen einen negativen Anstieg von etwa $\kappa = 0.5$ auf, was im Übergangsbereich von Regime II zu Bereich III erwartbar ist. Aufgrund der Messungen bei verschiedenen Temperaturen werden mittels des DQ-Experimentes, mit welchem stets die gleichen Zeitskalen untersucht werden, qualitativ unterschiedliche Bereiche der Korrelationsfunktion des Polymers untersucht. Für die niedrigeren Temperaturen nahe T_m wird der Endbereich von Regime II im Übergang zu Regime III detektiert, während für Temperaturen über 100°C Daten aufgenommen werden, die die freie Diffusion der Polymerketten widerspiegeln. In Abbildung 5.11 Teil **a)** sind die durch Rheologie bestimmten Entschlaufungsrelaxationszeiten τ_d angetragen. Für die höheren Temperaturen konnten Daten für $\tau_{DQ} > \tau_d$ ermittelt werden.

Aufgrund des beschränkten Zeitfensters des DQ-Experimentes ist es nicht möglich, eine komplette Korrelationsfunktion über viele Größenordnungen hinweg mittels eines einzigen Experimentes aufzunehmen. Durch Variieren der Temperatur können jedoch Teilstücke detektiert werden. Wie in Abschnitt 3.1.4 erläutert können diese danach auf der Zeitachse gegeneinander verschoben werden, wobei ein Verschiebungsfaktor analog Gleichung 3.9 ermittelt wird. Die gegeneinander verschobenen Daten können danach zu einer so genannten Masterkurve zusammengesetzt werden. Eine Normierung der Korrelationsfunktionen auf die aus der Rheologie bekannten Zeiten τ_d bietet sich an. Abbildung 5.11 Teil **b)** zeigt die Korrelationsfunktionen auf der normierten Zeitachse sowie die Konstruktion der Masterkurve mittels TTS. Es wird ersichtlich, dass der auf der parabolischen Näherung basierende zur Ermittlung der Korrelationsfunktionen benutzte Zusammenhang in Gleichung 5.21 jeweils nur für den Anfangsbereich der Korrelationsfunktionen benutzt werden kann. Dies ist ebenfalls in Abbildung 5.11 Teil **a)** illustriert. In Teil **b)** ist außerdem eine Anpas-

sung der Masterkurve nach Ball, Callaghan und Samulski (BCS-Fit) dargestellt [101]. Die Masterkurve weist Messdaten von Regime II bis IV auf. Die extrapolierte Restkopplung bei der Verschlaufungsrelaxationszeit τ_e ist $D_{\text{res}}(\tau_e) = 605$ Hz. Dafür wurde ein Verhalten $C_{\text{corr}} \sim \tau_{\text{DQ}}^{-0.37}$ angenommen [202]. Dies entspricht einer Abschätzung für einen maximalen Exponenten in Regime II für eine verschlaufte Polymerschmelze mit $M_w/M_e \approx 31$. Die Korrelationsfunktion für PCL138 wurde im Regime II extrapoliert. Regime I ist für das DQ-Experiment nicht zugänglich. Zur Untersuchung der Dynamik in diesen Bereichen eignen sich so genannte field-cycling-NMR Methoden [203].

Des Weiteren sind in Teil **b)** von Abbildung 5.11 die Korrelationsfunktion für die amorphe Phase der teilkristallinen PCL138 Proben, gemessen bei 30°C bzw. 50°C, dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Korrelation in diesen Proben zu Beginn des experimentell detektierbaren Bereichs deutlich schwächer als diejenigen in den Schmelzen abgefallen sind. Der negative Anstieg in Regime II kann für die Probe PCL138 nur näherungsweise analysiert werden.

5.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

5.5.1. Vergleich der Methoden

Die Analyse der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten erlaubt eine Einschätzung der Dynamik auf Ebene der segmentellen Bewegungen. Im Bild der Korrelationsfunktion der untersuchten Polymersysteme entspricht das den Regimen 0 und I in Abbildung 5.2. Prinzipiell ist eine Verknüpfung der Relaxationszeiten mit dem Abfall der Korrelationsfunktion möglich. Damit die Korrelationsfunktion analog zum Doppelquantenexperiment abgetastet werden kann, ist es jedoch nötig, die relevante Vergleichsgröße, d. h. die Larmor-Frequenz der Protonen zu variieren. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen, ist dies aufgrund des statischen Charakters des B_0 -Magnetfeldes, nicht möglich. Für solche Zwecke sind Methoden mit veränderbarem Magnetfeld gut geeignet wie die field-cycling-NMR [203].

Die Untersuchung der T_2^* -Relaxationszeiten der amorphen Anteile gibt einen oberflächlichen Einblick in die Beschaffenheit der amorphen Phase. Sie kann jedoch nur als grober Anhaltspunkt gesehen werden, da die ermittelten Zeiten T_2^* nach Gleichung 2.67 aus der eigentlichen Relaxationszeit, sowie der aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten erzeugten Relaxation mit $T_{2\text{inh}}$ zusammengesetzt ist. Ein besser geeignetes Experiment zur Untersuchung der T_2 -Relaxationszeiten ist das so genannte Hahn-Echo [204]. Die Analyse der T_2 -Zeiten hat jedoch gegenüber der DQ-NMR entscheidende Nachteile. Prinzipiell ist die ausschlaggebende NMR-Messgröße D_{HH} dieselbe wie bei den DQ-NMR-Messungen. Gegenüber Experimenten zur detaillierten Untersuchung von T_2 und der daraus abgeleiteten Modellierung [205–207] bietet das DQ-Experiment entscheidende Vorteile. In einem idealen 2-Spin-System ohne Relaxation wären die Ergebnisse beider Experimente nur dahingehend nicht gleichwertig, dass beim DQ-Experiment durch die Aufnahme zweier Signalfunktion zusätzliche Informationen erlangt werden können. Für ein System, dessen Mobilität schnell ist im Vergleich zur Zeitskala des Experimentes, erhält man im Falle der Auswertung der T_2 -Relaxation bei Vernachlässigung von experimentellen Imperfektionen ebenfalls Information über die Restkopplung. Bei einer realistischen Messung werden sich jedoch stets auch Bewegungen auf der Größenordnung des Experimentes finden lassen, was die Auswertung von T_2 -Relaxationsmessungen, wie das so genannte Hahn-Echo [204], bei

welchen die gesamte Information in der Form des FID-Signals verborgen ist, häufig schwierig und mehrdeutig macht [208]. Das DQ-Experiment hingegen bietet wie beschrieben die Möglichkeit mittels Normierung des DQ-Signalanteils auf das Gesamtsignal die Relaxationsanteile, welche sich in beiden Signalteilen I_{DQ} und I_{ref} befinden, herauszurechnen und einzeln auszuwerten.

5.5.2. Interpretation der Ergebnisse

Die Frage, ob eingeschränkte Systeme einen im Vergleich zum nicht eingeschränkten Zustand veränderten Glasübergang durchleben, war und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Mittels stichprobenartiger Messungen konnte gezeigt werden, dass sich der Glasübergang in den durch kristalline Lamellen eingeschränkten amorphen Bereichen der teilkristallinen Struktur durch die Existenz letzterer im Vergleich zur Schmelze in PCL nicht wesentlich ändert. Das bedeutet, dass das Verhalten segmenteller Bewegungen nicht davon abhängt, ob sich die Polymerkette in der freien ungestörten Schmelze oder eingeschränkt im amorphen Bereich zwischen kristallinen Strukturen befindet. Die Korrelationsfunktion verhält sich in den Regimen 0-I dementsprechend analog. Aufgrund des Resultates in PCL, dass die Segmentdynamik nicht wesentlich durch die Ausbildung der teilkristallinen Struktur verändert wird, könnten mittels einer breit angelegte Analyse der ^{13}C - T_1 -Relaxationzeiten in den PCL-Proben voraussichtlich keine über das bisherige Maß hinausgehenden Informationen erlangt werden. Aus diesem Grund wird auf eine Untersuchung der ^{13}C - T_1 -Relaxationzeiten der anderen PCL-Proben verzichtet.

Im Gegensatz dazu wurde in PEO-Proben festgestellt, dass es hier Diskontinuitäten bezüglich der Segmentbewegung bei der Schmelztemperatur gibt. Nach den Erläuterungen in Abschnitt 5.2.4. eignet sich die amorphe Phase von PCL also sehr gut zur Untersuchung mittels DQ-NMR, während dies in PEO nur bedingt der Fall ist. Dabei könnten die hohen Kristallinitäten in den PEO-Proben eine Rolle spielen, bei welchen die amorphen Phasen auch aufgrund ihrer geringen Dicke oft sehr stark eingeschränkt sind. Außerdem kann angenommen werden, dass es die α_c -Relaxation den PEO-Proben erlaubt aufgrund von Kettentransport aus den amorphen Bereichen während der Kristallisation weiter zu verdicken und die amorphen verschlauften Bereiche weiter unter Spannung zu bringen, was auch die Segmentbewegungen einschränken könnte. Dieser Prozess ist sowohl während, als auch nach einer eventuellen Entschlafung der Ketten denkbar.

Die amorphe Phase von PCL konnte oberflächlich mittels der Analyse der T_2^* -Relaxationszeiten und ausführlich mit DQ-NMR-Experimenten untersucht werden. Dabei konnten sowohl eine Molekulargewichtsabhängigkeit, als auch eine solche von Mess- und Kristallisationstemperatur herausgearbeitet werden. Abbildung 5.12 zeigt den Vergleich der ermittelten Restkopplungen und der Relaxationszeiten T_2^* . Trotz der ungenauen Bestimmung der T_2 -Zeiten stimmen die Ergebnisse grob betrachtet qualitativ mit den ermittelten Restkopplungen überein. Im quasistatischen Limit gilt dann der Zusammenhang

$$e^{-\frac{1}{2} \frac{9}{20} D_{\text{res}}^2 t^2} \cong e^{-(t/T_2)^2}. \quad (5.22)$$

In Abbildung 5.11 Teil **b)** wurden die normierten Korrelationsfunktionen der Schmelze von PCL138 ebenso wie die der amorphen Phase des Polymers im teilkristallinen Zustand aufgetragen. In beiden Fällen wurden C_{corr} in Regime II weiterextrapoliert. Die Schmelze hat bei der Verschlaufungsrelaxationszeit τ_e eine extrapolierte Kopplung von 605 Hz. Das liegt in etwa bei den für PCL138 bei 50°C festgestellten Restkopplungen. Um die Verschlaufungsdichte zu vergleichen, müssen die Restkopplungen bei τ_e verglichen

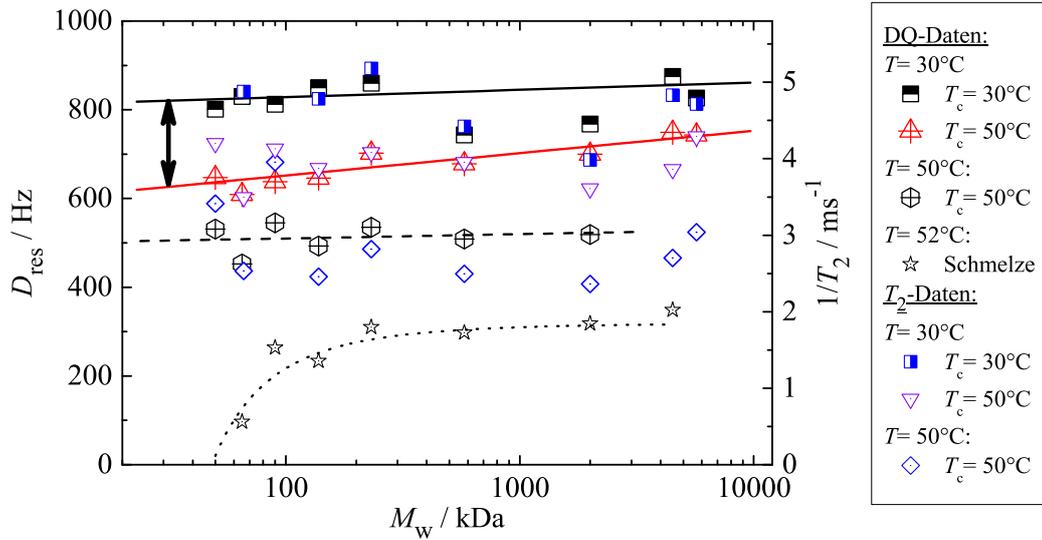


Abbildung 5.12.: Darstellung aller im amorphen Bereich der PCL-Proben ermittelten dipolaren Restkopplungen sowie der in den selben Proben ermittelten Relaxationszeiten T_2^* .

werden. Eine Extrapolation der Korrelationsfunktion der Daten von PCL138-50 gemessen bei 50°C mittels $C_{\text{corr}} \sim \tau_{\text{DQ}}^{-0.19}$ (siehe Tab. 5.1)). Es ergibt sich eine Restkopplung $D_{\text{res}}^{\text{SC}}(\tau_e) \approx 1030 \text{ Hz}$. Die Kopplung im amorphen Bereich des teilkristallinen PCL138-50 liegt damit bei τ_e um einen Faktor 1.7 höher als in der Schmelze. Dies zeigt, dass die Verschlaufungsdichte im amorphen Bereich des teilkristallinen Zustands im Vergleich zur Schmelze um mehr als 50% erhöht ist oder der scheinbare Abstand der Verschlaufungen sinkt um mehr als ein Drittel. Von großer Relevanz ist die Frage, ob die Restkopplungen hauptsächlich durch Fixierung der Ketten in den kristallinen Bereichen bestimmt werden oder tatsächlich die Dichte der Verschlaufungen den Wert für D_{res} dominiert. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen nahe, dass zweiteres die realistischere Option darstellt. Zum einen ist der mittlere Röhren-Durchmesser d_{tub} mit 3.9 nm stets deutlich kleiner als die Dicke der amorphen Bereiche d_a (siehe Tab. 4.1). Dies bedeutet, dass die Ketten im amorphen Bereich mehrfach verschlauft sein müssen. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass d_a stetig steigt, mit größer werdendem Molekulargewicht. Wäre D_{res} durch Fixierung in den Kristalliten dominiert, müsste es mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Es ist jedoch ein positiver Anstieg für $D_{\text{res}}(M_w)$ zu verzeichnen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Dichte der Verschlaufungen ρ_{ent} die Stärke der Restkopplung dominiert. Ein analoger Vergleich der Restkopplung bei τ_e kann für alle Molekulargewichte vorgenommen werden. Dabei ergibt sich stets, dass die scheinbare Verschlaufungsdichte um etwa das Zweifache erhöht ist im Vergleich zur Schmelze (siehe Abb. 5.13). Dies soll im folgenden Kapitel modellhaft erläutert werden.

Die Unterschiede in den Restkopplungen zwischen Messungen bei 50°C und solchen bei 30°C , welche mit dem Abfall der Korrelationsfunktion in Regime II einhergehen, sind nur augenscheinlich trivial. Vielmehr zeigt dieser Unterschied, dass auch in den eingeschränkten amorphen Phasen die Mobilität der Ketten bei Abkühlen weiter eingeschränkt wird, obwohl davon auszugehen ist, dass die Ketten in mehrere Kristallite gleichzeitig eingebaut

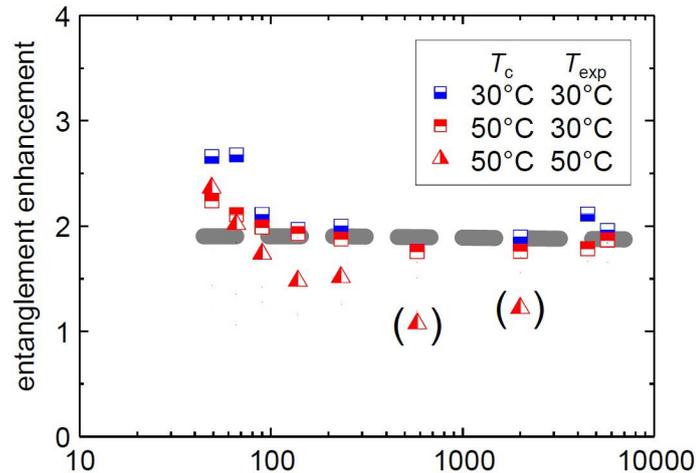


Abbildung 5.13.: Verhältnis der scheinbaren Verschlaufungsdichte in den teilkristallinen PCL-Proben im Vergleich zum Wert in der Schmelze bei τ_e in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (Abbildung von Kay Saalwächter).

und dort fixiert sind [209]. Des Weiteren konnte bei 30°C für die bei höherer Temperatur kristallisierten Proben stets niedrigere Kopplungen gemessen werden. Außerdem gehen höhere Kristallisationstemperaturen mit homogenerer Dynamik und breiteren amorphen Bereichen einher (siehe Tab. 4.1 und Abb. 4.5). Die Unterschiede zwischen den amorphen Dicken bei unterschiedlicher Kristallisationstemperatur liegt dabei im Bereich von 0-40%. Die molekulargewichtsabhängig unterschiedlichen d_a weichen dagegen um ein Vielfaches voneinander ab. Außerdem widerlegen die Messungen der Kopplungskonstanten ein von der Dicke der amorphen Phase dominiertes Verhalten von D_{res} . Trotz größer werdender amorphen Dicken und damit einhergehender abnehmender Einschränkungen der Ketten-teile werden mit zunehmendem Molekulargewicht höhere ($T = 30^\circ\text{C}$ und $T_c = 50^\circ\text{C}$) oder ähnliche ($T/T_c = 30^\circ\text{C}$ und $T/T_c = 50^\circ\text{C}$) Restkopplungen gemessen.

Bei der Kristallisation müssen die zuvor in der Schmelze vorhandenen Verschlaufungen aufgelöst oder in den amorphen Bereich verschoben werden. Das hier vorliegende Ergebnis zeigt, dass die Verschlaufungsdichte in den amorphen Bereichen der teilkristallinen Struktur höher ist, wenn bei niedrigerer Temperatur kristallisiert wird. Dies deckt sich mit Messungen der Verschlaufungsdichte an gestreckten PCL-Proben mittels der Detektion von Spannungs-Dehnungs-Kurven [136].

6. Modellbildung und Diskussion

In diesem Kapitel wird mittels der bisherig zusammengestellten Ergebnisse und Interpretationen ein Modell entwickelt, welches in der Lage ist, die Herausbildung der finalen teilkristallinen Strukturen mit den erlangten Informationen über die Dynamik in kristalliner und amorpher Phase in Einklang zu bringen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit seien die ermittelten Eigenschaften und Abhängigkeiten hier noch einmal zusammengefasst, aus welchen im Folgenden ein Modell entwickelt werden soll, das in der Lage ist diese vorherzusagen.

Dicke der kristallinen und amorphen Bereiche:

- In PCL ist die Lamellendicke nur marginal vom Molekulargewicht abhängig und außerdem bei höherer Kristallisationstemperatur nur leicht erhöht. In PEO steigt die Lamellendicke mit dem Molekulargewicht stark an bei höherer Kristallisationstemperatur. Bei niedrigem T_c ist der Effekt stark abgeschwächt.
- Die Dicke der amorphen Bereiche hängt in PCL stark vom Molekulargewicht ab. Bei höherer Kristallisationstemperatur ist dieser Effekt umso stärker, während die amorphe Dicke in PEO stets ähnliche Werte annimmt.

Kristallinität:

- PEO weist im Vergleich zu PCL hohe Kristallinitäten auf
- Die Temperaturabhängigkeit der Kristallinität in PEO ist gering. Es bildet sich ein Plateauwert aus.
- In PCL zeigt sich eine kontinuierliche Änderung der Kristallinität bei Änderung der Messtemperatur

Intrakristalline Mobilität:

- α_c -Mobilität in PEO konnte nachgewiesen werden, während PCL crystal-fixed ist.
- Mit steigender Temperatur gibt es zunehmend mehr Defekte in den kristallinen Bereichen von PEO.
- Die die α_c -Relaxation verursachende Defekterzeugung an den Übergangsbereichen zwischen kristalliner und amorpher Phase ist unabhängig von der Dicke der entstehenden Lamelle.

Dynamik im amorphen Bereich:

- In PCL ist der Glasübergang im amorphen Bereich der teilkristallinen Struktur näherungsweise gleichgeartet, dem in der Schmelze, während die Segmentdynamik in amorphem PEO durch die Ausbildung von umgebenden kristallinen Lamellen gestört wird
- Die Kettendynamik in den amorphen Bereichen von PCL ist abhängig von der Mess-temperatur. Außerdem hängt die Mobilität bei Messung bei gleicher Temperatur von der Präparationstemperatur und dem Molekulargewicht des verwendeten Polymers ab. Die Abhängigkeit von T_c ist dabei für kleine Molekulargewichte stärker ausgeprägt.

Bei Abkühlen der Polymerschmelze unter die Gleichgewichtskristallisationstemperatur T_m^∞ ordnen sich Polymerkettenteile parallel zueinander an, um ihre freie Energie zu minimieren. Die Kettenlänge, ab welcher Ketten gefaltet werden und die daraus resultierende Länge der initial angeordneten Kettenteile d_0 folgt dabei den klassischen Überlegungen zur Kinetik der Ketten [5, 108]. Dies geschieht, wenn der Enthalpiegewinn durch die Zustandsänderung größer ist als der Verlust an Entropie durch die Ausbildung einer geordneten Struktur (siehe Gl. 3.19). Dabei müssen die Verschlaufungen, welche sich zuvor in dem nun geordneten Probenvolumen befinden, aus diesem verdrängt werden. Ist die Dichte der geometrischen Einschränkungen zu hoch, ist eine Kristallisation nicht möglich. Künstlich kann dieser Fall durch Vernetzung der Polymerketten untereinander erzeugt werden. Hierbei werden jedoch auch häufig Fremdgruppen mit in das Polymermaterial eingebracht, welche die Kristallisation langreichweitig beeinflussen. Ist ein Netzwerk genügend dicht vernetzt, wird die Kristallisation unterdrückt, da sich die Ketten aufgrund ihrer geometrischen Beschränkungen nicht mehr parallel ordnen können. Roland und Aronson ermittelten in Polydimethylsiloxan (PDMS), dass Kristallisation 8 Monomereinheiten entfernt von einem Vernetzungspunkt unterdrückt wird [210]. Nur PDMS-Netzwerke mit mehr als 8 Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten können kristallisieren. Es kann also eine Vernetzungsdichte $\rho_{nw/cr}$ definiert werden, oberhalb welcher Kristallisation ausgeschlossen ist. Diese ist von der Temperatur abhängig, da eine stärkere Unterkühlung den Enthalpiegewinn bei Kristallisation weiter erhöht. Wurde ein Polymersystem weniger stark vernetzt, wird die Kristallisation im Vergleich zur Schmelze nur erschwert, da die Ketten durch die Vernetzungspunkte zusätzliche Einschränkungen erfahren und an ihren Enden an diese angebunden sind.

Aus den Messergebnissen, in welchen unterschiedliche amorphe Dynamik und amorphe Dicken festgestellt wurden, kann geschlossen werden, dass es bei Kristallisation nicht möglich ist, alle Verschlaufungen sofort aufzulösen. Aus diesem Grund muss sich beim Wachstum der kristallinen Lamellen in den amorphen Bereich hinein um diese Lamellen ein Bereich erhöhter Verschlaufungsdichte ρ_{ent} ergeben. Abbildung 6.1 a) zeigt die Verschlaufungsdichte in Abhängigkeit vom Abstand d von einer initialen kristallinen Lamelle. ρ_{ent} hat dabei in der Nähe des kristallinen Bereiches ein Maximum und nimmt dann kontinuierlich bis zum Gleichgewichtswert $\bar{\rho}_{ent}$ ab. Es kann angenommen werden, dass es dabei eine temperaturabhängige kritische Verschlaufungsdichte ρ_{cr} analog den Überlegungen im Netzwerk und zu $\rho_{nw/cr}$ gibt, oberhalb welcher Kristallisation unterdrückt wird. Diese definiert einen Bereich im Abstand d_{cr} um die kristallinen Lamellen herum, in welchem das Ausbilden einer weiteren lamellaren Struktur ausgeschlossen wird. Dieser Vorgang ist generell abhängig vom Molekulargewicht des beobachteten Polymersystems. Zum einen ist es denkbar, dass die Verschlaufungen in der Nähe des kristallinen Bereichs nach oder während

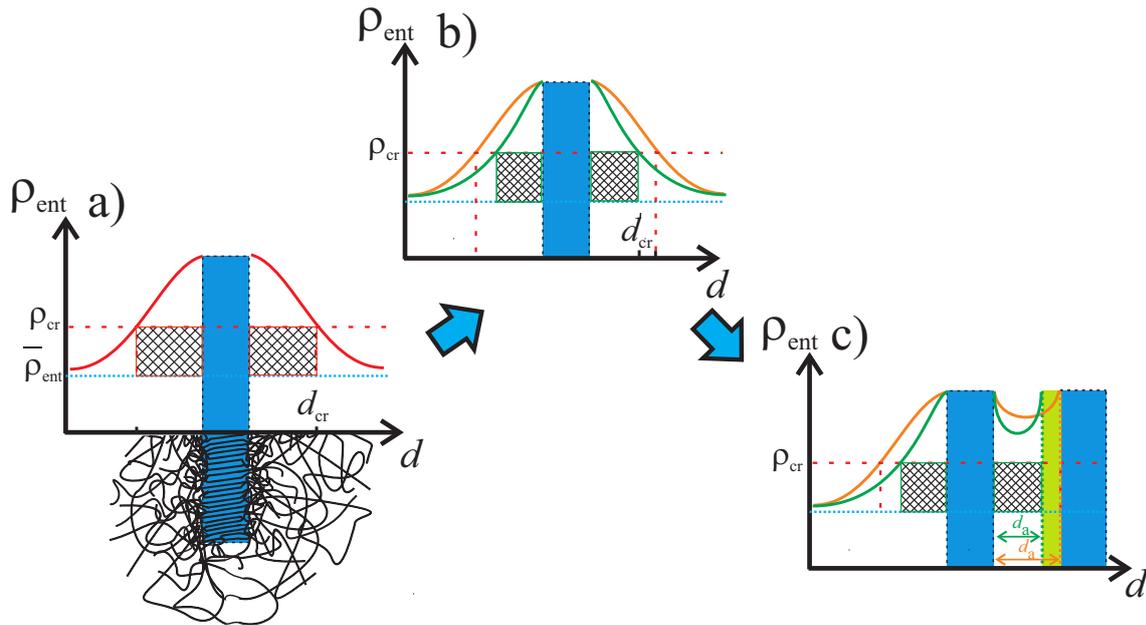


Abbildung 6.1.: Strukturbildungsmodell für crystal-fixed Polymere. **a)** Die Verschlaufungsdichte ρ_{ent} (*rot*) ist in der Nähe der initialen Lamellen im Vergleich zum Wert in der Schmelze ($\bar{\rho}_{\text{ent}}$) erhöht (*blau Linie*). Übersteigt sie den kritischen Wert ρ_{cr} , kann eine weitere Lamelle in diesen Bereich (*schraffiert*) nicht hineinwachsen. **b)** Unterschiedliche Verschlaufungsdichten in der Nähe der initialen Lamellen ergeben unterschiedlich große Bereiche, in welchen Kristallisation ausgeschlossen ist. **c)** Diese Bereiche bilden schlussendlich die amorphen Bereiche in der finalen teilkristallinen Struktur.

Ausbildung der kristallinen Lamellen teilweise in den amorphen Bereich wandern und das Ungleichgewicht der Verschlaufungsdichte somit verringern. Da die verschlaufte Kettenteile in der Nähe der Lamellen mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Kristall eingebaut sind, ist die Kettendynamik mit dem Phänomen der stark molekulargewichtsabhängigen arm-retraction verknüpft (siehe Kapitel 3). Zum anderen ist es möglich, dass Systeme höheren Molekulargewichts aufgrund der größeren Anzahl von Verschlaufungen in der Schmelze [120] und der geringeren Möglichkeit diese aufzulösen, schon zum Zeitpunkt der Ausbildung der lamellaren Struktur eine höhere Verschlaufungsdichte in der Nähe der Lamellen haben. In beiden Fällen ergibt sich das in 6.1 **b)** dargestellte Bild. Es werden zwei Molekulargewichte zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Ausbildung der initialen Lamellen verglichen. Da es langsamer relaxiert, geht das höhere Molekulargewicht mit einer höheren Verschlaufungsdichte in der Nähe des kristallinen Bereichs und damit mit einem breiteren Bereich d_{cr} , in welchem weitere Kristallisation ausgeschlossen ist einher. Passiert nun eine weitere lamellenartig wachsende kristalline Struktur während seines Wachstums die initialen Lamellen, kann diese nicht in den Bereich d_{cr} hineinwachsen. Vielmehr kommt das Wachstum dieser zweiten Struktur im Abstand d_{cr} von den ursprünglich vorhandenen Lamellen zum Ende und konserviert den amorphen Bereich zwischen beiden Lamellen. Abbildung 6.1 Teil **c)** zeigt den Fall erneut für zwei verschiedene Molekulargewichte. Beim höheren Molekulargewicht führt der größere Bereich ausgeschlossener Kristallisation d_{cr} final zu einer höheren Dicke des amorphen Bereichs in PCL. Damit einher geht auch eine geringere Kristallinität der PCL-Proben bei hohem Molekulargewicht, da ein größerer Teil der amorphen Bereiche in einem nicht weiter kristallisierbarem Zustand verbleibt.

Des Weiteren lässt sich in diesem Bild die annähernd gleiche und nur schwach vom Molekulargewicht abhängige Restkopplung in den amorphen Bereichen bei langsamer Kristallisation, d. h. hohen Kristallisationstemperaturen und hoher Messtemperatur verstehen. Es wird einfach soweit in die amorphen Bereiche hinein kristallisiert, bis der Grenzbereich d_{cr} erreicht ist. Wird PCL nun heruntergekühlt, steigt auch die Bereitschaft des Polymers in Bereichen nachzukristallisieren, in welchen $\rho_{cr}(T)$ bei höherer Temperatur noch zu niedrig lag. Für die inhomogeneren amorphen Phasen der PCL-Proben kleineren Molekulargewichts ist dies am effektivsten möglich. In der homogeneren amorphen Phase der Proben mit größerem Molekulargewicht scheint weniger nachkristallisierbares amorphes Material übrig zu sein, so dass die Kopplung durch Abnahme der Kettenbeweglichkeit beim Abkühlen des verschlauften Materials zunimmt. Es ist ebenfalls möglich, dass die amorphe Phase der kleineren Molekulargewichte auch in der finalen Struktur noch beweglicher ist. Dies würde durch den Befund niedriger Exponenten des Abfalls der Korrelationsfunktion für hohe Molekulargewichte untermauert.

Gestützt wird die Abhängigkeit der Dicke der amorphen Regionen von der Verschlaufungsdichte in dem vorgestellten Strukturbildungsmodell von Messungen an zyklischen PCL-Proben, also ringförmigen Systemen [211]. Mittels NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die amorphen Bereiche im Vergleich mit linearen Systemen deutlich verkleinert waren und dadurch die Kristallinität in den ringförmigen Proben erhöht ist. Dies geht einher mit der Vorstellung der Ausbildung größerer amorpher Bereiche, bei erhöhter Verschlaufungsdichte.

Werden die Proben bei niedriger Temperatur kristallisiert, ist die Kristallisation insgesamt stark beschleunigt [136]. Der Molekulargewichtseffekt auf die amorphen Dicken in PCL ist schwächer. Auch dies lässt sich mittels des in Abbildung 6.1 dargestellten Modells verstehen. Bei niedriger Kristallisationstemperatur kann aufgrund des höheren Gewinns an Enthalpie weiter in die amorphen Bereiche kristallisiert werden, auch wenn dort die Verschlaufungsdichte bereits relativ hoch ist. $\rho_{cr}(T)$ liegt dann höher, d. h. die mit der Ordnung der Ketten einhergehende Entropie kann durch den Enthalpiegewinn weiter erhöht werden. Aus diesem Grund liegen die amorphen Dicken von PCL bei Kristallisation bei tiefer Temperatur unterhalb derer bei hoher Kristallisationstemperatur. Ein weiteres Indiz ist die höhere Kristallinität. Die Strukturbildung ist schnell im Vergleich zur etwaigen Relaxation nach Bildung initialer Lamellen oder auch im Vergleich zur Entschlaufung während der primären Anordnung von Kettenteilen nach dem Modell von Strobl [7]. Dies führt zu einer schwächeren Molekulargewichtsabhängigkeit der Dicke der amorphen Bereiche von PCL bei niedriger Kristallisationstemperatur. Außerdem konnte A. Seidlitz [136] eine hohe Verteilungsbreite der Dicke der amorphen Bereiche nachweisen, was mit dem vorgestellten Strukturbildungsmodell und den T_2 -Messungen in der amorphen Phase einhergeht, bei welchen in PCL eine Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen erhalten wurde. Mit Hilfe von Diffusions-NMR Messungen an PCL konnte festgestellt werden, dass die Verteilung von amorpher Phase und Interphase im teilkristallinen Zustand eher inhomogen ist [212]. Es zeichnet sich kein klares Bild eines kontinuierlichen kristallin-Interphase-amorph Übergangs ab. Vielmehr sind die Interphasenbereiche inselartig in die kristallinen Bereiche eingebaut.

Für PEO zeichnet sich ein differenzierteres Bild ab. In Abschnitt 4.2.3. wurde die intrakristalline Dynamik in PEO lamellendicken- und temperaturabhängig bestimmt. Unter anderem bei 30°C und 50°C wurden Korrelationszeiten für den α_c -Prozess von 1.8-13.5 μ s

Messprobe	$\tau_{\text{dif}}(30)^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{dif}}(60)^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{cr}}(30)^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{cr}}(60)^\circ\text{C}$
Einheit	ms	ms	ms	ms
PEO187	0.74	0.08	0.16	170
PEO53	0.61	0.08	0.15	750
PEO1	0.06	-	0.01	-

Tabelle 6.1.: Charakteristische Kettendiffusionszeiten τ_{dif} in PEO Kristallen aus den Werten aus Tabelle 4.2 (mit Gleichung 6.2) im Vergleich mit der Lamellenwachstumszeit τ_{cr} ermittelt nach Gleichung 6.3 mittels Kristallwachstumsgeschwindigkeiten aus Referenz [136].

ermittelt. Mittels der Ergebnisse in Kapitel 4 konnte für den Sprungprozess folgender Zusammenhang mit der Lamellendicke und der Temperatur hergeleitet werden:

$$\tau_c(T, d_c) = 8 \times 10^{-8} \text{ s} \times \left(\frac{d_c}{4.6 \text{ nm}} + 0.77 \right) \times e^{\frac{64.5 \text{ kJ/mol}}{RT}}. \quad (6.1)$$

Die in Abschnitt 4.6 vorgestellten Simulationen nehmen einen random walk eines Defektes im PEO Kristall, wobei ein einzelner Defektsprung eine Translation der Helix um $d_{\text{trans}} = 1 \text{ nm}$ innerhalb der Zeit τ_c in Kettenrichtung bewirkt. Die mittlere quadratische Strecke einer einzelnen wandernden Helix kann also bei n Einzelsprüngen genähert werden mit $\Delta d^2 = n d_{\text{trans}}^2$. Die Zeit, in welcher die Kette über die Entfernung Δd migriert sei τ_{dif} . Dementsprechend ergibt sich die mittlere Zeit, in der die Kette über eine Lamelle der Dicke d_c wandert zu

$$\tau_{\text{dif}}(\Delta d = d_c) = \tau_c \frac{d_c^2}{d_{\text{trans}}^2}. \quad (6.2)$$

Bei 30°C ergibt sich z. B. für PEO187-30 $\tau_{\text{dif}}(16.9 \text{ nm}) = 743 \mu\text{s}$ und analog für PEO1-30 $\tau_{\text{dif}}(5.9 \text{ nm}) = 62.6 \mu\text{s}$. Diese Werte können nun mit dem Kristallwachstum verglichen werden. Kennt man die Kristallwachstumsgeschwindigkeit μ_{cr} , lässt sich damit die Zeit τ_{cr} errechnen, in welcher eine Lamelle über eine bestimmte Strecke wächst. Dabei ist es sinnvoll die Zeit zu ermitteln, in welcher sich der Kristall über die Dicke einer Lamelle ausbreitet. Es gilt

$$\tau_{\text{cr}}(T) = \frac{d_c}{\mu_{\text{cr}}(T)}. \quad (6.3)$$

Mittels optischer Mikroskopie konnte A. Seidlitz die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten in den in dieser Arbeit untersuchten Proben ermitteln. Aus diesen Daten konnten die Zeiten τ_{cr} abgeschätzt werden. In Tabelle 6.1 sind die Werte zusammen mit den Diffusionszeiten vergleichend dargestellt. Bei 30°C ist die Kettendiffusion über eine Lamellendicke ähnlich schnell, wie die die Kristallisation über diese Strecke. Im Vergleich mit dem α_c -Sprungprozess ist die Kristallisation also eher schnell. Dies führt dazu, dass bei dieser Kristallisationstemperatur der durch den intrakristallinen Sprungprozess entstehende Effekt der Reorganisation von Kettenteilen während und nach der Ausbildung der initialen Lamelle gering ist. Tendenziell läuft die Kristallisation in diesem Fall dann zunehmend ähnlicher wie die im crystal-fixed Polymer PCL ab. In Abbildung 4.7 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Kristallinität für bei niedriger Temperatur kristallisiertem PEO wie in den PCL-Proben.

Außerdem sind in Tabelle 6.1 die Werte bei 60°C dargestellt. Bei dieser Temperatur ist

die charakteristische Zeit für die Reorganisation der Ketten τ_{dif} um ca. 3 Größenordnungen kürzer als die Kristallisation. Das heißt, theoretisch kann eine Monomereinheit 1000 mal durch den Kristall hin und her diffundieren, bis die Anlagerung einer einzelnen Lamelle abgeschlossen ist. Zwar bleibt unklar, ob τ_{cr} als mittlere Wachstumszeit der Lamelle tatsächlich auch die Geschwindigkeit der Anlagerung einer einzelnen Kettenteils beschreibt, trotzdem bleibt nach Anlagerung dieses Kettenteils in jedem Fall sehr viel Zeit zur Reorganisation. Dies führt zu einem veränderten Kristallisationsmechanismus in bei hohen Temperaturen kristallisiertem PEO. Nach oder während Ausbildung der initialen kristallinen Lamellen reorganisieren sich die Ketten so, dass dickere Lamellen ausgebildet werden können als vom Modell in Abbildung 6.1 vorhergesagt. Die Verschlaufungen können weiter in die amorphe Phase hineingeschoben werden und erlauben so ein weiteres Wachstum der kristallinen Lamellen. Schematisch ist dies in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Verschlaufungen in den amorphen Schichten werden wiederum bis zu einem Grenzwert ρ_{α_c} verdichtet. Ab diesem Wert übersteigt der aus den Verschlaufungen resultierende entropische Druck den enthalpischen Druck, welcher durch Enthalpiegewinn bei weiterer Kristallisation erzeugt wird. Die amorphen Phasen von PEO sind demnach eher gleichartig beschaffen, was auch durch die T_2 -Relaxationszeit-Messungen gestützt wird. Außerdem sind für die Dicke der amorphen Phasen geringe Verteilungsbreiten zu erwarten. Die kristallinen Bereiche können immer soweit verdicken, bis der sie umgebende amorphe Bereich den Wert ρ_{α_c} hat. Dies wurde in ähnlicher Form bereits von Iwata [119] vorgeschlagen. Aufgrund des unterschiedlichen Abstandes verschiedener Kristallisationskeime und des variierenden Abstandes initialer kristalliner Lamellen innerhalb eines Sphäroliths sind zuerst auch die amorphen Bereiche unterschiedlich dick. Je nach ihrer ursprünglichen Dicke d_a können auf deren Kosten dann die kristallinen Lamellen unterschiedlich stark verdicken. Das Dickenwachstum wird also durch den entropischen Druck in der amorphen Phase kontrolliert. Aus diesem Grund ergibt sich für die kristallinen Lamellen eine größere Verteilungsbreite. Beide Aussagen zu den Verteilungsbreiten decken sich mit Kleinwinkelstreuungsexperimenten durchgeführt von A. Seidlitz [136]. Kristallisation und Reorganisation zusammen ergeben in PEO also die finale Struktur. Ähnliche Resultate wurden bereits von Rault [111] und Hikosaka [110] vorgeschlagen. Das Anwachsen in Richtung der Wachstumsfront und das lamellare Dickenwachstum finden also auf der gleichen Zeitskala statt. Mit Hilfe von mehrere Messmethoden kombinierenden Experimenten an ringförmigen PEO-Proben im Vergleich zu deren linearen Gegenstücken konnte gezeigt werden, dass auch in PEO-Proben die Verschlaufungsdichte einen großen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten hat [213]. In PEO-Ringen, in welchen im Vergleich zu linearem PEO geringere Verschlaufungsdichten zu finden sind, bilden einfacher und schneller größere Lamellendicken aus und können sich leichter reorganisieren. In der Literatur ist das Phänomen größerer Lamellendicken in linearen crystal-mobile Polymeren vor allem am Beispiel von PE untersucht wurden. Häufig wird das Phänomen als *lamellar-thickening* beschrieben und meint eine nachträgliche Verdickung der Lamellen aufgrund langsamer Reorganisation verursacht durch den α_c -Prozess [214–217]. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, dass nach Ausbildung der initialen Struktur ein Verdickungsprozess noch in der Lage ist, die kristallinen Lamellen auf das doppelte ihrer anfänglich bereits ausgebildeten Lamellendicke anwachsen zu lassen. Schmidt-Rohr et al. konnten mittels NMR-Experimenten an PE-Proben einen festen Neigungswinkel nachweisen, der durch die Ketten in den kristallinen Bereichen und die kristallin-amorph Grenzfläche eingeschlossen wird [186]. Dieser wird verursacht durch die Kettendichte am Übergang zwischen amorpher und kristalliner Phase. Für PEO-Ketten mit Helixstruktur im Kristall sind geneigte Ketten aufgrund des größeren zur Verfügung stehenden Platzes am Übergang kristallin-amorph weniger wichtig [186].

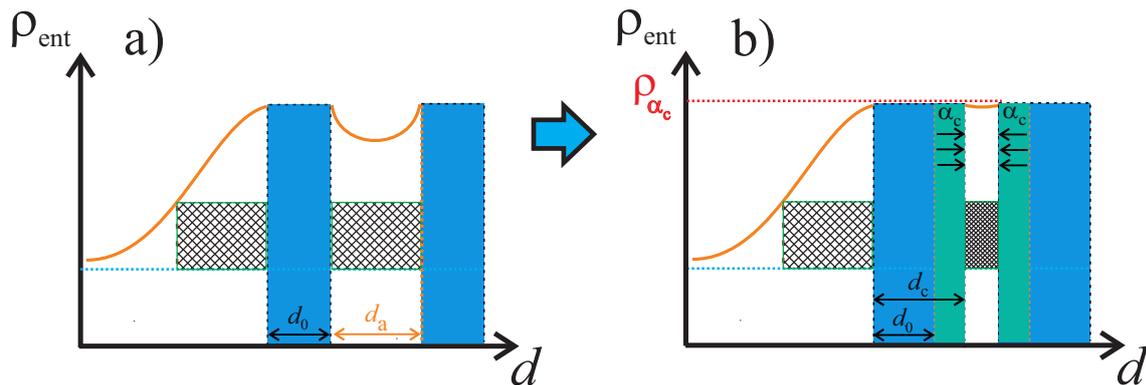


Abbildung 6.2.: Erweitertes Strukturbildungsmodell in crystal-mobile Polymeren. **a)** Die Ausbildung initialer Lamellen erfolgt analog dem in Abbildung 6.1 vorgestellten Modell. **b)** Die α_c -Relaxation führt zu weiterem Wachstum der kristallinen Lamellen ermöglicht durch Reorganisation der Polymerketten.

Insgesamt kann geschlussfolgert werden, dass die Kristallisation in PCL global eine weniger stabile Struktur hervorbringt, d. h. die Struktur lässt sich durch Variieren der Temperatur nachträglich leichter beeinflussen. Es handelt sich dabei um Einschubkristallisation in die amorphen Bereiche mit klassischer Wahl der Annahme der am schnellsten wachsenden kristallinen Lamelle d_0 bei dieser Temperatur. Im Gegensatz dazu zeigt PEO temperaturstabiles Verhalten, wenn es bei hoher Temperatur kristallisiert wird. Außerdem zeigt sich dann eine deutlich höhere Kristallinität, wie von Boyd für crystal-mobile Polymere vorhergesagt [26]. Wird es bei niedriger Temperatur kristallisiert, verhält es sich tendenziell zunehmend ähnlich wie ein crystal-fixed Polymer. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Testmessungen zeigen dann ein zeitlich nicht stabiles Verhalten der Messproben. Außerdem verändern sich die Messparameter durch so genanntes *aging* über die Größenordnung von Tagen. Mittels Messungen an sternförmigen PCL-Proben konnte gezeigt werden, dass durch den Einbau von zusätzlichen Beschränkungen, welche mit der Struktur von an einen zentralen Kern gebundenen Polymerkettenarmen einhergehen, Schmelztemperatur und Wachstumsgeschwindigkeit stark reduziert sind [218]. Allerdings ist dieses Verhalten auch bei PEO-Proben zu beobachten [219]. Im Zuge der Master-Arbeit [220] von M. Schulz durchgeführte Flash-DSC Messungen, welche sehr schnelles Heizen des Probenmaterials erlauben, bestätigen diese Kategorisierung. Mittels dieser ist es möglich, Reorganisation während des Aufheizens zu unterdrücken. Während PCL direkt oberhalb der Kristallisationstemperatur beginnt aufzuschmelzen, schmelzen die durch den α_c -Prozess verdickten Lamellen von PEO erst deutlich oberhalb T_c .

7. Zusammenfassung

Im Folgenden sollen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Erkenntnisse zusammengefasst werden. Ziel der Arbeit war es, den Einfluss von Probenpräparation, Molekulargewicht und intrinsischen Eigenschaften verschiedener Polymersysteme auf die Ausbildung der finalen Struktur in teilkristallinen Polymeren zu untersuchen. Dafür wurden die Polymersysteme PCL (*crystal-fixed*) und PEO (*crystal-mobile*) mittels NMR-Experimenten schematisch untersucht. Es standen verschiedene Molekulargewichte zur Verfügung, welche bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen präpariert wurden.

Zur Untersuchung der kristallinen Bereiche wurde die ^1H -FID-Analyse benutzt. Zunächst konnten dadurch die Kristallinität und in Verbindung mit Kenntnis der Langperiode auch die Dicke der kristallinen Lamellen in Erfahrung gebracht werden. Dabei konnten für PEO hohe Kristallinitäten und Lamellendicken gefunden werden, wenn dieses bei höheren Temperaturen kristallisiert wird. Die intrakristalline Mobilität in PEO wurde lamellendickenabhängig mittels Anpassung der ^1H -FIDs, des CODEX-Experimentes sowie Messungen der $R_{1/\rho}$ -Relaxationsraten analysiert, wobei sich ergab, dass die Defektentstehungsrate nicht von der Lamellendicke abhängt und es sich somit um einen lokalen Prozess handelt. Dies konnte in Verbindung mit Monte-Carlo-Simulationen des Sprungprozesses für eine einzelne Lamelle simuliert werden. Das ursprünglich für PE entwickelte Bild einer *random-walk* ähnlichen Defektwanderung in Verbindung mit Defekten, die in den Interphasenbereichen entstehen, welches bei den Simulationen angenommen wurde, muss mittels atomistischer Simulation überprüft werden. Außerdem konnten scheinbar unterschiedliche Ergebnisse der verschiedenen Methoden mittels Analyse der Verteilung der Korrelationszeiten des Sprungprozesses miteinander in Einklang gebracht werden.

Zur Untersuchung der Dynamik in den amorphen Bereichen wurde eine Untersuchung der ^{13}C -Korrelationszeiten vorgenommen und das Doppelquanten-NMR-Experiment benutzt. Mittels des ersteren konnte festgestellt werden, dass sich der Glasübergang in PCL-Proben nicht durch das Einschließen der Polymerketten in den amorphen Bereichen zwischen den kristallinen Lamellen ändert. In PEO zeichnete sich ein gegenteiliges Bild ab, weshalb die Untersuchung der Kettendynamik in den amorphen Bereichen mit Hilfe der Doppelquanten-Experimente nur in PCL erfolgen konnte. In diesen Proben konnte eine Abhängigkeit der Dynamik in den amorphen Bereichen von Molekulargewicht und Kristallisationsbedingungen festgestellt werden. Für die PCL-Proben wurden die Autokorrelationsfunktionen sowohl der Schmelze, als auch der amorphen Bereiche in den teilkristallinen Systemen ermittelt. Dabei zeigte sich eine erhöhte Verschlaufungsdichte bei den teilkristallinen PCL-Proben.

Mit Hilfe der erlangten Erkenntnisse konnte ein Strukturbildungsmodell für beide Polymersysteme entwickelt werden. Dieses kann die Abhängigkeit von amorpher Dicke und der Lamellendicke der Kristallite von den Kristallisationsbedingungen und dem Molekulargewicht erklären. Begrenzender Faktor ist neben der kinetisch bedingten Auswahl einer bestimmten Lamellendicke, wie in der klassischen Literatur beschrieben, die Verschlaufungsdichte in den amorphen Bereichen, welche sich für unterschiedliche Molekulargewichte

unterschiedlich mit der Zeit ändert und deren kritischer Wert von der Kristallisationstemperatur abhängt. Unklar bleibt dabei, ob die Ketten nach der Ausbildung der initialen Struktur noch Verschlaufungen auflösen können oder dies bereits während der Kristallisation innerhalb von Vorstadien des Kristallisationsvorgangs passiert.

Schlussendlich konnte gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Morphologie von den Präparationsbedingungen und der chemischen Struktur der Polymere in dem Vorhandensein der α_c -Relaxation und der Beschaffenheit der amorphen Phasen begründet liegt. Insbesondere stellt die Erkenntnis, dass Existenz oder Abwesenheit der intrakristallinen Dynamik sowie die Verschlaufungsdichte in den amorphen Bereichen von essentieller Bedeutung bei der Strukturbildung sind, eine Anregung zum Überdenken bisheriger Kristallisationsmodelle dar. Diese Arbeit erhebt jedoch nicht den Anspruch der Generalisierung auf alle Polymersysteme. Ob sich diese Ergebnisse auf andere crystal-fixed Polymere, crystal-mobile Polymere mit α_c -Relaxationsprozessen auf anderen Zeitskalen (zum Beispiel POM) und/oder anderen chemischen Geometrien wie beispielsweise sternförmigen Polymeren übertragen lassen, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

A. Anhang: Experimentelle Details

A.1. Experimentell benutzte Hardware

Alle Experimente zur ^1H -Analyse, den $R_{1\rho}$ und den Doppelquanten-Messungen wurden an einem 200 MHz Avance III Spektrometer des Herstellers BRUKER und einem Probenkopf des Typs H13947 mit sehr kurzer Totzeit vom Hersteller Bruker durchgeführt. Für die CODEX-Experimente wurde ein 400 MHz Avance III Spektrometer zusammen mit einem 4mm-MAS-Doppelresonanzprobenkopf DSX-400 der Firma BRUKER benutzt. Die Messungen der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten wurden mittels eines 400 MHz BRUKER Avance II Spektrometers und einem BRUKER-Probenkopf des Typs H13216 aufgenommen. Für die Probenrotation wurde eine pneumatisch betriebene MAS-Einheit des Typs H-2620 der Firma BRUKER verwendet. Bei allen Messungen bei Raumtemperatur wurde getrocknete Druckluft für den Zulauf der Temperiereinheit bzw. MAS-Einheit benutzt. Für die MAS-Experimente wurden 4 mm-Rotoren aus Zirkondioxid der Firma BRUKER verwendet. Diese waren mit Kappen aus Torlon[®] versehen.

A.2. Probenpräparation

Die benutzten PEO-Proben wurden von der Firma PSS (Polymer Standards Service, GmbH, Mainz, Deutschland) bezogen. Die Probe PCL138 wurde von SPP (Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, USA) erworben. Die anderen PCL-Proben wurden von Felix Scheliga (Universität Hamburg) mit Hilfe kontrollierter Polymerisation mittels Ringöffnung von ϵ -caprolacton bei Raumtemperatur [221] hergestellt. Alle Proben wurden stets gekühlt und dunkel gelagert.

Die Proben lagen in Form von Pellets vor und wurden in einem 4 mm Glasröhrchen präpariert, welches mit einer Nut versehen war, in welcher sich das Probenmaterial sammeln konnte. Dies führt zu einer räumlichen Beschränkung der Proben und damit zu homogeneren Magnetfeldern am Probenort. Die Proben wurden mittels Teflonband versiegelt. Alle Experimente wurden stichprobenartig mit unter Vakuum eingeschmolzenen PEO- und PCL-Proben wiederholt. Dabei konnte nirgends ein Unterschied zwischen der Probe an Luft und der im Vakuum präparierten Probe festgestellt werden, weshalb darauf verzichtet wurde alle Proben unter Vakuum einzuschmelzen. Für MAS-Messungen wurden die Proben im Rotor präpariert.

A.3. Softwareprogramme

Zur unmittelbaren Datenaufnahme und Auswertung wurde die Spektrometersoftware TOPSPIN 3.0 benutzt. Zur weiteren Auswertung wurde Origin 7.5 SR6 sowie die Erweiterung O-NMR benutzt. Für die Simulationen stand die NMR-Software Simpson [68] zur

Verfügung. Das Monte-Carlo-Simulations-Programm wurde in C++ geschrieben. Zur Anfertigung der Graphiken in dieser Arbeit wurden die Programme Corel Draw sowie Microsoft Powerpoint benutzt. Zur Verschriftlichung dieser Arbeit wurde der Compiler MikTex und der Editor WinEdt 8.0 verwendet.

B. Anhang: Pulssequenzen

B.1. MAPE-Filtersequenz

In Abbildung B.1 ist der MAPE-Filter und der zugehörige Phasenzzyklus dargestellt. Im Folgenden soll die Wirkungsweise des Filters mit Hilfe der in Abschnitt 4.1.3 in den Gleichungen 2.40 und 2.41 bezüglich der Dichtematrix angestellten Überlegungen betrachtet werden. Wie in Abbildung B.1 ersichtlich, wird das Signal nach $6\tau_M$ detektiert. Aus diesem Grund ist der Zustand $\hat{\rho}(6\tau_M)$ von Interesse. Aus Gleichung 2.40 folgt mit dem Propagator $\hat{U}(t)$ mit $\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t)$

$$\hat{\rho}(6\tau_M) = \hat{U}(6\tau_M)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(6\tau_M). \quad (\text{B.1})$$

Nun soll ein 2-Spin-System ($I = 1/2$) betrachtet werden unter der Annahme von kurzen Pulsen, also unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen während der Pulse. Es bietet sich an, die Effekte der einzelnen Pulse mit Propagatoren auszudrücken:

$$(\pi/2)_{\pm a} : \hat{P}_{\pm a} = \mp e^{\pm i\pi/2(\hat{I}_a + \hat{S}_a)} \quad a = x, y. \quad (\text{B.2})$$

Der Hamiltonoperator für die dipolare Wechselwirkung der beiden gleichartigen Kerne nach Gleichung 2.54 lautet mit

$$\omega_D = D_{\text{HH}}(3\cos^2\theta_{\text{IS}} - 1) \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{H}_D = \omega_D[\hat{I}_z\hat{S}_z - \frac{1}{2}(\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y)]. \quad (\text{B.4})$$

Der Propagator $\hat{U}(6\tau_M)$ aus Gleichung B.1 für die in Abbildung B.1 dargestellte Pulssequenz lautet

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) = & e^{-i\hat{H}_D 2\tau_M} \hat{P}_{-x} e^{-i\hat{H}_D \tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} \\ & e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} \\ & e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \hat{P}_{-y} e^{-i\hat{H}_D \tau_\phi} \hat{P}_{-x}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Durch mathematische Vereinfachungen kann gezeigt werden, dass sich der Einfluss der Pulse ausgedrückt durch $\hat{P}_{\pm a}$ und die Entwicklung unter dipolarer Kopplung separieren lassen (Details in Referenz [222]). Dabei werden die Sandwich-Relationen [59] (in Kurzform)

$$\hat{P}_a e^{-i\hat{H}_D t} \hat{P}_a^{-1} = e^{-i\hat{H}_{D,b}} \quad \text{sowie} \quad (\text{B.6})$$

$$\hat{P}_a e^{-i\hat{H}_{D,b} t} \hat{P}_a^{-1} = e^{-i\hat{H}_D} \quad \text{mit } (a, b) = [(\pm y, x), (\pm x, y)] \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{P}_{\pm a} e^{-i\hat{H}_{D,a} t} \hat{P}_{\pm a}^{-1} = e^{-i\hat{H}_{D,a}} \quad \text{mit } (a) = [(x), (y)] \quad (\text{B.8})$$

benutzt, wobei $(a) = [(x), (y)]$ bedeutet, dass a entweder x oder y ist und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) = & e^{-i\hat{H}_D 2\tau_M} e^{-i\hat{H}_D \tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} \\ & e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D 2\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_D \tau_\phi} \\ & \times \hat{P}_{-y} \hat{P}_{-x}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

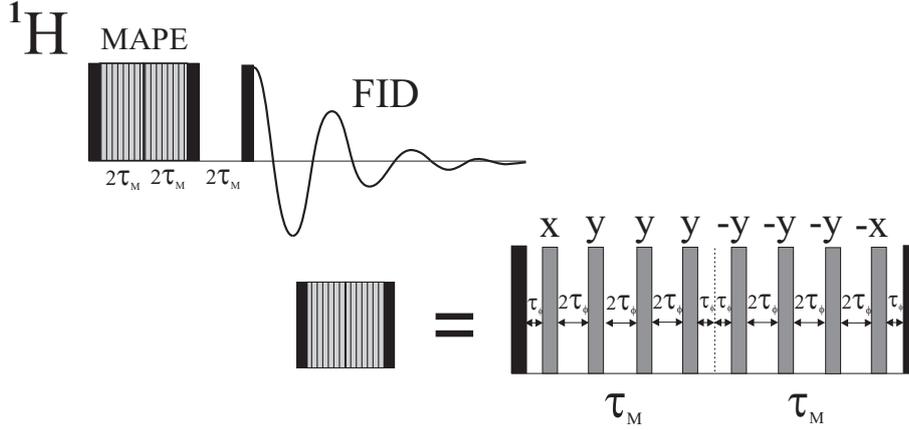


Abbildung B.1.: Abbildung der FID-Detektion mit vorgeschalteter MAPE-Filtersequenz. Die x, y, -x und -y an den $\pi/2$ -Pulsen stellen den Phasenzyklus dar. Schwarze und graue Balken repräsentieren $\pi/2$ -Pulse.

Benutzt man nun die Vertauschungsrelation $[\hat{H}_{D,x}, \hat{H}_{D,y}] = 0$ und die Summe

$$\hat{H}_{D,x} + \hat{H}_{D,y} + \hat{H}_D = 0 \quad (\text{B.10})$$

ergibt sich nach mathematischem Vereinfachen von Gleichung B.9

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) &= e^{-i\hat{H}_D 2\tau_M} e^{-i(\hat{H}_{D,y} + \hat{H}_{D,x})8\tau_\phi} \\ &= e^{-i\hat{H}_D 2\tau_M} e^{-i(\hat{H}_D)8\tau_\phi} = e^{-i\hat{H}_D(2\tau_M - 8\tau_\phi)}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Betrachtet man nun die Datenaufnahme $2\tau_M$ nach dem eigentlichen Sandwich-Puls gilt $2\tau_M = 8\tau_\phi$ und man erhält

$$\hat{U}(6\tau_M) = e^{-i\hat{H}_D(2\tau_M - 2\tau_M)} = \hat{E}. \quad (\text{B.12})$$

Dabei ist $\hat{E} = \mathbb{1}$ die Einheitsmatrix. Setzt man nun ein in Gleichung B.1, erhält man trivialerweise

$$\hat{\rho}(6\tau_M) = \hat{E}\hat{\rho}(0)\hat{E}^{-1} = \hat{\rho}(0) = I_z + S_z. \quad (\text{B.13})$$

Zum Zeitpunkt $6\tau_M$ nach Beginn der Pulssequenz befindet sich das 2-Spinsystem also im gleichen Zustand wie zum Zeitpunkt null. Dies erklärt die Nutzung als Echo-Sequenz, nicht aber den Filtercharakter. Dieser beruht auf nicht verschwindenden Kommutatoren von Hamiltonoperatoren aufgrund verschiedener Ursachen. Haupteffekt ist die Verletzung der Relation $D_{\text{HH}} \ll (6\tau_M)^{-1}$ (Gl. 4.5). Dies führt zu einem stärkeren Signalverlust für größere Kopplungen wie in Kapitel 4 erläutert, da die Relation für zu lange Sequenzen und zu starke Kopplungen stärker verletzt wird. Außerdem spielen experimentelle Imperfektionen eine Rolle [223]. Zu nennen sind Pulslängen länger null, Phasenumstellzeiten und fehlerbehaftete Pulslängen. Diese Imperfektionen führen schlussendlich zu einer unvollständigen Signalrefokussierung. Rhim et al. ermittelten einen Signalverlust proportional $\sim \tau_M$ [223]. Dieser kopplungsstärkenabhängige Signalverlust ermöglicht die Anwendung der Pulssequenz als Filter für starke Kopplungen. Die Datendetektion erfolgt zum Zeitpunkt $6\tau_M$ des Echomaximums.

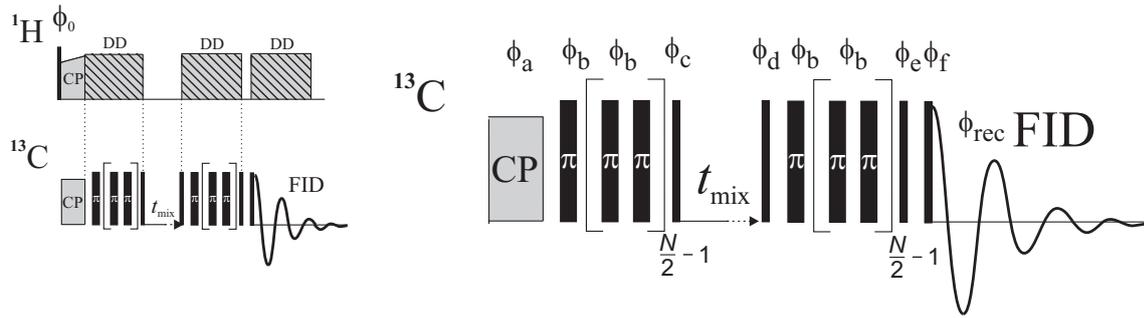


Abbildung B.2.: Pulssequenz des CODEX-Experimentes mit den Phasen ϕ_0 sowie ϕ_a - ϕ_f . Der zugehörige Phasenzyklus ist in Tabelle B.1 angegeben. *Schmale schwarze Balken* stehen für $\pi/2$ -Pulse, während *breite Balken* π -Pulse repräsentieren.

B.2. Das CODEX-Experiment

Im Folgenden sollen Details zur Wirkungsweise des CODEX-Experimentes erläutert und so der Signalabfall aufgrund von Reorientierungen während der Mischzeit nachvollzogen werden. In Abbildung B.2 ist die Pulssequenz und in Tabelle B.1 der Phasenzyklus dargestellt. Das CODEX-Experiment basiert, wie in Abschnitt 4.4.1. beschrieben, auf einer Manipulation der Ausmittlung der Anisotropie der chemischen Verschiebung unter MAS. Hier soll nun der Verlauf der Phasen während des Experimentes betrachtet werden. Das NMR-Signal in Gleichung 2.60 hängt nach Gleichung 2.61 von der Phase ϕ der Magnetisierung des Systems zum Zeitpunkt der Beobachtung ab. Unter MAS-Bedingungen ist die Phase auch ohne Manipulation mittels Pulsen aufgrund der Probenrotation periodisch [224] zeitabhängig. Der Hamiltonoperator für die chemische Verschiebung ist in Gleichung 2.46 dargestellt. Er hängt von der Orientierung des Tensors $\underline{\sigma}_{cs}$ im Magnetfeld B_0 ab. Durch die Probenrotation sind die Kerne und damit deren CSA-Tensoren ständig in Bewegung. Der Verlauf der Magnetisierung unter dem Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung bei Probenrotation unter dem magischen Winkel kann wiedergegeben werden durch [224]

$$\begin{aligned} \omega(t) = & \omega_L(c_a \cos(\omega_{rot}t + \gamma) + s_a \sin(\omega_{rot}t + \gamma) \\ & + c_b \cos(2\omega_{rot}t + \gamma) + s_b \sin(2\omega_{rot}t + \gamma)). \end{aligned} \quad (B.14)$$

Die Vorfaktoren c_i und s_i hängen dabei von den Eulerwinkeln (Definition siehe Ref. [66]) ab:

$$\begin{aligned} c_a = & \frac{\sqrt{2}}{3} \left(-\frac{3}{2}(\sigma_{zz} - \sigma_{iso}) \sin(2\beta) - \left(\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) \cos(2\alpha) - \sin(2\alpha)\sigma_{xy} \right) \sin(2\beta) \right. \\ & \left. + 2 \cos(2\beta)(\sigma_{xz} \cos(\alpha) + \sigma_{yz} \sin(\alpha)) \right), \\ s_a = & \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\left(\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) \sin(2\alpha) + \sigma_{xy} \cos(2\alpha) \right) \sin(\beta) \right. \\ & \left. - (\sigma_{xz} \sin(\alpha) - \sigma_{yz} \cos(\alpha)) \cos(\beta) \right), \\ c_b = & \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2}(\sigma_{zz} - \sigma_{iso}) \sin^2(\beta) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) \cos(2\alpha) - \sin(2\alpha)\sigma_{xy} \right) \right. \\ & \left. \times (\cos(2\beta) + 3) - (\sigma_{xz} \cos(\alpha) + \sigma_{yz} \sin(\alpha) \sin(2\beta)) \right), \end{aligned}$$

$$s_b = \frac{2}{3} \left(\left(\frac{1}{2} (\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) \sin(2\alpha) + \sigma_{xy} \cos(2\alpha) \right) \cos(\beta) + (\sigma_{xz} \sin(\alpha) - \sigma_{yz} \cos(\alpha)) \sin(\beta) \right). \quad (\text{B.15})$$

Nach einem vollen Rotationsumlauf verschwindet der Einfluss der chemischen Verschiebungsanisotropie und die Magnetisierung des Ausgangszustands ist wieder hergestellt (siehe Gl. 2.62 und Text). Es gilt

$$\Phi = \int_0^{T_{\text{rot}}} \omega(t) dt = 0 \quad (\text{B.16})$$

Wird nun innerhalb einer Rotorperiode ein π -Puls eingestrahlt, ändert dieser das Vorzeichen der Phase und damit das von $\omega(t)$. Der Verlauf von $\omega(t)$ ist danach symmetrisch in der Zeit und führt nicht mehr zu einer Ausmittlung der chemischen Verschiebungsanisotropie:

$$\Phi = \phi_1 + \phi_2 = \int_0^{t_\pi} \omega(t) dt + \int_{t_\pi}^{T_{\text{rot}}} \omega(t) dt \neq 0. \quad (\text{B.17})$$

Wie in Abbildung B.2 ersichtlich weicht die Phase nach dem $\pi/2$ -Puls am Ende des ersten Blocks Φ_I durch die mittels des π -Pulses während der Rotorperiode gestörte Ausmittlung durch MAS von der ursprünglichen Phase Φ_0 ab. Je nach Gesamtzahl der Wiedereinkopplungsblöcke N ergibt sich die akkumulierte Phase nach $N/2$ -Blöcken Gleichung B.17 folgend zu [173]

$$\Phi_I = \frac{N}{2} (-\phi_{1I} + \phi_{21I}) = N \int_0^{T_{\text{rot}}/2} \omega_I dt. \quad (\text{B.18})$$

Am Ende der Mischzeit t_{mix} folgt ein weiterer $\pi/2$ -Puls phasenverschoben hinsichtlich desjenigen zu Beginn der Mischzeit (siehe Phasenzklus in Tab. B.1). Die aufaddierte Phase ergibt sich dann zu

$$\Phi_{II} = \frac{N}{2} (\phi_{1II} - \phi_{2II}) = N \int_0^{T_{\text{rot}}/2} \omega_{II} dt. \quad (\text{B.19})$$

Die ϕ_{ij} sind dabei nach Gleichung B.16 abhängig von $\omega(t)_j$, das wiederum orientierungsabhängig ist. Mittels des zweiten Wiedereinkopplungsblocks wird in einer starren Probe die Phase in $N/2 - 1$ Rotorperioden wiederum auf den Ausgangszustand reduziert, so dass am Ende der Pulssequenz

$$\Phi_I + \Phi_{II} = 0 \quad (\text{B.20})$$

gilt. Finden Reorientierungen des Tensors aufgrund von molekularen Bewegungen statt, ist die Beziehung B.20 nicht mehr gültig und es kommt zur Dephasierung und damit zu Signalverlust. Dieser kann detektiert werden und ergibt das CODEX-Signal $S(t_{\text{mix}}, Nt_r)$. Nach den Gleichungen 2.60 und 2.61 folgt für den Anteil am Signal, welcher auf die Austauschintensitäten bei Zustandsänderung zurückzuführen ist

$$S_{\text{in}}(Nt_r) = \langle \cos \Phi + i \sin \Phi \rangle_\theta = \langle \cos (\Phi_I - \Phi_{II}) + i \sin (\Phi_I - \Phi_{II}) \rangle_\theta. \quad (\text{B.21})$$

Mittels der Zusammenhänge B.18, B.19, B.15 und B.14 folgt nach Integration und längerer hier aus Platzgründen nicht aufgeführter Rechnung für die Phasendifferenz

$$\Phi_I - \Phi_{II} = 2N \frac{\omega_L}{\omega_{\text{rot}}} (s_a^I - s_a^{II} \cos \gamma - c_a^I - c_a^{II} \sin \gamma) \quad (\text{B.22})$$

i	ϕ_0	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	ϕ_d	ϕ_e	ϕ_f	ϕ_{rec}	Komponente
1	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+x$	$-y+\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\pm x+\phi_\Delta$	$\cos \Phi_I \cos \Phi_{II}$
2	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+y$	$-y+\phi_\Delta$	$-y+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\mp x+\phi_\Delta$	$\cos \Phi_I \cos \Phi_{II}$
3	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+x$	$-x+\phi_\Delta$	$+x+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\pm x+\phi_\Delta$	$\sin \Phi_I \sin \Phi_{II}$
4	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+y$	$-x+\phi_\Delta$	$-x+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\mp x+\phi_\Delta$	$\sin \Phi_I \sin \Phi_{II}$
5	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+y$	$+y+\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\mp x+\phi_\Delta$	$\cos \Phi_I \cos \Phi_{II}$
6	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+x$	$+y+\phi_\Delta$	$-y+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\pm x+\phi_\Delta$	$\cos \Phi_I \cos \Phi_{II}$
7	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+y$	$+x+\phi_\Delta$	$+x+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\mp x+\phi_\Delta$	$\sin \Phi_I \sin \Phi_{II}$
8	$\pm x$	$+x+\phi_\Delta$	$+x$	$+x+\phi_\Delta$	$-x+\phi_\Delta$	$-y-\phi_\Delta$	$+y-\phi_\Delta$	$\pm x+\phi_\Delta$	$\sin \Phi_I \sin \Phi_{II}$

Tabelle B.1.: Phasenzzyklus der in Abbildung B.2 dargestellten Pulssequenz des CODEX-Experimentes.

und damit für den messbaren Anteil der Austauschintensitäten des CODEX-Signal

$$S_{\text{in}}(Nt_r) = \langle \cos(2N \frac{\omega_L}{\omega_{\text{rot}}} (s_a^I - s_a^{II} \cos \gamma - c_a^I - c_a^{II} \sin \gamma)) \rangle_\theta. \quad (\text{B.23})$$

Das gesamte gesamte CODEX-Signal $S(t_{\text{mix}}, Nt_r)$ ergibt sich aus [173]

$$S(t_{\text{mix}}, Nt_r) = S_{\text{in}}(Nt_r) \times \sum_{i,j} P_{ij}(t_{\text{mix}}). \quad (\text{B.24})$$

Dabei geben die $P_{ij}(t_{\text{mix}}) = [\exp(\underline{K}t_{\text{mix}})] \times P_i$ den Austausch zwischen verschiedenen möglichen Konfigurationen während t_{mix} wieder, welche mit den Wahrscheinlichkeiten P_i besetzt sind. Je nach Sprunggeometrie können verschiedene Austauschmatrizen \underline{K} zur Anwendung kommen [173]. Wie in Abschnitt 4.4.2. erläutert, kann die Korrelationszeit eines Sprunges mit Sprungrate k zwischen einer Anzahl unterschiedlicher Plätze M_{platz} mit $\tau_c = (M_{\text{platz}}k)^{-1}$ ausgedrückt werden. Der Intensitätsverlust von $S(t_{\text{mix}}, Nt_r)$ kann aufgrund der Multiplikation seiner Anteile $S_{\text{in}}(Nt_r)$ und $P_{ij}(t_{\text{mix}})$ in Gleichung B.24 durch Variation von Nt_r und t_{mix} unabhängig voneinander erreicht werden. Die Phasen werden entsprechend Tabelle B.1 variiert. Der Zyklus bewirkt, dass vor der Mischzeit immer abwechselnd x oder y Magnetisierung in z-Richtung gespeichert wird. Dieses Prinzip und Erläuterungen zur Datenanpassung sind im Hauptteil erklärt.

B.3. Das abgewandelte Torchia-Experiment

Abbildung B.3 zeigt die Pulssequenz der in dieser Arbeit verwendeten abgewandelten Version einer Torchia-Pulssequenz. In Abschnitt 5.2.2. ist das Wirkprinzip bereits hinreichend erläutert. Hier soll nun der Phasenzzyklus betrachtet werden, welcher ebenfalls in Abbildung B.3 aufgezeigt ist. $M_0 - M_{d_1}$ ist die Magnetisierung nach Direktanregung, welche unter Umständen von der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 abweicht. M_{d_1} ist der Fehlbetrag der Magnetisierung aufgrund zu kurzen recycle delays. Die rot markierten Phasen erzeugen ein während τ_{to} relaxierendes Signal im Fall der Direktanregung:

$$I_z \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_x \xrightarrow{(\pi/2)_y} -I_z \xrightarrow{\tau_{\text{to}}} I_z (M_0 - 2(M_0 - M_{d_1})e^{-\tau_{\text{to}}/T_1}) \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_x (M_0 - 2(M_0 - M_{d_1})e^{-\tau_{\text{to}}/T_1}) \rightsquigarrow FID(\tau_{\text{to}}) \quad (\text{B.25})$$

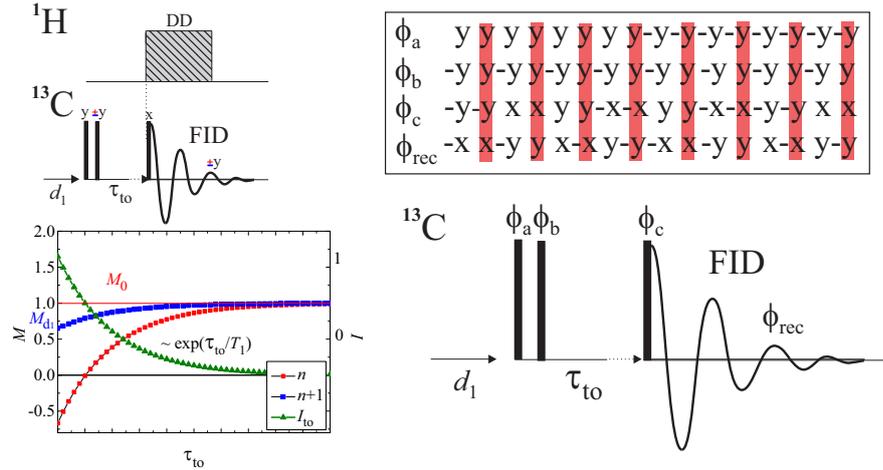


Abbildung B.3.: Pulssequenz zur Untersuchung der T_1 -Relaxationszeiten basierend auf der Torchia-Sequenz [188] mit entsprechendem Phasenzklus bei Direktanregung. *Rot* hinterlegt sind die scans, bei welchen nach den $\pi/2$ -Pulsen Magnetisierung erzeugt wurde, welche während τ_{to} mit T_1 relaxiert.

Die anderen Phasen ergeben ein unter Umständen schwach relaxierendes Referenzsignal:

$$\begin{aligned}
 I_z &\xrightarrow{(\pi/2)_y} I_x \xrightarrow{(\pi/2)_{-y}} I_z \xrightarrow{\tau_{to}} I_z(M_0 - M_{d1}e^{-\tau_{to}/T_1}) \\
 &\xrightarrow{(\pi/2)_y} I_x(M_0 - M_{d1}e^{-\tau_{to}/T_1}) \rightsquigarrow -FID(\tau_0)
 \end{aligned} \tag{B.26}$$

Durch subtraktive Detektion der FIDs werden die Signale zweier aufeinander folgender scans für lange Zeiten τ_0 zu null aufakkumuliert. Für kurze τ_0 addieren sich die Signale. Wie in Abschnitt 5.2.2. beschrieben kann durch Anpassung die Relaxationszeit T_1 extrahiert werden.

B.4. DQ-Experiment

Im Folgenden soll die Pulssequenz des Doppelquantenexperimentes betrachtet werden. Dazu wird zunächst ein ähnliches, vereinfachtes, jedoch zum Verständnis mittels Produktoperatorformalismus geeigneteres Experiment beleuchtet. Dazu wird ein schwach skalar mit der Kopplungsstärke J_{IS} miteinander koppelndes ($|\pi J_{IS}| \ll |\omega_{L/I} - \omega_{L/S}|$) heteronukleares 2-Spin-System betrachtet. Der Hamiltonoperator H_{sk} der skalaren Wechselwirkung ergibt sich dann zu

$$H_{sk} = 2\pi J_{IS} I_z^I I_z^S \tag{B.27}$$

In Abbildung B.4 Teil **a**) ist die Sequenz nach Baum und Pines [193] noch einmal dargestellt. Im Anregungsteil werden, wie in Kapitel 5 erläutert, Multiquantenkohärenzen angeregt. In einem 2-Spin-System ist die höchste anregbare Kohärenz die Doppelquantenkohärenz. Im realen Experiment werden auch Kohärenzen höherer Ordnung angeregt. Zum grundlegenden Verständnis der Wirkungsweise der Pulssequenz reicht es aus diese auf eine 4-Puls-Sequenz zu vereinfachen. Demnach wird hier eine Sequenz untersucht, welche aus einem Viertel eines Blockes der Länge t_{b1} der verwendeten Pulssequenz unter

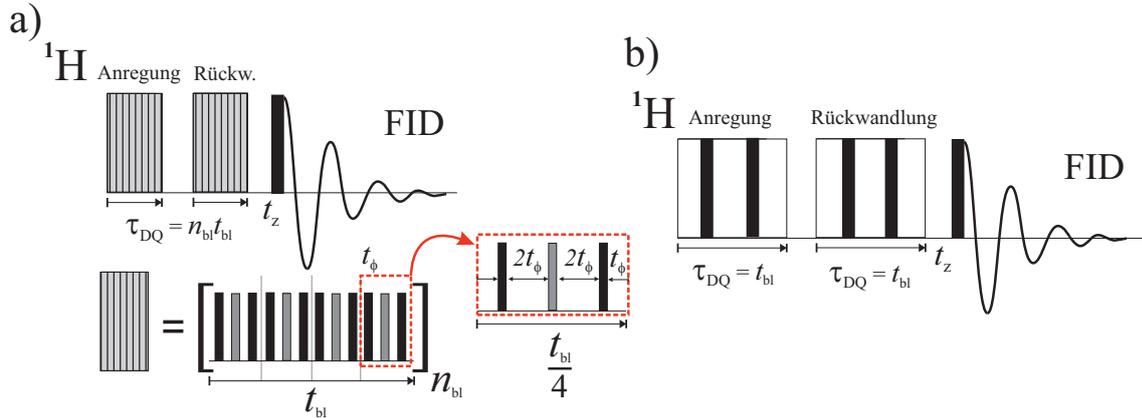


Abbildung B.4.: **a)** Pulssequenz des DQ-Experimentes nach Baum und Pines [193]. **b)** Vereinfachtes 4-Puls-DQ-Experiment. *Schwarze Balken* repräsentieren $\pi/2$ -Pulse. *Graue Balken* stehen für π -Pulse.

Vernachlässigung der mittig geschalteten π -Pulse besteht (siehe Abb. B.4 Teil **b**)). Es gilt demnach $\tau_{\text{DQ}} = t_{\text{bl}}$

Die anfängliche Gleichgewichtsmagnetisierung parallel zur z-Achse ($\parallel B_0$) wird durch den ersten $\pi/2$ -Puls zu transversaler Magnetisierung umgewandelt, entwickelt sich dann unter dem Einfluss von H_{sk} und wird danach mit einem weiteren $\pi/2$ -Puls manipuliert. Dabei entwickelt sich die Magnetisierung wie folgt:

$$\begin{aligned}
 & I_z^I I_z^S \xrightarrow{(\pi/2)_x} -I_y^I - I_y^S \xrightarrow{2\pi J_{\text{IS}} I_z^I I_z^S} \\
 & -I_y^I \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + 2I_x^I I_z^S \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - I_y^S \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + 2I_x^S I_z^I \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \xrightarrow{(\pi/2)_x} \\
 & -I_z^I \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + 2I_x^I I_y^S \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - I_z^S \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + 2I_x^S I_y^I \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \quad (\text{B.28})
 \end{aligned}$$

Zu diesem Zeitpunkt wurden bereits Doppelquantenkohärenzen erzeugt. Sie werden durch die sin-modulierten Terme ausgedrückt, sind jedoch in diesem Zustand nicht detektierbar. Nun folgt der Rückwandlungsteil der Pulssequenz. Die Pulsfolge erfolgt dabei analog zum Anregungsteil, ihre Wirkung auf die Doppelquantenkohärenzen lässt sich mit

$$\begin{aligned}
 & -2I_x^I I_y^S \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - 2I_x^S I_y^I \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \xrightarrow{(\pi/2)_x} \\
 & -2I_x^I I_z^S \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - 2I_x^S I_z^I \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \xrightarrow{2\pi J_{\text{IS}} I_z^I I_z^S} \\
 & -2(I_x^I I_z^S + I_x^S I_z^I) \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \times \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - (I_y^I + I_y^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \xrightarrow{(\pi/2)_x} \\
 & 2(I_x^I I_y^S + I_x^S I_y^I) \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \times \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - (I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \quad (\text{B.29})
 \end{aligned}$$

beschreiben. Der Term $-(I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$ enthält nun mittels eines weiteren $\pi/2$ -Aulesepulses detektierbare Magnetisierung. Bei Annahme unterschiedlicher Phasen in Anregung und Rückwandlungsteil folgt Gleichung 5.4 in Kapitel 5.

$\Phi_{\text{rü}}$	$\Phi_{\text{det/DQ}}$	$\Phi_{\text{det/ref}}$	I_{DQ}	I_{ref}
x	x	x	$-(I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$	$(I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$
y	-x	x	$(I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$	$(I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$
-x	x	x	$-(I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$	$(I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$
-y	-x	x	$(I_z^I + I_z^S) \sin^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$	$(I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$

Tabelle B.2.: Phasenzklus des vereinfachten DQ-Experimentes aus Abbildung B.4. Die Phase des Pulsblocks zur Anregung bleibt konstant: $\phi_{\text{an}} = x$. Zur Detektion der beiden Signalfunktionen I_{DQ} und I_{ref} wird die Detektorphase ϕ_{det} ebenfalls variiert, so dass sich die jeweils zum anderen Signal gehörenden Terme zu null akkumulieren. Für das Signal I_{DQ} muss die Folge wie $\phi_{\text{det/DQ}}$ und für I_{ref} gilt $\phi_{\text{det/ref}}$.

Die Betrachtung erfolgt analog für den Referenzanteil:

$$\begin{aligned}
 & -I_z^I \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - I_z^S \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \quad \xrightarrow{(\pi/2)_x} \\
 & I_y^I \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + I_y^S \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \quad \xrightarrow{2\pi J_{\text{IS}} I_z^I I_z^S} \\
 & -2(I_x^I I_z^S + I_x^S I_z^I) \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \times \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} - (I_y^I + I_y^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \\
 & \quad \xrightarrow{(\pi/2)_x} \\
 & 2(I_x^I I_y^S + I_x^S I_y^I) \cos \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \times \sin \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} + (I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}} \tag{B.30}
 \end{aligned}$$

Wiederum kann der Term $(I_z^I + I_z^S) \cos^2 \pi J_{\text{IS}} \tau_{\text{DQ}}$ durch einen Auslesepuls detektiert werden und aus ihm folgt Gleichung 5.5 in Kapitel 5.

Im realen Experiment ist vor dem Auslesen des Signals also stets sowohl \sin^2 -modulierte ehemalige Doppelquantenintensität I_{DQ} als auch \cos^2 -modulierte Referenzintensität I_{ref} vorhanden. Mit Hilfe eines Phasenzykusses können die beiden Intensitäten getrennt werden. Dabei muss die Phase im Rückwandlungsteil $\phi_{\text{rü}}$ in aufeinander folgenden scans mit einem Phaseninkrement $\Delta\phi = \pi/2$ versehen werden. Die Phase des Anregungsteils ϕ_{an} bleibt konstant. Tabelle B.2 zeigt den Einfluss auf die Signale I_{DQ} und I_{ref} . Mittels geschicktem Variieren von $\phi_{\text{rü}}$ und der Detektorphase ϕ_{det} können nun die Signale I_{DQ} und I_{ref} einzeln detektiert und wie in Kapitel 5 beschrieben ausgewertet werden. Zusätzlich zum beschriebenen Phasenzklus wurde zur Reduzierung von Messartefakten und zur Unterdrückung von Imperfektionen des Empfängers ein so genannter CYCLOPS (*Cyclically Ordered Phase Sequence phase cycle*) [225, 226] verwendet.

Im Folgenden soll nun auch das DQ-Experiment mittels AHT vereinfachend betrachtet werden. Dazu wird der in Abbildung B.4 Teil **a**) dargestellte Anregungsblock untersucht. Zunächst soll nur ein halber Block der Länge $1/2t_{\text{bl}} = 12\tau_\phi$ (2x der rotgerahmte Block in Abb. B.4) betrachtet werden, wobei wiederum die π -Pulse vernachlässigt werden. Außerdem werden vereinfachend δ -Pulse angenommen. Analog der Rechnung in Abschnitt B.1. ergibt sich die Dichtematrix mit dem Propagator $\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t)$ zu

$$\hat{\rho}(6\tau_M) = \hat{U}(12\tau_\phi)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(12\tau_\phi). \tag{B.31}$$

Mit den Relationen in Gleichung B.8 und dem Hamiltonoperator \hat{H}_D in Gleichung B.4 folgt für den Propagator (siehe Abb. B.4)

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) = & e^{-i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}4\tau_\phi} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}2\tau_\phi} \hat{P}_x \\ & e^{-i\hat{H}_{D,z}4\tau_\phi} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi}. \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Der initiale Zustand soll $\hat{\rho}(0) = I_z + S_z$ sein. Das Einfügen von \hat{E} nach

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) = & e^{-i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi} \hat{E} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}4\tau_\phi} \hat{E} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}2\tau_\phi} \hat{E} \hat{P}_x \\ & e^{-i\hat{H}_{D,z}4\tau_\phi} \hat{E} \hat{P}_x e^{-i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi} \hat{E}. \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

führt zu

$$\begin{aligned} \hat{U}(6\tau_M) = & e^{-i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi} e^{-i\hat{H}_{D,y}4\tau_\phi} e^{i\hat{H}_{D,z}\tau_\phi} e^{i\hat{H}_{D,y}4\tau_\phi} \\ & e^{-i\hat{H}_{D,y}\tau_\phi} \hat{P}_x \hat{P}_x \hat{P}_x \hat{P}_x. \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

Exaktes Lösen von Gleichung B.34 führt zur so genannten Magnus-Entwicklung [227]. Hier soll Gleichung B.34 nun durch Reihenentwicklung der einzelnen Exponentialfunktionen weiter betrachtet werden. Für kurze Zeiten τ_ϕ kann die Entwicklung abgebrochen werden, so dass sich

$$\hat{U}(6\tau_M) \approx 1 - i(\hat{H}_{D,z} + \hat{H}_{D,-z} + 2(\hat{H}_{D,y} + \hat{H}_{D,-y}))\tau_\phi \approx e^{-i\hat{H}^{(1.)}12\tau_\phi} \quad (\text{B.35})$$

ergibt. In erster Näherung gilt also

$$\hat{H}^{(1.)}12\tau_\phi = \hat{H}_{D,z} + \hat{H}_{D,-z} + 2(\hat{H}_{D,y} + \hat{H}_{D,-y}). \quad (\text{B.36})$$

Es sei noch einmal betont, dass diese Näherung nur für kurze τ_ϕ gültig ist und in den Termen höherer Ordnung Kommutatoren zwischen den Hamilton-Operatoren zu verschiedenen Zeiten enthalten sind. Diese Kommutatoren verschwinden für ideale 2-Spin-Systeme. In der Realität kann jedoch angenommen werden, dass sie für größer werdende Zeiten τ_ϕ zunehmend eine Rolle spielen. Aus Gleichung B.36 ergibt sich unter Benutzung von Gleichung B.10

$$\hat{H}^{(1.)} = \frac{1}{3}(\hat{H}_{D,y} - \hat{H}_{D,x}). \quad (\text{B.37})$$

Es lässt sich zeigen [71], dass Gleichung B.37 mit Produkten $(\hat{I}_+\hat{S}_+ + \hat{I}_-\hat{S}_-)$ aus den Leiteroperatoren einhergeht (siehe Gl. 2.23). Diese Produkte repräsentieren Doppelquantenkohärenzen im Fall von 2-Spin Wechselwirkungen. Aus Gleichung B.37 mit Gleichung B.38 ergibt sich mit den Initialbedingungen für $\hat{\rho}(0)$ und ω_D aus Gleichung B.3

$$\hat{\rho}(t) = (I_z + S_z) \cos(\omega_D t) + i(\hat{I}_+\hat{S}_+ + \hat{I}_-\hat{S}_-) \sin(\omega_D t). \quad (\text{B.38})$$

Der erste Koeffizient besteht aus modulierter Longitudinalmagnetisierung, während der zweite Koeffizient Doppelquantenkohärenzen repräsentiert. Beim DQ-Experiment muss $t = 12\tau_\phi$ betrachtet werden. Aus den Amplituden der Koeffizienten kann dann wie im Hauptteil erläutert die dipolare Restkopplung ermittelt werden, welche bestimmt, wie viel Magnetisierung in DQ-Kohärenzen zu einer bestimmten Zeit t umgewandelt wurde. Da die Magnetisierung stets im Rückwandlungsteil, wie im Hauptteil diskutiert, wieder in detektierbare Magnetisierung umgewandelt werden muss, ist die aus vormaligen DQ-Kohärenzen hervorgehende Signalfunktion zweimal mit sin-moduliert. Analoges gilt für

das Referenzsignal, welches doppelt cos-moduliert ist. Es ergibt sich bei entsprechendem Phasenzklus für die beiden Signalfunktionen $\langle \sin \phi_{\text{DQ1}} \sin \phi_{\text{DQ2}} \rangle$ bzw. $\langle \cos \phi_{\text{DQ1}} \cos \phi_{\text{DQ2}} \rangle$, wobei die Phasen ϕ_{DQi} von den Phasen in Anregungs- und Rückwandlungsteil abhängen.

Für einen Block der doppelten Länge, d. h. der Länge t_{bl} ist die Rechnung analog. Wie erwähnt, wurden Terme höherer Ordnung in Gleichung B.36 nicht berücksichtigt. Mittels Verdopplung der Anzahl der Pulse sind Terme höherer Ordnung additiv und können sich bei gegensätzlichem Vorzeichen gegenseitig auslöschen [228], was zu einer höheren Effizienz des Experimentes führt. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein 8-Puls-Block gewählt. Zur Detektion und Trennung der beiden Koeffizienten in Gleichung B.38 bemüht man wiederum den Phasenzklus aus Tabelle B.2. Wiederum werden $4n + 2$ - bzw. $4n$ -Quantenkohärenzen erzeugt und detektiert. Für die sin-modulierten DQ-Signale ergibt sich Gleichung 5.4 und für die cos-modulierten Referenzsignale Gleichung 5.5.

C. Anhang: Unterstützende Ergebnisse

C.1. zur ^1H -FID-Analyse

Abbildung C.1 Teil **a**) zeigt den Unterschied zwischen einer simultanen Anpassung wie in Abschnitt 4.1.2. diskutiert und einem Fit für jede Temperatur einzeln mittels Gleichung 4.17 für die Anpassung der anfänglichen Verläufe der Signale der kristallinen Bereiche. Die FIDs der kristallinen Phase sind temperaturabhängig in Abbildung 4.10 dargestellt. Es zeigt sich nur eine geringe Abweichung der τ_c -Werte für die beiden Methoden der Anpassung. Für tiefe und hohe Temperaturen zeigt sich eine leichte Abweichung hinzu längeren Zeiten τ_c , wenn die Werte durch individuelle Anpassung erlangt werden. Für tiefe Temperaturen kann dies darauf zurückzuführen sein, dass dort wenig bewegliche Anteile aus den amorphen Bereichen mit in die Anpassung einfließen. Insgesamt erweist sich der simultane Fit als stabiler, da er Abweichungen in den schwer zu untersuchenden Temperaturrandbereichen durch die stabilen Anpassungsergebnisse aus der Dispersionsregion ausgleicht, da dort die Sensitivität auf Änderungen in τ_c am größten ist.

Im Folgenden sollen die Schwierigkeiten bei der Quantifizierung des quadratischen Ordnungsparameters bei den niedermolekularen Proben illustriert werden. In Teil **b**) von Abbildung C.1 sind die anfänglichen Verläufe der FIDs der kristallinen Anteile von PEO187-30 und PEO1-30 vergleichend dargestellt. Für PEO1-30 konnten aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur keine Daten oberhalb von 30°C aufgenommen werden. Die Linien in Abbildung C.1 Teil **b**) repräsentieren eine Anpassung an die Daten von PEO187-60 und die Fitprozedur ergab für den quadratischen Ordnungsparameter $S^2 = 0.09$. Außerdem eingezeichnet ist die maximale Dispersion, das heißt die beiden Grenzwerte für $\tau_c \rightarrow \infty$ sowie $\tau_c \rightarrow 0$. Es zeigt sich, dass bereits die Werte von 50°C außerhalb dieser Dispersion liegen und für PEO187-30 nur der Wert $S^2 = 0.09$ in Frage kommt. Für PEO1-30 verhalten sich die FIDs bis 30°C ähnlich. Es kann aber mittels ^1H -FID-Analyse nicht nachgewiesen werden, dass die FIDs von PEO1-30 nicht innerhalb der Dispersionsregion von $S^2 = 0.13$ bleiben. Somit kann die Art des Sprungprozesses nicht abschließend geklärt werden in dieser Probe.

Das meistuntersuchte Polymer hinsichtlich des Kristallisationsverhalten ist PE. Im Folgenden soll die ^1H -FID-Analyse an PE beispielhaft gezeigt werden. Abbildung C.2 Teil **a**) zeigt die anfänglichen Verläufe der FIDs der kristallinen Anteile einer von R. Bärenwald bereits zuvor mit MSE-Messungen charakterisierten schmelzkristallisierten HD (*high density*)-PE-Probe [37, 38]. Die Schwierigkeit der Anpassung besteht hier in der kleinen Dispersionsregion. Diese wird dadurch verursacht, dass der Sprungprozess in PE die Lage des ^1H - ^1H -Kernverbindungsvektors einer CH_2 -Gruppe hinsichtlich des B_0 -Feldes nicht ändert und der Sprungprozess nur aufgrund der Wechselwirkung mit den andere Protonenspins in der Umgebung detektierbar ist. Der Effekt ist jedoch im Vergleich zu PEO sehr klein. Zur Anpassung ist es nötig, die Parameter bereits nahe am Fitwert zu initialisieren. Prinzipiell ist eine Anwendung der ^1H -FID-Analyse zur Charakterisierung von PE-Proben jedoch möglich. Die ermittelte Aktivierungsenergie von $92 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ ist in der gleichen Größenordnung wie der mittels MSE ermittelte Wert von $114 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ aus Referenz [38].

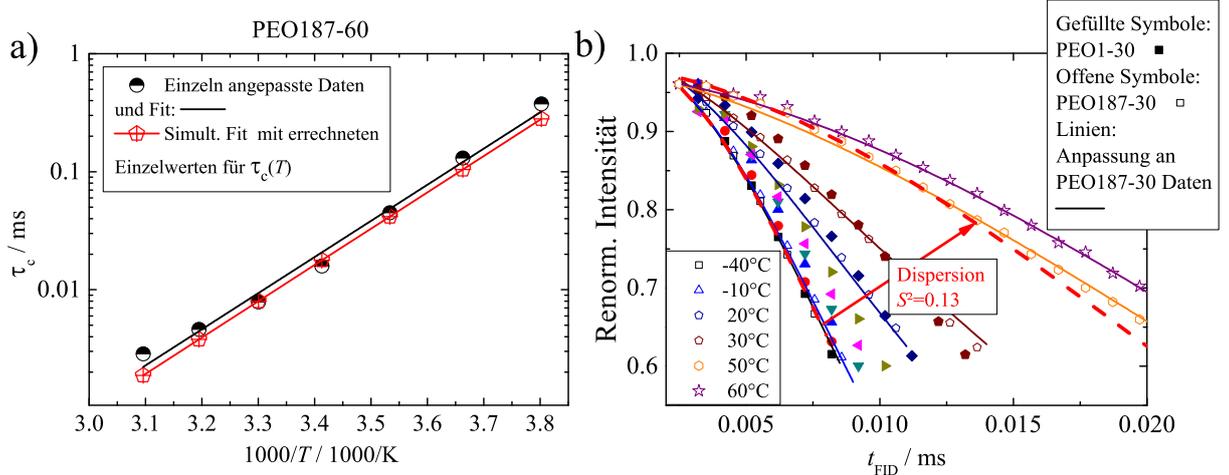


Abbildung C.1.: a) Vergleich der Datenauswertung von Korrelationszeiten von PEO187-60. Schwarze Symbole kennzeichnen eine Anpassung mittels Gleichung 4.17, wobei für jede Messtemperatur einzeln angepasst wurde. Rote Symbole stehen für einen Simultanfit, bei dem Arrhenius-Verhalten vorausgesetzt wurde. b) Vergleich der Dispersion von PEO1-30 und PEO187-30 für verschiedene Werte für den quadratischen Ordnungsparameter S^2 . Linien zeigen die Anpassung an die Daten von PEO187-30 mit $S^2 = 0.09$. Die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die Dispersion für einen angenommenen Ordnungsparameter mit $S^2 = 0.13$.

Außerdem soll die Anwendbarkeit und Verlässlichkeit der 1H -FID-Analyse nun durch die Untersuchung der wohlbekannten Dynamik in der Referenzprobe Trimethylsulfoxoniumiodid (TMSI) gezeigt werden. TMSI ist kristallin und seine Methyl-Gruppen (die S-C-Bindungsvektoren) vollführen zusätzlich zu den Bewegungen um die eigene Achse vergleichsweise langsame Bewegungen um die S=O-Achse. TMSI wurde beispielsweise mit ^{13}C -NMR-Experimenten charakterisiert [181]. Abbildung C.2 Teil b) zeigt die FIDs von TMSI in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde wiederum Arrhenius-Verhalten angenommen. Es zeigen sich nur sehr geringe Änderungen in der Form der FIDs zurückzuführen auf sehr schnelle Bewegungen und thermische Ausdehnung zwischen $-50^\circ C$ und $20^\circ C$. Der Effekt auf M_2 konnte quantifiziert werden mit $M_2(T) = (5474 - T \times 2.33/^\circ C) kHz^2$. Für höhere Temperaturen ändert sich die Form der FIDs stark, wenn die Molekulardynamik detektierbar wird. Das Inset zeigt den Anpassungsbereich. Die FIDs wurden analog der PEO-Proben in Abschnitt 4.1.2. untersucht. Die Ergebnisse sind in der Übersichtsgraphik in Abbildung C.3 Teil b) zusammen mit Literaturwerten und Ergebnissen der $T_{1\rho}$ -Analyse dargestellt.

C.2. zum $R_{1\rho}$ -Experiment

Zur Überprüfung der $R_{1\rho}$ -Messmethode wurde ebenfalls die Referenzprobe TMSI untersucht. Dazu wurde ein Spin-Lock-Experiment wie in Abschnitt 4.3.1. verwendet mit $\omega_1 = 125 kHz$ bzw. $\omega_1 = 50 kHz$. Abbildung C.3 Teil a) zeigt die jeweils erhaltenen Abhängigkeiten $R_{1\rho}(T)$. Beide Kurven wurden mittels Gleichung 4.23 für jede Temperatur angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung C.3 Teil b) zusammen mit den Ergebnissen der 1H -Analyse dargestellt. Außerdem sind diverse Literaturwerte zur Mole-

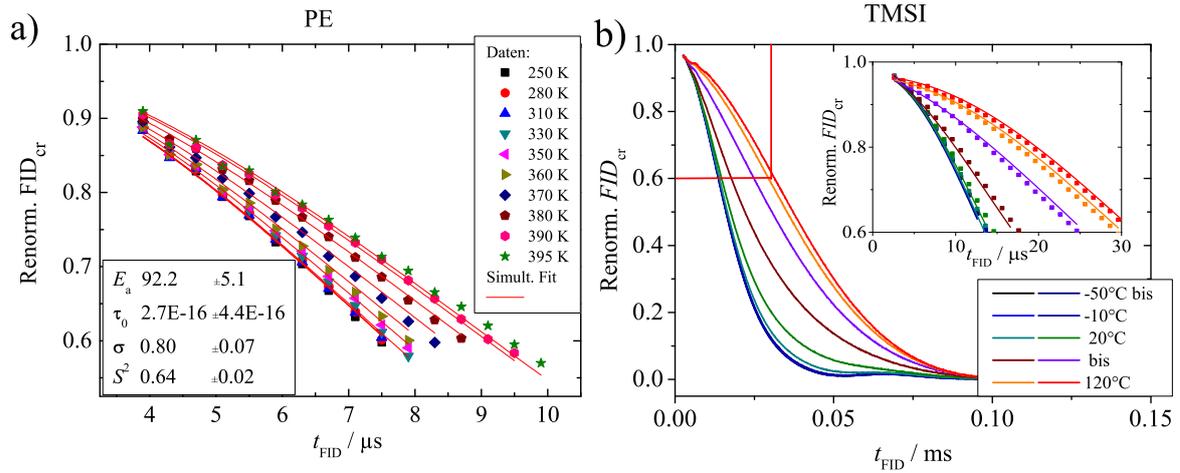


Abbildung C.2.: **a)** Simultane Anpassung der FIDs der kristallinen Anteile einer PE-Probe. **b)** Simultane Anpassung der FIDs von TMSI. Dunkle/blaue Farben kennzeichnen Temperaturen unter 20° ohne ersichtlichen α_c -Prozess. Bei darüberliegenden Temperaturen führt die einsetzende α_c -Relaxation zu langsamer abfallenden FIDs. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereichs, in welchem angepasst wurde.

kulardynamik in TMSI zum Vergleich aufgetragen [181]. Die $R_{1\rho}$ -Messungen ergeben 62 bzw. 63 ± 5 kJ/mol für die Aktivierungsenergie und die FID-Analyse mit 71 ± 4 kJ/mol analog der Analyse in PEO höhere Werte, was eventuell wiederum auf eine Vernachlässigung der Verteilung der Korrelationszeiten zurückzuführen sein könnte. Nichtsdestotrotz liegen beide Werte nah bei dem von deAzevedo et al. mittels ^{13}C -NMR ermittelten Wert von 76 ± 4 kJ/mol. Beide Methoden können demnach als verlässlich zur Untersuchung der Molekulardynamik eingeschätzt werden.

C.3. zu den ^{13}C - T_1 -Experimenten

Zur weiteren Überprüfung der ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten und Legitimation der Aussagen über die Beschaffenheit des Glasübergangs in der amorphen Phase der teilkristallinen Polymersysteme wurde an PCL138 SatRec (*saturation recovery*)-Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei wird nach Anregung der ^{13}C -Kerne eine Zeit τ_{sr} abgewartet, in welcher T_1 -Relaxation stattfinden kann, um hiernach die relaxierte Magnetisierung mittels eines $\pi/2$ -Pulses auszulesen [59]. Teil **a)** von Abbildung C.4 zeigt die ohne Probenrotation detektierten ^{13}C -Spektren von PCL138 vergleichend. Dabei wurden zunächst mittels Direktanregung die amorphen Bereiche aufgenommen. Aufgrund des um ein Vielfaches größeren Wertes für T_1 in den kristallinen Bereichen, können diese mittels dieser Technik nicht detektiert werden. Zu diesem Zweck wurden dann Spektren mittels Kreuzpolarisation aufgenommen. Dabei muss der recycle delay lediglich kleiner sein als das T_1 der die Magnetisierung übertragenden Protonen. Während die einzelnen Linien zugehörig zu den chemisch unterschiedlich umgebenen ^{13}C -Kernen für die amorphen Bereiche im ^{13}C -Spektren auflösbar sind, zeigen sich für die kristallinen Bereiche breite Linien. Dies ist zurückzuführen auf die starke dipolare Kopplung in den kristallinen Bereichen und den Einflusses der chemischen Verschiebungsanisotropie.

Zur Aufklärung der Unterschiede in den Relaxationszeiten in den unterschiedlichen Pha-

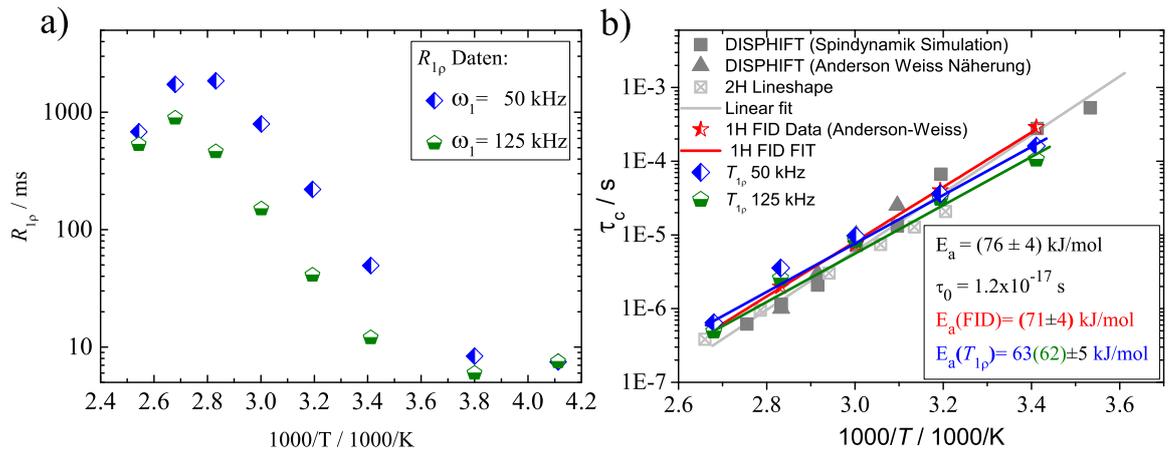


Abbildung C.3.: a) Abhängigkeit der für TMSI gemessenen Werte für $R_{1\rho}$ von der Messtemperatur für zwei verschiedene Spin-Lock-Felder. b) Zusammenfassender Vergleich der in TMSI festgestellten Aktivierungsparameter im Vergleich mit Literaturwerten (grau).

sen wurde PCL138 auch für lange Zeiten τ_{sr} untersucht. Abbildung C.4 Teil b) zeigt die Ergebnisse zweier SatRec-Experimente durchgeführt mit Direktanregung bei 49°C. Dabei wurden die Intensitäten über den in Teil a) schraffierten Bereich von 0 bis 60 ppm integriert. Es zeigt sich, dass sich die Intensitäten ab τ_{sr} -Werten von wenigen Sekunden bis zu einem Wert von 24s auf einem Plateau einfinden. Bis zu diesem Wert kann kein weiterer Anstieg der Intensitäten festgestellt werden, was den Nachweis erbringt, dass es in der vorliegenden Probe keine intermediären T_1 -Relaxationszeiten gibt. Das Signal der kristallinen Phase würde erst bei noch längeren Entwicklungszeiten erwartet werden [156]. Demnach sind die in Abschnitt 5.2. vorgestellten Ergebnisse, ermittelt mit Hilfe der Torchia-Pulssequenz valid, da sie tatsächlich nur die amorphen Bereiche widerspiegeln. Des Weiteren wurde eine T_1 -Relaxationszeit von 0.41 s bestimmt. Dieser Wert ist in Abbildung 5.4 Teil a) aufgetragen und stimmt mit den mittels der abgeänderten Torchia-Sequenz ermittelten Werten für den Aliphatenbereich überein.

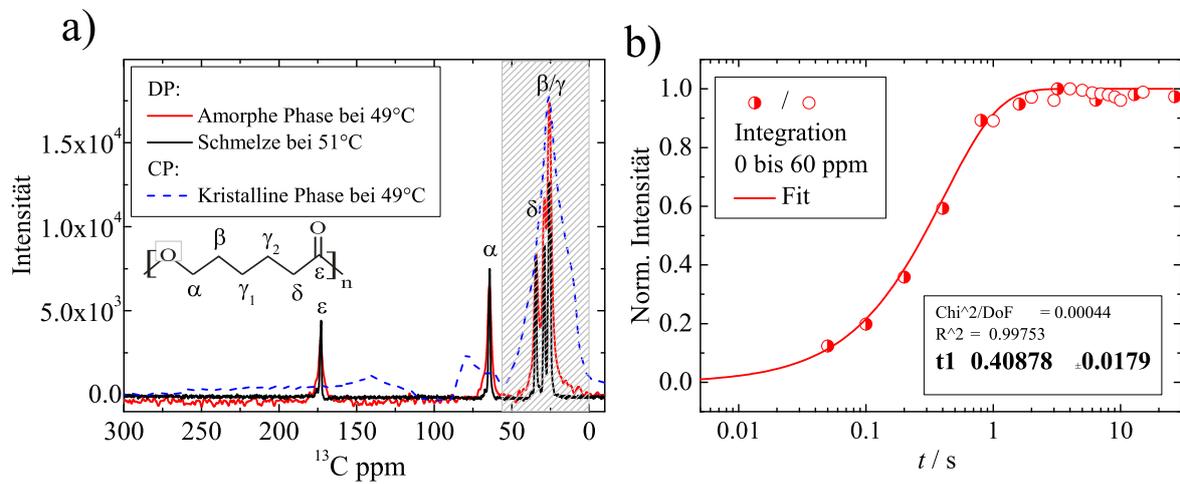


Abbildung C.4.: **a)** ^{13}C -Spektren von PCL138-30 im Vergleich. *Blau gestrichelt*: Anregung mittels Kreuzpolarisation. *Durchgezogene Linien*: Direktanregung. Der *schraffierte* Bereich kennzeichnet das Integrationsintervall zur Ergebnisanalyse. **b)** Intensitätsverlauf gewonnen durch Integration von 0-60 ppm und Fit mit Fitergebnis.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck und K. L. Law. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, 3:e1700782, (2017).
- [2] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2007).
- [3] H. Staudinger. Über Polymerisation. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53:1073–1085, (1920).
- [4] J. I. Lauritzen und J. D. Hoffman. Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution. *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, 64:73–102, (1960).
- [5] J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross und J. I. Lauritzen. On the Growth Rate of Spherulites and Axialites from the Melt in Polyethylene Fractions: Regime I and Regime II Crystallization. *Res. Nat. Bur. Stand. A*, 79A:671–699, (1975).
- [6] D. M. Sadler und Gilmer G. H. Rate-theory model of polymer crystallization. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2708–2711, (1986).
- [7] G. Strobl. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J. E*, 3:165–183, (2000).
- [8] A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda und P. J. Barham. An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald’s rule of stages. *J. Mater. Sci.*, 29:2579–2604, (1994).
- [9] P. D. Olmsted, W. C. K. Poon, T. C. B. McLeish, N. J. Terrill und A. J. Ryan. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts. *Phys. Rev. Lett.*, 81:373–376, (1998).
- [10] C. Luo und J.-U. Sommer. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization. *ACS Macro. Lett.*, 5:30–34, (2015).
- [11] J. Rault und E. Robelin-Souffaché. Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, 22:3581–3594, (1989).
- [12] C. Fougny, M. Dosière, M. H. J. Koch und J. Roovers. Morphological study and melting behavior of narrow molecular weight fractions of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) annealed from the glassy state. *Macromolecules*, 31:6266–6274, (1998).
- [13] P. Flory und D. Y. Yoon. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Nature*, 272:226–229, (1978).
- [14] E. DiMarzio, C. Guttman und J. Hoffman. Is crystallization from the melt controlled by melt viscosity and entanglement effects? *Macromolecules*, 68:210–217, (1979).
- [15] M. Mansfield und R. H. Boyd. Molecular motions, the α relaxation, and chain transport in polyethylene crystals. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 16:1227–1252, (1978).

- [16] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London, (1994).
- [17] I. M. Ward und M. A. Wilding. Creep Behavior of Ultrahigh-Modulus Polyethylene: Influence of Draw Ratio and Polymer Composition. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 22:561–575, (1984).
- [18] W.-G. Hu und K. Schmidt-Rohr. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polym.*, 50:3271–285, (1999).
- [19] P. H. Till. The Growth of Single Crystals of Linear Polyethylene. *J. Polym. Sci.*, 24:301–306, (1957).
- [20] S. J. Organ und A. Keller. Solution crystallization of polyethylene at high temperatures. *J. Mater. Sci.*, 20:1571–1585, (1985).
- [21] K. Hikichi und J. Furuichi. Molecular Motions of Polymers Having Helical Conformation. I. Poly(ethylene Glycol) and Polyoxymethylene. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, 3:3003–3013, (1965).
- [22] H. G. Olf und A. Peterlin. NMR Study of Molecular Motion in Polyethylene. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 215:97–111, (1967).
- [23] D. H. Reneker, B. M. Fanconi und J. Mazur. Point dislocations in crystals of high polymer molecules. *J. Pol. Science*, 59:S39–S42, (1962).
- [24] C. R. Ashcraft und R. H. Boyd. A dielectric study of molecular relaxation in oxidized and chlorinated polyethylenes. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, 14:2153–2193, (1976).
- [25] B. G. Sumpter, D. W. Noid und B. Wunderlich. Computational Experiments on the Motion and Generation of Defects in Polymer Crystals. *Macromolecules*, 25:7247–7255, (1992).
- [26] R. H. Boyd. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behavior – a review. *Polymer*, 26:323–347, (1985).
- [27] A. Seidlitz und T. Thurn-Albrecht. Small-Angle X-ray Scattering for Morphological Analysis of Semicrystalline Polymers. *In: Polymer Morphology: Principles, characterization, and Processing*. Wiley, Hoboken, New Jersey, (2016).
- [28] W. Kossack, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht und F. Kremer. Molecular Order in Cold Drawn, Strain-Recrystallized Poly(ϵ -caprolactone). *Macromolecules*, 50:1056–1065, (2017).
- [29] C. J. Luo, E. Stride und M. Edirisinghe. Mapping the Influence of Solubility and Dielectric Constant on Electrospinning Polycaprolactone Solutions. *Macromolecules*, 45:4669–4680, (2012).
- [30] J. Balko, A. Rinscheid, A. Wurm, C. Schick, R. H. Lohwasser, M. Thelakkat und T. Thurn-Albrecht. Crystallinity of poly(3-hexylthiophene) in thin films determined by fast scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 54:1791–1801, (2016).
- [31] D. McCall und D. C. Douglass. Molecular motion in polyethylene V. *Appl. Phys. Lett.*, 7:12–14, (1965).

- [32] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. Chain Diffusion between Crystalline and Amorphous Regions in Polyethylene Detected by 2D Exchange ^{13}C NMR. *Macromolecules*, 24:5288–5293, (1991).
- [33] W.-G. Hu, C. Boeffel und K. Schmidt-Rohr. Chain Flips in Polyethylene Crystallites and Fibers Characterized by Dipolar ^{13}C NMR. *Macromolecules*, 32:1611–1619, (1999).
- [34] K. Kuwabara, H. Kaji und F. Horii. Solid-State ^{13}C NMR Analyses for the Structure and Molecular Motion in the α Relaxation Temperature Region for Metallocene-Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene. *Macromolecules*, 33:4453–4462, (2000).
- [35] Y.-F. Yao, R. Graf, H. W. Spiess, D. R. Lippits und S. Rastogi. Morphological differences in semicrystalline polymers: Implications for local dynamics and chain diffusion. *Phys. Rev. E*, 76:060801(R), (2007).
- [36] Y.-F. Yao, R. Graf, H. W. Spiess und S. Rastogi. Influence of Crystal Thickness and Topological Constraints on Chain Diffusion in Linear Polyethylene. *Macromol. Rapid Commun.*, 30:1123–1127, (2009).
- [37] R. Bärenwald, Y. Champouret, K. Saalwächter und K. Schäler. Determination of Chain Flip Rates in Poly(ethylene) Crystallites by Solid-State Low-Field ^1H NMR for Two Different Sample Morphologies. *J. Phys. Chem. B*, 116:13089–13097, (2012).
- [38] R. Bärenwald, Y. Champouret, K. Saalwächter und K. Schäler. Correction to “Determination of Chain Flip Rates in Poly(ethylene) Crystallites by Solid-State Low-Field ^1H NMR for Two Different Sample Morphologies”. *J. Phys. Chem. B*, 118:12575–12576, (2014).
- [39] R. Bärenwald, S. Goerlitz, R. Godehardt, A. Osichow, Q. Tong, M. Krumova, S. Mecking und K. Saalwächter. Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals. *Macromolecules*, 47:5163–5173, (2014).
- [40] R. Bärenwald, S. Goerlitz, R. Godehardt, A. Osichow, Q. Tong, M. Krumova, S. Mecking und K. Saalwächter. Correction to “Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals”. *Macromolecules*, 47:7677–7678, (2014).
- [41] J. P. Arlie, P. Spegt und A. Skoulios. Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaînes du polyoxyéthylène. *Makromol. Chem.*, 104:212–229, (1967).
- [42] O. Stern und W. Gerlach. Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms. *Z. Phys.*, 8:110–111, (1921).
- [43] O. Stern und W. Gerlach. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Z. Phys.*, 9:349–352, (1922).
- [44] P. Zeemann. Ueber einen Einfluss der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes. *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin*, 15:127–130, (1882).
- [45] I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch und J. R. Zacharias. The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments. The Magnetic Moments of $^3\text{Li}6$, $^3\text{Li}7$ and $^9\text{F}19$. *Phys. Rev.*, 55:526–535, (1939).

- [46] E. M. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Poand. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69:37, (1946).
- [47] F. Bloch, W. Hansen und M. E. Packard. Nuclear Induction. *Phys. Rev.*, 69:127, (1946).
- [48] R. R. Ernst. Zurich's Contributions to 50 Years Development of Bruker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49:8310–8315, (2010).
- [49] F. A. Nelson und H. E. Weaver. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Superconducting Magnetic Fields. *Science*, 146:223–232, (1964).
- [50] E. R. Andrew, A. Bradbury und R. G. Eades. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, 182:1659, (1959).
- [51] I. J. Lowe. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Phys. Rev. Lett.*, 2:285–287, (1959).
- [52] P. Mansfield und P. K. Grannell. NMR 'diffraction' in solids. *J. Chem. Phys. C*, 6:L422–L426, (1973).
- [53] P. C. Lauterbur. Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance. *Nature*, 242:190–191, (1973).
- [54] Inc. Business Wire. Bruker Announces Five Ultra-High Field NMR Orders from Europe and Brazil. <https://www.businesswire.com/news/home/20150917005142/en/>, (2015, abgerufen am 17.05.2018).
- [55] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann und R. R. Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 4546-4553:190–191, (1979).
- [56] J. Jeener und P. Broekaert. Nuclear Magnetic Resonance in Solids : Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses. *Phys. Rev.*, 157:232–240, (1967).
- [57] K. Wüthrich. Kurt Wüthrich: biographical note. *J. Biomol. NMR*, 27:1–12, (2003).
- [58] H. Pfeifer. A short history of nuclear magnetic resonance spectroscopy and of its early years in Germany. *Magn. Res. Chem.*, 37:154–159, (1999).
- [59] M. H. Levitt. *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance 2nd edn.* Wiley & Sons, Ltd., Chichester, (2008).
- [60] M. J. Duer. *Principles of nuclear magnetism.* Blackwell Publishing, Oxford, (2004).
- [61] M. Goldman. *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids.* Clarendon Press, Oxford, (1988).
- [62] U. Haeberlen und J. Waugh. Coherent Averaging Effects in Magnetic Resonance. *Phys. Rev.*, 175:453, (1968).
- [63] O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen und R. R. Ernst. Product operator formalism for the description of NMR pulse experiment. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 16:163–192, (1983).
- [64] S. R. Hartmann und E. L. Hahn. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev. Lett.*, 128:2042–2053, (1965).

- [65] N. Bloembergen. On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice. *Physica*, 15:386–426, (1949).
- [66] M. J. Duer, editor. *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Blackwell Science Ltd., Oxford, (2002).
- [67] J. Keeler. *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley & Sons, Ltd., Cambridge, (2011).
- [68] M. Bak, J. T. Rasmussen und N. C. Nielsen. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, 147:296–330, (2000).
- [69] W. Derbyshire, M. van den Bosch, D. van Dusschoten, W. MacNaughtan, I. A. Farhat, M. A. Hemminga und J. R. Mitchell. Fitting of the beat pattern observed in NMR free-induction decay signals of concentrated carbohydrate-water solutions. *J. Magn. Reson.*, 168:278–283, (2004).
- [70] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, London, (1961).
- [71] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway und A. Pines. Multiple-Quantum Dynamics In Solid-State Nmr. *J. Chem. Phys.*, 83:2015–2025, (1985).
- [72] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi und R. G. Griffin. Heteronuclear decoupling in rotating solids. *J. Chem. Phys.*, 103:6951–6958, (1995).
- [73] M. E. Halse und L. Emsley. A common theory for phase-modulated homonuclear decoupling in solid-state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:9121–9130, (2012).
- [74] M. Lee und W. I. Goldberg. Nuclear-Magnetic-Resonance Line Narrowing by a Rotating rf Field. *Phys. Rev. Lett.*, 140:A1261–A1271, Nov (1965).
- [75] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Poand. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.*, 7:679–746, (1948).
- [76] P. Wormald, B. Ameduri, Harris R. K. und P. Hazendonk. Fluorine-19 solid state NMR study of vinylidene fluoride polymers using selective relaxation filters. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 30:114–123, (2006).
- [77] J. G. Filgueiras, U. B. da Silva, G. Paro, M. N. d'Eurydice, M. F. Cobo und E. R. deAzevedo. Dipolar Filtered magic-sandwich-echoes as a tool for probing molecular motions using time domain NMR. *J. Magn. Reson.*, 285:47–54, (2017).
- [78] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York, New York, (2003).
- [79] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier und U. Guhr. *Makromolekulare Chemie*. Springer, Berlin, Heidelberg, (1993).
- [80] P. J. Flory. The configuration of real polymer chains. *J. Chem. Phys.*, 17:303–310, (1949).
- [81] R. H. Boyd. *In: Molecular Basis of Transitions and Relaxations*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1978).

- [82] G. D. Smith, D. Bedrov und O. Borodin. Conformations and Chain Dimensions of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:9548–9549, (2000).
- [83] G. D. Smith, R. L. Jaffe und D. Y. Yoon. A Third-Order Rotational Isomeric State Model for Poly(oxyethylene) Based upon ab Initio Electronic Structure Analyses of Model Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 26:5213–5218, (1993).
- [84] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller und K. Binder. Monte Carlo Simulations of Long Chain Polymer Melts: Crossover from Rouse to Reptation Dynamics. *Macromolecules*, 34:1105–1117, (2001).
- [85] P. S. Stephanou, C. Baig, G. Tsolou, V. G. Mavrantzas und M. Kröger. Quantifying chain reptation in entangled polymer melts: Topological and dynamical mapping of atomistic simulation results onto the tube model. *J. Chem. Phys.*, 132:124904, (2010).
- [86] A. Herrmann, V. N. Novikov und 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).
- [87] R. Graf, A. Heuer und H. W. Spiess. Chain-Order Effects in Polymer Melts Probed by ^1H Double-Quantum NMR Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5738–5741, (1998).
- [88] T. Dollase, R. Graf, A. Heuer und H. W. Spiess. Chain Dynamics in Molten Polymer-Blocks Revealed by Proton Double-Quantum NMR. *Macromolecules*, 34:298–309, (2001).
- [89] F. Vaca Chávez und K. Saalwächter. NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Tube Model Predictions and Constraint Release. *Macromolecules*, 104:198–305, (2010).
- [90] F. Vaca Chávez und K. Saalwächter. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Analytical Theory of Signal Functions. *Macromolecules*, 44:1560–1569, (2011).
- [91] H. Vogel. The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.*, 22:645–646, (1921).
- [92] G. S. Fulcher. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8:339–355, (1925).
- [93] G. Tamman und G. Hesse. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. anorg. allg. Chem.*, 156:245–257, (1926).
- [94] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:3701–3707, (1955).
- [95] P. E. Rouse. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.*, 21:1272, (1953).
- [96] M. Doi und S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon press, Oxford, (1986).

- [97] S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, J. Hintermeyer, H. Schick, V.N. Novikov und E. A. Rössler. From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Rouse Regime. *Macromolecules*, 41:5322–5332, (2008).
- [98] P. G. De Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.*, 55:572–579, (1971).
- [99] M. Rubinstein, E. Helfand und D.S. Pearson. Theory of Polydispersity Effects on Polymer Rheology. Binary Distribution of Molecular Weights. *Macromolecules*, 20:802–829, (1987).
- [100] Z. Wang, A. E. Likhtman und R. G. Larson. Segmental dynamics in entangled linear polymer melts. *Macromolecules*, 45:3557–3570, (2012).
- [101] R. C. Ball, P. T. Callaghan und E. T. Samulski. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. *J. Chem. Phys.*, 106:7352–7361, (1997).
- [102] M. Doi und S.F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. Brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 74:1789–1818, (1978).
- [103] K. Osaki und M. Kurata. Experimental Appraisal of the Doi-Edwards Theory for Polymer Rheology Based on the Data for Polystyrene Solutions. *Macromolecules*, 13:671–676, (1980).
- [104] M. Doi. Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21:667–684, (1983).
- [105] L. J. Fetters, A. D. Kiss, D. S. Pearson, G. F. Quack und F. J. Vitus. Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 26:647–654, (1993).
- [106] P. J. Flory. On the morphology of the crystalline state in polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:2857–2867, (1962).
- [107] A. Keller. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. *Phil. Mag.*, 2:1171–1175, (1957).
- [108] D. M. Sadler. New explanation for chain folding in polymers. *Nature*, 326:174–177, (1987).
- [109] S. Stepanov. Kinetic mechanism of chain folding in polymer crystallization. *Phys. Rev. E*, 90:032601, (2014).
- [110] M. Hikosaka. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers. *Polymer*, 28:1257–1264, (1987).
- [111] J. Rault. The α_c -Transition in Semicrystalline Polymers: A New Look at Crystallization Deformation and Aging Process. *Polym. Rev.*, 37:335–387, (1997).
- [112] B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, E. Sadiku und G. Strobl. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state. *New J. Physics*, 1:17.1–17.29, (1999).

- [113] K. A. Armistead und G. Goldbeck-Wood. Polymer Crystallization Theories. *Adv. Polym. Sci.*, 100:219–312, (1992).
- [114] J. D. Hoffman und Miller R. L. Test of the reptation concept: crystal growth rate as a function of molecular weight in polyethylene crystallized from the melt. *Macromolecules*, 21:3038–3051, (1988).
- [115] D. M. Sadler. Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanism and types of folding. *Res. Nat. Bur. Stand. A*, 24:1401–1409, (1983).
- [116] D. M. Sadler. New explanation for chain folding in polymers. *Nature*, 326:174–177, (1987).
- [117] Z.-G. Wang, B. S. Hsiao, E. B. Sirota und S. Srinivas. A simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of the early stages of melt crystallization in polyethylene. *Polymer*, 41:8825–8832, (2000).
- [118] Y. A. Akpalu und E. J. Amis. Effect of polydispersity on the evolution of density fluctuations to lamellar crystals in linear polyethylene. *J. Chem. Phys.*, 113:392–403, (2000).
- [119] K. Iwata. Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory. *Polymer*, 41:8825–8832, (2000).
- [120] M. Kennedy, A. Peacock und L. Mandelkern. New entanglement model of condensed linear polymers: localized Gauss integral model. *Macromolecules*, 27:5297–5310, (1994).
- [121] L. Lu, R. G. Alamo und L. Mandelkern. Lamellar Thickness Distributions in Linear Polyethylene and Ethylene Copolymers. *Macromolecules*, 27:6571–6576, (1994).
- [122] J. Klein und R. Ball. Kinetic and topological limits on melt crystallisation in polyethylene. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 68:198–209, (1979).
- [123] K. Iwata und S. F. Edwards. New entanglement model of condensed linear polymers: localized Gauss integral model. *Macromolecules*, 21:2901–2904, (1988).
- [124] U. W. Gedde. *Polymer Physics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1995).
- [125] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, M. Schäfer, A. Seidlitz, Y. Golitsyn, J. Kressler, W. Paul, G. Hempel, T. Miyoshi, A. Thurn-Albrecht und K. Saalwächter. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules*, 50:3890–3902, (2017).
- [126] Y. Takahashi und H. Tadokoro. Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH}_2)_n\text{-O-})_n\text{-X}$. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 6:672–675, (1973).
- [127] H. Bittiger und R. H. Marchessault. Crystal Structure of Poly- ϵ -caprolactone. *Acta Cryst.*, B26:1923–1927, (1970).
- [128] D. H. Reneker, B. M. Fanconi und J. Mazur. Energetics of defect motion which transports polyethylene molecules along their axis. *J. Appl. Phys.*, 48:4032–4042, (1977).

- [129] B. Ewen, G. Strobl und D. Richter. Phase Transitions in Crystals of Chain Molecules. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 69:19–31, (1980).
- [130] S.W. Mowry und G.C. Rutledge. Atomistic simulation of the $\alpha(c)$ relaxation in crystalline polyethylene. *Macromolecules*, 35:4539–4549, (2002).
- [131] K. Schäler, A. Achilles, R. Bärenwald, C. Hackel und K. Saalwächter. Dynamics in Crystallites of Poly(ϵ -caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules*, 46:7818–7825, (2013).
- [132] J. Brandrup, E. A. Immergut und E. H. Grulke. *Polymer Handbook. Volume 1*. Wiley, New York, (1999).
- [133] J.E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York, (2007).
- [134] M.E. Córdova, A.T. Lorenzo, A.J. Müller, J.N. Hoskins und S.M. Grayson. A Comparative Study on the Crystallization Behavior of Analogous Linear and Cyclic Poly(ϵ -caprolactones). *Macromolecules*, 44:1742–1746, (2011).
- [135] D. Herrera, A.M. Bueche, J.C. Zamora, A. Bello, M. Grimau, E. Laredo, A.J. Müller und T.P. Lodge. Miscibility and crystallization in polycarbonate/poly(ϵ -caprolactone) blends: Application of the self-concentration model. *Macromolecules*, 38:5109–5117, (2005).
- [136] A. Seidlitz. *Dissertation: Einfluss von Kristallisationskinetik und Dynamik im Kristall und in der Schmelze auf die Strukturbildung teilkristalliner Polymere*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), (2016).
- [137] Y. Huang, X. Xu, X. Luo und D. Ma. Molecular Weight Dependence of the Melting Behavior of poly(ϵ - caprolactone). *Chin. J. Polym Sci.*, 20:45–51, (2002).
- [138] P. Debye und A.M. Bueche. Scattering by an inhomogeneous Solid. *J. Appl. Phys.*, 20:518–525, (1949).
- [139] C. Hertlein, K. Saalwächter und G. Strobl. Low-field NMR studies of polymer crystallization kinetics: Changes in the melt dynamics. *Polymer*, 47:7216–7221, (2006).
- [140] K. Bergmann und K. Nawotki. Eine neue Interpretation der Breitlinien- Kernresonanzspektren von linearem Polyäthylen. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 219:132–144, (1967).
- [141] E.W. Hansen, P.E. Kristiansen und B. Pedersen. Crystallinity of Polyethylene Derived from Solid-State Proton NMR Free Induction Decay. *J. Phys. Chem. B*, 102:5444–5450, (1998).
- [142] K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel und K. Saalwächter. Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 72:50–63, (2015).
- [143] W. Slichter. NMR Studies of Solid Polymers. In: *Natural and Synthetic High Polymers, vol. 4 of: NMR Basic Principles and Progress*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1971).

- [144] 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. *J. Chem. Phys.*, 94:2136–2142, (1991).
- [145] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. *Ann. Phys. Chem.*, 91:56–82, (1854).
- [146] G. Williams und D. C. Watts. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.*, 66:80–85, (1970).
- [147] A. Maus, C. Hertlein und K. Saalwächter. A robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. *Macromol. Chem. Phys.*, 207:1150–1158, (2006).
- [148] I. J. Lowe und R. E. Norberg. Free-induction decays in solids. *Phys. Rev.*, 107:46–61, (1957).
- [149] V. D. Fedotov und H. Schneider. Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods. In: *NMR Basic Principles and Progress*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1989).
- [150] M. Mauri, Y. Thomann, H. Schneider und K. Saalwächter. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 34:125–141, (2008).
- [151] A. Pines, W.-K. Rhim und J. S. Waugh. Homogeneous and Inhomogeneous Nuclear Spin Echos in Solids. *J. Magn. Reson.*, 6:457, (1972).
- [152] D. E. Demco, A. Johansson und J. Tegenfeldt. Proton spin diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 4:13–38, (1995).
- [153] S. Hafner, D. E. Demco und R. Kimmich. Magic echoes and NMR imaging of solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 6:275–293, (1996).
- [154] L. Mandelkern, R. G. Alamo und M. A. Kennedy. Interphase Thickness of Linear Polyethylene. *Macromolecules*, 23:4721–4723, (1990).
- [155] B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, E. Sadiku und G. Strobl. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state. *New J. Phys.*, 1:17.1–17.29, (1999).
- [156] H. Kaji und F. Horii. One- and two-dimensional solid-state ^{13}C NMR analyses of the solid structure and molecular motion of poly(ϵ -caprolactone) isothermally crystallized from the melt. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 30:5791–5798, (1997).
- [157] M. Ito, M. Kubo, A. Tsuruta und K. Tanaka. The relationship between chemical structure and viscoelastic properties of linear aliphatic polyesters. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 16:1435–1446, (1978).
- [158] J.-L. Syi und M. L. Mansfield. Soliton model of the crystalline α relaxation. *Polymer*, 29:987–997, (1988).
- [159] H. G. Olf und A. Peterlin. NMR Study of Molecular Motion in Oriented Long-Chain Alkanes. II. Oriented Mats of Polyethylene Single Crystals. *J. Polym. Sci. A-2*, 8.

- [160] G. Strobl, T. Trzebiatowski und B. Ewen. Analyse der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen-Relaxation am Modell eines Paraffin-Keton- Mischkristalls. *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 64:219–225, (1978).
- [161] D. Hentschel, H. Sillescu und H. W. Spiess. Molecular Motion in Solid Polyethylene as Studied by ^2D Wide Line NMR Spectroscopy. *Makromol. Chem.*, 180:241–249, (1979).
- [162] P. W. Anderson und P. R. Weiss. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 25:269–276, (1953).
- [163] V. D. Fedotov, V. M. Chernov und T. N. Khazanovich. Effect of Slow Molecular Motion on Damping of Transverse Nuclear Magnetization in Amorphous Polymers. *Vysokomol. Soed. Ser. A*, 20:1037–1045, (1978).
- [164] R. Kimmich. *NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer, Berlin, (1997).
- [165] K. Saalwächter und I. Fischbach. The Application of MAS Recoupling Methods in the Intermediate Motional Regime. *J. Magn. Reson.*, 157:17–30, (2002).
- [166] K. Pearson. On the criterion that a given system of derivations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling. *Philos. Mag.*, 50:157–175, (1900).
- [167] T. Miyoshi, A. Mamun und W. Hu. Molecular Ordering and Molecular Dynamics in Isotactic-Polypropylene Characterized by Solid State NMR. *J. Phys. Chem. B*, 114:92–100, (2010).
- [168] Y. Golitsyn, M. Pulst, J. Kressler und D. Reichert. Molecular Dynamics in the Crystalline Regions of Poly(ethylene oxide) Containing a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain. *J. Phys. Chem. B*, 121:4620–4630, (2017).
- [169] A. Johansson und J. Tegenfeldt. NMR Study of Crystalline and Amorphous Poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 25:4712–4715, (1992).
- [170] W.-K. Pearson, D. P. Burum und D. D. Elleman. Multiple-pulse Spin Locking in Dipolar Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 37:1764–1766, (1976).
- [171] A. Kalk und H. J. C. Berendsen. Proton Magnetic Relaxation and Spin Diffusion in Proteins. *J. Magn. Reson.*, 24:343–366, (1976).
- [172] G. P. Jones. Spin-Lattice Relaxation in the Rotating Frame: Weak-Collision Case. *Phys. Rev.*, 148:332–335, (1966).
- [173] E. R. deAzevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba und K. Schmidt-Rohr. Centerband-Only Detection of Exchange: Efficient Analysis of Dynamics in Solids by NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:8411–8412, (1999).
- [174] T. Miyoshi. Molecular Motions of Crystalline Polymers by Solid-State MAS NMR. *In: Modern Magnetic Resonance*. Springer, London, (2006).
- [175] T. Miyoshi, O. Pascui und D. Reichert. Helical Jump Motions in Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene) Crystallites Revealed by 1D MAS Exchange NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 19:7178–7181, (2002).

- [176] W. Chen, D. Reichert und T. Miyoshi. Helical Jump Motions in Poly(L-Lactic Acid) Chains in the α Phase as Revealed by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B*, 119:4552–4563, (2015).
- [177] E. R. deAzevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba und K. Schmidt-Rohr. Principles of centerband-only detection of exchange in solid-state nuclear magnetic resonance, and extension to four-time centerbandonly detection of exchange. *J. Chem. Phys.*, 112:8988–9001, (2000).
- [178] F. Fujara, S. Wefing und H. W. Spiess. Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron scattering and deuteron NMR spin alignment. *J. Chem. Phys.*, 84:4579–4584, (1986).
- [179] H. W. Spiess. Deuteron spin alignment: A probe for studying ultraslow motions in solids and solid polymers. *J. Chem. Phys.*, 72:6755–6722, (1980).
- [180] C. Hackel, C. Franz, A. Achilles, K. Saalwächter und D. Reichert. Signal loss in 1D magic-angle spinning exchange NMR (CODEX): radio-frequency limitations and intermediate motions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:7022–7030, (2009).
- [181] E. R. deAzevedo, K. Saalwachter, O. Pascui, A. A. de Souza, T. Bonagamba und D. Reichert. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. *J. Chem. Phys.*, 128(21):104505, (2008).
- [182] R. Zorn. Logarithmic moments of relaxation time distributions. *J. Chem. Phys.*, 116:3204–3209, (2002).
- [183] C. Gardiner. *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences 4th ed.* Springer, Berlin, (2009).
- [184] F. Mellinger, M. Wilhelm und H. W. Spiess. Calibration of ^1H NMR Spin Diffusion Coefficients for Mobile Polymers through Transverse Relaxation Measurements. *Macromolecules*, 32:4686–4691, (1999).
- [185] H. W. Meyer, H. Schneider und 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. *Polym. J.*, 44:748–756, (2012).
- [186] K. J. Fritzsche, K. Mao und K. Schmidt-Rohr. Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt. *Macromolecules*, 50:1521–1540, (2017).
- [187] G. E. Wissler und B. Christ. Glass Transition in Semicrystalline Polycarbonate. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 18:1257–1270, (1980).
- [188] D. A. Torchia. The Measurement of Proton-Enhanced Carbon-13 T_1 Values by a Method Which Suppresses Artifacts. *J. Magn. Reson.*, 30:613–616, (1978).
- [189] K. Saalwächter. Robust NMR Approaches for Homonuclear Dipole-Dipole Coupling Determinations in Studies of Solid Materials and Biomolecules. *Chem. Phys. Chem.*, 14:3000–3014, (2013).
- [190] K. Saalwächter. Microstructure and dynamics of elastomers as studied by advanced low-resolution NMR methods. *Rubber Chem. Technol.*, 85:350–386, (2012).

- [191] K. Saalwächter, B. Herrero und M. A. López-Manchado. Chain order and crosslink density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules*, 38:9650–9660, (2005).
- [192] A. Mordvinkin und K. Saalwächter. Microscopic observation of the segmental orientation autocorrelation function for entangled and constrained polymer chains. *J. Chem. Phys.*, 146:094902, (2017).
- [193] J. Baum und A. Pines. Multiple-quantum NMR studies of clustering in solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:7447–7454, (1986).
- [194] K. Saalwächter. ^1H -multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order in polymer networks. II. Intensity decay and restricted slow dynamics. *J. Chem. Phys.*, 120:454–464, (2004).
- [195] K. Saalwächter. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 51:1–35, (2007).
- [196] W. Kuhn und F. Grün. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z.*, 101:248–271, (1942).
- [197] K. Saalwächter und A. Heuer. Chain Dynamics in Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules*, 39:3291–3303, (2006).
- [198] S. Schlögl, M.-L. Trutschel, W. Chassé, G. Riess und K. Saalwächter. Entanglement Effects in Elastomers: Macroscopic vs Microscopic Properties. *Macromolecules*, 47:2759–2773, (2014).
- [199] M. Save, M. Schappacher und A. Soum. Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1 General Aspects and Kinetics. *Macromol. Chem. Phys.*, 203:889–899, (2002).
- [200] Y. Huang, Z. Xu, Y. Huang, D. Ma, J. Yang und J. W. Mays. Characterization of Poly(ϵ -Caprolactone) via Size Exclusion Chromatography with Online Right-Angle Laser-Light Scattering and Viscometric Detectors. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 8:383–394, (2003).
- [201] R. Graf. *Dissertation: Hochauflösende Doppelquanten-NMR-Spektroskopie an amorphen Polymeren*. Univerisät Mainz, Mainz, (1998).
- [202] F. Vaca Chávez und K. Saalwächter. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Universal Behavior of Flexible Homopolymers and Applicability of the Tube Model. *Macromolecules*, 44:1549–1559, (2011).
- [203] M. Hofmann, A. Herrmann, A. Abou Elfadl, D. Kruk, M. Wohlfahrt und E. A. RöSSLer. Glassy, Rouse, and Entanglement Dynamics As Revealed by Field Cycling ^1H -NMR Relaxometry. *Kolloid-Z.*, 45:2390–2401, (2012).
- [204] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev. Let.*, 80:580–594, (1950).
- [205] R. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin und M. A. J. Michels. Solid-State ^1H NMR study on chemical cross-links, chain entanglements, and network heterogeneity in peroxide-cured EPDM rubbers. *Macromolecules*, 40:8999–9008, (2007).

- [206] H. Menge, S. Hotopf, S. Pönitzsch, S. Richter, K.-F. Arndt und H. U. Schneider, Heuert. Investigation on the swelling behaviour in poly(dimethylsiloxane) rubber networks using nmr and compression measurements. *Polymer*, 40:5303–5313, (1999).
- [207] H. Luo, M. Klüppel und H. Schneider. Study of filled SBR elastomers using NMR and mechanical measurements. *Macromolecules*, 37:8000–8009, (2004).
- [208] K. Saalwächter. Artifacts in Transverse Proton NMR Relaxation Studies of Elastomers. *Macromolecules*, 38:1508–1512, (2005).
- [209] D. Y. Yoon und P. J. Flory. Molecular morphology in semi crystalline polymers. *Nature*, 272:226–229, (1978).
- [210] C. M. Roland und C. A. Aronson. Crystallization of polydimethylsiloxane end-linked networks. *Polym. Bull.*, 45:439–445, (2000).
- [211] K. Schäler, E. Ostas, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht, W. H. Binder und K. Saalwächter. Influence of Chain Topology on Polymer Dynamics and Crystallization. Investigation of Linear and Cyclic Poly(ϵ -caprolactone)s by ^1H Solid-State NMR Methods. *Macromolecules*, 44:2743–2754, (2011).
- [212] M. Roos, K. Schäler, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht und K. Saalwächter. NMR study of interphase structure in layered polymer morphologies with mobility contrast: disorder and confinement effects vs. dynamic heterogeneities. *Colloid Polym. Sci.*, 292:1825–1839, (2014).
- [213] G. Zardalidis, J. Mars, J. Allgaier, M. Mezger, D. Richter und G. Floudas. Influence of chain topology on polymer crystallization: poly(ethylene oxide) (PEO) rings vs. linear chains. *Soft Matter*, 12:8124–8134, (2016).
- [214] E. W. Fischer und G. F. Schmidt. Über Langperioden bei verstrecktem Polyäthylen. *Angew. Chem.*, 74:551–562, (1962).
- [215] M. Hikosaka, K. Amano, S. Rastogi und A. Keller. Lamellar thickening growth of an extended chain single crystal of polyethylene(II): ΔT dependence of lamellar thickening growth rate and comparison with lamellar thickening. *J. Mater. Sci.*, 35:5157–5168, (2000).
- [216] E. W. Fischer und G. F. Schmidt. Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, 31:113–131, (1972).
- [217] T. Albrecht und G. Strobl. Observation of the early stages of crystallization in polyethylene by time-dependent SAXS: transition from individual crystals to stacks of lamellae. *Macromolecules*, 29:783–785, (1996).
- [218] W. Xie, N. Jiang und Z. Gan. Effects of Multi-Arm Structure on Crystallization and Biodegradation of Star-Shaped Poly(ϵ -caprolactone). *Macromol. Biosci.*, 8:775–784, (2008).
- [219] K. Y. Mya, K. P. Pramoda und C. B. He. Crystallization behavior of star-shaped poly(ethylene oxide) with cubic silsesquioxane (CSSQ) core. *Polymer*, 47:5035–5043, (2006).
- [220] M. Schulz. *Master-Arbeit: Untersuchungen von Reorganisationprozessen in teilkristallinen Polymeren mit Fast Scanning DSC und Röntgenkleinwinkelstreuung.* Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), (2015).

-
- [221] M. Labet und W. Thielemans. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem. Soc. Rev.*, 38:3484–3504, (2009).
- [222] K. Schäler. *Dissertation: Low-Field NMR Studies of Structure and Dynamics in Semicrystalline Polymers*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), (2012).
- [223] W.-K. Rhim, A. Pines und J.S. Waugh. Time-Reversal Experiments in Dipolar-Coupled Spin Systems. *Phys. Rev. B*, 3:684–696, (1971).
- [224] Z. Luz, H. W. Spiess und J. J. Titman. Rotor Synchronized MAS Two- Dimensional Exchange NMR in Solids, Principles and Applications. *Isr. J. Chem.*, 32:145–160, (1992).
- [225] D. I. Hoult und R. E. Richards. Critical factors in the design of sensitive high resolution nuclear magnetic resonance spectrometers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 344:311–340, (1975).
- [226] E. O. Stejskal und J. Schaefer. Comparisons of quadrature and single-phase fourier transform NMR. *J. Magn. Res.*, 14:160–169, (1974).
- [227] W. A. B. Evans. On some applications of Magnus expansion in nuclear magnetic resonance. *Ann. Phys.*, 48:72–93, (1968).
- [228] U. Haeberlen. High Resolution NMR in Solids, Selective Averaging. *In: Advances in Magnetic Resonance Supplement 1*. (1976).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Möglichkeit nutzen, mich bei allen zu bedanken, die mich direkt oder indirekt beim Prozess unterstützt haben, der nun in dieser Arbeit mündet.

Zuerst geht mein Dank an Prof. Kay Saalwächter, der mir die Möglichkeit gegeben hat an dem dieser Dissertation zugrundeliegenden Projekt mitzuarbeiten und schlussendlich diese Arbeit anzufertigen. Ich bedanke mich für viele fachliche Diskussionen, Anregungen und sonstige Gespräche, die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Konferenzen und meines Brasilienaufenthaltes sowie dafür, dass stets Ansprechbarkeit bestand.

Außerdem geht ein großes Dankeschön an die Korrekturleser für die hilfreichen Anmerkungen und Ratschläge sowie das sorgfältige Lektorat.

Darüber hinaus gilt mein Dank der gesamten Fachgruppe NMR, in der mir das Arbeiten kontinuierlich mehr Spaß gemacht hat. Besonderen Dank gilt Dr. Günter Hempel, mit dem ich fachlich und persönlich seit meiner Bachelorzeit in Kontakt stand und von dessen großen Wissensfundus' ich nicht nur gelegentlich profitieren konnte. Außerdem bedanke ich mich bei Ruth Bärenwald und Anna Naumova für die stets angenehme Atmosphäre im Büro und bei Anne Seidlitz für die angenehmen Jahre der fruchtbaren Zusammenarbeit im SFB-Projekt. Ich danke Prof. deAzevedo für die tolle Zeit in Brasilien und die herzliche Aufnahme und Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes dort.

Ein großer Dank geht auch an meine Familie, die mich immer in meinem Werdegang unterstützt und an mich geglaubt hat. Ich bedanke mich auch bei meinem tollen Freundeskreis, der stets für Zerstreuung und willkommene Abwechslung sorgt und zu guter letzt bei Konstantin für dein immerwährendes Verständnis sowie deine Unterstützung und deine Geduld mit mir.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Arbeit wurde zuvor weder in dieser Form noch in anderer Fassung im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt oder veröffentlicht.

Halle (Saale), 17. Mai 2018

Ricardo Kurz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ricardo Kurz
Geburtstag: 18.05.1987

Schulische Ausbildung / Studium

2013 - 2018 Promotion Physik, MLU Halle-Wittenberg
Abschluss: Master of Science (M.Sc.)

2010 - 2012 Studium Master Physik, MLU Halle-Wittenberg
Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)

2006 - 2010 Studium Bachelor Physik, MLU Halle-Wittenberg
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1999 - 2006 Christian-Wolff-Gymnasium, Halle (Saale)
1997 - 1999 Sekundarschule Ernest-Hemingway
1993 - 1997 Grundschule Am Heiderand, Halle (Saale)

Berufliche Erfahrungen

01/2013 - 10/2018 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
MLU Halle-Wittenberg

Halle (Saale), den 17. Mai 2018

Ricardo Kurz

Publikationsliste

- [1] W. Weissflog, U. Baumeister, M.-G. Tamba, G. Pelzl, H. Kresse, R. Friedemann, G. Hempel, R. Kurz, M. Roos, K. Merzweiler, A. Jàkli, C. Zhang, N. Diorio, R. Stannarius, A. Eremin und U. Korneke. Unexpected liquid crystalline behaviour of three-ring bent-core mesogens: bis(4-subst.-phenyl) 2-methyl-iso-phthalates. *Soft Matter*, 8:2671-2685, (2012).
- [2] R. Kurz, M. F. Cobo, E. R. deAzevedo, M. Sommer, A. Wicklein, M. Thelakkat, G. Hempel und K. Saalwächter. Avoiding Bias Effects in NMR Experiments for Heteronuclear Dipole-Dipole Coupling Determinations: Principles and Application to Organic Semiconductor Materials. *Chem. Phys. Chem.*, 14:3146-3155, (2017).
- [3] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, M. Schäfer, A. Seidlitz, Y. Golitsyn, J. Kressler, W. Paul, G. Hempel, T. Miyoshi, A. Thurn-Albrecht und K. Saalwächter. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules*, 50:3890-3902, (2017).
- [4] R. Kurz, M. Schulz, F. Scheliga, Y. Men, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht und K. Saalwächter. Interplay between crystallization and entanglements in the amorphous phase of the crystal-fixed polymer poly(ϵ -caprolactone). *Macromolecules*, 51:5831-5841(2018).
- [5] M. Schulz, R. Kurz, A. Seidlitz, A. Pätzold, R. Bärenwald, K. Saalwächter und T. Thurn-Albrecht. The Underestimated Effect of Intra-Crystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers. *Accepted by Macromolecules*, (2018).