

FESTKÖRPER-NMR-UNTERSUCHUNGEN  
ZU KRISTALLISATION UND KETTENDYNAMIK  
IN LINEAREM UND VERNETZTEM POLYETHYLENGLYKOL

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 Yury Golitsyn

geb. am 9. Juli 1990 in Voronezh, Russland

Gutachter:

1. Prof. Dr. Detlef Reichert (MLU Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr.-Ing. René Androsch (MLU Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Michael Vogel (TU Darmstadt)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03.11.2022

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Polymere in amorphem Zustand</b>	<b>6</b>
2.1. Klassifizierung von Polymeren . . . . .	6
2.2. Kettenkonformation und Dynamik in der Schmelze . . . . .	7
2.2.1. Kettenkonformation in der Schmelze . . . . .	7
2.2.2. Verschlaufungseffekte in der Polymerschmelze . . . . .	8
2.2.3. Nachweis der Kettendynamik . . . . .	9
<b>3. Polymere im kristallinen Zustand</b>	<b>11</b>
3.1. Morphologie teilkristalliner Polymere . . . . .	11
3.1.1. Supramolekulare Struktur teilkristalliner Polymere . . . . .	11
3.1.2. Interne Struktur kristalliner Lamellen . . . . .	13
3.1.3. Polymerhelix . . . . .	18
3.2. Intrakristalline Kettendynamik . . . . .	20
3.2.1. Helixsprünge . . . . .	20
3.2.2. Folgen der intrakristallinen Dynamik . . . . .	21
3.3. Schmelzen . . . . .	23
3.4. Kristallisationsmodelle . . . . .	24
3.4.1. Klassische Nukleationstheorie . . . . .	24
3.4.2. Polymerkristallisationsmodelle . . . . .	26
<b>4. Polymere Netzwerke</b>	<b>27</b>
4.1. Entstehung von polymeren Netzwerken . . . . .	27
4.1.1. Gelbildung . . . . .	27
4.1.2. Klassifizierung von Elastomeren nach der Art der Vernetzung . . . . .	29
4.2. Reale Netzwerke . . . . .	29
4.2.1. Defekte in polymeren Netzwerken . . . . .	29
4.2.2. Strategien zur Minimierung von Netzwerkdefekten . . . . .	32
4.3. Quellung von polymeren Netzwerken . . . . .	32
4.3.1. Quellung von phantomen Netzwerken . . . . .	33
4.3.2. Heterogenitäten in gequollenen Netzwerken . . . . .	34
4.4. Kristallisation von polymeren Netzwerken . . . . .	34
4.4.1. Auswirkung der Vernetzungsdichte auf die kristalline Struktur . . . . .	34
4.4.2. Rolle der Netzwerkdefekte bei der Kristallisation . . . . .	35
<b>5. <sup>1</sup>H-FID-Analyse zur Bestimmung der Kristallinität</b>	<b>37</b>
5.1. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Kristallinität . . . . .	37
5.2. Allgemeine Prinzipien der <sup>1</sup> H-FID-Analyse . . . . .	37
5.2.1. <sup>1</sup> H-FID-Analyse am tiefen Magnetfeld . . . . .	41
5.2.2. <sup>1</sup> H-FID-Analyse am hohen Magnetfeld . . . . .	44

<b>6. Kristallisation von linearen Polymeren mit einem punktförmigen Defekt</b>	<b>49</b>
6.1. Defekte in linearen Polymeren . . . . .	49
6.2. Untersuchte Proben . . . . .	51
6.3. Kristallisationsverhalten von PEG <sub>11</sub> -TR-PEG <sub>11</sub> . . . . .	53
6.4. Molekulare Dynamik in kristallinen Bereichen von PEG <sub>11</sub> -TR-PEG <sub>11</sub> . . . . .	59
6.4.1. Nachweis von Helixsprüngen mittels <sup>1</sup> H-FID-Analyse . . . . .	59
6.4.2. Phasenverhalten von PEG <sub>11</sub> -TR-PEG <sub>11</sub> . . . . .	61
6.4.3. Intrakristalline Kettendynamik von PEG <sub>11</sub> -TR-PEG <sub>11</sub> . . . . .	62
6.5. Kristallisationsverhalten von PEG <sub>9</sub> -BZ-PEG <sub>9</sub> . . . . .	68
6.6. Kettenneigung in kristallinen Bereichen . . . . .	73
6.7. Zusammenfassung: Lineare Polymere mit einem punktförmigen Defekt . . . . .	77
<b>7. Topologie und Kristallisation von PEG-Netzwerken</b>	<b>79</b>
7.1. Untersuchte Proben . . . . .	79
7.2. Charakterisierung der Netzwerkstruktur . . . . .	81
7.3. Kristallisationsverhalten von PEG-Netzwerken . . . . .	86
7.3.1. Thermische Eigenschaften . . . . .	86
7.3.2. Charakterisierung der kristallinen Bereiche . . . . .	87
7.3.3. Molekulare Dynamik in kristallinen Bereichen . . . . .	90
7.3.4. Kettenneigung in kristallinen Bereichen . . . . .	92
7.4. Zusammenfassung: PEG-Elastomere . . . . .	96
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>Anhang A. Experimentelle Details</b>	<b>102</b>
<b>Anhang B. <sup>1</sup>H-FID-Analyse bei unterschiedlichen Magnetfeldern</b>	<b>103</b>
<b>Anhang C. Methoden der <sup>13</sup>C-MAS-Spektroskopie</b>	<b>106</b>
<b>Anhang D. Proben mit linearer Architektur</b>	<b>109</b>
D.1. Phasenseparation von PEG <sub>11</sub> -TR-PEG <sub>11</sub> . . . . .	109
D.2. <sup>13</sup> C CODEX-Messungen am Homopolymer PEG <sub>22</sub> . . . . .	110
D.3. <sup>13</sup> C CP und SP MAS NMR-Spektren von PEG <sub>9</sub> -BZ-PEG <sub>9</sub> . . . . .	116
<b>Anhang E. Proben mit Netzwerk-Architektur</b>	<b>119</b>
E.1. Charakterisierung der Struktur von PEG-Netzwerken . . . . .	119
E.2. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von PEG-Netzwerken . . . . .	128
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>

# 1. Einleitung

Makromoleküle, welche aus einer großen Anzahl kovalent gebundener Monomere bestehen, werden als Polymere bezeichnet. Das Konzept von Makromolekülen wurde von Hermann Staudinger vor 100 Jahren formuliert. [1] Damals stieß es auf großen Widerstand unter den Wissenschaftlern, nicht zuletzt, weil es zu diesem Zeitpunkt unvorstellbar war, dass ein Molekül größer als seine Elementarzelle sein könnte. Seitdem wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Entwicklung verschiedener Arten von Standard- und Spezialpolymeren mit einer Vielzahl funktionaler Eigenschaften erzielt, wodurch sich Polymere für eine nahezu endlose Anzahl von Anwendungen eignen. Die entwickelten Polymerisationstechniken ermöglichen verschiedene Funktionalitäten, Mikrostrukturen und Morphologien. Polymerwissenschaftler haben zudem die Möglichkeit, mechanische, thermische und optische Eigenschaften, den Kristallinitätsgrad, die Polarität sowie die Löslichkeit von Makromolekülen zu kontrollieren. [2] Es stellt sich die Frage, welche Faktoren sich auf die Eigenschaften des Endproduktes auswirken? Nachfolgend wird auf die wichtigsten Größen eingegangen, welche eine besondere Relevanz im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Proben haben.

Neben der chemischen Struktur der Monomere und dem Molekulargewicht der Kettenstränge spielt die **Kettenarchitektur** in Bezug auf die Eigenschaften von polymeren Materialien eine wichtige Rolle. So gehören die unverzweigten Makromoleküle oder Polymere mit einem niedrigen Verzweigungsgrad in der Regel zur Klasse der Thermoplaste, auch Plastomere genannt. Diese Materialien lassen sich oberhalb des Schmelzpunktes reversibel verformen. Sind die Kettenstränge dagegen miteinander vernetzt, spricht man von Elastomeren (Gummis). Oberhalb ihres Glasüberganges können diese Materialien elastisch verformt werden und kehren danach in ihre ursprüngliche, unverformte Gestalt zurück. Mit einem weiteren Anstieg der Vernetzungsdichte, gesteuert durch die Anzahl funktionaler Gruppen entlang der Polymerkette, erhält man eine andere Kunststoffklasse, die Duroplaste. Durch die engmaschige Vernetzung der Kettenstränge steigt die Glasübergangstemperatur dieser amorphen Materialien, sodass sie nicht mehr verformt werden können.

Weiterhin ist die Fähigkeit zur **Kristallisation** eine charakteristische Eigenschaft vieler industriell wichtiger Polymere. Die Polymerkristallisation kann sowohl aus der Schmelze als auch aus der Lösung erfolgen und ist kinetisch und thermodynamisch kontrolliert (die Wachstumsrate ist hier von entscheidender Bedeutung). Aufgrund der großen Ausdehnung der Makromoleküle sind diese zur Faltung gezwungen, wodurch nicht-kristallisierbare amorphe Bereiche entstehen. Dies führt zur Ausbildung einer teilkristallinen Struktur, welche aus kristallinen Lamellen, verbunden durch ungeordnete amorphe Bereiche, besteht. Letztere enthalten nicht-kristallisierbare Kettenabschnitte wie Kettenfalten und -verschlaufungen sowie **Defekte** oder Comonomere. Auch die **Kettenverschlaufungen** haben einen bedeutenden Anteil an der semikristallinen Morphologie von Polymeren. Sie verändern die Molekulardynamik und behindern die Diffusion von Ketten zur Wachstumsfront der Lamellen während des Kristallisationsprozesses. Aus diesem Grund beschäftigen wir uns im Kap. 2 dieser Arbeit mit der Kettendynamik in der Polymerschmelze. Im Mittelpunkt stehen die topologischen

Einschränkungen der molekularen Dynamik durch die Kettenverschlaufungen.

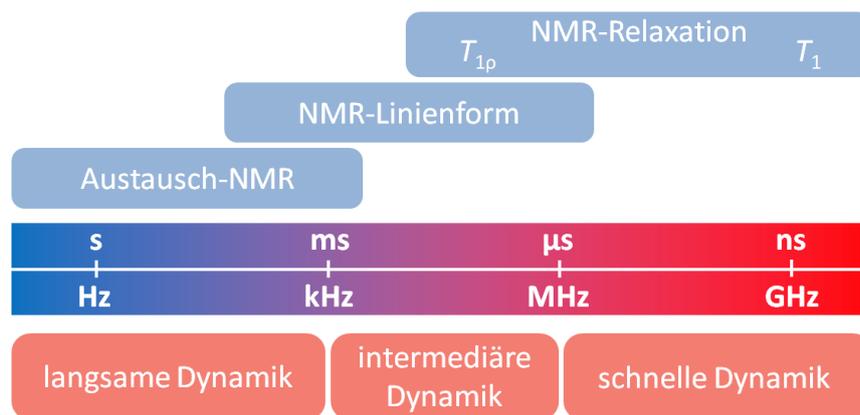
Eine der Voraussetzungen für die Ausbildung einer geordneten kristallinen Phase ist wiederum die Kettenarchitektur. Die Taktizität der Monomere sowie Verzweigungen und Quervernetzungen der Kettenstränge haben eine direkte Auswirkung auf die Lamellendicke, Breite der amorphen Bereiche, Kristallinität und Schmelztemperatur der Kristallite. Der gesamte Prozess der Polymerkristallisation von der Ausbildung eines Kristallisationskeimes bis zur Charakterisierung der finalen Morphologie wird im Kap. 3 umfassend diskutiert. Es wird eine direkte Verbindung zum vorherigen Kapitel hergestellt, indem die Rolle der Verschlaufungen bei der Ausbildung der kristallinen Phase erforscht wird. Außerdem steht die Anordnung der Ketten in den Kristalliten im Fokus der Arbeit. Die kristallinen Lamellen sind aus den gestreckten, parallel zueinander angeordneten Polymerketten mit helikaler Konformation aufgebaut und erreichen eine Dicke von einigen nm, bei einer Ausdehnung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich. In vielen Polymerbüchern findet man eine schematische Darstellung von Kettensträngen, welche senkrecht zur Lamellenoberfläche (und parallel zur Lamellendicke) verlaufen. Dabei wird jedoch die noch von Flory postulierte Notwendigkeit zur **Neigung der kristallinen Ketten** ignoriert. [3] Die letzten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass die Ketten, abhängig von der Konformation der Polymerhelix (planar oder räumlich) und der Beschaffenheit der Lamellenoberfläche, um einem signifikanten Winkel geneigt sein müssen. [4]

Ferner werden die physikalischen Eigenschaften von semikristallinen Polymeren häufig durch **molekulare Dynamik** auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen bestimmt. Abhängig von der chemischen Struktur der Monomere sowie der Kristallstruktur weisen manche Polymere intrakristalline Mobilität auf. Diese ermöglicht die Diffusion von Ketten zwischen kristallinen und amorphen Bereichen und steht in direktem Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften wie Flexibilität, Sprödigkeit und Verformbarkeit von polymeren Materialien.

Für die Erforschung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Struktur und den physikalischen Eigenschaften von Polymeren ist eine Untersuchungsmethode vonnöten, welche eine selektive Analyse der semikristallinen Struktur und molekularer Dynamik sowohl im festen als auch im amorphen Zustand ermöglicht. Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) bietet eine breite Palette an verschiedenen experimentellen Ansätzen an, welche diesen Anforderungen genügen. Für die Bestimmung des Phasenverhaltens von semikristallinen Polymeren eignet sich die  $^1\text{H}$ -FID-Analyse. Diese einfache und zugleich zeitsparende Methode kann sowohl bei hohen als auch bei tiefen Magnetfeldern mit vergleichbarer Effizienz angewandt werden. Im Kap. 5 dieser Arbeit wird die speziell auf das hohe Magnetfeld angepasste Prozedur der FID-Analyse vorgestellt. Zusätzlich zu den Phasenanteilen ist es möglich, die Beweglichkeit der Kettensegmente in verschiedenen Bereichen der Probe anhand von Relaxationszeiten abzuschätzen. Die starken Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen den Protonen in kristallinen Bereichen führen jedoch zur Verbreiterung von spektralen Linien, sodass die  $^1\text{H}$ -Experimente keine spektrale Auflösung liefern. Einen Ausweg bietet die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektroskopie, welche unter Anwendung des *Magic-Angle-Spinning*-Verfahrens (MAS) eine Zuordnung von Signalen nahezu aller Kohlenstoffatome im Molekül ermöglicht. Durch die Kombination von Festkörper- und Lösungs-NMR-Experimenten können somit Phasenübergänge, Kristallisation und Schmelzen nachgewiesen werden.

In semikristallinen Materialien finden dynamische Prozesse mit den Korrelationszeiten im Bereich von Nanosekunden bis Sekunden statt. Die NMR-Spektroskopie bietet Methoden, welche Untersuchungen der molekularen Dynamik in einem breiten Fre-

quenzbereich von Hz bis MHz ermöglichen. Die schnelle Dynamik im MHz-Bereich kann dabei mittels Relaxationsmessungen erfasst werden. Für die Beobachtung der molekularen Beweglichkeit im intermediären Frequenzbereich (kHz) eignen sich anisotrope NMR-Wechselwirkungen wie die chemische Verschiebungsanisotropie und dipolare Kopplung. Letztere kann z. B. für den Nachweis der intrakristallinen Dynamik anhand der temperaturabhängigen Änderung der Linienform von  $^1\text{H}$ -FID-Signalen genutzt werden. Die Charakterisierung von langsamer Dynamik im Hz-Bereich hinsichtlich ihrer Geometrie und Frequenz erfolgt mittels  $^{13}\text{C}$ -Austauschexperimenten wie der CODEX-Methode, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Die nachfolgende Abbildung stellt den für die NMR zugänglichen Bereich der molekularen Dynamik schematisch dar.



Um das Gesamtbild zu vervollständigen, wird die NMR bei der Untersuchung von teilkristallinen Materialien durch weitere experimentelle Methoden gestützt. Die Ausbildung teilkristalliner Strukturen wird mittels der Polarisationsmikroskopie verfolgt, während die thermischen Eigenschaften kristalliner Lamellen mit Hilfe dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht werden. Zur Charakterisierung der Morphologie der Proben werden die Methoden der Klein- und Weitwinkel-Röntgenstreuung angewandt, welche Informationen über die kurz- und langreichweitige Ordnung liefern.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit ist die Untersuchung von Polyethylenglykol-Elastomeren hinsichtlich ihrer Topologie und ihres Kristallisationsverhaltens (Kap. 7). Das Polyethylenglykol (PEG) ist ein biokompatibles, wasserlösliches und elektrisch neutrales Polymer. Die polymeren Netzwerke auf seiner Basis haben ein breites Anwendungsspektrum, welches sich von zahlreichen industriellen Applikationen über Polymerelektrolyte bis hin zu biomedizinischen Produkten erstreckt. Das PEG gilt als potenzielles Elektrolytsystem für Batterien, da es in der Lage ist, Ionen entlang der Sauerstoffatome in seinem Kettenrückgrat zu transportieren. Die Ionenleitfähigkeit wird jedoch durch die Ausbildung einer kristallinen Phase stark beeinträchtigt, da die freie Diffusion von Ionen nur in den amorphen Bereichen uneingeschränkt stattfinden kann. Einen Ausweg bietet die Vernetzung von PEG-Ketten, wodurch ein polymeres Netzwerk entsteht und die Kristallisation, abhängig vom Vernetzungsgrad, teilweise oder vollständig unterbunden wird. Die Ausbildung und die elastischen Eigenschaften von Polymernetzwerken werden im theoretischen Kap. 4 beschrieben. Ihre Beschaffenheit hängt im Wesentlichen von der resultierenden Kettenarchitektur ab, weshalb großer Wert auf die Charakterisierung der Netzwerktopologie untersuchter Proben gelegt wird. Diese erfolgt mittels  $^1\text{H}$ -Multiquanten (MQ) NMR, wofür die PEG-Netzwerke aufgequollen werden. Die Un-

tersuchungsmethode basiert auf der Anisotropie der Segmentbewegung, bei der die  $^1\text{H}$ -Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nicht komplett ausgemittelt werden. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen werden in den Kap. 2.2.3 und E.1 präsentiert. Als Ergebnis der Charakterisierung erhält man die relativen Anteile verschiedener Verknüpfungsarten, welche sich aus der Funktionalität und Geometrie der Netzwerkmonomere ergeben sowie den Anteil an elastisch inaktiven Netzwerkdefekten. Daneben wird versucht, die Auswirkung von bereits diskutierten Kettenverschlaufungen auf das Ergebnis der MQ-Analyse abzuschätzen. Anschließend erfolgt die Untersuchung der Kristallisation von PEG-Netzwerken. Abgesehen vom Phänomen der dehnungsinduzierten Kristallisation gibt es in der Literatur nur wenige Referenzen zu diesem Thema. Angesichts der immer wachsenden Anzahl der Anwendungsgebiete von polymeren Netzwerken erscheint es jedoch als wichtig, den Zusammenhang zwischen der Netzwerkarchitektur und der Fähigkeit von PEG-Elastomeren zur Kristallisation genauer zu erforschen. Anhand von Ergebnissen aus der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektroskopie, kalorimetrischen Messungen und Röntgenstreuung wird versucht, den Effekt der Kettenvernetzung auf die Ausbildung der kristallinen Phase, die Anordnung von Ketten in den Lamellen sowie die interkristalline Kettendynamik und den Schmelzprozess zu ergründen. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Topologie der PEG-Netzwerke wird ein Kristallisationsmodell erstellt, welches die Beiträge von verschiedenen Verknüpfungsarten und Netzwerkdefekten berücksichtigt.

Die Synthese von endgruppenvernetzten PEG-Netzwerken erfolgte mittels „Click“-Chemie. Bei dieser Art von Polymerisation erhält man Netzwerkstrukturen definierter Länge. Die Verbindung der PEG-Arme der Netzwerkmonomere erfolgt durch einen 1,2,3-Triazol-Ring. Dabei wirkt der Triazol-Ring in der PEG-Kette als ein punktförmiger Defekt. Trotz der kleinen Größe des Defektes im Vergleich zum Durchmesser der PEG-Helix stellt der Triazol-Ring eine strukturelle Störung der Periodizität dar. Aus diesem Grund wird vorerst untersucht, welchen Einfluss der Triazol-Defekt auf das Kristallisationsverhalten von linearen Ketten hat. Damit wird sichergestellt, dass die Effekte der topologischen Behinderung durch die Vernetzung von PEG-Ketten und durch den Triazol-Ring sich nicht gegenseitig überlappen. Der experimentelle Teil dieser Arbeit beginnt mit der Vorstellung von Ergebnissen an linearen PEG-Proben mit einem punktförmigen Defekt in der Mitte der Kette (Kap. 6). Zunächst wird die Triazolhaltige Probe untersucht, welche aus zwei linearen PEG-Ketten gleicher Länge mittels „Click“-Reaktion synthetisiert wurde. Der Polymerisationsgrad der beiden PEG-Arme wurde gering gewählt, damit der Einfluss des Defektes bemerkbar wird. Die Kristallisation von Polymeren mit punktförmigen Defekten ist komplex und hängt von deren Größe, Position in der Kette sowie der Probengeometrie ab, welche durch den Bindungswinkel zwischen den Ketten am Defekt festgelegt wird. Die Zielstellung dieses Kapitels ist die Ermittlung des Einflusses des Triazol-Ringes auf die resultierende kristalline Struktur, also die Lamellendicke und die Anordnung von Ketten in den kristallinen Bereichen. Wird der punktförmige Defekt in die Lamelle aufgenommen und führt somit zum Polymorphismus oder verbleibt der Triazol-Ring in der amorphen Phase? Für die Charakterisierung der kristallinen Struktur werden Methoden der Röntgenstreuung und der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektroskopie angewandt. Von besonderem Interesse ist auch die Frage bezüglich der intrakristallinen Dynamik sowohl der PEG-Ketten ( $\alpha_c$ -Relaxation) als auch des Triazol-Ringes ( $\pi$ -flips). Zur Untersuchung der molekularen Beweglichkeit kommen eine Reihe von dynamischen NMR-Methoden zur Anwendung, die von der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse bis hin zu  $^{13}\text{C}$ -CODEX-Experimenten reichen. Anschließend werden

Ergebnisse an linearen Proben mit einem Benzol-Ring in der Mitte der PEG-Kette vorgestellt. Während der Triazol-Ring nur eine einzige Anordnung der PEG-Arme ermöglicht, bietet der Benzol-Ring drei unterschiedliche Substitutionsmuster. Dadurch wird sowohl die Größe des Defektes als auch die Geometrie der Probe variiert, was die bestehende Vorstellung über die Kristallisation von defekthaltigen Polymeren vertiefen soll.

## 2. Polymere in amorphem Zustand

Zu Beginn befassen wir uns mit Polymeren im amorphen Zustand. Zunächst wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Klassen von Polymeren und ihre Eigenschaften gegeben. Danach wird der charakteristische knäuelartige Zustand von Ketten in der Schmelze vorgestellt. Im Mittelpunkt stehen dabei die topologischen Einschränkungen wie Verschlaufungen, weil diese einen direkten Einfluss auf die Dynamik in der Schmelze und später auf die kristalline Struktur haben. Bei der Beschreibung der Kettendynamik in der Schmelze starten wir bei kurzen Zeiten bzw. kleinen Bewegungsamplituden und gehen über mehrere Größenordnungen zu den langen Zeiten und weiträumigen Bewegungen über.

### 2.1. Klassifizierung von Polymeren

Polymere sind Makromoleküle, welche aus einer großen Anzahl von Wiederholeinheiten bestehen. Diese Einheiten sind miteinander kovalent gebunden und werden als Monomere bezeichnet. Die entsprechende chemische Reaktion, die zur Ausbildung eines Polymers führt, nennt man Polymerisation. Ein Polymer kann aus wenigen Dutzend bis mehreren Millionen Monomeren bestehen. Die gesamte Anzahl der Monomere im Polymer definiert den Polymerisationsgrad  $N$ . Die kurzen Polymerketten, bei denen eine Änderung von  $N$  eine erkennbare Auswirkung auf die Eigenschaften hat, werden als Oligomere bezeichnet. Ein typisches Beispiel dafür sind die  $n$ -Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ).

Grundsätzlich werden alle Polymere nach ihrer Herkunft in natürliche oder Biopolymere, darunter Proteine und Polysaccharide, und in synthetische Polymere unterteilt. Weiterhin können organische und anorganische Polymere unterschieden werden. Die erste Gruppe besteht häufig aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, daher auch der Begriff Kohlenwasserstoffe. Sie können in ihrer Hauptkette auch Sauerstoff, Stickstoff, Halogene, usw. enthalten. Die anorganischen Polymere haben in ihrer Hauptkette dagegen keine Kohlenstoffatome.

Besteht ein Polymer nur aus einer Monomerart, so spricht man von einem Homopolymer. Falls das Polymer aus zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist, dann handelt es sich um ein Copolymer. Bei den Blockcopolymeren kommen die Monomere einer Art jeweils in Blöcken in der Hauptkette vor. Sind die verschiedenen Monomere in der Kette statistisch verteilt, dann liegt ein statistisches Copolymer vor. [5]

Neben den linearen Polymeren, welche nur aus einer Hauptkette bestehen, gibt es eine große Vielzahl an anderen Grundstrukturen. Die Abb. 2.1 zeigt verschiedene Topologien, welche die physikalischen Eigenschaften des Makromoleküls im Wesentlichen bestimmen. Bei den verzweigten Polymeren ist neben der Kettenlänge auch der Verzweigungsgrad für die mechanischen Eigenschaften wichtig. Sind die einzelnen Ketten untereinander gebunden, so liegt ein Polymernetzwerk vor. Dies ist die Grundstruktur eines Elastomers, dessen Eigenschaften stark von der Vernetzungsdichte abhängen.

Ferner wird zwischen amorphen und teilkristallinen Polymeren unterschieden. Letztere besitzen die Fähigkeit, aus der Schmelze oder aus der Lösung bei Absenkung der

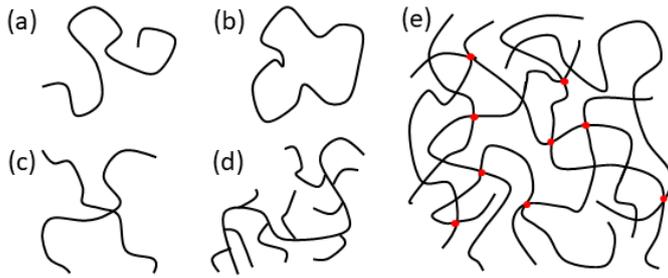


Abbildung 2.1.: Beispiele für verschiedene Polymer-Topologien: (a) linear, (b) ringförmig, (c) sternförmig mit vier Armen, (d) zufällig verzweigt, (e) polymeres Netzwerk. Die roten Punkte stellen die Vernetzungspunkte dar.

Temperatur eine kristalline Struktur mit dazwischenliegenden amorphen Bereichen anzunehmen. Dieser Prozess wird im nachfolgenden Kapitel 3 detaillierter beschrieben. Zu den amorphen Polymeren gehören unter anderem ataktische Polymere, statistische Copolymere sowie Polymere mit einem hohen Verzweigungsgrad. Bei Absenkung der Temperatur bilden diese Materialien amorphe, glasartige Strukturen aus.

## 2.2. Kettenkonformation und Dynamik in der Schmelze

### 2.2.1. Kettenkonformation in der Schmelze

Wir betrachten nun eine ideale, frei bewegliche Polymerkette aus  $N$  Monomeren im amorphen Zustand. Es werden keine Wechselwirkungen zwischen den Monomeren der Kette sowie kein Eigen- bzw. ausgeschlossenes Volumen angenommen. Die Bewegung der Kette kann im Rahmen einer Zufallsbewegung (*random walk*) beschrieben werden. Die Monomere des Polymers werden als starre Bereiche mit einer fixierten Länge  $l$  betrachtet, deren Ausrichtung im Raum völlig unabhängig von ihren Nachbarn ist. Die Gesamtlänge des Polymers, auch Konturlänge genannt, berechnet sich somit zu  $L = Nl$ . Dabei wird  $l$  im Rahmen dieses Modells als charakteristische Kuhn-Länge bezeichnet. Obwohl der vollständig ausgestreckte Zustand der Kette energetisch am günstigsten ist, nimmt die Polymerkette in der Schmelze aus entropischen Gründen eine knäuelartige Struktur (*random-coil*-Konformation) ein. [6] Alle Konformationen der Kette sind gleichwertig und folgen der Boltzmann-Statistik. Die Polymerkette befindet sich somit in einem Zustand der maximalen Entropie. Zur Beschreibung der Kette in der Schmelze wird der End-zu-End-Vektor  $\mathbf{R}$ , also der Abstand zwischen den Kettenenden (Abb. 2.2), verwendet. Dieser setzt sich aus der Summe aller Verbindungsvektoren  $\mathbf{r}$  im Makromolekül zusammen:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (2.1)$$

Da die einzelnen Vektoren voneinander unabhängig sind und es keine Vorzugsorientierung der Polymerkette gibt, gilt für den Mittelwert des End-zu-End-Vektors  $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ . Aus diesem Grund wird zur Charakterisierung der Größe des Polymerknäuels in der

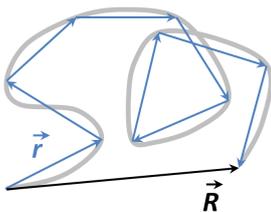


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer idealen, frei beweglichen Polymerkette (*freely-jointed chain*). Die einzelnen Monomere sind jeweils durch die Vektoren  $\mathbf{r}$ , und der daraus resultierende End-zu-End-Vektor durch  $\mathbf{R}$  repräsentiert.

Schmelze das mittlere Quadrat von  $\mathbf{R}$  verwendet:  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2 = Ll$ . Daraus folgt, dass der End-zu-End-Abstand mit  $\sqrt{N}$  skaliert und somit kleiner als die Konturlänge ist. Daneben kann ein Polymerknäuel mit Hilfe eines Trägheits- oder Gyrationradius beschrieben werden:  $R_G = \sqrt{\frac{1}{6} \langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ , welches den mittleren Abstand der Monomere vom Schwerpunkt des Knäuels beschreibt. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(\mathbf{R})$  der End-zu-End-Abstände ist gaußförmig:

$$p(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle \mathbf{R}^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3\mathbf{R}^2}{2 \langle \mathbf{R}^2 \rangle} \right) \quad (2.2)$$

Es ist zu bemerken, dass es neben dem einfachsten Modell der frei beweglichen Kette (*freely-jointed chain*), welches oben besprochen wurde, noch weitere Modelle zur Beschreibung der idealen Polymerkette gibt. Um das Modell stärker an die Realität anzupassen, kann man die freie Rotation von Monomeren gegeneinander einschränken, indem man feste Torsionswinkel (Diederwinkel) zwischen den Monomeren einführt und jeder zugelassenen Konformation (*trans*, *gauche*<sup>+/-</sup>) ein gewisses Potential zuordnet (*rotational isomeric state model*). Im nächsten Schritt kann man die Flexibilität der Kette einschränken und eine Persistenzlänge  $l_p$  einführen. Auf den Längenskalen kleiner als  $l_p$  verhält sich die Polymerkette als starrer Stab. Das entspricht dem sog. Modell der wurmartigen Kette (*worm-like chain model*).

Die realen Polymerketten haben sowohl ein gewisses Eigenvolumen als auch Wechselwirkungen zwischen den Monomeren. Dies führt zur Reduktion von Ausrichtungsmöglichkeiten der Kette im Raum. Zur Beschreibung von realen Polymerketten wird das charakteristische Verhältnis von Flory  $C_\infty$  verwendet:  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = C_\infty Nl^2$ . Der Vorfaktor  $C_\infty$  ist ein Maß für die Steifigkeit der Kette und hängt von der chemischen Struktur des Polymers ab. Für eine ideale, frei bewegliche Polymerkette gilt  $C_\infty = 1$ . Bei realen Ketten hängt  $C_\infty$  vom Polymerisationsgrad ab und erreicht für große  $N$  asymptotisch die Werte zwischen 4 und 12. [5]

### 2.2.2. Verschlaufungseffekte in der Polymerschmelze

Nachdem die Konformation einer einzelnen Kette im amorphen Zustand besprochen wurde, wird die Kettendynamik in der Polymerschmelze mit vielen umgebenden Ketten diskutiert. Die Polymerschmelze oder konzentrierte Polymerlösung kennzeichnet sich durch eine zufällige, knäuelartige Konformation der Ketten, wobei sich die Knäuel gegenseitig durchdringen (Abb. 2.3). Die Verschlaufungen (*entanglements*) der Ketten untereinander stellen das Hauptmerkmal des amorphen Zustandes dar und beeinflussen im Wesentlichen die Kettendynamik. Aufgrund von topologischen Einschränkungen durch die umgebenden Ketten sind die möglichen Kettenkonformationen und somit

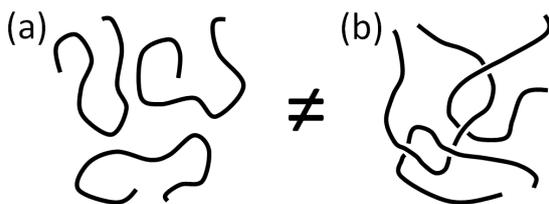


Abbildung 2.3.: Polymerketten in der Schmelze: (a) Die Ketten liegen einzeln vor und sind miteinander nicht verschlauft. (b) Die Polymerknäuel durchdringen sich gegenseitig, wodurch Verschlaufungen entstehen.

die freie Kettenbewegung reduziert. Als Folge ändern sich sowohl die elastischen als auch die viskosen Eigenschaften der Ketten. Die Verstrickungen der Ketten wirken ähnlich wie Vernetzungspunkte in einem Elastomer, woraus ein elastisches Verhalten der Polymerschmelze auf schnelle Deformationen bei kurzen Zeitskalen resultiert. [7]

Die messbaren Verschlaufungseffekte, welche sich in der Rheologie als Plateaumodul bemerkbar machen, treten erst oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes  $M_c$  auf. Unterhalb dieses Wertes sind die Ketten zu kurz, um dauerhaft miteinander zu verschlaufen. Der Übergang von einem nicht verschlaufenen zum verschlaufenen Zustand macht sich besonders im Verlauf der Viskosität bemerkbar. Für Molekulargewichte  $M < M_c$  gilt für die Viskosität die Beziehung  $\eta_0 \propto M$ . Bei längeren Molekülen mit  $M \geq M_c$  nimmt die Anzahl der Verschlaufungen proportional zum Molekulargewicht zu und die Viskosität steigt mit  $\eta_0 \propto M^{3.4}$  rasant an. Das Molekulargewicht zwischen den Verschlaufungen wird als Entanglement-Molekulargewicht  $M_e$  bezeichnet und liegt für das Polyethylen (PE) im Bereich von 1100 g/mol, für Polyethylenoxide (PEO) bei etwa 1700 g/mol und für isotaktisches Polystyrol (*i*-PS) bei etwa 17500 g/mol. [8]

### 2.2.3. Nachweis der Kettendynamik

Zur Beschreibung der Kettendynamik in der Polymerschmelze eignen sich die mittlere quadratische Verschiebung der Kettensegmente sowie die Orientierungsautokorrelationsfunktion (im Folgenden einfach Korrelationsfunktion) des zweiten Legendre-Polynoms:

$$C(t) = \langle P_2(\cos \theta(t)) P_2(\cos \theta(0)) \rangle, \quad (2.3)$$

mit  $P_2(\cos \theta(t)) = 1/2 (3 \cos^2 \theta(t) - 1)$ . Die Korrelationsfunktion  $C(t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Kettensegment nach Ablauf der Zeit  $t$  in der selben Orientierung  $\theta$  zu finden [9], und ist von direkter rheologischer Relevanz, da sie die Konformationsentropie widerspiegelt. [10] Weiterhin kann daraus der Ordnungsparameter  $S^2 = C(t)$  als charakteristische Größe abgeleitet werden, welcher den Verlust der Korrelation zwischen den Orientierungen der Kettensegmente beschreibt.

Zur Messung der Korrelationsfunktion eignen sich Methoden der Kernresonanzspektroskopie wie *field-cycling*  $T_1$ -Relaxometrie [11] und  $^1\text{H}$ -Multiquanten (MQ) Spektroskopie. [9, 12] Das letztere Verfahren basiert auf der Anisotropie der Segmentbewegung, bei der die  $^1\text{H}$ -Dipol-Wechselwirkungen nicht vollständig ausgemittelt werden und in Form der residualen  $^1\text{H}$ -Dipol-Dipol-Kopplungskonstante  $D_{\text{res}}$  nachweisbar sind. Die Frequenz dieser dipolaren Wechselwirkung für ein Kettensegment (Monomer), das Teil einer Kette mit fixierten Enden (Abb.2.4(a)) ist, beträgt

$$\omega_{\text{D}}(\theta) = \frac{3}{2} D_{\text{eff}} S_{\text{b}} P_2[\cos \theta], \quad (2.4)$$

wobei der Winkel  $\theta$  die Orientierung des End-zu-End-Vektors des Kettensegmentes zum äußeren Magnetfeld angibt und

$$S_{\text{b}} = k \frac{D_{\text{res}}}{D_{\text{eff}}} = \frac{3}{5} \left( \frac{lR}{R_0^2} \right)^2 \quad (2.5)$$

der Ordnungsparameter des Monomeres ist. [13] Konstante  $k$  beschreibt die Mittelung aufgrund schneller Segmentbewegungen. Dabei sind  $l$  die Länge der Kette,  $R$  der End-zu-End-Vektor und  $R_0$  ihre (ungestörte) Abmessung in der Schmelze. [9]

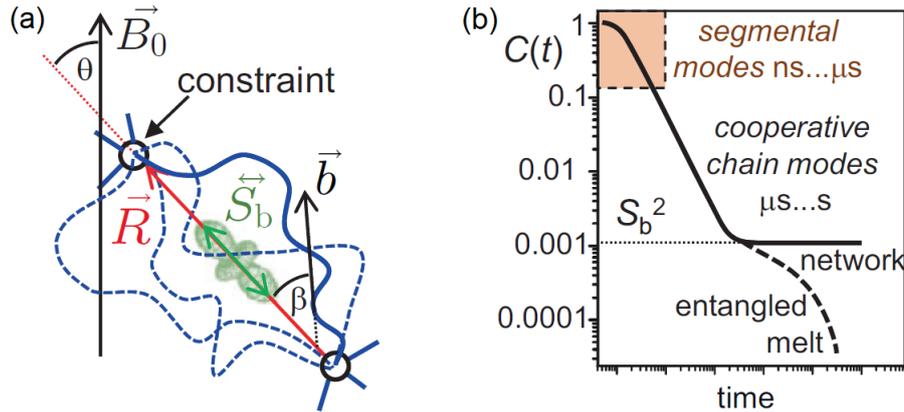


Abbildung 2.4.: (a) Schematische Darstellung einer fluktuierenden Polymerkette mit dem zugehörigen, zeitlich ausgemittelten Ordnungstensor  $|\vec{S}_b|$ , dessen Hauptachse parallel zum End-zu-End-Vektor  $\vec{R}$  ausgerichtet ist. Der Winkel  $\beta$  gibt die Ausrichtung des Kettensegmentes relativ zum End-zu-End-Vektor  $\vec{R}$  an und  $\theta$  entspricht der relativen Orientierung der Kette zum äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . (b) Zeitlicher Verlauf der Korrelationsfunktion des zweiten Legendre-Polynoms  $C(t)$ . Nachgedruckt mit Genehmigung aus [13].

Die Abb.2.4(b) zeigt den qualitativen Verlauf der Korrelationsfunktion  $C(t)$  des zweiten Legendre-Polynoms. Der erste Abfall bei kurzen Zeiten entspricht den schnellen Segmentbewegungen der Kette, welche als Rouse-Dynamik bezeichnet werden. Mit länger werdender Zeit nimmt die Amplitude der Bewegung zu und die Ketten fangen an, die topologischen Einschränkungen (*entanglements*) durch die benachbarten Ketten zu spüren. Der Abfall von  $C(t)$  flacht dadurch ab. Im Falle von stark verschlauften Polymer-schmelzen oder polymeren Netzwerken mit permanenten Vernetzungspunkten (*cross-links*) ist die freie Kettendiffusion eingeschränkt und die Korrelationsfunktion erreicht ein Plateau. Die Höhe dieses Plateaus entspricht dem Quadrat des Ordnungsparameters  $S_b$  des Kettenrückgrades [14] und seine Länge skaliert mit dem Molekulargewicht der Makromoleküle. Der weitere Verlust der Korrelation wird durch die sogenannte Reptationsbewegung der Ketten sowie die kooperative Dynamik von Vernetzungspunkten hervorgerufen. Bei längeren Zeiten führt dies zur Aufhebung von topologischen Einschränkungen (Entschlaufung) und zur freien Kettendiffusion, was durch einen schnellen Abfall der Korrelationsfunktion gekennzeichnet ist.

Mittels des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips ist es möglich, die Dynamik der Reorientierung von Kettensegmenten in der Polymerschmelze über zehn Dekaden in der Zeit zu studieren. [15] Dieses Prinzip setzt eine Masterkurve voraus, welche bei verschiedenen Temperaturen oder Zeiten durch die Anwendung einer Verschiebungsoperation erreicht werden kann. Unter der Voraussetzung, dass die Probe keine Phasenübergänge durchläuft, verhält sich das Polymer bei höheren Temperaturen und kürzerer Zeit gleich wie bei einer niedrigeren Temperatur und einer längeren Zeit. Die zugehörigen Verschiebungsfaktoren für die jeweilige Temperatur können anhand der Williams-Landel-Ferry-Gleichung ermittelt werden. [16] Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ermöglicht eine Verkürzung der Messzeit, indem die Langzeit-Dynamik durch die Erhöhung der Temperatur simuliert wird.

## 3. Polymere im kristallinen Zustand

Nach der ausführlichen Diskussion von amorphen Polymeren wird in den nachfolgenden Kapiteln der kristalline Zustand behandelt. Wir starten mit den globalen Strukturen wie Sphärolithen, gehen zum Aufbau der kristallinen Lamelle und schließlich zur lokalen Konformation der Kette über. Dabei wird darauf eingegangen, warum Polymere überhaupt kristallisieren und was die Ursache für die Semikristallinität ist. Es wird eine direkte Verbindung zu den vorherigen Kapiteln hergestellt, indem die Rolle der Verschlaufungen bei der Ausbildung der kristallinen Phase erforscht wird. Des Weiteren wird die intrakristalline Dynamik als eine der wichtigsten Eigenschaften der kristallinen Phase diskutiert.

### 3.1. Morphologie teilkristalliner Polymere

#### 3.1.1. Supramolekulare Struktur teilkristalliner Polymere

Kühlt man die Polymerschmelze unterhalb des Schmelzpunktes ab, so bilden sich sphärische Strukturen in der Größenordnung von  $\mu\text{m}$ , sogenannte Sphärolithe, aus. Ihre morphologischen Grundeinheiten sind die kristallinen Lamellen, welche von ihrem Zentrum aus gleichförmig in alle Richtungen nach außen wachsen und durch die Verzweigung das gesamte zur Verfügung stehende Volumen ausfüllen (Abb. 3.1(a)). Die Lamellen sind über amorphe Zwischenbereiche fest miteinander verbunden. Aufgrund ihrer mikroskopischen Beschaffenheit sind Sphärolithe optisch anisotrop, was ihre doppelbrechenden Eigenschaften erklärt. Dies ermöglicht ihre Beobachtung mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie. Kristallisationsuntersuchungen an Polyethylenglykol mit niedriger Molekularmasse zeigen, dass sich die Sphärolithe erst ab einem Molekulargewicht von 1000 g/mol ausbilden. [17] Die kürzeren Ketten weisen dagegen keine Sphärolithstrukturen auf.

Damit sich ein Sphärolith ausbildet, müssen die Voraussetzungen zur Polymerkristallisation erfüllt sein. Grundbedingung ist die Kristallisierbarkeit von Polymerketten: Das Polymer muss eine lineare Architektur (niedriger Verzweigungsgrad der Ketten) und eine reguläre chemische Struktur aufweisen. Weiterhin wird für die Ausbildung eines Sphäroliths ein Kristallisationskeim in Form eines Lamellenstapels benötigt. An dieser Stelle sind die Kristallisationsbedingungen, darunter die Temperatur und die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze wichtig. Der Sphärolithradius hängt linear von der Wachstumszeit ab, wobei der Anstieg die Wachstumsgeschwindigkeit  $\mu$  definiert:  $r = \mu t$ . Die Wachstumsgeschwindigkeit von Sphärolithen wird für eine bestimmte Kristallisationstemperatur  $T_c$  mit folgender Gleichung beschrieben [5]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T_c - T_V}\right) \exp\left(-\frac{T_g}{T_m^\infty - T_c}\right) \quad (3.1)$$

Hier sind  $T_a$  die Aktivierungstemperatur,  $T_V$  die Vogel-Temperatur,  $T_g$  die Glasübergangstemperatur und  $T_m^\infty$  der Gleichgewichtsschmelzpunkt. Mit ansteigender Unterkühlung der Schmelze  $T_m^\infty - T_c$  nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit exponentiell zu

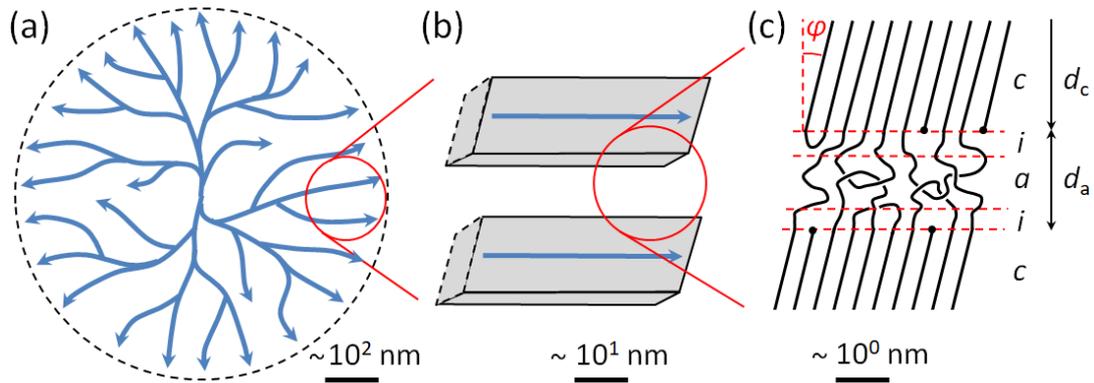


Abbildung 3.1.: (a) Schematische Darstellung eines Sphäroliths. Die blauen Linien stellen die Lamellen dar, welche (näherungsweise) radial vom Zentrum wachsen. (b) Vergrößerung eines Sphärolith-Bereiches mit kristallinen Lamellen. (c) Vergrößerung der teilkristallinen Struktur einer Lamelle. Dargestellt sind die einzelnen Polymerketten, welche kristalline (*c*), intermediäre (*i*) und mobil-amorphe (*a*) Phasen ausbilden.  $\varphi$  stellt den Neigungswinkel der Ketten in der kristallinen Phase zur Lamellennormale dar.  $d_c$  ist die Dicke der kristallinen und  $d_a$  der mobil-amorphen Phase. Zusammen bilden sie die Längenperiode aus:  $L = d_c + d_a$ . Die Maßstabsbalken sind zur groben Abschätzung der Längenskala angegeben.

(2. Exponentialfaktor), wonach sie ihren maximalen Wert erreicht. Bei höheren Unterkühlungen nähert sich die Schmelze dem Glasübergang. Mit ansteigender Viskosität sinkt die Kettenmobilität und die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe nimmt wieder exponentiell ab (1. Exponentialfaktor). Weiterhin ist für die Morphologie der Probe die Abkühlgeschwindigkeit sehr wichtig. Bei langsamer Unterkühlung ist die Nukleationsrate gering und es bilden sich weniger Sphärolithe, welche zugleich viel Zeit zum Wachsen haben und große Dimensionen erreichen. Erfolgt die Abkühlung dagegen schnell, so ist die Nukleationsrate hoch und es bilden sich gleichzeitig viele Kristallisationskeime. Ihre Abmessungen bleiben jedoch gering, weil die Kettenmobilität mit der Temperatur abnimmt und das Wachstum nur solange möglich ist, bis sich die Sphärolithe gegenseitig berühren. Die Sphärolithgröße beeinflusst die mechanischen und optischen Eigenschaften der Polymerprobe und hängt im Wesentlichen von den Kristallisationsbedingungen ab.

Um die kristallin-amorphe Struktur von Sphärolithen untersuchen zu können, benötigt man Analysemethoden wie die Elektronen- oder Rasterkraftmikroskopie, deren Auflösung im Bereich von 10-100 nm liegt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, gestapelte kristalline Lamellen mit dazwischenliegenden amorphen Bereichen zu erkennen (Abb. 3.1(b)). Die Lamellen werden durch ihre Dicke im Bereich von 10 bis 50 nm charakterisiert. Ihre laterale Ausdehnung ist dabei wesentlich größer. Die Dicke der amorphen Bereiche zwischen den Kristalliten beträgt etwa 5 bis 20 nm. [18]

Vom phänomenologischen Standpunkt aus gesehen können die teilkristallinen Polymere als eine Zweiphasenstruktur beschrieben werden. Das Verhältnis der beiden Phasen zueinander entspricht der Kristallinität  $\chi_c$  der Polymerprobe. Es ist zu beachten, dass die Kristallinität eine Volumeneigenschaft darstellt und nichts über die charakteristischen Längen der teilkristallinen Struktur aussagt. Abhängig von der Untersuchungsmethode gibt es zwei Möglichkeiten zur Definition von  $\chi_c$ : Das Volumen- und das Massenverhältnis. Aufgrund dieser unterschiedlichen Definitionen sowie einer vereinfachten Annahme zweier Phasen können die resultierenden Werte für die Kristal-

linität von Probe zur Probe und von Methode zur Methode variieren. Wie im Weiteren gezeigt wird, stellt das Zwei-Phasen-Modell zur Beschreibung der Struktur von semikristallinen Polymeren nur eine grobe Näherung dar. Die physikalischen Eigenschaften können sich innerhalb einer Phase ändern. Zudem sind die Grenzen zwischen der amorphen und kristallinen Phase nicht eindeutig definierbar. Die thermische Kalorimetrie ist eine der Standardmethoden zur Bestimmung der Kristallinität und bezieht sich auf das Massenverhältnis der beiden Phasen. Die damit erhaltenen Kristallinitätsgrade sind immer etwas kleiner als die aus der Dichte bestimmten Werte. [19]

Bei einem isothermen Kristallisationsprozess mit einer konstanten Wachstumsrate wird die zeitliche Entwicklung des Kristallinitätsgrades durch die Avrami-Gleichung wiedergegeben [20]:

$$\chi_c(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3.2)$$

wo  $k$  die Kristallisationsrate und  $n$  der Avrami-Exponent ist. Für das Wachstum von sphärischen Strukturen mit einer spontanen Keimbildung gilt  $n = 3$ .

### 3.1.2. Interne Struktur kristalliner Lamellen

Die kristallinen Lamellen sind aus einzelnen Polymerketten aufgebaut und stellen die morphologischen Grundeinheiten von Sphärolithen dar. Die Röntgenstreuung liefert die nötige Auflösung im nm-Bereich und macht es möglich, die inter- sowie intra-lamellare Struktur von teilkristallinen Proben zu studieren. Man beobachtet eine Zweiphasenstruktur, bestehend aus in Schichten angeordneten kristallinen Lamellen der Dicke  $d_c$ , die durch ungeordnete amorphe Bereiche der Dicke  $d_a$  getrennt sind (Abb. 3.1(c)). Die lamellare Struktur wird durch ihre Längenperiode  $L = d_c + d_a$  charakterisiert. Die Lamellendicke  $d_c$  hängt von der Kristallisationstemperatur  $T_c$  ab und nimmt mit steigender Unterkühlung, also mit abnehmender  $T_c$ , ab. [5] Weiterhin hat das Molekulargewicht der Ketten Einfluss auf die Längenperiode der Proben. Während die Dicke der kristallinen Bereiche unabhängig vom Molekulargewicht ist, nimmt die Dicke der amorphen Phase mit der Wurzel aus  $M$  linear zu. [21] Somit gibt es einen Zusammenhang zwischen der Längenperiode und der Größe des Polymerknäuels in der Schmelze:  $L \approx R_0 \propto \sqrt{M}$ . Dies hat eine direkte Auswirkung auf die lineare Kristallinität der Probe  $\chi_{c,lin} = d_c/L$ . Die Kristallinität ist bei kleinen Molekulargewichten maximal und nimmt mit ansteigender Kettenlänge ab. [22]

Innerhalb der kristallinen Phase nehmen die Polymerketten eine gestreckte, im Allgemeinen helixartige Konformation ein, deren Achsen parallel zueinander ausgerichtet und auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Diese Anordnung ist nur dann möglich, wenn die Ketten eine lineare Struktur und einen regulären chemischen Aufbau frei von nicht kristallisierbaren Seitengruppen aufweisen.

**Ursache der Semikristallinität** Während der Kristallisation aus der Schmelze oder einer konzentrierten Polymerlösung müssen die Ketten eine große entropische Barriere überwinden, damit sie eine geordnete Konformation einnehmen und in die kristalline Lamelle eingebaut werden können. Dafür müssen sich die amorphen Ketten erst voneinander entschlaufen, wofür eine Zeit  $\tau_d \propto M^3$  benötigt wird. Diese Zeit ist in der Regel wesentlich länger als die Kristallisationszeit. Es können also nicht alle Verschlaufungen der Ketten während der Kristallisation aufgelöst werden. Diese Verschlaufungen, welche zusammen mit den sterischen Defekten wie Kettenverzweigungen als topologische Defekte angesehen werden, können nicht in die Lamelle eingebaut werden und werden

in der amorphen Phase konzentriert. Als Folge entsteht eine Struktur, welche nur zum Teil kristallin ist. Dies ist die Ursache für die Semikristallinität von Polymerproben. [5] Mit Hilfe der starken Abhängigkeit der Entschlaufungszeit vom Molekulargewicht ist es möglich, die niedrigen Werte für die Kristallinität bei hohen Molekulargewichten zu erklären. Auch nach sehr langen isothermen Kristallisationszeiten ist die Zunahme der Kristallinität sehr gering. [19]

**Interphase und Kettenrückfaltung** Die amorphen Bereiche zwischen den Lamellen sind durch eine knäuelartige Konformation der Ketten mit einem erhöhten Anteil an Verschlaufungen charakterisiert und können hinsichtlich der Kettendynamik mit der Polymerschmelze verglichen werden. Sie können drei verschiedene Arten von Ketten enthalten [23, 24], siehe dazu Abb. 3.2: Zum Ersten Ketten, welche wie Brücken die benachbarten Lamellen miteinander verbinden. Zweitens, Schleifen unterschiedlicher Länge, die von einer Lamelle ausgehen, den amorphen Bereich betreten und zur gleichen Lamelle wieder zurückkehren. Diese Kettenmaschen können wie in der Schmelze untereinander verschlaufen. Und drittens, lose Kettenenden, die von einer Lamelle ausgehen und im amorphen Bereich enden, ohne andere Lamellen zu durchqueren. Wie im Weiteren gezeigt wird, kommt der letztere Typ eher selten vor. Der Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand erfolgt nicht abrupt. Nach dem Verlassen der geordneten kristallinen Phase durchlaufen die Ketten eine intermediäre Phase von einigen nm Dicke (sogenannte Interphase), bevor sie ihre Restordnung verlieren und eine isotrope Konformation annehmen. [18, 25, 26] Das Standardmodell aus zwei Phasen zur Beschreibung von semikristallinen Polymeren muss also um eine dritte Phase erweitert werden. Die Interphase besteht aus den Ketten, welche die Lamelle verlassen und in die amorphe Phase hineingehen sowie kurzen Schleifen, welche durch die Rückfaltung an verschiedenen Stellen dieselbe Lamelle wieder betreten. Das Prinzip der Kettenrückfaltung (*folded chain model*) [27] steht im Mittelpunkt der Polymerkristallisation und unterscheidet die Makromoleküle von kleinen Molekülen. Bei hohen Molekulargewichten beträgt die Länge der Polymerketten ein Vielfaches der Lamellendicke. Daher muss jedes Makromolekül die gleiche oder verschiedene Lamellen mehrmals durchlaufen. Die Rückfaltung der Ketten ist kinetischer Natur und dient zur Minimierung der Anzahl der Ketten in den amorphen Bereichen. Sie verringert somit die Dichte der amorphen Phase. [4, 28]

Die Dicke der kristallinen Lamelle und somit die Anzahl der Kettenrückfaltungen hängen von der Kristallisationstemperatur ab. Die dünnen Kristalle mit einem hohen Grad an Faltungen wachsen schneller als die dicken Lamellen. Das liegt daran, dass die Kristallisation und die damit verbundene Streckung von kürzeren Kettensegmenten

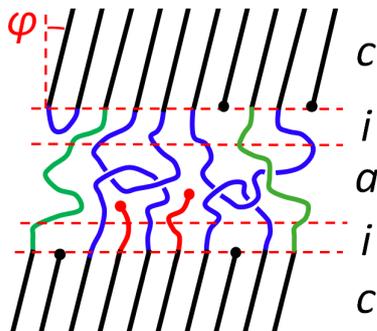


Abbildung 3.2.: Teilkristalline Struktur einer Lamelle, bestehend aus kristalliner (*c*), intermediärer (*i*) und mobil-amorpher (*a*) Phasen. Die kristallinen Ketten sind um einen Winkel  $\varphi$  zur Lamellenoberfläche geneigt. Die intermediäre und mobil-amorphe Phasen enthalten nach dem Switchboard-Modell drei Arten von Ketten: Brücken zu den benachbarten Lamellen (grün), Schleifen unterschiedlicher Länge (blau) und lose Kettenenden (rot).

schneller erfolgt und aus entropischen Gründen günstiger ist. [29] Bei höheren Kristallisationstemperaturen ist es möglich, die Faltungslänge und somit die Lamellendicke zu vergrößern. Im Allgemeinen ist eine kristalline Lamelle aus  $n$ -fach gefalteten Ketten metastabil und kann bei der isothermen Kristallisation oder Temperung weiter in laterale Richtung wachsen bzw. verdicken. [30] Die Dicke der Lamelle steigt dabei stufenweise an und die Anzahl der Faltungen  $n$  nimmt entsprechend ab. [31] Auf der molekularen Ebene führt eine solche Umstrukturierung zur Verbesserung der kristallinen Struktur und mechanischen Eigenschaften durch Eliminierung von Defekten, oder gar zu einer Reorganisation der Phasenstruktur. [32]

**Kristalle aus gestreckten und gefalteten Ketten** Das Switchboard-Modell der kristallinen Lamelle (Abb. 3.1(c)) ist für die Ketten oberhalb des Verschlaufungsmolekulargewichtes  $M_e$  charakteristisch. Aufgrund von nicht aufgelösten Verschlaufungen bilden lange Makromoleküle Kristalle aus gefalteten Ketten (*folded-chain crystals*, FCC). [33] Einen anderen Typ stellen die Kristalle aus gestreckten Ketten (*extended-chain crystals*, ECC) dar, deren Lamellendicke mit der Moleküllänge übereinstimmt. [34, 35] Bei Polyethylenglykol erfolgt der Übergang von ECC zu FCC für Molekularmassen zwischen 2 kg/mol und 3 kg/mol. [36, 37] Dabei wird, bedingt durch den langsameren Transport von Makromolekülen und somit einer kleineren Wachstumsrate, eine Absenkung der Kristallisationsrate beobachtet. Für die Ausbildung einer der beiden Kristalltypen sind die Kristallisationsbedingungen verantwortlich. Die langen Makromoleküle können nur unter hohem Druck als ein EC-Kristall kristallisieren. [34] Eine große Unterkühlung der Polymerschmelze kann dazu führen, dass sich die Längenperiode  $L$  der kristallinen Lamellen verkürzt und sich die Ketten mehr falten. Die Kristallisation bei einer Temperatur in der Nähe des Gleichgewichtsschmelzpunktes führt hingegen zu einer Längenperiode, die fast genau der Länge eines Makromoleküls entspricht. [17]

**Dichteanomalie und die Kettenneigung** Eine Besonderheit des hier diskutierten Switchboard-Modells der kristallinen Lamelle besteht in einer sogenannten Dichteanomalie (Abb. 3.3(a)). Damit ist eine erhöhte Dichte der amorphen Phase gemeint, wenn eine große Anzahl an Ketten aus den kristallinen Lamellen in die amorphe Phase eintritt und dabei eine zufällige Konformation einnimmt. [33] Der Dichteüberschuss ist bei Polymeren mit einer planaren Helix (Zickzack-Konformation) in den Kristalliten besonders ausgeprägt. Im Gegensatz dazu ist die Dichteanomalie bei Polymeren mit einer räumlichen helikalen Konformation weniger auffallend. [4] Nachfolgend wird diskutiert, wie die Dichteanomalien im Rahmen des vorhandenen Strukturmodells der kristallinen Lamelle vermieden werden können.

Eine der Möglichkeiten, die Anzahl der Ketten in den amorphen Bereichen und somit deren Dichte zu reduzieren, besteht im Ausschluss der freien Kettenenden von der amorphen Phase und ihrer Terminierung an der Kristalloberfläche. Die Abb. 3.3(b) zeigt die Kettenenden als schwarze Punkte, welche sich auf der Lamellenoberfläche befinden. Die Untersuchungen zeigen, dass bis zu 80 % aller  $\text{CH}_3$ -Endgruppen immobilisiert sind und sich somit in der kristallinen Phase befinden. [4, 23]

Wie bereits erwähnt, können die Ketten, welche die Lamelle verlassen und in die amorphe Phase hineingehen, entweder Schleifen unterschiedlicher Länge bilden und anschließend dieselbe Lamelle wieder betreten oder eine interlamellare Verbindung zu den benachbarten Kristalliten bilden. Die Anzahl der letzteren steigt mit der Kettenlänge an [24] und ist proportional zur Unterkühlung der Polymerschmelze, da eine einzelne

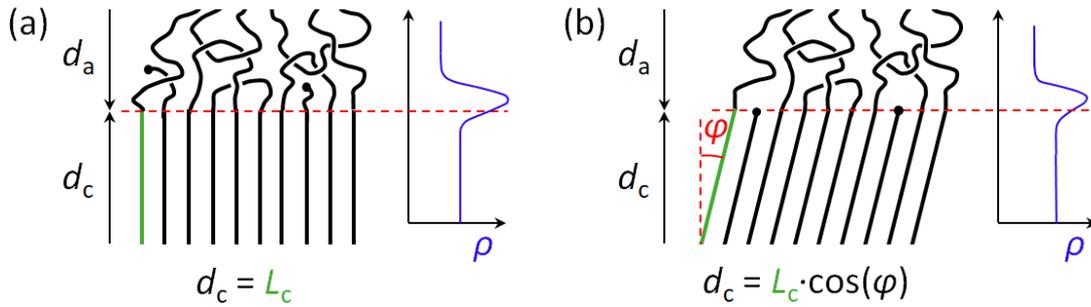


Abbildung 3.3.: Dichteanomalie im Switchboard-Modell für Lamellen mit (a) ungeneigten und (b) geneigten kristallinen Ketten.  $d_a$  und  $d_c$  sind die Dicken der amorphen und kristallinen Phase entsprechend,  $\phi$  ist der Neigungswinkel der kristallinen Ketten zur Lamellennormale und  $L_c$  ist ihre Konturlänge. Die blaue Linie stellt das Dichteprofil entlang des Normalenvektors dar. Der Bereich, in dem die Dichteanomalie vorkommt, ist etwa 1 nm breit. Zur Vereinfachung wird die Interphase als Teil der mobil-amorphen Phase angesehen. Abbildung adaptiert aus [4].

Kette gleich in mehrere Nukleationsprozesse involviert werden kann und somit mehrere Lamellen ausgebildet werden. [38] Andererseits nimmt die Anzahl der Verbindungsketten ab, wenn die Dicke der amorphen Bereiche zunimmt. Solche interlamellaren Brücken sind für die mechanische Stabilität der Proben wichtig.

Nach dem Prinzip der Kettenrückfaltung müssen die Ketten aufgrund ihrer deutlich größeren Dimension die kristallinen und amorphen Bereiche mehrmals durchlaufen. Nach Flory muss ein großer Teil der Ketten, welche die Lamelle verlassen, in diese wieder eintreten, da sie sonst das zur Verfügung stehende Volumen in den amorphen Bereichen überfüllen würden. [3] Dies würde wiederum zur Dichteanomalie in der amorphen Phase führen. Es bleibt jedoch die Frage, an welcher Stelle die Ketten in die Lamelle wieder eintreten: In unmittelbarer Nähe unter Ausbildung einer kurzen Schleife (*adjacent re-entry*) oder an einer beliebigen Position mit Schleifen unterschiedlicher Länge (*random re-entry*). Die Computersimulationen von Mansfield haben gezeigt, dass der Anteil an Ketten mit einem angrenzenden Wiedereintritt stark davon abhängt, ob eine Energiebarriere für eine enge Faltung berücksichtigt wird oder nicht. In Abwesenheit dieser Energiebarriere wird ein hoher Anteil von etwa 60 % an Ketten mit benachbartem Wiedereintritt beobachtet. [33] Bei Marqusee und Dill liegt dieser Wert bei 73 %. [39] Im Rahmen des Modells mit zufälligem Wiedereintritt gehen 70 % aller Ketten in die ursprüngliche Lamelle zurück, davon nur 20 % mit einer engen Faltung in unmittelbarer Nähe zum Austrittsort. [18] Das liegt daran, dass die Ausbildung einer kurzen Schleife mit der Zunahme der freien Energie verbunden ist. Für Polyethylen wird die Häufigkeit des angrenzenden Wiedereintritts auf 30 bis 40 % der Ketten geschätzt. [4, 19] Somit sind die kurzen Schleifen wichtig für die Vermeidung der Dichteanomalie. Aus energetischer Sicht sind sie jedoch eher ungünstig.

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächenkettendichte in teilkristallinen Polymeren zu vermeiden, ist durch die Kettenneigung in den Lamellen (*chain tilt*) gegeben. Dabei sind die Ketten in der kristallinen Phase um einen Winkel  $\phi$  zur Oberflächennormale geneigt (Abb. 3.3(b)). Als Folge wird die Konturlänge  $L_c$  der Ketten größer als die Lamellendicke:  $d_c = L_c \cos \phi$ . Zusätzlich vergrößert sich die relative Fläche pro Kette am Austrittsort auf der Lamellenoberfläche um  $1/\cos \phi$  und die Kettendichte nimmt entsprechend ab. [29] Die Kettenneigung erlaubt es, die Häufigkeit von energetisch ungünstigen kurzen Schleifen bei der Rückfaltung deutlich zu verringern. Für den Nei-

gungswinkel  $\phi > 25^\circ$  ist ihre Anzahl vernachlässigbar klein. [18, 40] Die Kettenneigung ist umso wichtiger, je höher das Molekulargewicht ist. Bei langen Molekülen ist die Verringerung der Dichte durch die Fixierung von Kettenenden auf der Kristalloberfläche gering, sodass die Dichteanomalie durch eine extreme Neigung der Ketten bis zu  $60^\circ$  kompensiert werden muss. [4] Weiterhin hängt der Neigungswinkel von den Kristallisationsbedingungen ab. Bei der Kristallisation von linearem Polyethylen bei hohen Temperaturen und kleiner Unterkühlung sind die Ketten um einen Winkel von etwa  $20^\circ$  geneigt. Wird die Unterkühlung stärker, so steigt der Neigungswinkel auf etwa  $45^\circ$  an. [19]

Die Kettenneigung hat eine weitere Auswirkung auf die Struktur von Lamellen. Sie verursacht eine Lamellendrehung (*lamellar twist*) aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenspannung auf jeder Seite des Kristalls. [29, 41] Durch die Lamellendrehung wird versucht, diese Differenz auszugleichen. Auf der Längenskala von  $\mu\text{m}$  sind die Kristallite periodisch verdreht, was mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie als konzentrische Kreise (Bänder) bei Sphärolithen zu beobachten ist. [42]

Durch das Zusammenspiel von mehreren Effekten ist es möglich, eine kristalline Lamelle ohne Dichteanomalien zu konstruieren. Die Ausbildung von kurzen Schleifen ist energetisch ungünstig und auf etwa ein Drittel aller Ketten begrenzt. Aus diesem Grund ist die Terminierung der Kettenenden auf der Lamellenoberfläche, zusammen mit der Kettenneigung in den Kristalliten, wichtig. Bei der Betrachtung der Dichteanomalie wurde stets von rechteckigen Lamellen ausgegangen. Eine nach außen abnehmende Dicke der Lamelle kann ihre Oberfläche vergrößern und somit die Kettendichte reduzieren. Zum gleichen Ziel führt eine Vorzugsorientierung der die Lamelle verlassenden Ketten senkrecht zur Lamellenoberfläche. Dies würde die Kettenverschlaufung vermeiden und die Dichte der amorphen Phase im Grenzflächenbereich zusätzlich absenken. [4]

**Kristallisation aus der Schmelze und aus der Lösung** Bei den vorherigen Betrachtungen der semikristallinen Struktur wurde stets von aus der Schmelze kristallisierten Proben ausgegangen. Dabei sind die Kristallisationsbedingungen weit vom Gleichgewicht entfernt, weil die Ketten nicht genug Zeit haben um sich zu entschlaufen. [43] Im Ergebnis erhält man eine Switchboard-artige Morphologie mit Schleifen unterschiedlicher Länge sowie Ketten, die mehrere Lamellen miteinander verbinden. Dies führt zu einer stark ausgeprägten amorphen Phase, welche zusammen mit der kristallinen und intermediären Phase eine Drei-Phasenstruktur ausbildet (Abb. 3.4(a)).

Wie ändert sich die Morphologie bei der Kristallisation aus einer verdünnten Lösung? In der Lösung liegen die Ketten als einzelne Polymerknäuel in einem von den anderen Ketten nahezu entschlaufenen Zustand vor. Die Kristallisation ist somit erleichtert, da keine Entschlaufung erforderlich ist. Die amorphen Bereiche sind klein und werden durch überwiegend kurze, gut geordnete Schleifen von Ketten mit benachbartem Wiedereintritt repräsentiert (Abb. 3.4(b)). [44, 45] Dementsprechend gibt es weniger Brückenverbindungen zu den benachbarten Lamellen und die mechanischen Eigenschaften der Probe wie z.B. die Zugfestigkeit nehmen ab. Die gesamte Morphologie wird am besten durch ein Zwei-Phasen-Modell aus kristalliner und intermediärer (bzw. amorpher) Phasen beschrieben. [46] Vergleicht man die Kristallisation aus der Schmelze und aus der Lösung miteinander, so wird klar, dass der wesentliche Unterschied in den nicht-kristallinen Bereichen liegt. Die beiden Verfahren unterscheiden sich in der Menge der amorphen Ketten, ihrer Anordnung und der daraus resultierenden Kettendynamik. [45] Während bei der Kristallisation aus der Schmelze die Längen-

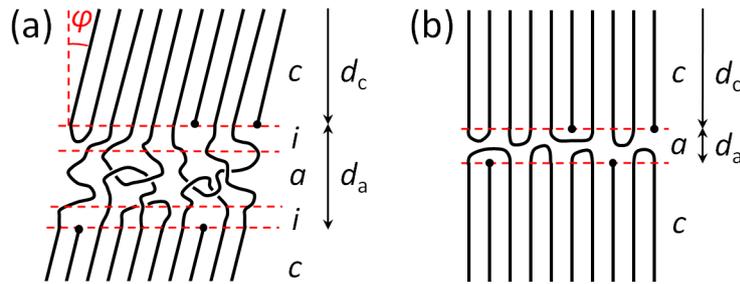


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der teilkristallinen Struktur einer Lamelle nach der Kristallisation (a) aus der Schmelze und (b) aus der Lösung. Dargestellt sind die einzelnen Polymerketten, welche kristalline (c), intermediäre (i) und mobil-amorphe (a) Phasen ausbilden.  $\varphi$  stellt den Neigungswinkel der Ketten in der kristallinen Phase zur Lamellennormale dar.  $d_c$  ist die Dicke der kristallinen und  $d_a$  der mobil-amorphen Phase.

periode eine starke Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Ketten aufweist, ist die Ausdehnung von amorphen und kristallinen Bereichen bei der Kristallisation aus der Lösung unabhängig vom Molekulargewicht.

In Bezug auf die Kettenneigung in den kristallinen Bereichen ist die Morphologie der amorphen Phase entscheidend. Bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben hat sich die Kettenneigung als unbedingt notwendig erwiesen, da sonst die Dichte der amorphen Phase die der kristallinen übersteigt. Bei der Kristallisation aus der Lösung gibt es keine Brückenverbindungen oder langen Schleifen und somit deutlich weniger Ketten, welche in die amorphe Phase hineingehen. Ein möglicher Dichteüberschuss wird durch die kurzen Schleifen mit benachbartem Wiedereintritt in die Lamelle, zusammen mit den Kettenenden auf der Lamellenoberfläche, vollständig kompensiert. Sowohl bei Kristallen mit gefalteten (FCC) als auch mit gestreckten Ketten (ECC) liegt keine Kettenneigung vor und die Ketten sind parallel zur Oberflächennormale angeordnet. [4, 29]

### 3.1.3. Polymerhelix

Nach einer ausführlichen Diskussion der Zusammensetzung einer Lamelle wird nun die Konformation einer einzelnen Kette in der kristallinen Phase vorgestellt. Die Bestimmung der Parameter von Einheitszellen und der Positionen aller Atome darin erfolgt durch Röntgenstreuexperimente. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit geringer Molmasse, bei denen die Einheitszelle einzelne Moleküle enthält, sind die Abmessungen der Einheitszellen von kristallinen Polymeren deutlich geringer als die Makromoleküle selbst. Sie enthalten nur wenige Monomereinheiten. Die Anordnung von Ketten in der Einheitszelle wird durch die Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Ketten bestimmt. Die Polymerketten nehmen im kristallinen Zustand eine helikale Konformation ein, die dem Minimum der intramolekularen Konformationsenergie entspricht. [5] Zur Beschreibung der  $m_n$ -Helixstruktur werden zwei Parameter benötigt: die Anzahl der Monomere  $m$  und die Anzahl an Kettenwindungen um die Helixachse  $n$ , welche nötig sind, um eine kristallografisch gleiche Position wieder einzunehmen.

Das einfachste Beispiel einer helikalen Anordnung stellt das Polyethylen (PE) dar. Dieses Polymer kristallisiert in einer planaren *all-trans*- oder auch Zickzack-Konformation, welche man als eine (planare)  $2_1$ -Helix bezeichnen kann. Um die gleiche Position auf der Helixachse nach einer Umdrehung zu erreichen, benötigt man zwei Monome-

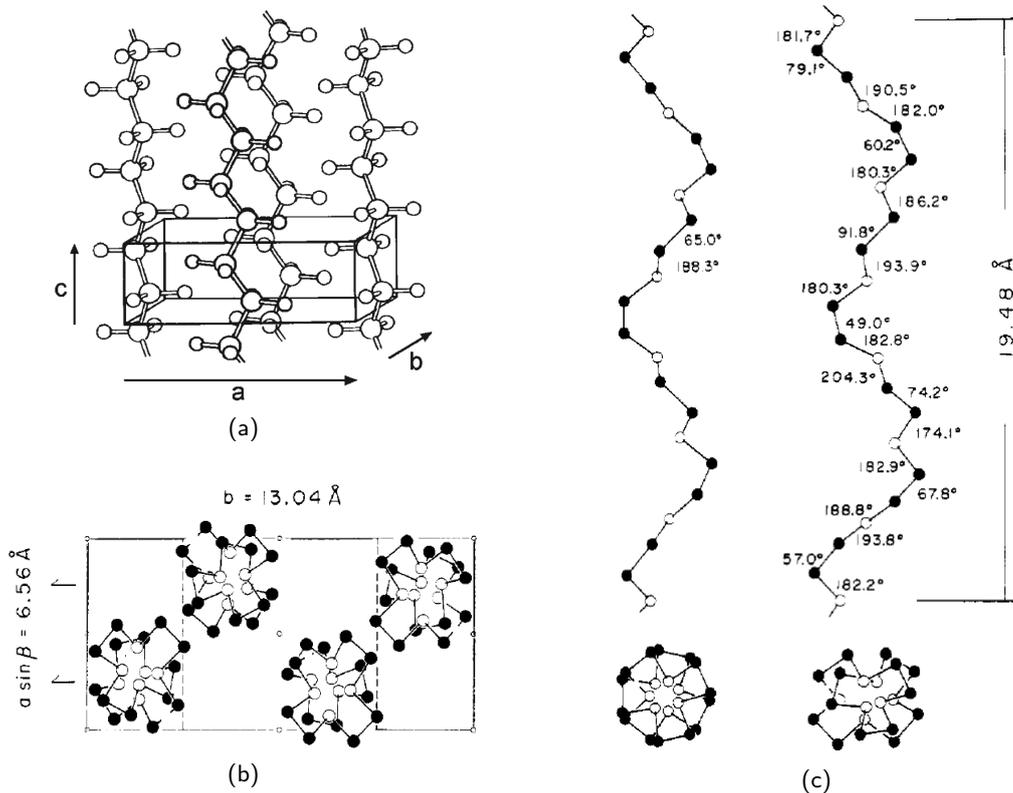


Abbildung 3.5.: (a) Einheitszelle von Polyethylen:  $a = 7.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.95 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.55 \text{ \AA}$ . Nachgedruckt mit Genehmigung aus [5]. (b) Einheitszelle von Polyethylenglykol:  $a = 8.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.04 \text{ \AA}$ , Helixachse  $c = 19.48 \text{ \AA}$  und  $\beta = 125.4^\circ$ . (c) Symmetrische und verzerrte Helixstruktur von Polyethylenglykol entlang der Helixachse. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [47].

reinheiten. In der Abb. 3.5(a) ist die zugehörige Einheitszelle dargestellt. Das Polyethylenglykol (PEG) stellt ein weiteres Beispiel für die helikale Anordnung einer Polymerkette dar (Abb. 3.5(b)). Es kristallisiert als eine  $7_2$ -Helix mit einer TTG-Abfolge von Bindungen: Alle OC–CO Bindungen liegen in der *gauche*-Konfiguration vor, während die CO–CC Bindungen die *trans*-Konfiguration einnehmen. [47, 48] Diese symmetrische PEG-Helix ist in der Abb. 3.5(c) links dargestellt. Aufgrund von intermolekularen Kräften, welche in Abwesenheit von Seitengruppen direkt auf die Hauptkette wirken, sind die Bindungswinkel unterschiedlich und die Helix ist verzerrt (PEG-Helix rechts). Dies deutet auf die Flexibilität der helikalen Struktur von PEG hin, die auch in kristallinen Komplexen mit kleinen Molekülen oder mischbaren Polymerblends zwar von der TTG-Struktur abweicht, aber dennoch beibehalten wird. [49–52] Weiterhin weisen sehr kurze PEG-Ketten mit einem Polymerisationsgrad unter 9 eine planare Zickzack-Konformation auf, welche mit steigender Kettenlänge in die Helixform übergeht. [53, 54] Bei langen Molekülen ist die *all-trans*-Konformation nur unter Zugspannung möglich. [55]

Vergleicht man die Packungsdichten in den kristallinen Bereichen der oben diskutierten Beispiele, so wird klar, dass das PEG eine höhere kristalline Dichte als das PE aufweist. Entlang der Helixachse ( $c$ -Achse) beträgt die Atomzahldichte für das PE  $1/(1.25 \text{ \AA})$  und für das PEG  $1/(0.95 \text{ \AA})$ . [4] Bei der gleichen Kettenkonformation in

der amorphen Phase bedeutet es für PE mit seiner planaren  $2_1$ -Helix, dass das Auftreten einer Dichteanomalie in den amorphen Bereichen wahrscheinlicher als bei PEG ist. Aus diesem Grund geht man bei PE stets von einer Kettenneigung in den kristallinen Bereichen zum Ausgleich des Dichteüberschusses aus. Eine räumlich dicht gepackte  $7_2$ -Helix von PEG oder ähnlichen Polymeren führt zu einer höheren kristallinen Dichte und somit zur Abwesenheit von Dichteanomalien. Eine Neigung der kristallinen Ketten wird in diesen Materialien selten beobachtet. Dafür spricht auch ein höherer Anteil an Ketten mit benachbartem Wiedereintritt in die Lamelle bei PEG im Vergleich zu PE. Das ist nicht verwunderlich, weil das PEG viele *gauche*-Bindungen enthält, welche für die Ausbildung einer dichten Kettenschleife benötigt werden. [19]

## 3.2. Intrakristalline Kettendynamik

Nach Hu und Schmidt-Rohr werden die semikristallinen Polymere in zwei Klassen eingeteilt. [56] Abhängig davon, ob die Polymerketten in kristallinen Bereichen eine  $\alpha_c$ -Relaxation aufweisen oder nicht, gibt es *crystal-mobile* (oder  $\alpha_c$ -*mobile*) und *crystal-fixed* Polymere. Dieser Relaxationsprozess findet zwischen dem Glasübergang ( $T_g$ ) der amorphen Phase und Schmelzen ( $T_m$ ) der kristallinen Phase statt und beeinflusst im Wesentlichen die physikalischen Eigenschaften von semikristallinen Polymeren. [32] Zu den  $\alpha_c$ -mobilen Polymeren gehören Polyethylen (PE), Polyethylenglykol (PEG), Polyoxymethylen (POM), isotaktisches Polypropylen (iPP) und viele andere. Zur Klasse von *crystal-fixed* Polymeren gehören unter anderem Polycaprolacton (PCL), syndiotaktisches Polypropylen (sPP) und isotaktisches Polystyrol (iPS). Wie aus den oberen Beispielen ersichtlich, ist eines der Kriterien für die Mobilität in den kristallinen Bereichen die Abwesenheit von massiven Seitengruppen und kleine Wiederholeinheiten. [57] Daraus folgt, dass der  $\alpha_c$ -Relaxationsprozess mit einer Bewegung der Hauptkette verbunden ist.

Die  $\alpha_c$ -Relaxation ist ein thermisch aktivierter Prozess, dessen Aktivierungsenergie materialspezifisch ist und mit der Größe der Wiederholeinheit skaliert. Während die Aktivierungsenergie keine Abhängigkeit von der Morphologie aufweist [58], nimmt die Relaxationsrate mit steigender Lamellendicke ab. [59, 60] Generell weisen Polymere mit intrakristalliner Dynamik eine höhere Kristallinität auf. [61, 62] Der Grund dafür wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

### 3.2.1. Helixsprünge

Zur Erklärung der  $\alpha_c$ -Mobilität gab es ursprünglich zwei Modelle. Nach Mansfield und Boyd handelt es sich um eine Drehung der Polymerkette um  $180^\circ$ , die sich entlang der Kette gleichmäßig über den Kristall ausbreitet. [63] Trotz des lokalen Charakters dieser Drehung müssen in diesen Prozess gleichzeitig mehrere Monomere involviert sein. Das andere Modell geht von einem punktförmigen Defekt aus, welcher durch die Lamelle wandert. [64] Als Defekt wird dabei ein kurzer gestauchter Kettenabschnitt aus *trans*- und *gauche*-Konformationen, also eine punktförmige Versetzung der Kette im Kristall verstanden. Die Reduzierung der Kettendrehung aus dem ersten Modell auf einen punktförmigen Defekt nach Reneker ist aus energetischer Sicht notwendig, weil dadurch die Zunahme der Aktivierungsenergie mit ansteigender Lamellendicke vermieden wird. [57]

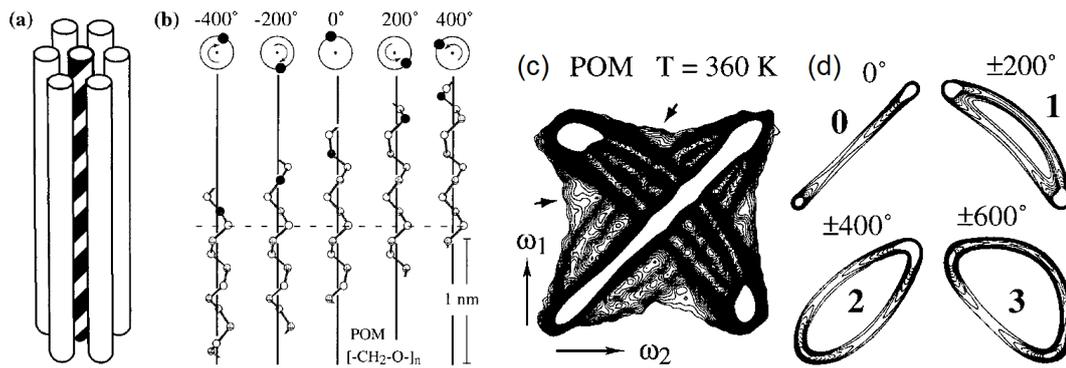


Abbildung 3.6.: Helixsprünge in kristallinen Bereichen von semikristallinem Polyoxymethylen (POM). (a) Anordnung von kristallinen Ketten in der Lamelle. (b) Ausrichtung der POM-Helix zu verschiedenen Zeiten nach Ausführung mehrerer Helixsprünge. (c) Experimentelles Spektrum von POM. (d) Simulierte Spektren für verschiedene Rotationswinkel um die Helixachse. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [56].

Solche Defekte können an den Kettenenden oder in den Kettenfalten in amorphen Bereichen entstehen und dort wieder verschwinden. Die Entstehung eines Defektes im gut geordneten kristallinen Bereich ist energetisch ungünstig. Viel wahrscheinlicher ist eine Defektwanderung vom amorphen oder intermediären Bereich in die kristalline Phase hinein. Die Diffusion des Defektes entlang der kristallinen Kette und die dabei hervorgerufene Reorientierung der Polymerhelix wird als Helixsprung bezeichnet. In Abb. 3.6(b) ist dieser Sprungprozess am Beispiel von Polyoxymethylen schematisch dargestellt. Dabei erfolgt die gleichzeitige Rotation und die damit verbundene Translation der Kette entlang der Helixachse, wobei die Position vor und nach dem Sprung kristallographisch und energetisch äquivalent bleibt. [56] Der Rotations- oder Sprungwinkel hängt von der Art der  $m_n$ -Helixstruktur ab und berechnet sich nach der Formel  $\varphi = 360^\circ \cdot n/m$ . Bei POM, welches als  $9_5$ -Helix kristallisiert, führt ein Helixsprung zur Rotation der Kette um einen Winkel von  $200^\circ$  sowie einer Translation um eine Monomereinheit. Die Sprungbewegung bei der  $7_2$ -Helix von PEG löst eine Drehung um  $103^\circ$  zusammen mit einer Verschiebung um etwa  $0.28\text{ nm}$  aus, wobei die Kettenorientierung aus kristallographischer Sicht unverändert bleibt. Es sind auch mehrere Sprünge auf einmal möglich. So hat das PEG sieben unterschiedliche Orientierungen der Helix im Kristall. Der  $n$ -fache Helixsprung kann somit in eine von den sechs übrigen Positionen erfolgen, was mit einer Drehung um einen Winkel von  $n \cdot 103^\circ$  verbunden wäre. Solche mehrfachen Sprünge sind aus energetischen Gründen jedoch selten. Die Abb. 3.6(c) zeigt ein zweidimensionales NMR-Spektrum von POM, welches als Nachweis für die Helixbewegung im Kristall dient. Das experimentelle Spektrum ist eine Überlagerung von ein-, zwei- und dreifachen Sprüngen um  $200^\circ$ , welche in Abb. 3.6(d) dargestellt sind.

### 3.2.2. Folgen der intrakristallinen Dynamik

**Kettendiffusion zwischen kristallinen und amorphen Bereichen** Jeder Helixsprung führt dazu, dass sich die Kette in eine Richtung um eine oder mehrere Monomereinheiten bewegt. Dabei kann es bei mehreren kooperativen Helixsprüngen in die gleiche Richtung zu einer langreichweitigen Kettendiffusion und somit zum Austausch zwischen

der kristallinen und amorphen Phase kommen. [56, 59, 65] Im Allgemeinen wird zwischen lokalen und effektiven Kettensprüngen unterschieden. Bei den lokalen Sprüngen wechselt ein Defekt seine Sprungrichtung und trägt somit nicht zur effektiven Ketten-diffusion bei. Die lokale Sprungrate kann sich also von der effektiven, welche für die Kettendiffusion verantwortlich ist, unterscheiden. [43, 58]

Die Kettendiffusion zwischen der kristallinen und amorphen Phase wird durch die Kristallisationsbedingungen beeinflusst. Wie in den vorherigen Kapiteln besprochen wurde, weisen die aus der Lösung kristallisierten Proben gut geordnete amorphe Bereiche auf, welche aus kurzen, straffen Kettenrückfalten bestehen. Die aus der Schmelze kristallisierten Proben haben dagegen wesentlich größere und ungeordnete nicht-kristalline Bereiche mit freier Kettendynamik. Die eingeschränkte Kettendynamik in den amorphen Bereichen von lösungs-kristallisierten Proben begünstigt die Kettendiffusion ( $\alpha_c$ -Prozess) zwischen den kristallinen und amorphen Phasen. [44, 66, 67] Diese ist bis zu 20 mal schneller als in den aus der Schmelze kristallisierten Proben. [45] Eine Erklärung dafür stellen die kleineren Unterschiede in der Kettenkonformation zwischen den beiden Phasen dar, wodurch die Kettendiffusion (insbesondere der Eintritt in die kristalline Phase) erleichtert wird.

**Lamellenverdickung und Oberflächenkristallisation** Der gesamte Kristallisationsprozess aus der Polymerschmelze kann in Primär- und Sekundärkristallisation unterteilt werden. Die primäre Struktur entsteht nach der isothermen Kristallisation bei  $T_c$ . Die Lamellendicke skaliert dabei mit der Kristallisationstemperatur und -zeit, was zu einem höheren Schmelzpunkt führt. Durch eine ausreichend lange Kristallisation (deutlich länger als die Entschlaufungszeit der Ketten) ist es möglich, einen Gleichgewichtszustand mit breiten und stabilen Lamellen aus Ketten mit niedriger Anzahl an Faltungen und einer kleinen amorphen Phase zu erreichen. Die entstandene Struktur ist der Kristallisation aus der Lösung ähnlich. Beim Abkühlen der Probe von  $T_c$  auf Raumtemperatur folgt keine weitere Nachkristallisation, da kein freies amorphes Material mehr zur Verfügung steht.

Die realen Kristallisationsbedingungen weichen sehr oft von den oben beschriebenen idealen Bedingungen ab. In diesen Fällen stellt die primäre kristalline Struktur keinen Gleichgewichtszustand dar. Die resultierende Lamellendicke wird durch ein lokales Gleichgewicht zwischen den treibenden Kräften zum weiteren Lamellenwachstum und den topologischen Einschränkungen in der amorphen Phase bestimmt: Die Verschlaufungen bestimmen die Dicke des Kristalls. [68] Die entstandene Struktur ist metastabil und kann sich im weiteren Verlauf aufgrund von Sekundärkristallisation verändern. [29] Diese ist durch zwei unterschiedliche Prozesse charakterisiert.

Während der Abkühlung der Probe von  $T_c$  auf Raumtemperatur erfolgt die erste Phase der Sekundärkristallisation. Die amorphen Bereiche zwischen den primären Kristalliten mit gleichmäßiger Dicke werden von den dünneren, ungleichmäßigen Lamellen ausgefüllt. Dieser Prozess ist charakteristisch für alle Typen von semikristallinen Polymeren mit oder ohne intrakristalliner Dynamik. [5] Während des nachfolgenden Aufheizvorganges setzt der zweite Typ der Sekundärkristallisation, die sogenannte Oberflächenkristallisation, ein. Als treibende Kraft dient dafür die intrakristalline Mobilität ( $\alpha_c$ -Relaxation). Der weiter oben beschriebene Prozess der Kettendiffusion führt zur energetischen Optimierung und Stabilisierung der primären Kristallstruktur und Zunahme der Lamellendicke bei gleichzeitiger Reduzierung von amorphen Bereichen. [69] Dieser Typ der Sekundärkristallisation ist nur bei *crystal-mobile* Polymeren

vorhanden, da ein defekt-getriebener Materialtransport zur Kristalloberfläche vonnöten ist. [5, 44] Dies ist auch der Grund für eine hohe Kristallinität bei  $\alpha_c$ -mobilen Polymeren. Ein typisches Beispiel für die Oberflächenkristallisation stellt das PE dar. Aufgrund starker intrakristalliner Dynamik erfolgt die Reorganisation und die daraus resultierende Lamellenverdickung zum Teil während der primären Kristallisation und wird auch während des Aufheizvorganges beobachtet. [62] Bei PEG, einem anderen  $\alpha_c$ -mobilen Polymer, bleibt die Lamellendicke bei ansteigender Temperatur hingegen konstant, was darauf hindeutet, dass die Verdickung auf der gleichen Zeitskala wie das Kristallwachstum stattfindet. [70] Die finale Morphologie von  $\alpha_c$ -mobilen Polymeren wird durch eine minimale Dicke der amorphen Bereiche charakterisiert. Die kristallinen Bereiche weisen dagegen eine breite Verteilung der Lamellendicken auf.

Bei den *crystal-fixed* Polymeren in Abwesenheit der intrakristallinen Dynamik wird keine Lamellenverdickung beobachtet. Die apparent ansteigende Dicke der kristallinen Bereiche, welche am besten in einer Gibbs-Thomson-Auftragung der Temperatur gegen die inverse kristalline Dicke sichtbar wird, resultiert aus dem kontinuierlichen Schmelzen von kleinen Kristalliten und anschließender Rekristallisation zu größeren Lamellen. [71] Die ursprünglichen, großen Lamellen sind dagegen stabil und verändern ihre Ausdehnung nicht. Dieser Prozess führt dazu, dass die Dicke der kristallinen Bereiche im Durchschnitt ansteigt, da die kleinen Lamellen zuerst verschwinden. Als Resultat erhält man wohldefinierte kristalline Bereiche mit einer schmalen Verteilung der Dicken, welche sich mit den breit verteilten amorphen Bereichen abwechseln. [70]

Es ist zu bemerken, dass die Sekundärkristallisation nur bei den aus der Schmelze kristallisierten Proben beobachtet wird. Die lösungs-kristallisierten Proben weisen eine stabile und geordnete lamellare Struktur auf, welche sich während des gesamten Aufheizvorganges nicht ändert. Trotz einer vorhandenen intrakristallinen Dynamik ist keine weitere Nachkristallisation möglich. [72]

### 3.3. Schmelzen

Während des Aufheizvorganges wird die Probe zwei entgegengesetzten Prozessen ausgesetzt. Einerseits ist es die Rekristallisation, hervorgerufen durch die intrakristalline Mobilität, und andererseits das Schmelzen der semikristallinen Struktur. Die Lamellenverdickung durch die Oberflächenkristallisation hat auf die gesamte Kristallinität der Probe keine Auswirkung, weil er durch das Schmelzen von dünnen Kristalliten kompensiert wird. [73] Die topologische freie Energie der Verschlaufungen in den amorphen Bereichen spielt beim Schmelzvorgang eine wichtige Rolle. [68] Bei jeder Temperatur stellt sich ein lokales Gleichgewicht zwischen den entropischen Kräften in den amorphen Bereichen und den Bindungskräften innerhalb der Kristallite ein. Das Schmelzen von dünnen Lamellen nach jeder Temperaturerhöhung führt zur Absenkung von entropischen Kräften und zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes. [65] Die großen Lamellen, welche nach der Primärkristallisation entstanden sind, bleiben hingegen in Bezug auf ihre Dicke bis zu ihrem Schmelzpunkt stabil. Der Schmelzprozess wird mit dem Abspalten von Ketten an der lateralen Seite der Lamelle (wo früher die Wachstumsfront war) assoziiert, weil dort die Beweglichkeit höher ist. [74–77] Mit ansteigender Temperatur erfolgt eine Transformation von periodischer lamellarer Struktur in zylindrische Nanokristalle, welche in der amorphen Schmelze gleichmäßig verteilt sind. [73]

Aufgrund einer Verteilung von Lamellendicken ist der Schmelzübergang in der Re-

gel nicht scharf und erstreckt sich über einen gewissen Temperaturbereich. [78] Zur qualitativen Beschreibung des Schmelzvorganges wird die Gibbs-Thomson-Gleichung verwendet:

$$T_m(d_c) = T_m^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma}{d_c \Delta h} \right) \quad (3.3)$$

Hier sind  $T_m(d_c)$  der Lamellendicke-abhängige Schmelzpunkt,  $T_m^\infty$  der Gleichgewichtsschmelzpunkt,  $\sigma$  die Oberflächenenergie der Lamellen und  $\Delta h$  die zugehörige Schmelzenthalpie. Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur und der Kristallgröße wieder. Die dickeren Lamellen sind stabiler und haben einen höheren Schmelzpunkt. [74] Mit anderen Worten: Lamellen, welche bei einer tieferen Temperatur kristallisiert wurden, schmelzen früher. Weiterhin ist die reelle Schmelztemperatur kleiner als der Äquilibriumsschmelzpunkt  $T_m^\infty$ , bei dem eine unendlich große Lamelle schmelzen würde. Die Absenkung des Schmelzpunktes wird auf die endliche Größe der Kristallite zurückgeführt.

#### 3.4. Kristallisationsmodelle

Im folgenden Kapitel wird abschließend die klassische Nukleationstheorie vorgestellt, welche zur Beschreibung der Kristallisation von kleinen Molekülen entwickelt wurde, sich aber auch auf Polymere anwenden lässt. Anschließend werden die Polymerkristallisationsmodelle diskutiert.

##### 3.4.1. Klassische Nukleationstheorie

Ausgehend von einem metastabilen Zustand ist die Nukleation der erste Schritt zur Ausbildung einer neuen Phase. Wie aus dem exponentiellen Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Temperatur bzw. Unterkühlung hervorgeht (Gl. 3.1), ist der Phasenübergang ein aktivierter Prozess mit einer kinetischen Barriere. Als thermodynamische Antriebskraft der Nukleation dient der Unterschied  $\Delta G$  in der Gibbs-Energie, auch freie Enthalpie genannt, zwischen dem Kristall und der Lösung (Polymerschmelze). [79] Geht man von einer homogenen Nukleation mit sphärischen Nukleonen aus, setzt sich die freie Enthalpie aus zwei Anteilen zusammen:

$$\Delta G_{Nuk} = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{OF} = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.4)$$

Der erste Term ist proportional zum Volumen des Keimes und  $\Delta g_v$ , der Differenz der freien Energie pro Volumeneinheit, welche für die Ausbildung einer stabilen Struktur negativ sein muss. Dies ist der Fall, wenn die Schmelze unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt wird. Oberhalb des Schmelzpunktes kann keine Kristallisation stattfinden. Der zweite Summand ist proportional zur Oberfläche des Keimes mit der Oberflächenspannung  $\sigma$ . Diese ist in der Regel positiv, woraus folgt, dass die Ausbildung einer neuen Phase energetisch ungünstig ist. Die oben erwähnte kinetische Barriere ergibt sich aus dem Gegenspiel dieser beiden Terme. Bei kleinen Nukleonen überwiegt der Oberflächenanteil und die freie Energie  $\Delta G_{Nuk}$  ist positiv. Das Wachstum von kleinen Keimen wird somit unterdrückt. Für große  $r$  dominiert wiederum der Volumenanteil mit der  $r^3$ -Abhängigkeit. Der Nukleus ist stabil und kann weiter wachsen. Die Abb. 3.7 zeigt den Verlauf der freien Energie  $\Delta G_{Nuk}$  in Abhängigkeit von der Größe  $r$  des Nukleus. Die freie Energie durchläuft einen Maximum, bei dem die Wahrscheinlichkeit für die

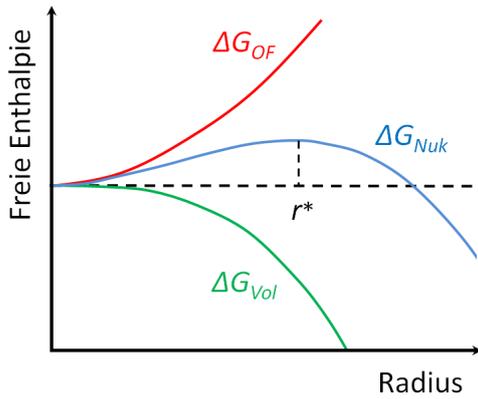


Abbildung 3.7.: Verlauf der freien Enthalpie nach Gl. 3.4 in Abhängigkeit von der Größe des Nukleationskeims. Dargestellt sind die Oberflächen- und Volumenanteile sowie die daraus resultierende freie Enthalpie des Nukleus. Die kritische Keimgröße  $r^*$  entspricht dem Maximum der freien Enthalpie.

Ausbildung der neuen Phase minimal ist. Daraus resultiert eine kritische Keimgröße mit dem Radius  $r^*$ , oberhalb der die Barriere überwunden wird und die Nukleation stattfinden kann. Der Radius und die Energiebarriere des kritischen Nukleus können erhalten werden, wenn  $d\Delta G/dr = 0$  [35]:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v)^2} \quad (3.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate  $R$  sieht im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie wie folgt aus:

$$R \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right). \quad (3.6)$$

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Keimbildungsrate stetig zu, was zur Ausbildung vieler Keime führt, deren Wachstumsgeschwindigkeit aufgrund langsamer Materialdiffusion gering bleibt. Die Unterkühlung ist also die treibende Kraft zur Ausbildung einer neuen Phase.

Die weiter oben aufgeführte Gleichung 3.4 für die freie Enthalpie eines sphärischen Kristallisationskeims lässt sich auch auf die Geometrie von kristallinen Lamellen, eingebettet in die Polymerschmelze, anwenden. [28, 80] Man geht dabei von unendlich groß ausgedehnten Lamellen aus, deren Wachstumsflächen gegenüber den lateralen Abmessungen vernachlässigbar klein sind. Die minimale mögliche Dicke einer Lamelle, welche für ein stabiles Wachstum erforderlich ist, wird ähnlich zur kritischen Keimgröße berechnet.

Der Fall der homogenen Nukleation ist selten. Viel öfter kommt die sogenannte heterogene Nukleation vor, welche an den Oberflächen von Verunreinigungen oder speziell hinzugefügten Keimbildungsmitteln geschieht. Erfolgt die Nukleation an einer Oberfläche, so verringert sich der Oberflächenterm in Gl. 3.4. Die Nukleationsbarriere nimmt bei heterogener Keimbildung im Vergleich zur homogenen Keimbildung ab, infolgedessen steigt auch die Kristallisationstemperatur der Schmelze.

Einer der kritischen Punkte der klassischen Nukleationstheorie sind die theoretisch vorhergesagten Nukleationsraten, welche mit dem Experiment nicht übereinstimmen. [79] Der Grund dafür liegt in der scharfen Grenzfläche zwischen den Phasen. Eigenschaften wie die Dichte ändern sich beim Wechsel von der Schmelze zum Keim sprunghaft. Eine mögliche Lösung stellt die *Diffuse Interface Theory* (DIT) dar. Die Idee besteht in der Glättung der Phasengrenze durch den Einbau einer intermediären Phase.

#### 3.4.2. Polymerkristallisationsmodelle

In den letzten Jahrzehnten wurden viele, zum Teil widersprüchliche theoretische Ansätze vorgeschlagen, welche versuchen, den Mechanismus der Polymerkristallisation zu beschreiben. Im Mittelpunkt aller entwickelten Kristallisationstheorien steht die Änderung der Kettenkonformation beim Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand. Aufgrund der komplexen Natur dieses Prozesses bleibt dies weiterhin eine große Herausforderung für die Polymerwissenschaft. Ein Meilenstein auf diesem Weg war das Modell der gefalteten Ketten (*folded chain model*). [27] Kettenfaltung ist eine wichtige Besonderheit von langkettigen Makromolekülen und wurde bei kleinen Molekülen nie beobachtet. Die erste Theorie zur Beschreibung der Polymerkristallisation wurde nur drei Jahre nach der Veröffentlichung der Arbeit von Keller von Lauritzen und Hoffman [81] vorgestellt. Dies ist das am weitesten verbreitete Modell, welches auf der klassischen Nukleationstheorie basiert und die Lamellendicke und Wachstumsrate von Polymerkristallen vorhersagt. Die Theorie wurde im Laufe der Zeit für spezielle Fälle ergänzt und weiterentwickelt. [82] Die letzten Erkenntnisse stellen jedoch in Zweifel, dass sie zur Beschreibung der Kristallisation von Polymeren mit intrakristallinen Mobilität geeignet ist. [70] Daneben gibt es das Mesophasen-Modell von Strobl, welches eine nicht-klassische Kristallisationstheorie darstellt. [75, 83] Strobls Idee besteht in der Erweiterung des Phasenüberganges von Schmelze zum Kristall um eine dritte Phase, der sogenannten mesomorphen Phase.

## 4. Polymere Netzwerke

Polymernetzwerke sind aus einzelnen Polymerketten aufgebaut, welche durch die Vernetzungspunkte (*cross-links*) miteinander verbunden sind (Abb. 2.1(e)). Diese Vernetzungspunkte können entweder statischer oder dynamischer Natur sein. Sie verhindern das Fließen von Polymerketten auf der Längenskala größer als die Maschenweite und lassen die Netzwerke in guten Lösungsmitteln quellen, aber nicht auflösen. [5] Je nach Glasübergangstemperatur befinden sich die Netzwerke entweder im glasartigen Zustand oder im gummiartigen oder weichen Zustand. [84] Liegt die  $T_g$  unterhalb der Einsatztemperatur des Kunststoffes, so spricht man von einem Gummi oder Elastomer. Elastomere werden auch als „weiche Festkörper“ bezeichnet, weil sie einerseits formfest sind, sich aber im Hinblick auf den mikroskopischen Zustand und die lokale Molekulardynamik in flüssiger Form befinden. Des Weiteren besitzen die Elastomere gummi-elastische Eigenschaften. [85] Bei Zug- und Druckbelastung können sie sich elastisch verformen und auf ein Vielfaches ihrer ursprünglichen Länge gedehnt werden, ohne dabei zu brechen. Nach Aufhebung der Spannung kehren sie sofort in ihre ursprüngliche, unverformte Gestalt zurück. Der reversible Charakter der Verformung ist eine direkte Folge der Vernetzung der Ketten untereinander.

Seit der Entdeckung der Vulkanisation durch Goodyear im Jahr 1840 haben die polymeren Netzwerke viele, zum Teil sehr unterschiedliche Anwendungsgebiete gefunden. Die Anwendungen erstrecken sich von Fahrzeugreifen über Klebstoffe bis hin zu biomedizinischen Produkten. Grund dafür sind die außergewöhnlichen Eigenschaften sowie die in den letzten Dekaden erzielten Fortschritte bei der Synthese, Herstellung und Charakterisierung solcher Materialien. Die Polymernetzwerke werden unter anderem als Superabsorber [86, 87], selektive Membranen [88], Medikamententrägersysteme [89–92], Gerüste für das biologische Gewebe [93–95], Formgedächtnispolymere [96], Polymerelektrolyte [97–99] und natürlich leistungsfähige Gummis [100] verwendet.

In den folgenden Kapiteln beschäftigen wir uns näher mit den spezifischen Eigenschaften von polymeren Netzwerken. Wir beginnen mit dem Prozess der Bildung eines Netzwerkes. Dabei werden wir die Struktur und die Topologie von Netzwerken genau untersuchen, denn diese haben, wie nachfolgend gezeigt wird, enorme Auswirkung auf die Eigenschaften der Elastomere. Zum Schluss befassen wir uns mit den Prozessen der Kristallisation und Quellung vernetzter Polymere. Ersteres ist eine Besonderheit der in dieser Arbeit untersuchten Netzwerk-Proben und der Prozess der Quellung spielt eine wichtige Rolle bei der Analyse ihrer Struktur.

### 4.1. Entstehung von polymeren Netzwerken

#### 4.1.1. Gelbildung

Elastomere sind nicht ausschließlich synthetische Stoffe, sondern sind auch aus der Natur bekannt. Das bekannteste Beispiel ist der Naturkautschuk, welcher aus *cis*-Polyisopren besteht. Der ideale Gummicharakter dieses Polymers entsteht aber erst nach der Vulkanisation. Einige Proteine wie Elastin, Resilien und Abductin sowie Polysaccharide in wässrigen Lösungen zeigen ein gummi-elastisches Verhalten. [85]

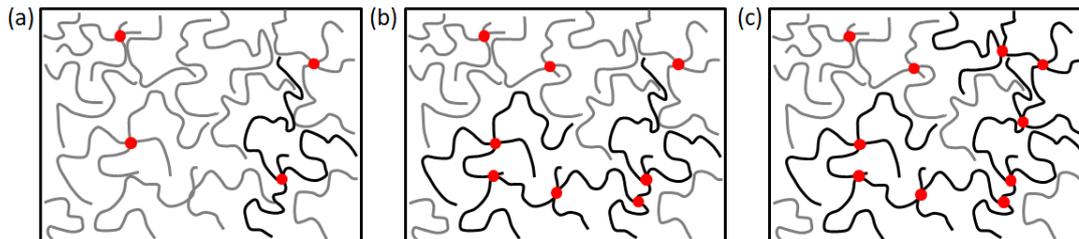


Abbildung 4.1.: Vernetzung von linearen Ketten: (a) vier Vernetzungspunkte (dargestellt als rote Punkte), (b) acht Vernetzungspunkte und (c) zehn Vernetzungspunkte. Das größte zusammenhängende Makromolekül ist schwarz abgebildet. Abbildung adaptiert aus [6].

Als Gelation oder Gelierung bezeichnet man die Transformation einer Polymerlösung oder -schmelze zum Gel, welches aus einem einzigen Makromolekül besteht und als polymeres Netzwerk bezeichnet wird. Die Gelation kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen und hängt von den Ausgangsprodukten ab. Bei der Vulkanisation werden zwischen den Makromolekülen durch den Zusatz von Schwefel oder unter Einfluss energetischer Strahlung kovalente Vernetzungen gebildet. Die Abb. 4.1 zeigt den Prozess der (zufälligen) Vernetzung von linearen Ketten und Ausbildung eines polymeren Netzwerkes. Weiterhin kann ein Gel durch die Polykondensation von Monomeren, welche miteinander reagieren, in einer Lösung oder Schmelze gebildet werden. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist in der Abb. 4.2 dargestellt. Als Monomer wird dabei ein Baustein bzw. eine Basiseinheit des Netzwerkes und nicht der Polymerkette bezeichnet. Damit eine Netzwerkstruktur entstehen kann, muss mindestens ein Monomer die Funktionalität, also die Anzahl reaktionsfähiger Gruppen, von mehr als zwei haben ( $f_B > 2$ ), während das andere Monomer mindestens bifunktional ( $f_A \geq 2$ ) sein muss. Die Anzahl funktionaler Gruppen ist von großer Bedeutung in Bezug auf die Netzwerkeigenschaften. So weisen tetrafunktionale ( $A_2 + B_4$ ) Elastomere aufgrund der stärkeren Vernetzung bessere mechanische Eigenschaften als trifunktionale ( $A_2 + B_3$ ) Netzwerke auf. [101] Die funktionalen Gruppen können sich sowohl an den Kettenenden befinden als auch in regelmäßigen oder zufälligen Abständen entlang der Kette verteilt sein. Im ersten Fall spricht man von einem endgruppenvernetzten Netzwerk, während im zweiten Fall ein quervernetztes Netzwerk vorliegt.

Mit steigender Vernetzungsdichte bei der Vulkanisation oder mit fortschreitender Reaktion bei der Polykondensation erreicht man einen kritischen Punkt, den sogenannten Gelpunkt, an dem der Übergang von der Polymerlösung zum Gel erfolgt. [6] Unterhalb des Gelpunktes gibt es verzweigte Polymere mit einer endlichen Größe, während oberhalb dieses Punktes zusätzlich zu den vielen endlichen Makromolekülen mindestens ein unendliches, dreidimensionales Netzwerk vorliegt. Dieses kann aufquellen, aber auf-

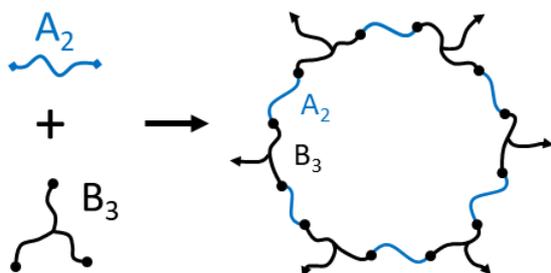


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Gelbildung durch die Polykondensation. Das endgruppenvernetzte Polymernetzwerk wird aus einem bifunktionalen Monomer  $A_2$  und einem trifunktionalen Monomer  $B_3$  gebildet. Eine Reaktion ist nur zwischen den Monomeren  $A$  und  $B$  möglich. Pfeile markieren die Verbindung zum Rest des makroskopischen Netzwerks.

grund der vielen Vernetzungspunkte nicht dissoziieren. Wenn die Vernetzungsreaktion weit über den Gelpunkt hinaus fortgeschritten ist, sind nahezu alle Polymerketten bzw. Monomere mindestens an einem Punkt an das makroskopische Netzwerk gebunden.

Mit Hilfe der Theorie von Flory und Stockmayer und deren Weiterentwicklungen ist es möglich vorherzusagen, ob Gelation in einem System überhaupt möglich ist und, falls dem so ist, den theoretischen Gelpunkt zu bestimmen. [102, 103] Abhängig von der Funktionalität  $f$  der Monomere erhält man den für eine Gelbildung notwendigen Anteil an reagierten Monomeren. Der Flory-Stockmayer-Theorie der Gelbildung liegen drei Annahmen zugrunde, welche die Genauigkeit des Modells beeinflussen. Man nimmt an, dass alle Funktionalgruppen die gleiche Reaktivität, also Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion aufweisen, die Reaktionen nur zwischen den Monomeren  $A$  und  $B$  stattfinden, und keine intramolekulare Reaktionen erfolgen. Während die ersten beiden Annahmen in den meisten Fällen erfüllt werden, setzt die letztere Annahme voraus, dass keine zyklischen Defekte wie primäre Schleifen (siehe Abb. 4.3) gebildet werden. In der Tat weisen reelle Netzwerke jedoch einen hohen Anteil solcher Defekte auf, was zur Verzögerung der Gelbildung und somit zur Abweichung vom theoretischen Gelpunkt führt. [101]

#### 4.1.2. Klassifizierung von Elastomeren nach der Art der Vernetzung

Abhängig von der Art der Bindung zwischen den Polymerketten werden Netzwerke typischerweise in zwei Klassen eingeteilt. [6] Zur ersten Klasse gehören die sogenannten chemischen Netzwerke mit kovalenten Bindungen. Ihre Struktur ist permanent und wird durch die Temperatur oder das Lösungsmittel nicht verändert, weshalb sie auch als Duroplaste (*thermosetting materials*) bezeichnet werden. Zur zweiten Klasse gehören physikalische Netzwerke mit nicht-kovalenten Bindungen, darunter Wasserstoffbrücken, ionische und Metall-Ligand-Bindungen,  $\pi$ - $\pi$ - sowie andere schwache physikalische Wechselwirkungen. Die Mikrokristallite sowie die Mikrophasenseparation bei den unmischbaren Blockcopolymeren können ebenfalls als physikalische, nicht-kovalente Bindungen zwischen den Ketten angesehen werden. Physikalische Netzwerke sind in der Regel temporär und können unter Einfluss von Temperatur oder polaren Lösungsmitteln dissoziieren. Aus diesem Grund werden solche Materialien als thermoreversibel bezeichnet. Es gibt eine weitere Klasse von dual-vernetzten Elastomeren, welche sowohl kovalente als auch physikalische Bindungen enthalten, woraus ihre herausragenden mechanischen und selbstheilenden Eigenschaften resultieren. [84, 104]

## 4.2. Reale Netzwerke

In klassischen Modellen zur Darstellung von polymeren Netzwerken wird angenommen, dass Polymernetzwerke aus Phantomketten bestehen und keine topologischen Defekte aufweisen. Diese Annahmen müssen überdacht werden, da die realen Netzwerke auch elastisch inaktive lose Kettenenden (*dangling ends*) und Schleifen (*dangling loops*) enthalten. Dem Einfluss von verschiedenen Strukturdefekten auf die Netzwerkeigenschaften werden wir uns in den nächsten Kapiteln widmen.

### 4.2.1. Defekte in polymeren Netzwerken

Die molekulare Architektur von polymeren Netzwerken hat eine enorme Auswirkung auf ihre mechanischen und chemischen Eigenschaften. [105] Eine präzise Charakteri-

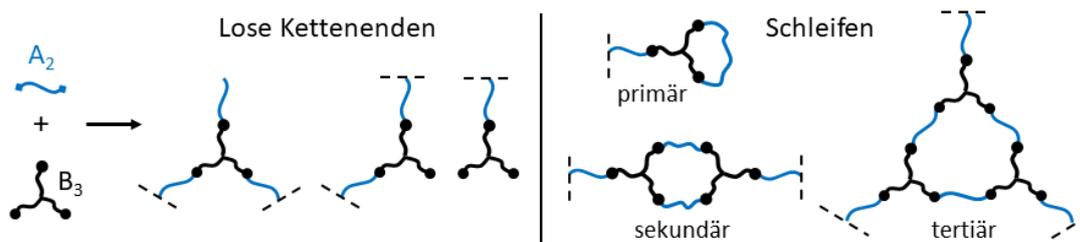


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung topologischer Defekte aus der Endgruppenvernetzung eines bifunktionalen Monomers  $A_2$  und eines trifunktionalen Monomers  $B_3$ . Eine Reaktion ist nur zwischen den Monomeren  $A$  und  $B$  möglich. Dargestellt sind die unreaktierten Ketten (*dangling chains*) sowie Schleifen erster bis dritter Ordnung. Die Ordnung einer Schleife wird definiert als die Anzahl der (linearen) Ketten, die zum Schließen der Schleife erforderlich sind.

sierung der Struktur und das Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Topologie und den Eigenschaften von Elastomeren stellen jedoch eine große Herausforderung dar. Die chemischen Netzwerke sind nicht löslich und ihre detaillierten Strukturen sind durch die typischen experimentellen Methoden wie Streuung, Spektroskopie oder Mikroskopie nicht leicht zu ermitteln. [106] Als Grundlage für unsere Vorstellung der Struktur von Polymernetzwerken dienen die klassischen Netzwerktheorien wie das affine oder Phantom-Modell, welche auf der Annahme homogener und regelmäßig vernetzter, baumartiger Strukturen beruhen. Die topologischen Defekte werden dabei nicht berücksichtigt. Dadurch, dass die Vernetzungsreaktion zwischen den Netzwerkvorstufen ein zufälliger Prozess ist, sind zahlreiche strukturelle Fehlbildungen unvermeidlich. Die realen Elastomere enthalten Defekte auf verschiedenen Längenskalen, darunter unreaktierte Kettenenden, zyklische Defekte verschiedener Ordnung, Verschlaufungen sowie Heterogenitäten der Vernetzungsdichte, welche die Materialeigenschaften wesentlich beeinflussen. [101, 107]

Betrachten wir ein endgruppenvernetztes Elastomer, bestehend aus zwei Monomeren  $A_2$  und  $B_3$  mit unterschiedlicher Funktionalität. Ein ideales Netzwerk, wie in der Abb. 4.2 dargestellt, zeichnet sich dadurch aus, dass alle Kettenstränge elastisch aktiv und die chemischen Abstände zwischen den Vernetzungspunkten identisch sind. [105, 108] Somit sind alle Kettenenden an den Rest des Netzwerks gebunden und es treten keine Polydispersitätseffekte in der Kettenlänge auf. In Wirklichkeit kommt es jedoch oft vor, dass die Voraussetzungen aus der Flory-Stockmayer-Theorie der Gelbildung nicht erfüllt werden und einige Kettenenden frei bzw. unreaktiert bleiben sowie intramolekulare Reaktionen stattfinden. Dies führt zur Entstehung sämtlicher struktureller Defekte, welche in der Abb. 4.3 dargestellt sind. In Bezug auf die Netzwerkeigenschaften unterscheidet man zwischen elastisch aktiven und inaktiven Defekten. Zu den elastisch inaktiven Defekten gehören unreaktierte (lose) Ketten sowie die Schleifen erster Ordnung, bei denen ein lineares Monomer  $A_2$  zweimal mit dem selben Monomer  $B_3$  reagiert hat. [109] Diese Strukturen sind nur an einem Punkt mit dem Rest des Netzwerks verbunden und können nicht zur Elastizität der Probe beitragen. [108, 110] Somit führen die nicht-elastischen Defekte zur Reduzierung des Elastizitätsmoduls, während die Verschlaufungen zum Anstieg des  $E$ -Moduls beitragen. Aus diesem Grund können zwei ineinander verschlaufte Primärschleifen wiederum elastisch wirksam sein. Zu den elastisch aktiven Defekten zählen alle Schleifen höherer Ordnung. [111] Die elastische Wirksamkeit einer Schleife steigt mit ihrer Ordnung, bis diese Strukturen schließlich

nicht mehr vom Netzwerk selbst zu unterscheiden sind. [112]

Im Gegensatz zu den losen Kettensträngen, welche sich von reagierten Ketten chemisch unterscheiden, weisen die zyklischen Defekte sowohl chemisch als auch spektroskopisch keine Abweichungen vom Rest des Netzwerkes auf. [101, 107] Das macht eine quantitative Analyse solcher Defekte besonders schwierig und erfordert die Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden. So kann die NMR-Spektroskopie den Anteil an „baumelnden“ Strukturen im Netzwerk bestimmen, vorausgesetzt ihr Anteil ist ausreichend hoch und sie unterscheiden sich in ihrer Dynamik vom Rest des Netzwerkes. [113, 114] Allerdings wird dabei keine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Typen von elastisch inaktiven Defekten getroffen, sodass ihre Anteile verfälscht werden können. [106] Dieses Problem kann von einer neuen experimentellen Methode, *Network Disassembly Spectrometry* (NDS) gelöst werden. Dieses Verfahren ermöglicht durch das Zersetzen des Netzwerkes in seine topologische Bausteine eine direkte Bestimmung des Anteils elastisch inaktiver Defekte, darunter Primärschleifen und unreaktierte Ketten. [101, 106] Eine Weiterentwicklung dieser Methode macht auch die Bestimmung des relativen Anteils von Sekundärschleifen möglich. [112]

Neben den experimentellen Methoden wurden auch zahlreiche Modifikationen der klassischen Netzwerk-Theorien entwickelt, welche die Ausbildung von verschiedenen topologischen Defekten während der Gelation berücksichtigen. Basierend auf der Arbeit von Helfand und Tonelli [110] wurden weitere statistische Theorien zur Vorhersage von elastisch inaktiven Schleifen während der Gelbildung ausgearbeitet. [111, 115–118] Neben den theoretischen Ansätzen wurden auch Monte-Carlo-Simulationen ausgiebig genutzt, um die Topologie und Elastizität von realen Netzwerken zu untersuchen. [119–122] Mit Hilfe von Simulationen ist es möglich, die Bildung von nicht-elastischen Defekten zu verfolgen und ihren Anteil abhängig von der Funktionalität der Netzwerkmonomere zu bestimmen. [105, 106, 123]

Nachfolgend werden die aus den oben aufgezählten Untersuchungsmethoden gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von Defekten auf die Netzwerkeigenschaften zusammengefasst. Die ersten tiefgreifenden Auswirkungen von Defekten zeigen sich bereits während der Gelation. Die Ausbildung von zyklischen Defekten führt zur Reduzierung der Funktionalität von Monomeren und kann somit die Gelbildung erheblich verzögern. [101, 121, 123] Darüber hinaus haben die elastisch inaktiven Defekte die größte negative Auswirkung auf die Dehnbarkeit und Steifigkeit der Elastomere. [107] Sie tragen maßgeblich zu den beobachteten Unterschieden zwischen theoretisch vorhergesagten und experimentell gemessenen Werten bei. Die zyklischen Defekte schwächen das Material, indem sie einen Teil des Netzwerkes elastisch ineffektiv machen. [124, 125] Dabei spielt die Größe der Schleifen eine wichtige Rolle. Mit steigender Ordnung einer Schleife nimmt die Anzahl der Verbindungen zu den umgebenden Ketten zu (siehe Abb. 4.3) und der Defekt wird elastisch wirksamer. Mit Hilfe der NDS-Methode konnten einige wichtige Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Defekttypen gewonnen werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Anteile von Schleifen unterschiedlicher Ordnung in einem engen Zusammenspiel miteinander stehen und nicht unabhängig voneinander variiert werden können. [111] Aufgrund der abnehmenden Zahl funktionaler Stellen während der Gelation ändert sich die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Schleifen höherer Ordnung. [118] Die Schlüsselrolle spielen dabei die Primärschleifen, welche die einfachsten zyklischen Defekte repräsentieren: Die Anwesenheit von Primärschleifen führt zur Sättigung von freien Bindungsstellen und schließt die Bildung von Schleifen höherer Ordnung zunehmend aus. Kennt man somit

mittels NDS-Methode den Anteil an Schleifen erster Ordnung, so sind auch die Anteile an Schleifen höherer Ordnungen bekannt und die gesamte Topologie des Netzwerkes ist eindeutig definiert. Es ist wichtig zu betonen, dass die Defekte hoher Ordnungen relativ verbreitet und nicht zu vernachlässigen sind.

#### 4.2.2. Strategien zur Minimierung von Netzwerkdefekten

Topologische Defekte lassen sich nicht vollständig vermeiden. Ihre Anzahl kann jedoch durch optimale Synthesebedingungen und die geschickte Wahl der Netzwerkmonomere stark beeinflusst werden. Dadurch erlangt man Kontrolle über die Materialeigenschaften. Nachfolgend werden die verschiedenen Strategien zur Minimierung von Netzwerkdefekten diskutiert.

Bei der Gelbildung mittels Polykondensation erfolgt die Vernetzungsreaktion zwischen den Monomeren in einem Lösungsmittel. Dabei spielt die Konzentration der Monomere eine wichtige Rolle, da die Wahrscheinlichkeit für eine intramolekulare Reaktion, also die Entstehung einer primären Schleife, mit zunehmender Verdünnung zunimmt. [116, 122] Ist die Polymerkonzentration sehr gering, wird die Gelation durch die Bildung von zyklischen Defekten komplett verhindert. [123] Zusätzlich nimmt die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung einer Primärschleife mit zunehmender Molmasse des Monomeres ab. [109, 111] Des Weiteren wurde berichtet, dass der Anteil an unreaktierten Ketten mit der Kettenlänge der Monomere skaliert. [113]

Weiterhin gilt die Funktionalität der Monomere als eine wichtige Variable für die Anpassung von Materialeigenschaften der Elastomere. Es ist ein Zusammenspiel von zwei entgegengesetzten Effekten. Einerseits nimmt die Vernetzungsdichte mit steigender Funktionalität zu, wodurch sich das System dem affinen Modell nähert. Auf der anderen Seite wird die Wahrscheinlichkeit für eine intramolekulare Reaktion erhöht, wodurch mehr zyklische Defekte entstehen können. [101, 106]

Schließlich kann die Netzwerkstruktur anhand der Position funktionaler Gruppen in einem Monomer kontrolliert werden. Die Vernetzung von Monomeren an ihren Endgruppen ist gegenüber einer zufälligen Quervernetzung insofern vorteilhafter, als dass dadurch sowohl die losen Kettenenden als auch großräumige Inhomogenitäten vermieden werden. [107, 113, 126] Eine effiziente und selektive Vernetzung von Monomeren bieten dabei die sogenannten „Click“-Reaktionen [127], bei denen der Anteil an unreaktierten Ketten sehr gering ist. [101]

#### 4.3. Quellung von polymeren Netzwerken

Wenn ein dreidimensionales Elastomer in ein gutes Lösungsmittel überführt wird, dringen die Lösungsmittelmoleküle in das Netzwerk ein und lassen es aufquellen. [6] Die Vernetzungspunkte verhindern dabei die Auflösung der Netzwerkstruktur in einzelne Polymerketten. Im Gegensatz dazu wird ein unvernetztes Polymer in einem guten<sup>1</sup> Lösungsmittel vollständig aufgelöst. Allgemein werden die mit Lösungsmittel aufgequollenen Netzwerke als Gele und die wassergefüllten Netzwerke als Hydrogele bezeichnet. [5]

---

<sup>1</sup>Die Qualität eines Lösungsmittels wird anhand der Konformation der Polymerkette in dieser Lösung unterschieden. Bei einem guten Lösungsmittel sind die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und Lösungsmittelmolekülen energetisch günstig und bewirken somit eine Expansion des Polymerknäuels. Bei einem schlechten Lösungsmittel werden dagegen die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren bevorzugt und das Knäuel zieht sich zusammen.

Die typischen Hydrogele werden durch die Vernetzung von hydrophilen Polymerketten oder durch die Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren hergestellt. [128] Aufgrund ihrer Fähigkeit, große Flüssigkeitsmengen zu absorbieren, werden Hydrogele als Superabsorber, z. B. in Windeln, eingesetzt. In letzter Zeit liegt der Fokus der Forschung auf den sog. reaktionsfähigen Netzwerken, welche ihre Affinität zum Lösungsmittel abhängig von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, elektrisches und magnetisches Feld ändern können. [122, 129] Im folgenden Abschnitt wird der Prozess der Quellung von idealen und realen Gelen detailliert beschrieben.

#### 4.3.1. Quellung von phantomen Netzwerken

Beim Aufquellen eines Elastomers dringen die Lösungsmittelmoleküle ins polymere Netzwerk ein und sein Volumen vergrößert sich. Dabei erfolgt die Streckung der Ketten zwischen den Vernetzungspunkten, um Platz für die Lösungsmittelmoleküle zu schaffen. Dies führt zur Abnahme der Konformationsentropie, da der gestreckte Zustand der Ketten weniger wahrscheinlich ist. [6] Somit ist die treibende Kraft der Quellung enthalpischer Natur.

Zu jedem Zeitpunkt des Quellvorganges kann die vom Gel aufgenommene Menge an Flüssigkeit anhand des Quellgrades  $Q$  wie folgt definiert werden:

$$Q = \frac{V_{Polymer} + V_{Solvent}}{V_{Polymer}} = \lambda^3, \quad (4.1)$$

wobei  $V_{Polymer}$  das Volumen der Probe im trockenen Zustand,  $V_{Solvent}$  das Volumen des vom Netzwerk aufgenommenen Lösungsmittels und  $\lambda$  die Dehnung der Probe ist. [5] Im Falle einer isotropen (affinen) Deformation jedes Netzwerkstranges gilt  $\lambda = \lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$ . Die Ergebnisse von Simulationen und experimentellen Studien zeigen jedoch, dass die Quellung nicht monoton verläuft und insbesondere in frühen Stadien bei niedrigen Quellgraden sub-affin ist. [130] Die Verformung der Probe auf mikroskopischer Ebene entspricht nicht der Verformung der gesamten Probe. Das liegt daran, dass sich bis zu einem gewissen Quellgrad die Kettenkonformation nicht ändert. Bei höheren Quellgraden wird der Prozess der Quellung von der Dehnung der Ketten dominiert, welche sich zunehmend affin verformen.

Die Quellung eines Elastomers erfolgt so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den entgegengesetzt wirkenden Kräften eingestellt hat. Diese Kräfte sind der osmotische Druck durch die Lösungsmittelmoleküle und die entropiegetriebenen elastischen Rückstellkräfte der Netzwerkstränge. [6] Zugleich entspricht dieser Gleichgewichtszustand dem Minimum der freien Energie des Systems und kann mit Hilfe der Theorien der Gleichgewichtsquellung vorhergesagt werden. Die erste Theorie wurde von Flory und Rehner entwickelt und beschreibt die Quellung von isotropen, unverschlaufenen Netzwerken, welche im trockenen Zustand vernetzt werden. [131] Später wurde dieser Ansatz von Bray und Merrill weiterentwickelt und auf Netzwerke erweitert, welche in einer Lösung synthetisiert wurden. [132] Diese Theorien der Gleichgewichtsquellung beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Quellgrad, der Vernetzungsdichte des Elastomers und der Qualität des Lösungsmittels. Im Allgemeinen nimmt der Quellgrad mit steigender Qualität der Lösung und abnehmender Vernetzungsdichte des Gels zu. [85] Außerdem ist es möglich, bei bekannten Parametern des Lösungsmittels anhand des Gleichgewichtsquellgrads die Vernetzungsdichte und somit die mittlere Maschengröße des Gels zu ermitteln. Weiterhin gab es Versuche, den Einfluss von zyklischen,

topologischen Defekten auf die Quellung von Elastomeren zu berücksichtigen. [133] Es stellte sich heraus, dass der Gleichgewichtsquellgrad infolge der abnehmenden Vernetzungsdichte mit dem Schleifenanteil korreliert.

### 4.3.2. Heterogenitäten in gequollenen Netzwerken

In realen Elastomeren sind die Kettenstränge miteinander verschlauft, weshalb sich der Quellprozess in diesen Systemen von den phantomen Netzwerken unterscheidet. Grundsätzlich können Kettenverschlaufungen in zwei Gruppen unterteilt werden. Einfache Verschlaufungen können während der Quellung aufgelöst werden, wodurch sich die Netzwerkstruktur reorganisieren kann. [130] Dagegen bleiben die topologischen Verhakungen (*trapped entanglements*) weiterhin bestehen und agieren als permanente und zufällig verteilte Knotenpunkte. Hinzu kommen die Unregelmäßigkeiten in der Netzwerkstruktur, welche während der Vernetzungsreaktion entstanden sind. Beide Effekte führen zu großräumigen Heterogenitäten in aufgequollenen Gelen und sind als Konzentrationsfluktuationen mittels Licht- und Neutronenstreuung nachweisbar. [134–136] Die Längenskala, auf der solche Fluktuationen auftreten, liegt über 500 Å und übersteigt somit die mittlere Maschengröße von herkömmlichen Netzwerken. [122] Die Heterogenitäten haben einen starken Einfluss auf die mechanischen und elastischen Eigenschaften des Gels. Außerdem können sie den Gleichgewichtsquellgrad erhöhen, die Transparenz reduzieren sowie die Lösungsmittelpermeabilität des Gels beeinflussen. [122, 134]

### 4.4. Kristallisation von polymeren Netzwerken

In der Literatur wurde bisher das Kristallisations- und Schmelzverhalten von linearen Homopolymeren ausgiebig untersucht. Hierzu gibt es viele verschiedene Modelle, welche die Ausbildung von kristallinen Lamellen und übergeordneten Strukturen wie Sphärolithen auf der molekularen Ebene beschreiben (siehe Kap. 3.4). Dagegen wurde die Kristallisation von polymeren Netzwerken bisher nur wenig erforscht. Die meisten Arbeiten auf diesem Feld beschäftigen sich mit dem Phänomen der dehnungsinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk und anderen polymeren Netzwerken. [137–139] Angesichts der stetig wachsenden Anzahl der Anwendungsgebiete von polymeren Netzwerken erscheint es jedoch als wichtig, die Mechanismen der Polymerkristallisation in diesen Materialien zu verstehen, da der Kristallisationsprozess sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Eigenschaften von Elastomeren haben kann. Bei ihrer Anwendung als Polymerelektrolyte in Batterien beispielsweise kann die Kristallisation den Ionentransport stark unterdrücken. [140, 141] Zugleich wirken die kristallinen Bereiche als physikalische Knotenpunkte bei den Duroplasten und fixieren die temporäre Struktur der Formgedächtnispolymere. [142]

#### 4.4.1. Auswirkung der Vernetzungsdichte auf die kristalline Struktur

Polymere Netzwerke unterscheiden sich von der normalen Polymerschmelze durch die permanenten Knotenpunkte. Die Vernetzung von Polymerketten beeinflusst deren Kristallisationsverhalten auf verschiedene Weise. Die Vernetzungspunkte reduzieren die Reptationsbewegung der gesamten Kette auf die Fluktuationen der Kettensegmente zwischen den Knotenpunkten. [143] Wie im Kap. 3.4 beschrieben, wird die Ausbildung eines Kristallisationskeimes sowie das Wachstum einer kristallinen Lamelle im Wesentlichen durch die Diffusion von umgebenden Ketten zur Wachstumsfront gesteuert. Durch

die vorhandenen Vernetzungspunkte wird die Kettendiffusion stark eingeschränkt, wodurch Nukleations- und Wachstumsrate herabgesetzt werden. [144, 145] Weiterhin hat die Vernetzungsdichte, also der Abstand zwischen den Knotenpunkten, eine direkte Auswirkung auf die Lamellendicke der Kristallite. [143] Hier gibt es eine klare Analogie zu linearen Polymeren mit Seitenketten (*branching*), welche bei der Kristallisation als Defekte angesehen werden (siehe dazu Kap. 6.1). Bei einer niedrigen Vernetzungsdichte (unter 1 %) können die Knotenpunkte analog zu den Seitenketten oder Comonomeren in die kristalline Lamelle eingebaut werden, sodass es zum Anstieg der kristallinen Dicke kommt. [146] Mit steigender Anzahl an Knotenpunkten wird schnell die Aufnahmegrenze erreicht und die Knotenpunkte werden aus der Lamelle zunehmend ausgeschlossen. Das liegt daran, dass die Vernetzungspunkte zwei Kettenstränge miteinander verbinden und somit wesentlich größer als die punktförmigen Defekte wie Seitenketten oder Comonomere sind, welche nur einen Kettenstrang betreffen. Mit dem weiteren Anstieg der Vernetzungsdichte nimmt die mittlere Kettenlänge zwischen den Knotenpunkten und somit die resultierende Lamellendicke ab. [143, 146] Ist die Vernetzungsdichte eines Elastomers sehr hoch oder treten die Knotenpunkte bei einer zufälligen Vernetzung in unregelmäßigen Abständen auf, so finden sich zu wenig Ketten, um eine Lamelle auszubilden, und die Kristallisation wird unterdrückt. Die Reduzierung der Kristallinität hat auch eine Auswirkung auf den Schmelzpunkt der Kristallite: Mit zunehmender Vernetzungsdichte wird eine Absenkung der Schmelztemperatur beobachtet. [144] Weiterhin können die aus der Lamelle ausgeschlossenen Knotenpunkte, welche sich entweder auf der Lamellenoberfläche oder in amorphen Bereichen zwischen den Kristalliten befinden, zu einem späteren Zeitpunkt eine Lamellenverdickung und Oberflächenkristallisation verhindern. All dies führt dazu, dass die kristalline Struktur von Elastomeren durch Nanokristalle repräsentiert wird. [147] Ausgedehnte und gut geordnete Lamellen und Sphärolithe, welche häufig bei den Homopolymeren beobachtet werden, treten bei der Kristallisation von Netzwerken selten auf.

#### 4.4.2. Rolle der Netzwerkdefekte bei der Kristallisation von Elastomeren

Abschließend soll die Auswirkung von topologischen Defekten auf die kristalline Struktur von Elastomeren beschrieben werden. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, sind solche Strukturdefekte unvermeidlich und können die Netzwerkeigenschaften stark beeinflussen. Die elastisch inaktiven Defekte, darunter die unreaktierten Kettenenden und Primärschleifen, spielen auch bei der Kristallisation von Elastomeren eine wichtige Rolle. Solche Defekte sind nur mit einem Ende an das Netzwerk gebunden, während das andere frei beweglich ist und sich an der Ausbildung der kristallinen Lamelle beteiligen kann. [145] Zusätzlich führen die unreaktierten funktionalen Gruppen sowie intramolekulare Reaktionen zur Herabsenkung der Vernetzungsdichte im Elastomer. Dadurch kommt es zur Vergrößerung von Netzwerkmaschen, was wiederum die Diffusion von Polymerketten zur wachsenden Lamellenoberfläche erleichtert. Im Falle einer nahezu perfekt ausgebildeten Netzwerkstruktur sind die kristallisierbaren Kettenabschnitte in ihrer Bewegungsfreiheit am meisten eingeschränkt, was eine Ausbildung der kristallinen Phase erschwert. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass mit zunehmendem Anteil an inelastischen Defekten in einem Netzwerk die Kristallisation einfacher ablaufen kann und dies zur Bildung von größeren kristallinen Bereichen führen würde. [147]

Somit wurde gezeigt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Netzwerktopologie und der kristallinen Struktur besteht. Zwei Faktoren spielen dabei eine besondere

Rolle. Zum einen ist es die Vernetzungsdichte, welche Kristallparameter wie die Kristallisationszeit, Kristallinität und Schmelztemperatur beeinflusst. Zum anderen sind es topologische Defekte wie die unreaktierten, funktionalen Gruppen und Primärschleifen, welche zur Ausbildung einer kristallinen Lamelle maßgeblich beitragen können.

## 5. $^1\text{H}$ -FID-Analyse zur Bestimmung der Kristallinität

### 5.1. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität steht im direkten Zusammenhang mit den physikalischen, mechanischen und optischen Eigenschaften von semikristallinen Polymeren. [148, 149] Aus diesem Grund ist die genaue Bestimmung der Kristallinität von großer Bedeutung. Hierfür steht eine große Auswahl an experimentellen Methoden, wie Röntgenstrukturanalyse, Dichtebestimmung, thermische Analyse, optische Spektroskopie und Festkörper-NMR zur Verfügung. [150–152] Bei den meisten dieser Methoden wird die Struktur von semikristallinen Polymeren als ein Zwei-Phasen-Modell betrachtet: Kristallite mit geordneter Struktur sind von einer amorphen, ungeordneten Polymer-Matrix umgeben. [153] Das Massen- oder Volumenverhältnis dieser beiden Phasen definiert die gesuchte Kristallinität, wobei das Ergebnis stark davon abhängt, wo die Grenze zwischen der kristallinen und amorphen Phase gezogen wird. Diese Definition ist für jede Untersuchungsmethode unterschiedlich und basiert auf Charakteristiken wie der Schmelzenthalpie bei DSC, der langreichweitigen Ordnung bei der Röntgenstreuung und der molekularen Dynamik bei der Kernresonanzspektroskopie. Das Zwei-Phasen-Modell ist jedoch zu vereinfacht und es muss eine dritte Phase, die Interphase, berücksichtigt werden. Abhängig von dem jeweiligen Verfahren kann die Interphase als Teil der kristallinen oder amorphen Phase betrachtet werden. Daraus folgt, dass verschiedene Methoden oft zu abweichenden Ergebnissen bei der Bestimmung der Kristallinität führen können. [66, 152, 153]

Die Kernresonanzspektroskopie bietet mehrere Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung von semikristallinen Polymeren. Als Beobachtungsgrößen dienen dabei die Linienbreite der Resonanzen, die chemische Verschiebung sowie die Relaxationszeiten. Die Unterscheidung der Phasen erfolgt anhand der lokalen Kettenkonformationen und der daraus resultierenden molekularen Beweglichkeit. [152] Das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Verfahren (siehe Anhang C) ist eine der Standardmethoden zur Bestimmung der Kristallinität mittels NMR. [154–156] Die kristalline und amorphe Phase sind aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen als separate Peaks im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum detektierbar. Die relative Intensität dieser Resonanzen hängt jedoch stark von den experimentellen Parametern wie der Kontaktzeit im CP-Experiment und der Wartezeit  $RD$  zwischen den aufeinanderfolgenden Experimenten ab, woraus eine hohe Unsicherheit für die Kristallinität resultiert. [66]

### 5.2. Allgemeine Prinzipien der $^1\text{H}$ -FID-Analyse

Eine weitere NMR-Methode zur Ermittlung der Kristallinität stellt die Analyse vom freien Induktionszerfall von Wasserstoffkernen ( $^1\text{H}$ -FID-Analyse) dar. Die  $^1\text{H}$ -Spektren werden von homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen allen Protonen in der Probe bestimmt und liefern eine gemittelte Information über die intra- und intermolekularen Abstände zwischen den Protonen. Da die Spektren keine chemische Auflösung liefern, werden die  $^1\text{H}$ -Daten üblicherweise in der Zeitdomäne ausgewertet. Der wesentliche Vorteil der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse besteht in der gleichzeitigen Bestimmung sowohl der

Phasenzusammensetzung von Polymeren als auch der Kettenmobilität in der jeweiligen Phase. Die daraus resultierende Kristallinität ist von der Magnetfeldstärke nahezu unabhängig, was den Einsatz von kostensparenden Niederfeldgeräten ermöglicht. [151]

Das zuvor beschriebene Zwei-Phasen-Modell, welches bei vielen Methoden zur Bestimmung der Kristallinität verwendet wird, ist zu vereinfacht. Dieses Modell setzt voraus, dass der Übergang von der geordneten kristallinen zur ungeordneten amorphen Phase sprungartig erfolgt (siehe Abb. 5.1). Wie im Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde, befindet sich zwischen den beiden Phasen eine Interphase. Dadurch wird der Unterschied in der Mobilität geglättet und durch einen Gradienten anstatt einer Stufe dargestellt. Es bleibt jedoch die wichtige Frage, wie die Zusammensetzung dieser Phasen in Wirklichkeit aussieht. Wir betrachten dazu zwei Beispiele: Die Abb. 5.1(a) zeigt den Aufbau der drei Phasen bei semikristallinen Polymeren. Ein ähnlicher Phasenaufbau trifft auch für die Polymer-Nanokomposite zu (Abb. 5.1(b)). Die kristalline Phase wird dabei durch eine feste, immobilisierte Phase ersetzt. Wir befassen uns zunächst mit dem Fall von scharfen, gerade verlaufenden Phasengrenzen, welcher dem idealisierten Schichtenmodell entspricht (Abb. 5.1 in der mittleren Spalte). Vergleicht man die Kettenmobilität in den Phasen, so wird klar, dass es im Falle einer scharfen Grenze zwischen der kristallinen bzw. festen und der intermediären Phase einen Mobilitätssprung geben muss. Dieser ist im Mobilitätsprofil (Abb. 5.1(c)) wiedergegeben. Innerhalb der Interphase erfolgt der

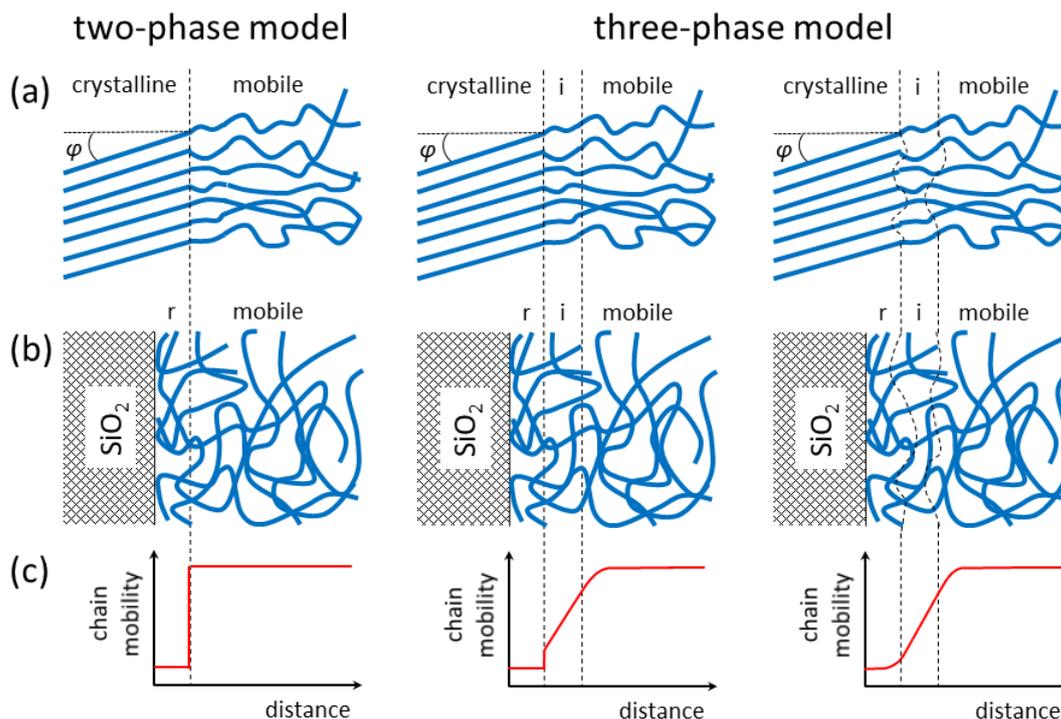


Abbildung 5.1.: Das Zwei- und Drei-Phasenmodell für semikristalline Polymere (a) und Polymer-Silica-Nanokomposite (b). Dargestellt sind die kristalline bzw. feste, die intermediäre und die mobil-amorphe Phase. Der Neigungswinkel von Polymerketten in der kristallinen Phase zur Phasenoberfläche ist als  $\varphi$  gekennzeichnet. In der ersten und zweiten Spalte ist das idealisierte Schichtenmodell mit den scharfen Phasengrenzen abgebildet. Die Abbildungen in der dritten Spalte zeigen das realistischere Modell mit den rauen Phasenoberflächen. In den Abbildungen (c) sind die zugehörigen Mobilitätsprofile für die drei Modelle zu sehen.

wesentliche Anstieg der Kettenbeweglichkeit, welche in der amorphen Phase schnell einen Plateauwert erreicht. Man kann jedoch nicht von einer isotropen Bewegung der Ketten sprechen, da die Bewegungsfreiheit in der amorphen Phase durch umgebende Ketten eingeschränkt ist. In der dritten Spalte ist das Modell mit den rauen bzw. nicht gerade verlaufenden Phasenoberflächen dargestellt. Es ist nicht auszuschließen, dass die Phasengrenzen noch komplexer aussehen und eingebettete Phaseninseln vorliegen. Für diesen Nachweis eignen sich Spin-Diffusions-Untersuchungen, [157–159] weil dabei sowohl die Phasenanteile als auch die Phasengeometrie berücksichtigt werden. Das aus diesem Modell resultierende Mobilitätsprofil weist keinen Sprung beim Übergang von der kristallinen bzw. festen zur intermediären Phase auf, wobei die Phasengrenzen natürlich nicht mehr eindeutig definierbar sind.

Bei der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse erfolgt die Unterscheidung zwischen den einzelnen Phasen anhand der Kettenkonformation und der Kettenbeweglichkeit. Dabei befindet sich die molekulare Mobilität im direkten Zusammenhang mit einer NMR-Observable, der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  von Protonen, welche für die Phasenseparation genutzt wird. Erfolgt die Kettenumorientierung auf einer Zeitskala, welche vergleichbar oder kürzer als der Kehrwert der dipolaren  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung ist, vergrößert sich der  $T_2$ -Wert. Daraus ergibt sich der wesentliche Vorteil von NMR: die gleichzeitige Bestimmung der Beschaffenheit und der Eigenschaften der Polymer-Probe. Abhängig von der Form des freien Induktionszerfalls besteht das Fit-Modell<sup>1</sup> aus einer gewichteten Summe von drei gestauchten bzw. gestreckten Exponentialfunktionen, welche auch Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktionen genannt werden:

$$\text{FID}(t) = f_{cr} \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,cr}^*}\right)^{\beta_{cr}}\right) + f_i \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,i}^*}\right)^{\beta_i}\right) + f_m \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,m}^*}\right)^{\beta_m}\right) \quad (5.1)$$

Dabei sind  $f_{cr}$ ,  $f_i$  und  $f_m$  die Phasenanteile (es gilt die Normierung  $f_{cr} + f_i + f_m = 1$ ). Jede Komponente ist durch die Formparameter, wie die effektive<sup>2</sup> Relaxationszeit  $T_2^*$  und den Exponenten  $\beta$ , welcher die Verteilung von Relaxationszeiten darstellt, eindeutig definiert. Aufgrund der eingeschränkten Dynamik und starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in den kristallinen bzw. festen Bereichen eignet sich die Gauß-Funktion ( $\beta = 2$ ) besser für die Beschreibung des Signalabfalls des ersten Summanden. Für mobil-amorphe Bereiche weit oberhalb der Glas temperatur  $T_g$  verläuft der Signalabfall dagegen mehr exponentiell ( $\beta \approx 1$ ). [153] Die Abb. 5.2 zeigt ein schematisches FID-Signal einer semikristallinen Probe samt den einzelnen Komponenten, welche sich anhand ihrer Formparameter  $T_2^*$  und  $\beta$  eindeutig unterscheiden.

Das in der Gl. 5.1 dargestellte Modell zur FID-Anpassung sieht für alle drei Phasen die gleichen Fit-Funktionen vor. In der Literatur sind auch andere Modelle zu finden, bei denen für die kristallinen und amorphen Phasen unterschiedliche Fit-Funktionen verwendet werden. [160] Dies macht den direkten Vergleich von Phasen und deren Eigenschaften schwierig. Yamanobe wendete eine andere Strategie zur Phasenseparation an. [66] Anstelle der gleichzeitigen Anpassung aller drei Phasen nach Gl. 5.1 werden die einzelnen Phasen nacheinander angepasst und vom FID-Signal abgezogen. Der Nachteil

<sup>1</sup>Unter dem Begriff *Fit* ist die Prozedur der Anpassung eines mathematischen Modells an die Messdaten gemeint. In der vorliegenden Arbeit wurden die Daten im Programm *Origin* (Version 7.5) mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus approximiert.

<sup>2</sup>Entspricht der Abfallzeit des FID-Signals. Aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten gilt:  $T_2^* < T_2$ .

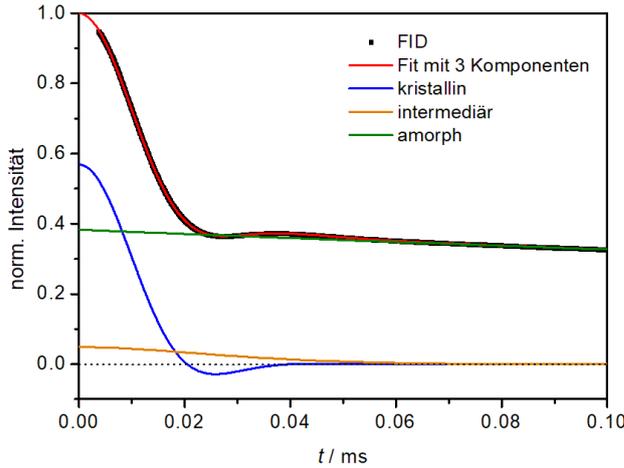


Abbildung 5.2.: Schematischer FID eines semikristallinen Polymers unterhalb der Schmelztemperatur. Zusätzlich ist der Fit mit drei Komponenten nach Gl. 5.1 sowie die einzelnen Phasen eingezeichnet. Die kristalline Phase ist durch die Abragam-Funktion (Gl. 5.2) mit der charakteristischen Signaloszillation zwischen  $20\ \mu\text{s}$  und  $40\ \mu\text{s}$  repräsentiert.

dieser Prozedur besteht in der Überlappung der Signalabfälle im FID, sodass die Wahl des Anpassungsbereiches für die jeweilige Phase nicht eindeutig ist und die resultierenden Intensitätsanteile stark beeinflusst werden.

Anhand der Mobilitätsprofile in der Abb. 5.1 wird ersichtlich, dass die Definition der Relaxationszeiten für die kristalline bzw. feste und die amorphe Phase eindeutig ist. Die Interphase weist jedoch einen Mobilitätsgradienten auf, was die Definition des  $T_{2,i}^*$  Parameters erschwert und somit die Phasenseparation beeinflusst. Daraus folgt, dass auch das Modell mit drei Phasen nur eine Näherung darstellt. [161, 162] Diese Methode zur Phasenseparation berücksichtigt nur das Volumen- bzw. Massenverhältnis der Phasen, jedoch nicht die Geometrie der Phasengrenzen. Es ist sowohl auf das Modell mit glatten als auch mit rauen Phasenoberflächen anwendbar.

In semikristallinen Proben mit einer hohen Ordnung in den kristallinen Bereichen kommt es häufig zu einer Verteilung der Dipolkopplungen zwischen den benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen. In diesem Fall weist der FID eine charakteristische Oszillation bei kurzen Zeiten zwischen  $30$  und  $50\ \mu\text{s}$  auf. Die Stärke und die Breite der Oszillation hängt unmittelbar mit der Verteilungsbreite der Abstände zwischen den wechselwirkenden Spinpaaren zusammen. Mit ansteigender Temperatur und ansetzender Dynamik in den kristallinen Bereichen verschwindet die Oszillation und der kristalline Anteil vom FID nimmt die Gaußsche Form an. Typische Beispiele für ein solches Verhalten sind Polyethylen (PE) und Polyethylenglycol (PEG). Bei Polycaprolacton (PCL) bleibt die Oszillation im FID-Signal aufgrund der fehlenden intrakristallinen Dynamik bis zum Schmelzen erhalten. [163] Um das oszillierende Signal der kristallinen Phase beschreiben zu können, muss der Gaußsche Relaxationsabfall der kristallinen Komponente mit einer Sinc-Funktion multipliziert werden. Dies ergibt die sog. Abragam-Funktion [164]:

$$\text{FID}_{cr}(t) = f_{cr} \exp\left(-0.5(a_A t)^2\right) \frac{\sin(b_A t)}{b_A t} \quad (5.2)$$

Hier sind  $a_A$  und  $b_A$  die Abragam-Parameter, welche die Stärke des Gaußschen Abfalls und der Oszillation definieren. Daraus ergibt sich eine wichtige Größe zur Beschreibung der dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Protonen sowie der Mobilität innerhalb der kristallinen bzw. festen Phase: das zweite Moment der Linienform  $M_2 = a^2 + \frac{1}{3}b^2$ , welches über  $M_2 = \frac{9}{20}D_{\text{HH}}^2$  mit der Stärke der dipolaren Kopplung  $D_{\text{HH}}$  zwischen den benachbarten Protonen verknüpft ist. [165] Das zweite Moment kann mit Hilfe der

Formel  $M_2 = 2 / (T_2^*)^2$  mit der charakteristischen Abfallzeit  $T_2^*$  in Verbindung gebracht und somit direkt aus dem FID-Fit nach Gl.5.1 bestimmt werden. [166]

In den nächsten Kapiteln werden Strategie und Besonderheiten der Phasenseparation bei der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse an Nieder- und Hochfeldgeräten diskutiert.

### 5.2.1. $^1\text{H}$ -FID-Analyse am tiefen Magnetfeld

Das Bruker Minispec mq-20 ( $B_0 = 0.5\text{ T}$ , 20 MHz  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenz) ist eines der meistgenutzten NMR-Niederfeldgeräte zur Untersuchung von Polymeren. Dieses Spektrometer weist eine  $90^\circ$ -Pulslänge von etwa 2-3  $\mu\text{s}$  und eine Receiver-Totzeit (RDT)  $\tau_{\text{rec}}$  von etwa 12  $\mu\text{s}$  auf. Letztere stellt die wesentliche Herausforderung für die Signaldetektion an den Niederfeldgeräten dar. Die  $T_2^*$ -Relaxationszeit von Protonen in kristallinen oder festen Bereichen ist aufgrund der starken Dipolkopplungen sehr kurz und liegt im Bereich von 15 bis 30  $\mu\text{s}$ , sodass der zugehörige Signalanteil nach Ablauf der Totzeit und noch vor Beginn der Datenaufnahme zum größten Teil bereits abgefallen ist, wie es in der Abb. 5.3(a) zu sehen ist. Einen Ausweg bieten die speziellen Pulssequenzen zur Refokussierung des FID-Signals. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet war die Pulssequenz von Rhim und Kessemeier. [167, 168] Weiterhin stellt das Solid-Echo [169] die einfachste Variante einer solchen Pulssequenz zur Erzeugung eines Echosignals dar. Daneben gibt es das sogenannte Magic-Sandwich-Echo (MSE) Experiment (Abb. 5.3(b)), besonders vorteilhaft in der „gemischten“ Version [170], um Signalverluste aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten zusätzlich zu eliminieren. Ein wesentlicher Vorteil von MSE gegenüber z. B. der Pulssequenz von Rhim und Kessemeier besteht darin, dass das MSE mit beliebiger Anfangsmagnetisierung arbeiten kann. Somit ist es möglich, das MSE als einen Baustein in komplexeren Pulssequenzen zu verwenden. Für die erfolgreiche Signalrefokussierung mittels MSE sind zwei Bedingungen vonnöten. Erstens, die Stärke der dipolaren Kopplungen  $\omega_D$  soll sich während der gesamten Dauer der Pulssequenz  $t_{\text{seq}} = 6\tau$  nicht ändern. Diese Bedingung kann z. B. durch die molekularen Umorientierungen verletzt werden, sodass es zur Änderung der Stärke der dipolaren Wechselwirkungen kommt, was eine Abnahme der Echointensität verursacht. Andererseits kann die Abschwächung des MSE-Signals zur Untersuchung der intrakristallinen Kettendynamik im intermediären Frequenzbereich genutzt werden. [171, 172] Ein Beispiel dazu ist im Kap. 7.3.3 dieser Arbeit aufgeführt. Die zweite Bedingung ist, dass die Länge der Pulssequenz im Gegensatz zur Stärke der dipolaren Wechselwirkungen in der Probe klein sein muss:  $\omega_D \ll 1/t_{\text{seq}}$ . Die Pulslängen und die Phasenschaltzeiten sollten so gering wie möglich gehalten werden. Andernfalls kommt es zur Signalabschwächung, welche mit  $t_{\text{seq}}^2$  skaliert. [162, 173] Diese Eigenschaft der MSE-Sequenz kann aber gleichzeitig auch nützlich sein und als Filter-Funktion dienen (siehe weiter unten).

Das gemeinsame Problem dieser Methoden zur Totzeit-freien Signaldetektion ist die nicht vollständige Refokussierung des FIDs und die daraus resultierende Dämpfung des Echosignals aufgrund von endlichen Pulslängen (keine  $\delta$ -Pulse), Puls-Imperfektionen, molekularen Bewegungen und Abweichung der Echoposition vom theoretischen Wert. [162, 168, 174] Dies wird am Beispiel eines Polymer-Nanokomposits in der Abb. 5.4 verdeutlicht. Die MSE-Kurve liegt um einige Prozent unterhalb des FIDs. Im Allgemeinen ist die Signalreduktion für die unbewegliche kristalline bzw. feste Phase größer als für die mobil-amorphe Phase, wodurch keine einfache Skalierung des MSE-Signals auf das FID-Signal möglich ist.

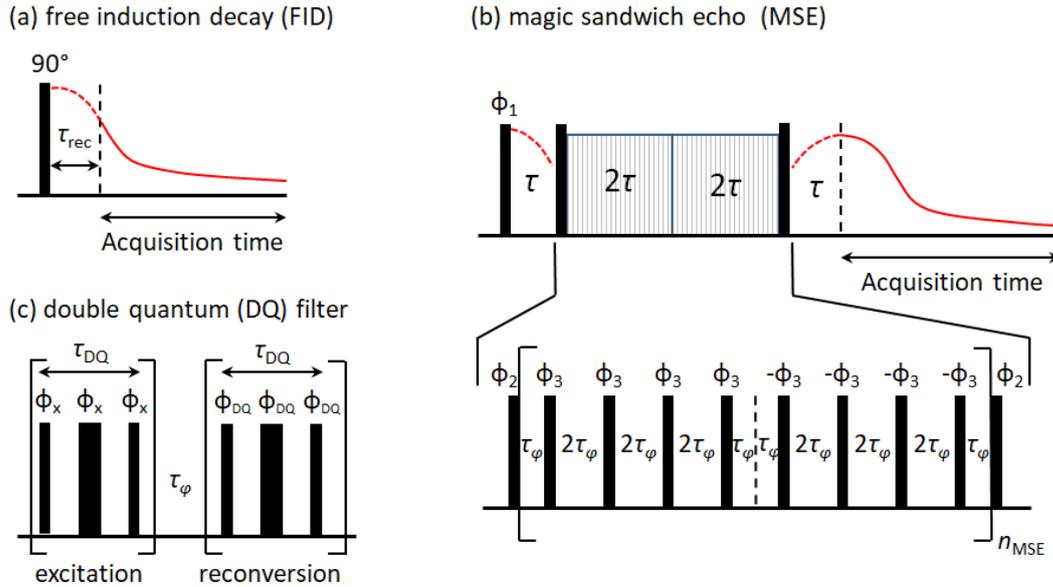


Abbildung 5.3.: Pulssequenzen für die  $^1\text{H}$ -FID-Analyse: (a) Aufnahme des freien Induktionszerfalls (FID).  $\tau_{\text{rec}}$  ist die Receiver-Totzeit (RDT), während der keine Signaldetektion möglich ist. (b) Magic-Sandwich-Echo (MSE)-Pulssequenz für die Totzeit-freie Signaldetektion. Die MSE-Echozeit beträgt  $\tau_{\text{MSE}} = (2\tau_{p90} + 4\tau_{\varphi})n_{\text{MSE}}$ . Dabei ist  $\tau_{p90}$  die Länge des  $90^\circ$ -Pulses mit der Phase  $\phi$ ,  $\tau_{\varphi}$  die Phasenschaltzeit zwischen den Pulsen von mindestens  $2\ \mu\text{s}$  am Minispec und  $0.2\ \mu\text{s}$  am hohen Magnetfeld und  $n_{\text{MSE}}$  die Anzahl der MSE-Zyklen. (c) Doppel-Quanten (DQ)-Filter zur selektiven Anregung von stark gekoppelten kristallinen oder festen Komponenten.  $\tau_{\text{DQ}}$  ist die DQ-Anregungszeit. Die  $180^\circ$ -Pulse in der Mitte des Anregungs- und Umwandlungsblocks sind optional. Mehr Details zu den verwendeten Pulssequenzen können aus den Ref. [162] und [163] entnommen werden.

Um die Phasenseparation mittels des oben dargestellten Modells (Gl. 5.1) durchführen zu können, ist eine (ungefähre) Kenntnis der Formparameter  $T_2^*$  und  $\beta$  der Phasen erforderlich. Andernfalls ist die Anpassung mit insgesamt neun unbekanntem Parametern zu instabil und nicht eindeutig (der Fit hat sowohl globale als auch lokale Minima). Zur Bestimmung von Formparametern ist es erforderlich, die einzelnen Phasen zu selektieren, um sie unabhängig voneinander untersuchen zu können. Dafür eignen sich die sogenannten Filtersequenzen. Für eine selektive Anregung von mobilen Bereichen können die  $T_2$ -Filter wie Hahn-Echo-Filter [175] oder Goldman-Shen-Filter [176] verwendet werden. Ihre Wirkungsweise basiert auf Unterschieden in  $T_2$ -Relaxationszeiten von verschiedenen Polymer-Phasen. Zusätzlich gibt es dipolare Filter wie *Magic And Polarization Echo* (MAPE) [157] und Doppel-Quanten (DQ)-Filter [177], welche Unterschiede in der Stärke der Dipolkopplung zwischen den Polymer-Phasen ausnutzen. Der MAPE-Filter besteht aus dem sog. Sandwich-Teil der MSE-Pulssequenz (vergrößerter Bereich in Abb. 5.3(b)), gefolgt von einem Auslesepuls (FID) oder einem MSE-Block für die Totzeit-freie Signaldetektion. Er dient zur Selektierung der Magnetisierung von schwach gekoppelten, mobil-amorphen Bereichen der Probe. Dafür wird die Dauer der Pulssequenz  $t_{\text{seq}}$  mittels der Phasenschaltzeit  $\tau_{\varphi}$  vergrößert, sodass die Bedingung  $\omega_D \ll 1/t_{\text{seq}}$  für die verlustfreie Signalrefokussierung für die stark gekoppelten festen oder kristallinen Anteile der Probe verletzt wird, aber für die amorphen Bereiche weiterhin erfüllt bleibt. Als Folge werden die feste bzw. kristalline Phase sowie die Interphase

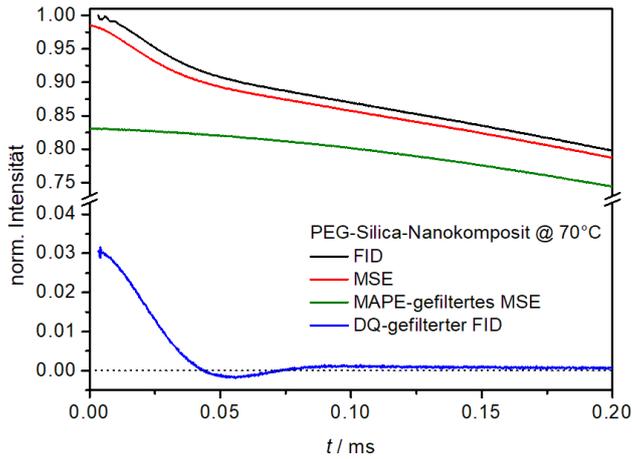


Abbildung 5.4.: FID- und MSE-Signale von einem PEG-Silica-Nanokomposit aus Ref. [166] bei 70 °C oberhalb des Schmelzpunktes der Polymermatrix. Das MSE-Signal wurde mit  $n_{\text{MSE}} = 1$  und einer Phasenschaltzeit  $\tau_{\varphi} = 0.2 \mu\text{s}$  aufgenommen. Zum Vergleich sind das DQ-gesfilterte Signal mit einer Anregungszeit  $\tau_{\text{DQ}} = 22 \mu\text{s}$  und das MAPE-gesfilterte MSE mit einer Phasenschaltzeit  $\tau_{\varphi} = 40 \mu\text{s}$  dargestellt. Die Pulssequenzen sind in der Abb. 5.3 abgebildet.

aus dem Gesamtsignal herausgefiltert. Ein Beispiel für das MAPE-Experiment ist in der Abb. 5.4 dargestellt. Das MAPE-Signal enthält ausschließlich die Magnetisierung der mobil-amorphen Phase.

Um die Magnetisierung in den unbeweglichen kristallinen oder festen Bereichen der Polymer-Probe zu selektieren, wird der Doppel-Quanten (DQ)-Filter verwendet (Abb. 5.3(c)). Die Pulssequenz besteht aus einem Anregungs- und einem Umwandlungsblock. Im ersten werden die DQ-Kohärenzen erzeugt und anschließend in ein detektierbares Signal umgewandelt. Beide Blöcke bestehen jeweils aus zwei  $90^\circ$ -Pulsen mit einem  $180^\circ$ -Puls dazwischen. Die  $\pi$ -Pulse sind optional und dienen zur Eliminierung von Effekten der chemischen Verschiebung und Feldinhomogenitäten, welche an den Niederfeldspektrometern eine große Rolle spielen. Die Länge der DQ-Anregungszeit  $\tau_{\text{DQ}}$  wird durch die Phasenschaltzeit zwischen den einzelnen Pulsen gesteuert und hat einen direkten Einfluss auf die Filtereffizienz. Die Signaldetektion erfolgt wiederum mittels FID oder MSE. Ein Beispiel für den DQ-Filter ist in der Abb. 5.4 dargestellt. Die Signaloszillation kommt durch die starke Dipolkopplung zwischen den Spins in der festen Phase zustande und verschwindet mit länger werdender Zeit  $\tau_{\text{DQ}}$ .

Im Idealfall enthält das detektierte Signal nach Anwendung des Filters nur eine Phase. In einigen Fällen wird jedoch aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Phasen auch ein Anteil der Interphase mit angeregt. [178] Wählt man zur Vermeidung dieses Effektes die Filterbedingungen zu scharf, so werden im Falle des DQ-Filters überwiegend stärker gekoppelte Bereiche angeregt (die resultierende  $T_2^*$ -Zeit der kristallinen oder festen Phase verschiebt sich zu kürzeren Zeiten) und beim Einsatz des MAPE-Filters nur die schwach gekoppelten Protonen selektiert ( $T_2^*$  der mobilen Phase verschiebt sich zu längeren Zeiten). [163] In beiden Fällen werden die Formparameter  $T_2^*$  und  $\beta$  dadurch verfälscht. Zur Re-Äquilibrierung der zuvor selektierten Magnetisierung empfiehlt es sich, eine kurze Spin-Diffusionszeit vor der Signaldetektion abzuwarten. [161] Letztere erfolgt an den Niederfeldgeräten stets mit Hilfe der MSE-Sequenz zur Überbrückung der Receiver-Totzeit.

Nachdem die Formparameter der kristallinen (oder festen) und mobil-amorphen Phasen mit Hilfe von Filter-Sequenzen ermittelt wurden, erfolgt die Charakterisierung der Interphase. Dafür wird das Totzeit-freie MSE-Signal anhand des in Gl. 5.1 dargestellten Modells angepasst. Aufgrund der Signalreduktion bei dem MSE gegenüber dem FID (siehe Abb. 5.4) müssen die korrekten Phasenanteile anschließend aus dem Fit an das FID-Signal bestimmt werden. Alle Formparameter bleiben dabei fixiert und nur die

Intensitätsanteile werden variiert. Dies ist die Prozedur der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse am tiefen Magnetfeld, welche in verschiedenen Arbeiten zur Phasenauftrennung angewandt wird. [157, 158, 162, 179, 180] Es ist eine robuste und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Kristallinität bei semikristallinen Proben oder des immobilisierten Anteils bei Polymer-Nanokompositen. Diese Methode beinhaltet viele zusätzliche Messungen sowie Approximationsschritte. Aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses an den Niederfeldspektrometern sind längere Messzeiten erforderlich. Hinzu kommt noch eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung der Formparameter durch die Filter-Sequenzen, denn wie aus Abb. 5.1 ersichtlich, ist es nicht immer möglich, anhand des Mobilitätsprofils scharfe Grenzen zwischen den Phasen zu ziehen.

### 5.2.2. $^1\text{H}$ -FID-Analyse am hohen Magnetfeld

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle  $^1\text{H}$ -Daten an einem 200 MHz Bruker Avance III Spektrometer mit einem speziell angefertigten, statischen Probenkopf mit besonders kurzer Totzeit von  $2.5\ \mu\text{s}$  aufgenommen (für experimentelle Details siehe Anhang A). Aufgrund von Puls-Ringdown-Effekten und anderen digitalen Artefakten liegt die tatsächliche Totzeit des Probenkopfes im Bereich von  $4\text{--}5\ \mu\text{s}$ , lässt sich mit Hilfe von speziellen Entrippungsmethoden [181, 182] jedoch verkürzen. Ein weiterer wichtiger Vorteil von Hochfeldgeräten gegenüber dem Minispec ist das bessere Signal/Rausch-Verhältnis, welches aus der stärkeren Aufspaltung von Spinzuständen resultiert. Weiterhin besitzen die supraleitenden Hochfeldmagnete im Gegensatz zu den Elektromagneten eine bessere Magnetfeldhomogenität, wodurch sich die  $T_2^*$ -Zeiten verlängern und es zur besseren Phasenseparation anhand der Relaxationszeiten kommt ( $T_2^*$ -Zeiten von einzelnen Phasen liegen weiter auseinander, was ihre Unterscheidung vereinfacht).

Die gleiche Prozedur der FID-Analyse, wie sie für die Niederfeldspektrometer beschrieben wurde, kann auch am hohen Magnetfeld angewandt werden. [60, 166, 183] Die oben dargestellten Besonderheiten ermöglichen jedoch eine Vereinfachung der FID-Analyse am hohen Feld. Im folgenden Abschnitt wird diese neue Variante der Phasenseparation näher beschrieben.

Aufgrund der Nicht-Eindeutigkeit von Filtersequenzen kann man auf die Vorbestimmung von Formparametern verzichten. Die wichtigste Voraussetzung ist die kurze Receiver-Totzeit, sodass die Messpunkte bei möglichst kurzen Zeiten vorhanden sind. Die Phasenanteile werden aus der direkten Anpassung an den FID mit dem Modell aus den Gln. 5.1 und 5.2 bestimmt. Da der Fit viele unbekannte Parameter enthält, müssen diese wie folgt eingeschränkt und stabilisiert werden:

- Zur besseren Handhabung wird das FID-Signal auf den ersten detektierten Messpunkt nach der Receiver-Totzeit normiert. Da aufgrund der Totzeit die ersten Messpunkte mit einer höheren Intensität nicht aufgenommen werden ( $\text{FID}(t = 0) > \text{FID}(t = \text{RDT})$ ), gilt für die Summe der Phasenanteile  $f_{cr} + f_i + f_m > 1$ , wobei die Summe selten den Wert 1.1 überschreitet. Das entspricht einem Intensitätsverlust von 10 % innerhalb der Totzeit. Anschließend müssen die einzelnen Phasenanteile auf ihre Summe re-normiert werden, wonach sich die richtigen Werte ergeben.
- Die charakteristischen  $T_2^*$ -Relaxationszeiten stehen in direkter Verbindung mit der Mobilität in der Probe (siehe Abb. 5.1) und müssen folgende Bedingung erfüllen:  $T_{2,cr}^* < T_{2,i}^* < T_{2,m}^*$ . Typischerweise ist die Abfallzeit der mobilen Phase

etwa um den Faktor zehn größer als die der kristallinen (festen) Phase, während der Unterschied zwischen der intermediären und der kristallinen (festen) Phase nur bei Faktor zwei liegt, was die eindeutige Unterscheidung zwischen den Komponenten erschwert. Die Aufnahme von FIDs bei verschiedenen Temperaturen kann dabei helfen, die  $T_2^*$ -Zeiten kritisch zu bewerten, indem man ihre Temperaturabhängigkeit verfolgt. Mit ansteigender Temperatur müssen sich die Abfallzeiten aller drei Phasen aufgrund der zunehmenden Mobilität kontinuierlich verlängern.

- Bei semikristallinen Polymeren gilt für die Exponenten der KWW-Funktionen aufgrund eines Mobilitätsgradienten folgende Beziehung:  $\beta_{cr} > \beta_i > \beta_m$ . Im Falle der eingeschränkten Dynamik in der kristallinen Phase wird  $\beta_{cr} = 2$  angenommen. Für die intermediäre Phase wird eine Variation des Exponenten im Bereich  $1.3 \leq \beta_i \leq 2$  zugelassen und für die Polymerketten in den mobil-amorphen Bereichen nimmt man  $0.8 \leq \beta_m \leq 1.3$  als Richtwert an, wobei Werte unter 1 auf eine starke Heterogenität der Dynamik in den amorphen Bereichen hindeuten. Mit zunehmender Temperatur und Erreichen des Bereiches des partiellen Schmelzens von kleinen Kristalliten steigt der Anteil der mobilen Phase an. Dabei wird eine Zunahme von  $\beta_m$  beobachtet. [163]

Die Polymer-Nanokomposite mit niedrigen Silica-Anteilen stellen einen Sonderfall dar. Aufgrund von großen Abständen zwischen den Füllstoff-Partikeln ähnelt sich die Polymermatrix in ihrer Dynamik der Polymerschmelze, wodurch die Exponenten der mobilen Phase ungewöhnlich hohe Werte von bis zu  $\beta_m = 1.8$  erreichen können. [184]

Als allgemeine Strategie bei der FID-Analyse empfiehlt sich die Stabilisierung des Fits mit Hilfe der oben beschriebenen Einschränkungen. Sobald eine stabile Kombination von Form-Parametern gefunden wurde, können die Einschränkungen für die Exponenten der intermediären und mobilen Phase aufgehoben werden, um eine bessere Anpassung des Fits an das FID-Signal zu erreichen. Die Bedingungen für die  $T_2^*$ -Abfallzeiten bleiben weiterhin bestehen. Eine im Vergleich zum Minispec gute Magnetfeldhomogenität bei den Hochfeldgeräten ermöglicht eine Erweiterung des Anpassungsbereiches von 200  $\mu\text{s}$  auf 250  $\mu\text{s}$ , wodurch die Formparameter der mobilen Phase zusätzlich stabilisiert werden.

Das Fehlerintervall für die Phasenanteile kann auf  $\pm 5\%$  abgeschätzt werden. Dieses setzt sich aus der Fit-Unsicherheit und dem Fehler bei der Bestimmung des Nullpunktes der Zeitachse zusammen. Anders als an den Minispec-Geräten mit eindeutig definierter Zeitachse, muss am Hochfeld eine Kalibrierung des Zeitnullpunktes durchgeführt werden. [184] Der relative Fehler wird dabei auf  $\Delta t = \pm 0.5 \mu\text{s}$  abgeschätzt, was einer Unsicherheit bei der Kristallinität von  $\Delta\chi_c = 3.5\%$  und beim zweiten Moment der Linienform von  $\Delta M_2 = 4\%$  entspricht.

Strukturelle Heterogenitäten wie Kettenverschlaufungen und Vernetzungspunkte in der amorphen Phase bei semikristallinen Polymeren oder Polymer-Nanokompositen können dazu führen, dass die  $T_2^*$ -Relaxation eine komplexe Form annimmt. In diesem Fall kann das Drei-Phasen-Modell um eine zusätzliche mobile Komponente erweitert werden. Zur Detektion des langen  $T_2^*$ -Abfalls der mobilen Phase im ms-Bereich eignet sich das Hahn-Echo-Experiment, da der FID ab 250  $\mu\text{s}$  von den Feldinhomogenitäten betroffen ist und das Hahn-Echo davon unbeeinflusst bleibt. Die Auswertung der Daten erfolgt mit Hilfe eines simultanen Fits an das FID-Signal und das Hahn-Echo [153, 185], wobei für die Formparameter die oben beschriebenen Einschränkungen gelten.

Nachfolgend wird die Prozedur der Phasenseparation am hohen Magnetfeld am Beispiel einer methoxy-terminierten Polyethylenglycol-Probe PEG<sub>22</sub> mit einem Molekulargewicht von etwa  $M_n = 1000$  g/mol vorgestellt. [186] Ziel ist zu zeigen, dass eine zuverlässige Phasenbestimmung mittels der direkten Anpassung des Drei-Phasen-Modells an das FID-Signal im breiten Temperaturbereich möglich ist. Die Probe wird aufgeschmolzen und anschließend während des Abkühlvorgangs kristallisiert. Bei Molekulargewichten unter  $M_n \leq 3000$  g/mol kristallisieren die PEG-Ketten als *extended-chain crystals* (ECC) in Form einer  $7_2$ -Helix ohne zu falten. [17] Die Daten aus der Röntgenstreuung und Kalorimetrie zeigen, dass sich trotz einer geringen Polydispersität der Probe während der Kristallisation zwei Lamellen mit unterschiedlichen Dicken und somit unterschiedlichen Längenperioden ausbilden. [187] Die Kristallisation von längeren Ketten mit einem Polymerisationsgrad  $n \geq 24$  erfolgt bei höheren Temperaturen, während die kürzeren Ketten ( $n \leq 23$ ) eine größere Unterkühlung benötigen. Die SAXS-Kristallinität beträgt für beide Lamellentypen 62 %.

Die Abbildung 5.5(a) zeigt die  $^1\text{H}$ -FIDs von PEG<sub>22</sub> bei verschiedenen Temperaturen nach der Curie-Korrektur. Die FID-Signale weisen bei tiefen Temperaturen eine charakteristische Oszillation bei 25  $\mu\text{s}$  auf, welche bei höheren Temperaturen verschwindet. Zur Bestimmung der Phasenanteile werden die FID-Signale mit dem in Gl. 5.1 dargestellten Modell unter Beachtung der oben angegebenen Einschränkungen für die Formparameter angepasst. Dabei muss die Änderung in der FID-Form bei der Wahl des Fit-Modells der kristallinen Phase berücksichtigt werden. Bei  $T \leq 0^\circ\text{C}$  wird die kristalline Phase mit Hilfe der Abragam-Funktion (Gl. 5.2) beschrieben, oberhalb dieser Temperatur wechselt man zur Gauß-Funktion mit dem fixierten Exponenten  $\beta_{cr} = 2$ . Ein Beispiel für einen solchen Fit samt der einzelnen Komponenten ist in Abb. 5.5(b) dargestellt. Die Qualität der Anpassung kann anhand des Residuums (untere Abbildung) abgeschätzt werden. Zum Vergleich wird ein Fit mit nur zwei Komponenten (kristalline und amorphe Phase) herangezogen. Dieser weist eine größere systematische Abweichung von den Messdaten auf, wobei beide eine sehr gute Anpassung mit Abweichungen unter 0.5 % zeigen. Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Phasenanteile und die zugehörigen  $T_2^*$ -Relaxationszeiten sind in der Abb. 5.5(c) und (d) zu sehen. Um die Veränderungen in der Probe mit ansteigender Temperatur verstehen zu können, muss die Temperatur des Glasüberganges  $T_g = -67^\circ\text{C}$  [8] berücksichtigt werden<sup>3</sup>. Die meisten Veränderungen in der Form des FID-Signals werden erst ab  $T_g^{\text{NMR}} \approx T_g + 40$  K sichtbar [162], wenn die molekularen Bewegungen auf der Zeitskala von  $\mu\text{s}$  bis ms stattfinden. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich die amorphe Phase im glasartigen Zustand und kann anhand des Mobilitätsgradienten nicht von der kristallinen Phase unterschieden werden. Tatsächlich wird unterhalb  $T_g^{\text{NMR}} = -27^\circ\text{C}$  eine mobile Phase von nur wenigen Prozent detektiert, was im Rahmen der Fit-Unsicherheit liegt. Ohne diese Komponente wäre die Anpassung jedoch instabil. Die Intensitäten und die  $T_2^*$ -Zeiten der beiden anderen Phasen verlaufen nahezu konstant, was wiederum auf die fehlende Kettendynamik in der Probe hindeutet. Zwischen dem NMR-Glasübergang und der Raumtemperatur setzt die  $\alpha$ -Relaxation ein und es beginnt die Erweichung der mobilen Phase, gut zu sehen in der Verlängerung der  $T_{2,m}^*$ -Relaxationszeit. Die mobile Komponente steigt dabei schnell an, während die Kristallinität abnimmt. Die Probe ist bereits bei  $40^\circ\text{C}$  fast vollständig geschmolzen. Zu bemerken ist, dass der kleine Sprung in der Kristallinität

<sup>3</sup>In Faucher et al. [188] wird für PEG<sub>22</sub> eine Glasübergangstemperatur von  $-33^\circ\text{C}$  angegeben. Dabei weist die  $T_g(M_w)$ -Abhängigkeit bei niedrigen Molekulargewichten einen steilen Anstieg auf. Es muss daher von einer Unsicherheit des  $T_g$ -Wertes von mindestens  $\pm 10^\circ\text{C}$  oder höher ausgegangen werden.

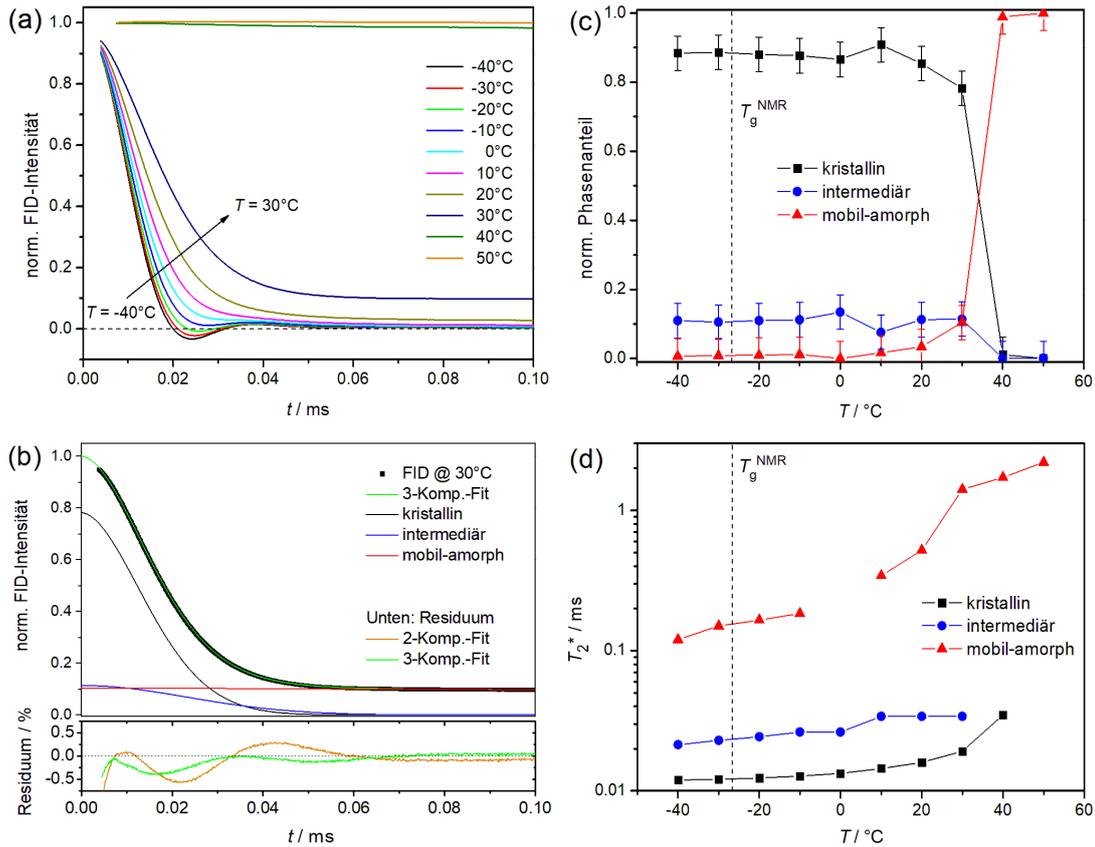


Abbildung 5.5.: Prozedur der Phasenseparation für die Polyethylenglycol-Probe PEG<sub>22</sub> am hohen Magnetfeld. (a) Vergleich von  $^1\text{H}$ -FIDs bei verschiedenen Temperaturen nach der Curie-Korrektur. Die Normierung erfolgt auf den ersten Messpunkt des FIDs bei  $50^\circ\text{C}$  (Schmelze). Bei  $T = 40^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  beträgt die effektive Totzeit aufgrund von stärkeren Ringdown-Effekten etwa  $7\ \mu\text{s}$ , gegen  $4\ \mu\text{s}$  bei tiefen Temperaturen. (b) Oben: Phasenseparation anhand des drei-Phasen-Modells bei  $30^\circ\text{C}$ . Die Normierung erfolgt auf den Fit bei  $t = 0$ . Unten: Residuumkurven für die Zwei- und Drei-Komponenten-Modelle. (c) Die Phasenanteile aus dem drei-Komponenten-Fit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Fehlerbalken entsprechen einem relativen Fehler von  $\pm 5\%$ . (d) Die Formparameter  $T_2^*$  aus dem FID-Fit mit drei Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei  $T = 0^\circ\text{C}$  wird keine mobile Phase detektiert.

bei  $T = 10^\circ\text{C}$  auf den Wechsel von der Abragam- zur Gauß-Funktion als Modell für die kristalline Phase zurückzuführen ist. Bei  $30^\circ\text{C}$  ist die NMR-Kristallinität um 20% größer als der mit SAXS ermittelte Wert. [187] Gründe dafür liegen in den verschiedenen Arten zur Unterscheidung zwischen kristalliner und amorpher Phase bei beiden Methoden. Während die Röntgenstreuung für die Struktur der Probe sensitiv ist, ist für die NMR der Dynamikkontrast wichtiger. Dieser kann bei niedrigen Temperaturen gering sein, sodass gewisse Anteile von immobilisierten amorphen Bereichen als Teil der kristallinen Phase detektiert werden. [152] Hinzu kommt, dass bei niedrigen Molekulargewichten die Lamellen kleiner sind und folglich die langreichweitige Ordnung (geordnete Abfolge von kristallinen und amorphen Bereichen) schlechter ausgeprägt ist als es bei hohen Molekulargewichten der Fall ist. Dies führt zu systematischen Abweichungen bei den SAXS-Messungen, wodurch die Unterschiede zur NMR verstärkt werden. [62]

Die vorgestellte Methode zur Phasenseparation anhand der direkten Anpassung des Drei-Phasen-Modells an den  $^1\text{H}$ -FID liefert für die PEG<sub>22</sub>-Probe im breiten Temperaturbereich zuverlässige Ergebnisse. Dabei müssen stets die Grenzen der Anwendbarkeit, darunter der NMR-Glasübergang, berücksichtigt werden. Im Anhang B wird diese Methode an weiteren Modellsubstanzen wie semikristallinem Polycaprolacton und Polymer-Silica-Nanokomposit angewandt. Dabei ist der Vergleich von Kristallinitäten und den zweiten Momenten der Linienform  $M_2$  am Hoch- und Tieffeldspektrometer von besonderem Interesse.

## 6. Kristallisation von linearen Polymeren mit einem punktförmigen Defekt

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus verschiedenen Messmethoden an Proben mit linearer Architektur und einem punktförmigen Defekt in der Mitte der Kette präsentiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Kristallisation und der daraus resultierenden Morphologie und den Eigenschaften der kristallinen Phase. Um die Ergebnisse besser verstehen zu können, wird zunächst ein Überblick über verschiedene Arten von Defekten in Polymeren gegeben. Von besonderem Interesse ist dabei die Auswirkung der Defekte auf die Struktur (Lamellendicke, Kettenneigung und Polymorphismus) sowie auf die Kettendynamik in den kristallinen Bereichen der Polymere.

### 6.1. Defekte in linearen Polymeren

Zuerst soll dieselbe lineare Polymerkette wie in den theoretischen Kapiteln 2 und 3 betrachtet werden. Aufgrund ihrer endlichen Ausdehnung (Vorhandensein von Kettenenden) und dynamischen Eigenschaften (schnelle Konformationsänderungen) kann diese Kette nie als defektfrei betrachtet werden. So spielen die Kettenenden bei der Kristallisation eine besondere Rolle: Durch eine nicht ganzzahlige Kettenrückfaltung kann es zur Entstehung von Lücken im Kristall oder zu aus der Lamelle hervorragenden Kettenabschnitten kommen (siehe Abb. 6.1). Im Allgemeinen lassen sich alle Defekte in Konformations- und Konfigurationsdefekte unterteilen. [189] Die erste Gruppe beinhaltet jegliche Störungen der Periodizität bzw. des energetisch günstigsten *all-trans*-Zustandes der Kette, welche durch die *gauche*-Konformationen verursacht werden (Abb. 6.1). Nach Reneker sind es punktförmige Defekte (*point dislocations*), welche für die intrakristalline Dynamik verantwortlich sind. [64] Die Konformationsdefekte sind entlang der Polymerkette statistisch verteilt, ihre Position in der Kette ist nicht konstant und kann sich mit der Zeit ändern (Defektwanderung, siehe Kap. 3.2). Die Anzahl solcher Defekte in einem Makromolekül wird hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt.

Die andere Klasse von Defekten stellen die Konfigurationsdefekte dar. Sie sind chemischer Natur und ihre Position in der Kette ist konstant. Während bei den Konformationsdefekten Anzahl und Position nicht kontrollierbar sind, können diese im Falle von Konfigurationsdefekten mit Hilfe von speziellen Syntheseverfahren definiert werden. [190] Die chemischen Defekte können entlang der Kette entweder statistisch verteilt sein oder eine präzise Position, z. B. in der Mitte, an den Kettenenden oder in definierten Abständen voneinander, einnehmen. Neben der Position des Konfigurationsdefektes im Makromolekül ist auch seine Größe von entscheidender Bedeutung. Sie hat sowohl eine große Auswirkung auf die Kettendiffusion in der Schmelze [191, 192] als auch auf die Dynamik der Ketten im kristallinen Zustand durch die Einschränkung der  $\alpha_c$ -Relaxation. Dadurch wird der Kristallisationsprozess und die Morphologie der Probe nachhaltig beeinflusst. [193]

Das einfachste Beispiel für ein Polymer mit einem Konfigurationsdefekt ist das Poly-

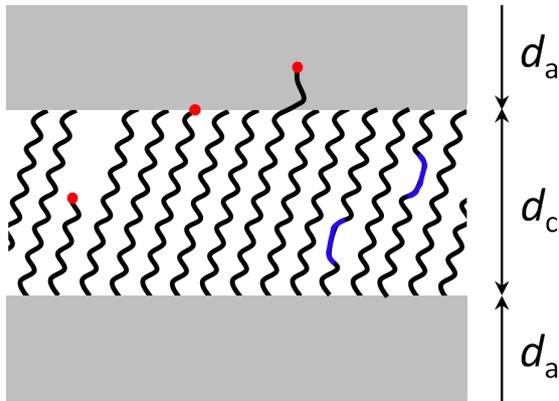


Abbildung 6.1.: Semikristalline Struktur von Polyethylen. Die schwarzen Kettenstränge repräsentieren die energetisch günstigsten *all-trans*-Zustände der Kette. Die roten Punkte stellen die Kettenenden dar. Die Position eines Kettenendes in der kristallinen Lamelle ist höchst unwahrscheinlich, da sie aufgrund der Kettendiffusion zur Ausbildung von irreversiblen Leerstellen im Kristall führen könnte. Die Kettenenden an der Oberfläche sind energetisch am günstigsten, während die aus der Lamelle herausragenden Kettenabschnitte zur Erhöhung der Dichte in amorphen Bereichen führen. Zusätzlich ist ein *gauche*-Defekt (blau) dargestellt.

caprolacton, bei dem eine Ester-Gruppe pro Monomer zur Abweichung von der linearen Architektur führt und als Folge die intrakristalline Dynamik vollständig unterdrückt wird. [163] Ein weiteres Beispiel für diese Gruppe von Defekten stellen Polymere mit Halogen-Substitutionen an wohldefinierten oder zufälligen Positionen in der Kette dar. Das Polyethylen (PE) gilt dabei als einfachste Modellsubstanz zur Untersuchung der Auswirkungen von kleinen Substituenten auf den Kristallisationsprozess. [190] Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Van-der-Waals-Radius des Substituentenatoms und dem Kristallgitter von PE gefunden. [194] Kleine Atome wie Sauerstoff und Fluor stören die *all-trans*-Struktur von PE nicht und das orthorhombische Gitter wird beibehalten. Die größeren Atome wie Chlor oder Brom führen hingegen zu einem triklinischen Gitter mit größeren Abmessungen. Gleichzeitig sinkt mit dem ansteigenden Volumen des Substituenten die Schmelztemperatur der Lamelle. Vergrößert man die Anzahl der Substituentenatome im Makromolekül, so kommt es zur Abnahme der Lamellendicke, des Schmelzpunktes und der Kristallinität, woraus man schließen kann, dass die Defekte die Kristallisation behindern. [195–197] Eine weitere wichtige Folge von Halogen-Substitutionen ist der Dimorphismus der Kristallstruktur von PE, hervorgerufen durch die Notwendigkeit, die intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylengruppen zu erhöhen. [198] Anders als bei Fluor, wo der Substituent keine signifikante Perturbation der Einheitszelle hervorruft, beobachtet man bei den chlor- und bromhaltigen Systemen zwei unterschiedliche Kristallstrukturen. [196, 199] Bei schneller Kristallisation nehmen die PE-Ketten eine planare *all-trans*-Konformation ein, während bei der langsamen oder isothermen Kristallisation eine nicht-planare Fischgrätmuster-Struktur mit geneigten Ketten mit einem Neigungswinkel von  $55^\circ$  entsteht. Diese thermodynamisch stabile Kristallform ist charakterisiert durch eine dichtere Packung der Ketten und einen höheren Schmelzpunkt. [200]

Die Comonomere, meistens mit kleinen Seitengruppen, stellen die nächste Klasse von Konfigurationsdefekten dar. Abhängig von der Größe des Comonomers werden diese in die kristalline Lamelle eingebaut oder während der Kristallisation in die amorphe Phase ausgestoßen. Die sogenannten Gleichgewichtsdefekte verändern bei ihrem Einbau in die Lamelle deren thermische Eigenschaften nicht. [201] Alle anderen Defekte führen zur Absenkung der Schmelztemperatur und Reorganisation der kristallinen Struktur im Vergleich zum Homopolymer. Dies geschieht aufgrund des erhöhten Platzbedarfes zur Unterbringung des Defektes im Kristall. [198, 202, 203] Des Weiteren hängen Morpho-

logie, Kristallinität und die thermischen Eigenschaften der kristallinen Lamelle von der Verteilung der Defekte entlang der Kette ab. Mit steigender Comonomer-Konzentration werden die kristallisierbaren Abschnitte immer kürzer und es kommt zur Absenkung des Schmelzpunktes. [204–207] Bei zu großen Comonomeren, welche nicht in die Lamelle eingebaut werden, hängen Schmelztemperatur und Kristallinität hingegen nicht von der chemischen Natur des Defektes, sondern nur von ihrer Konzentration in der Kette ab. [205] Beide Größen fallen mit steigender Anzahl der Defekte monoton ab.

Neben den kleinen Substituenten und Comonomeren können auch die Verzweigungen der Polymerketten zur Abweichung von der Linearität führen. Ein typisches Beispiel ist das stark verzweigte Low-Density-PE (LD-PE), welches im Vergleich zum schwach verzweigten High-Density-PE (HD-PE) etwa 2% an Seitenketten (*branching*) unterschiedlicher Länge enthält. Diese Seitenketten verkürzen die Länge der kristallisierbaren Abschnitte und unterdrücken somit die Kristallisation. [208] Dadurch wird zugleich die Verteilung der Lamellendicken größer. Weiterhin sinkt die Packungsdichte der Ketten im Kristall, und infolgedessen ändern sich die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials. [190] Von entscheidender Bedeutung für den Einbau der Seitenketten in die Lamelle sind der Verzweigungsgrad (Anteil an Seitenketten), die Länge der Seitenketten und ihre Verteilung (Position) entlang der Hauptkette. [209, 210] Die Kristallisationsbedingungen spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Bei jeder Kristallisationstemperatur gibt es eine minimale Lamellendicke, welche stabil ist und ein weiteres Wachstum des Kristalls ermöglicht. Ist die erforderliche Dicke größer als der Abstand zwischen den aufeinander folgenden Verzweigungspunkten in der Kette, so werden während der Kristallisation die Seitenketten in die Lamelle eingebaut. [211] Durch eine genaue Platzierung der Seitenketten wird andererseits die Kontrolle über die Lamellendicke und deren Dickenverteilung ermöglicht. [212] Generell werden die kurzen Methyl- und Ethyl-Seitenketten ohne Probleme in die Einheitszelle aufgenommen, während Verzweigungen länger als eine Propylgruppe von der kristallinen Phase ausgeschlossen werden. [190, 197, 210, 211, 213] Bei Seitenketten länger als zehn Kohlenstoffatome ist eine Ko-Kristallisation zusammen mit der Hauptkette wieder möglich. [190, 214] Der Einbau von Seitenketten in die Lamelle führt zur Absenkung des Schmelzpunktes, der Lamellendicke und der Kristallinität. [189, 190, 207, 210] Mit ansteigender Konzentration von Defekten (*branching degree*) wird die Einheitszelle zunehmend gestört: Ihre Geometrie ändert sich von orthorhombisch zu monoklin und pseudo-hexagonal. [208, 212, 215] Die aus der Lamelle ausgeschlossenen Defekte sammeln sich auf der Kristalloberfläche, wo die Kettenrückfaltung erfolgt. Dies kann zur in Kap. 3.1.2 beschriebenen Dichteanomalie in den amorphen Bereichen führen. Um den Dichteüberschuss auszugleichen und den Ketten in den amorphen Bereichen mehr Platz zu geben, muss sich die Geometrie der Einheitszelle ändern. [190] Ähnlich den anderen Defektarten, welche aus der kristallinen Phase ausgeschlossen werden, hängen Dichte, thermische Eigenschaften und Dicke der Kristallite nur von der Konzentration der Defekte in der Kette ab, während die Natur der Defekte keine Rolle spielt. [201]

## 6.2. Untersuchte Proben

Die chemischen Strukturen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten linearen Polymere mit einem punktförmigen Defekt in der Mitte der Kette sind in der Abbildung 6.2 dargestellt. Alle Proben wurden mittels „Click“-Chemie synthetisiert. [127] Die Details zur Synthese können aus den Referenzen [187] und [216] entnommen werden. Alle

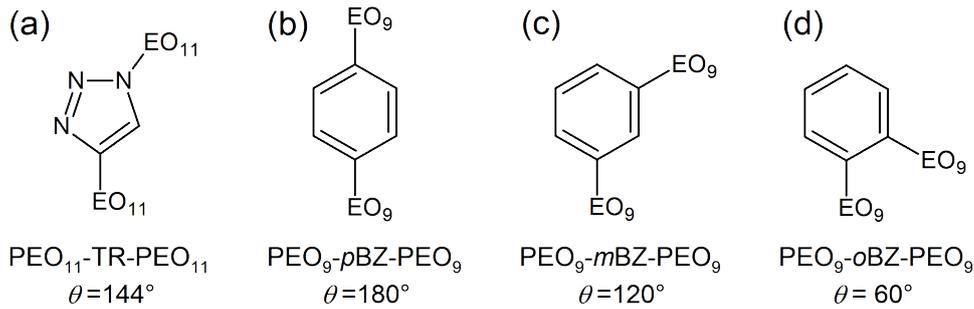


Abbildung 6.2.: Chemische Strukturen von zweiarmigen PEG-Proben: (a)  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  mit einem 1,2,3-Triazol, (b)  $\text{PEG}_9\text{-}para\text{BZ-PEG}_9$ , (c)  $\text{PEG}_9\text{-}meta\text{BZ-PEG}_9$  und (d)  $\text{PEG}_9\text{-}ortho\text{BZ-PEG}_9$ . Der Winkel zwischen den Substituenten-Ketten wird durch  $\theta$  repräsentiert.

Proben enthalten zwei lineare Vorstufen mit dem gleichen Polymerisationsgrad, welche miteinander durch einen Triazolring (TR-Ring) oder Benzolring (BZ-Ring) verbunden sind. Der Ring repräsentiert dabei den punktförmigen Defekt in der Mitte der Kette und ist durch eine Etherbindung mit den PEG-Armen verbunden. Vergleicht man die Abmessungen des TR-Ringes ( $2.12 \text{ \AA}$  [217]) und des BZ-Ringes ( $2.76 \text{ \AA}$  [218]) mit dem Durchmesser der  $7_2$ -Helix ( $4.56 \text{ \AA}$  [47]), so wird klar, dass diese Defekte sehr wohl eine strukturelle Störung der PEG-Helix darstellen. Die Frage ist, inwieweit die Flexibilität der helikalen Struktur ausreicht, um diese Defekte in die kristalline Struktur aufnehmen zu können. Als Referenzsubstanz diente das defektfreie, methoxy-terminierte PEG-Homopolymer mit 22 Monomeren ( $\text{PEG}_{22}$ ), dessen Länge mit der Länge der beiden PEG-Arme von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  übereinstimmt.

Der Benzolring mit drei möglichen Substitutions-Varianten (*para*, *meta* und *ortho*) lässt verschiedene Probengeometrien, charakterisiert durch den Winkel  $\theta$  zwischen den PEG-Ketten, zu. Aus der Literatur ist bekannt, dass die *para*-substituierten Benzolringe in die kristalline Lamelle eingebaut werden können, was zur Stabilisierung der kristallinen Struktur und somit zur Erhöhung der Schmelztemperatur führt. [203] Dagegen werden die *ortho*-Substituenten aus der Lamelle ausgeschlossen, wodurch es zur Absenkung des Schmelzpunktes kommt. Im Falle der *meta*-Substitution kommt es zum partiellen Einbau von Defekten in die Lamelle und somit zu einer gemischten Kristallstruktur und einer intermediären Schmelztemperatur. Es ist auch bekannt, dass die Benzolringe, welche mittels Esterbindungen mit den PEG-Ketten verbunden sind, unabhängig von der Substitutions-Variante stets von der kristallinen Lamelle ausgeschlossen sind und somit in den amorphen Bereichen zwischen den Lamellen verbleiben. [219] Eine mögliche Ursache für den Ausschluss von Defekten aus der Lamelle ist deren Größe, da die Ester-Bindung räumlich massiver als eine Ether-Bindung ist.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der in der Abb. 6.2 dargestellten Proben ist deren kurze Länge. Der Polymerisationsgrad der Proben liegt unterhalb des kritischen Molekulargewichtes  $M_c$ , sodass keine dauerhaften Verschlaufungen auftreten können. [8] Weiterhin kristallisieren solche kurzen Moleküle als gestreckte Ketten ohne Rückfaltung (sog. ECC-Kristalle). [36, 37] Die Länge der Ketten hat eine direkte Auswirkung auf den Kristallisationsprozess und die resultierende kristalline Struktur der Probe. Wie im Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde, spielt die Rückfaltung der Ketten eine wichtige Rolle bei der Vermeidung der Dichteanomalie in den amorphen Bereichen. Ohne Rückfaltung der Ketten zurück in die Lamelle ist die Kettenneigung in den kristallinen Bereichen

(*chain tilt*) vonnöten, um die Dichte in den amorphen Bereichen zu reduzieren. Dies wird besonders dann erforderlich, wenn die Triazol- oder Benzolringe aus der Lamelle ausgeschlossen werden und sich in der Nähe der Kristalloberfläche ansammeln. In diesem Fall würde die Kettenneigung den zusätzlichen Platz für die Defekte an der Lamellenoberfläche schaffen. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass die Helixstruktur von PEG eine höhere kristalline Dichte im Vergleich zur amorphen Phase besitzt und eine Kettenneigung bei PEG selten beobachtet wird. [4]

### 6.3. Kristallisationsverhalten von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>

Um die Auswirkungen des Triazol-Ringes in der Mitte der PEG-Kette auf das Kristallisationsverhalten zu verstehen, wurde die PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>-Probe bei  $T_c = 0^\circ\text{C}$  kristallisiert und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) untersucht. Abb. 6.3(a) zeigt die SAXS-Kurven nach dem Abzug des Hintergrundsignals. Anders als das Homopolymer PEG<sub>22</sub>, welches aufgrund der Polydispersität aus zwei Lamellentypen unterschiedlicher Dicke besteht, weist die Triazol-haltige Probe nur einen Typ von Lamellen einheitlicher Dicke auf. Die Ursache dafür könnte sowohl die im Vergleich zum Homopolymer kleinere Molmassen-Verteilung als auch der Triazol-Ring in der Mitte der Kette sein. Direkt nach der Kristallisation betragen die zugehörigen Langperiode  $d = 2\pi/q^* = 71.8 \text{ \AA}$  und die kristalline Dicke  $L_c = 32.6 \text{ \AA}$ . Der letztere Wert entspricht in etwa der Länge eines PEG-Armes aus 11-12 Monomeren, kristallisiert in Form der  $7_2$ -Helix (ein EO-Monomer ist  $2.78 \text{ \AA}$  lang [47]). Daraus resultiert eine (lineare) Kristallinität von  $\chi_c = 45.4\%$ . Die kristalline und amorphe Phase haben also ähnliche Abmessungen, was zusätzlich durch das Fehlen des Peaks zweiter Ordnung ( $2q^*$ ) bestätigt wird. Mit ansteigender Temperatur bleibt die Langperiode weitgehend konstant, während die Intensitäten der zweiten und dritten

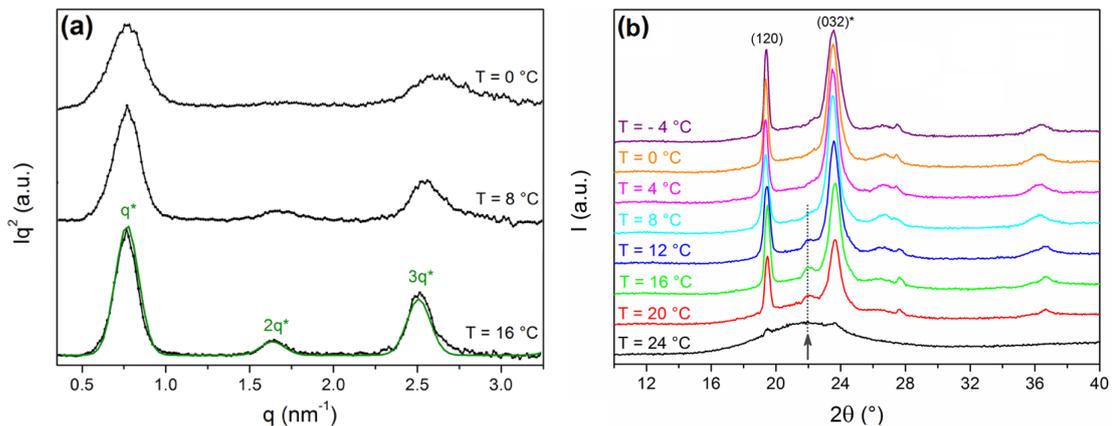


Abbildung 6.3.: Temperaturabhängige Daten aus der Klein- und Weitwinkel-Röntgenstreuung an PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>. (a) SAXS-Daten an der bei  $T_c = 0^\circ\text{C}$  kristallisierten Probe nach dem Abzug des Hintergrundsignals. Die grüne Linie stellt den bestmöglichen Fit bei  $T = 16^\circ\text{C}$  nach Gl. 2 in [187] dar. (b) WAXS-Diffraktogramme während des Aufheizvorganges von  $T = -4^\circ\text{C}$  auf  $T = 24^\circ\text{C}$  in  $\Delta T = 4^\circ\text{C}$  Schritten. Basierend auf der monoklinen PEG-Einheitszelle sind die Miller-Indizes für die beiden Reflexionen mit der höchsten Intensität angegeben. Der Pfeil zeigt das Auftreten einer neuen Reflexion während des Aufheizvorganges. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [187].

Ordnung ansteigen. Dies deutet auf eine Zunahme der Kristallinität durch die Lamellenverdickung auf  $\chi_c = 56.3\%$  hin: Bei  $T = 16^\circ\text{C}$  beträgt die Lamellendicke  $L_c = 40.4\text{ \AA}$ . Dieser Wert ist größer als die Länge eines PEG<sub>11</sub>-Armes und deutet auf den Einbau des TR-Ringes zusammen mit ein bis zwei EO-Einheiten des zweiten PEG-Armes in die kristalline Lamelle hin.

Diese Beobachtungen werden durch die Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) bestätigt. Die temperaturabhängigen WAXS-Diffraktogramme sind in der Abb. 6.3(b) dargestellt. Nach der Kristallisation der Probe bei  $T_c = -4^\circ\text{C}$  sind nur Bragg-Reflexionen zu sehen, welche einer monoklinen Elementarzelle von PEG, kristallisiert in Form einer 7<sub>2</sub>-Helix, entsprechen. Dabei weisen die beiden Hauptreflexe (120) und (032)\* eine leichte Verschiebung zu höheren Streuwinkeln auf, woraus folgt, dass die PEG-Helices im Vergleich zur Referenzprobe PEG<sub>22</sub> einen geringeren Abstand zueinander haben. Aus dem Verhältnis der Flächen der Bragg-Reflexionen kann nach Abzug des diffusen Streusignals (amorpher Halo) zur Fläche des gesamten Diffraktogramms eine Kristallinität von  $\chi_c^{\text{WAXS}} = 41\%$  bestimmt werden. Das bestätigt, dass bei tiefen Temperaturen nur ein PEG-Arm kristallisiert und die TR-Ringe außerhalb der Lamelle liegen. Mit ansteigender Temperatur werden zwei Änderungen in den WAXS-Diffraktogrammen von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> beobachtet. Erstens werden die beiden Hauptreflexe (120) und (032)\* zu höheren Streuwinkeln verschoben, was auf eine Reduzierung der Abstände zwischen den PEG-Helices um  $\Delta d \approx 0.5\%$  hindeutet. Weiterhin tritt ein zusätzlicher Reflex (markiert durch den Pfeil in der Abb. 6.3(b)) bei  $2\theta = 22.1^\circ$  bei  $T > 8^\circ\text{C}$  auf. Beide Änderungen werden beim Homopolymer PEG<sub>22</sub> nicht beobachtet und können weder durch die monokline Einheitszelle von PEG noch durch eine planare Zickzack-Konformation der PEG-Helix in der triklinen Einheitszelle begründet werden. Die einzige plausible Erklärung für das Auftreten der zusätzlichen Reflexion beim Aufheizen der Probe bleibt der Einbau des TR-Ringes in die kristalline Lamelle. Angesichts der Reduktion der Helix-Abstände sieht der Einbau eines Defektes in die Lamelle kontraintuitiv aus. In der Literatur wird dagegen eine Expansion der Einheitszelle beobachtet. [197, 201] Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass die Verkleinerung der Abstände mit den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den TR-Ringen verbunden ist.

Um die Kristallisation und die anschließenden Umstrukturierungen bei PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> besser verstehen zu können, wurden an dieser Probe kalorimetrische Messungen durchgeführt. Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) liefert zwar keine direkte Information über die Morphologie, kann aber dazu dienen, die Reorganisationsprozesse beim Aufheizen der Probe zu beobachten. Die Abb. 6.4 zeigt die DSC-Heizkurven nach einer isothermen Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen. Nach der Kristallisation bei  $T_c = -4^\circ\text{C}$  weist die Heizkurve einen endothermen Peak bei  $T = 2^\circ\text{C}$  auf, welcher dem beginnenden Schmelzen von kleinen Kristalliten zugeordnet wird. Die kristalline Phase von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> besteht in diesem Temperaturbereich aus einem PEG-Arm, während sich die TR-Ringe auf der Lamellenoberfläche innerhalb der amorphen Phase befinden. Mit weiter steigender Temperatur folgt ein exothermer Peak mit einem Minimum bei  $T = 6.4^\circ\text{C}$ . Dieser exotherme Übergang entspricht einem Kristallisationsprozess, bei dem die TR-Ringe in die kristalline Lamelle eingebaut werden. Der Temperaturbereich dieses Prozesses stimmt mit der Verschiebung der vorhandenen Bragg-Reflexe und dem Auftreten eines neuen Reflexes bei den WAXS-Messungen gut überein. Dabei muss beachtet werden, dass die Kettenentfaltung und die damit verbundene Lamellenverdickung nicht als Erklärung des exothermen Peaks in Frage kommen, da die Kristallisation der Probe ohne Kettenfaltung in Form einer ECC-Lamelle erfolgt.

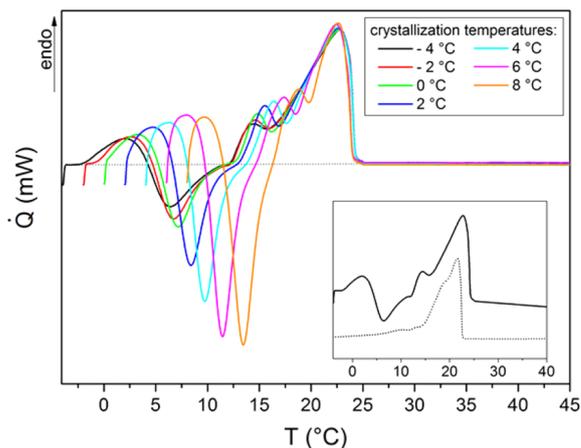


Abbildung 6.4.: DSC-Heizkurven von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  nach der isothermen Kristallisation bei Temperaturen  $-4^\circ\text{C} \leq T_c \leq 8^\circ\text{C}$ , aufgenommen mit einer Heizrate von  $1\text{ K/min}$ . Die eingefügte Grafik zeigt die Heizkurven nach der Kristallisation bei  $T_c = -4^\circ\text{C}$  (durchgezogene Linie) sowie den wiederholten Heizvorgang nach dem Tempern der Probe bei  $T = 15^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $T = -20^\circ\text{C}$  (punktirierte Linie). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [187].

Das finale Schmelzen von Triazol-haltigen Lamellen weist keine Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur auf und erfolgt bei  $T_m = 22.8^\circ\text{C}$ .

Es bleibt die Frage, ob die Kristallisationstemperatur einen Einfluss auf den Einbau von Triazol-Defekten hat. Können die TR-Ringe während der primären Kristallisation bei hohen  $T_c$  direkt in die Lamelle eingebaut werden? Die Abb. 6.4 zeigt die Heizkurven bei unterschiedlichen  $T_c$  oberhalb von  $-4^\circ\text{C}$ . Bei tieferen Kristallisationstemperaturen ändert sich die Position des ersten endothermen Peaks (Vorschmelzen von kleinen Kristalliten) nicht (Kurven sind nicht abgebildet). Bei höheren  $T_c$  ist eine Verschiebung dieses Peaks zu höheren Temperaturen deutlich zu sehen. Gleichzeitig beobachtet man eine Verschiebung des darauffolgenden exothermen Peaks (Nachkristallisation) nach rechts mit ansteigender  $T_c$ . Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die beiden Prozesse miteinander verbunden sind und das Vorschmelzen eine Voraussetzung für die Umstrukturierung der kristallinen Phase darstellt. Daraus kann gefolgert werden, dass die TR-Ringe nicht während der Primärkristallisation in die Lamelle aufgenommen werden. Der Einbau von Triazol-Defekten entspricht also dem klassischen Prozess der Lamellenverdickung, welcher zwei Schritte beinhaltet: Schmelzen und Oberflächenkristallisation.

Abschließend soll geklärt werden, ob die oben beschriebenen Strukturänderungen reversibel sind. Dafür wurde die  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$ -Probe nach der isothermen Kristallisation bei  $-4^\circ\text{C}$  auf  $15^\circ\text{C}$  aufgeheizt und anschließend auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt, um eine weitere Heizkurve aufzunehmen. Die eingefügte Grafik in Abb. 6.4 zeigt die beiden Heizkurven im direkten Vergleich. Es ist ersichtlich, dass beim erneuten Aufheizen der Probe (punktirierte Linie) sowohl der endotherme als auch der exotherme Peak fehlen und nur das finale Schmelzen der gesamten Lamelle mit darin enthaltenen TR-Ringen vorhanden ist. Die strukturellen Veränderungen scheinen also irreversibel zu sein.

Um die bisherigen Beobachtungen zu vervollständigen, wurden an der Triazol-haltigen Probe temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Spektren aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung dieser experimentellen Methoden findet man im Anhang C dieser Arbeit. Die Abb. 6.5(a) zeigt das Kreuzpolarisations-Spektrum (CP) bei  $T = 5^\circ\text{C}$  mit der Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen. Aufgrund einer hohen spektralen Auflösung ist es möglich, jede Resonanz einem Atom im Molekül zuzuordnen und anhand der chemischen Verschiebung und Signalintensität seine chemische Umgebung und die Zugehörigkeit zu kristalliner oder amorpher Phase zu studieren. In Abb. 6.5(b) sind die temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -Spektren von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  während des Aufheizvorganges dargestellt. Die Kreuzpolarisations-Spektren (CP) sind sensitiv für die kristalline bzw.

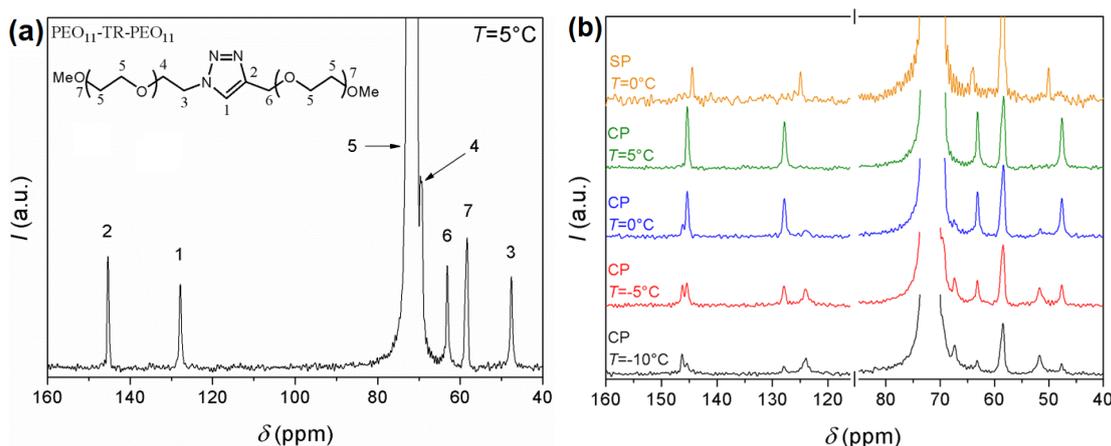


Abbildung 6.5.: Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$  MAS NMR-Spektren von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$ . (a) Zuordnung von Resonanzen anhand eines CP-Spektrums bei  $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ . (b) CP- und SP-Spektren nach der isothermen Kristallisation bei  $T_c = -15\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Intensität des oberen SP-Spektrums wurde zwecks besserer Darstellung um den Faktor 4 vergrößert. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [187].

immobilisierte Phase, während das Single-Puls-Experiment (SP) Signale von der mobil-amorphen Komponente liefert. Bei  $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$  weisen die beiden Triazol-Resonanzen bei  $\delta = 125\text{ ppm}$  und  $\delta = 145\text{ ppm}$  sowie das Signal von der benachbarten EO-Gruppe bei  $\delta = 50\text{ ppm}$  eine Aufspaltung in zwei Resonanzen auf. Diese wird durch die unterschiedliche chemische Umgebung, in der sich ein Teil der TR-Ringe befindet, hervorgerufen. Mit ansteigender Temperatur verändern sich die Intensitäten von aufgespaltenen Peaks. Am Beispiel der TR-Resonanz bei  $\delta = 125\text{ ppm}$  beobachtet man folgende Veränderungen: Die Hochfeld-verschobene TR-Resonanz (kleinerer ppm-Wert) nimmt in ihrer Intensität ab, während das Tieffeld-Signal bei höheren ppm-Werten zunimmt. Das Intensitätsverhältnis ändert sich von 1:4 bei  $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$  zu 1:2 bei  $T = -5\text{ }^\circ\text{C}$  und zu 4:1 bei  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei höheren Temperaturen wird keine Aufspaltung beobachtet, da das Hochfeld-Signal komplett verschwindet. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wird auch bei der zweiten TR-Resonanz ( $\delta = 145\text{ ppm}$ ) sowie bei der zum TR-Ring benachbarten EO-Resonanz bei  $\delta = 50\text{ ppm}$  beobachtet, wobei in beiden Fällen die zum höheren Feld verschobenen Signale zunehmen. Aufgrund einer selektiven Anregung der immobilisierten Phase im CP-Experiment entsprechen diese Verhältnisse nicht exakt den Anteilen von TR-Ringen in der jeweiligen chemischen Umgebung und können daher nur qualitativ betrachtet werden. Doch diese Beobachtung alleine genügt für die Aussage, dass die Probe strukturelle Veränderungen durchläuft und die TR-Ringe mit ansteigender Temperatur von einer chemischen Umgebung in die andere wechseln. Die resultierenden TR-Signale sind schmal, was auf die hohe Ordnung bei den TR-Ringen in der neuen Phase hindeutet. Anhand der davor diskutierten Daten aus anderen Experimenten ist bekannt, dass die Triazol-haltige Probe eine Phasenumwandlung durchläuft, bei der die TR-Ringe zusammen mit ein bis zwei benachbarten EO-Einheiten aus dem zweiten PEG-Arm in die kristalline Phase eingebaut werden. Die amorphe und kristalline Phase sind also die zwei chemischen Umgebungen, welche in den NMR-Spektren beobachtet werden. Obwohl die TR-Ringe sich vor der Phasenumwandlung außerhalb der Lamelle befinden, sind ihre Signale im CP-Spektrum als breite Resonanzen sichtbar. Dies deu-

tet auf einen hohen Immobilisierungsgrad von TR-Ringen hin, wenn diese sich vor dem Einbau in die kristalline Phase auf der Lamellen-Oberfläche im ungeordneten Zustand befinden.

Unklar ist jedoch, warum bereits bei  $T = -10^\circ\text{C}$  ein kleiner Anteil an umgewandelter Phase (Peaks bei  $\delta = 48$  ppm,  $\delta = 128$  ppm und  $\delta = 145.5$  ppm), bestehend aus Lamellen mit eingebauten TR-Ringen, vorhanden ist. Außerdem erfolgt die Phasenumwandlung im NMR-Experiment bereits bei tiefen Temperaturen und damit deutlich früher. Dies sind die wesentlichen Unterschiede zwischen den NMR-Daten und anderen experimentellen Methoden wie z.B. DSC, wo die Phasenumwandlung zwischen  $5^\circ\text{C}$  und  $12^\circ\text{C}$  stattfindet. Als mögliche Erklärung für diese Diskrepanzen kommen experimentelle Besonderheiten bei der Aufnahme von NMR-Spektren in Frage. Erstens war die Kristallisation der Probe im Probenkopf des NMR-Spektrometers nicht isotherm, sondern erfolgte während des Abkühlens aus der Schmelze auf  $-15^\circ\text{C}$  mit der mittleren Abkühlrate von 5-10 K/min. Berücksichtigt man das niedrige Molekulargewicht der Probe, bei dem keine dauerhaften Verschlaufungen der Ketten auftreten und die Kristallisationszeit gering ist, so kann man schließen, dass die Probe schon vor Erreichen der Zieltemperatur kristallin war. Möglicherweise erfolgten während der nicht-isothermen Kristallisation Umstrukturierungen in der Probe, wodurch ein Teil der Lamellen unter Aufnahme der TR-Ringe verdickte, während der Großteil der Lamellen dieser Phasenumwandlung nicht unterlag. Zweitens betrug die Aufnahmezeit eines  $^{13}\text{C}$ -Spektrums bei der jeweiligen Temperatur etwa eine Stunde, was äquivalent zur Temperung der Probe ist. Die Phasenumwandlung, angetrieben durch die intrakristalline Dynamik, könnte früher erfolgen, was die Verschiebung in der Phasenübergangstemperatur bei NMR zu tieferen Werten erklärt.

Die mittels DSC beobachtete Irreversibilität der strukturellen Umwandlung der Probe wurde zusätzlich mit Hilfe von NMR überprüft, Abb. 6.6 zeigt die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Die unteren zwei CP-Spektren zeigen noch einmal die Phasenumwandlung und die damit verbundenen Veränderungen der TR-Resonanzen während des Aufheizens der Probe von  $T = -5^\circ\text{C}$  auf  $10^\circ\text{C}$ . Nachdem alle TR-Ringe bei  $T = 10^\circ\text{C}$  in die Lamelle eingebaut sind (keine Signalaufspaltung mehr zu sehen), wurde die Probe erneut auf  $T = -5^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anhand des oberen CP-Spektrums mit scharfen TR-Resonanzen ist deutlich zu erkennen, dass die TR-Ringe immer noch im geordneten kristallinen Zustand vorliegen. Der Einbau von TR-Defekten in die Lamelle ist also irreversibel.

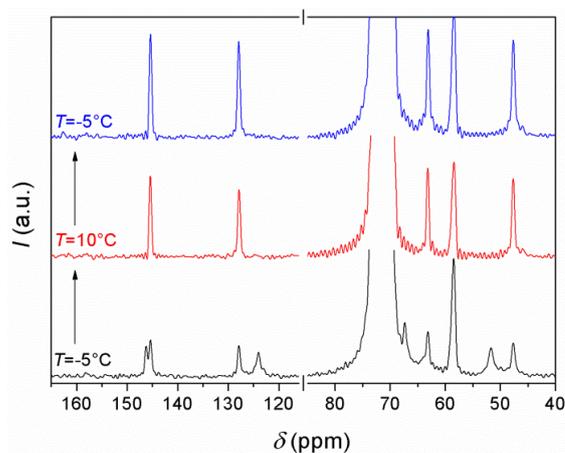


Abbildung 6.6.: Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR Spektren von  $\text{PEG}_{11}$ -TR- $\text{PEG}_{11}$  während des Aufheizvorganges von  $T = -5^\circ\text{C}$  auf  $T = 10^\circ\text{C}$  und anschließender Abkühlung auf  $T = -5^\circ\text{C}$ . Nachgedruckt mit Genehmigung aus [187].

Abschließend wird die Kristallstruktur von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> vorgestellt. Nach der primären Kristallisation besteht die kristalline Lamelle nur aus einem von zwei PEG-Armen. Die TR-Ringe befinden sich dabei auf der Lamellenoberfläche im amorphen, dennoch stark immobilisierten Zustand. Dies wird anhand von WAXS-Messungen bestätigt (Abb. 6.3(b)), in denen nur die Bragg-Reflexe der 7<sub>2</sub>-PEG-Helix, gepackt in eine monokline Einheitszelle, vorhanden sind. Man bezeichnet diese Struktur als Tieftemperatur-Phase (*TTPh*), siehe Abb. 6.7(a) oben. Mit ansteigender Temperatur bleiben diese Bragg-Reflexe weiterhin bestehen, was auf die Beibehaltung der monoklinen Einheitszelle hindeutet. Bei  $T \geq 8^\circ\text{C}$  tritt jedoch ein neuer Reflex auf. Dieser kann nur durch den Einbau von TR-Ringen in die kristalline Lamelle mittels Oberflächenkristallisation erklärt werden. Das ist möglich, da der Durchmesser des TR-Ringes ( $2.12 \text{ \AA}$ ) kleiner als der Helixdurchmesser ( $4.56 \text{ \AA}$ ) ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Größe des Defektes dabei eine entscheidende Rolle spielt. So stören die nicht-planaren aliphatischen Ringe die kristalline Struktur wesentlich stärker und benötigen somit mehr Platz (Helix-Helix-Abstand nimmt zu), um in die kristalline Struktur eingebaut zu werden. [202] Die nach dem Einbau von TR-Defekten entstandene neue Phase wird als Hochtemperatur-Phase (*HTPh*) bezeichnet und ist in der Abb. 6.7(a) unten dargestellt. Die zugehörige kristalline Kette der Länge  $L_c$ , welche zusammen mit vier anderen Ketten die Einheitszelle bildet, ist in der Abb. 6.7(b) abgebildet. Neben dem TR-Ring beinhaltet sie zwei EO-Einheiten aus dem zweiten PEG-Arm. Natürlich kommt dabei die Frage auf, warum nicht der gesamte zweite PEG-Arm kristallisiert. Der Grund dafür ist der Winkel zwischen den PEG-Ketten  $\theta = 144^\circ$ , welcher durch das Substitutionsmuster des TR-Ringes vorgegeben wird. Die kristalline Einheitszelle von *HTPh* ist in der Abb. 6.7(c) dargestellt. Die TR-Ringe sind in der Ebene mit den Millerschen Indizes (122) angeordnet. Aufgrund der Tatsache, dass die Zellparameter  $a$  und  $b$  sowie der intermolekulare Helix-Helix-Abstand in der *HTPh* im Vergleich zur *TTPh* leicht verringert sind, werden anziehende Wechselwirkungen zwischen den TR-Ringen vermutet. Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen treten bei ihrer Stapelung (Aneinanderreihung) auf [220–222] und können zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen [223], wodurch der Einbau von TR-Ringen in die Lamelle irreversibel wird.

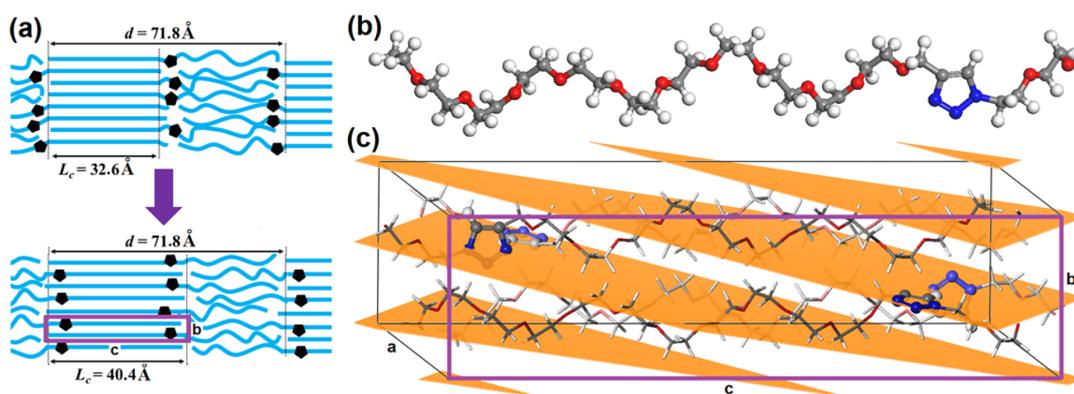


Abbildung 6.7.: (a) Schematisches Modell für die amorphen und kristallinen Bereiche von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> bei  $T = 0^\circ\text{C}$  (oben) und bei  $T = 16^\circ\text{C}$  nach der Phasenumwandlung (unten). (b) Kristalliner Anteil der PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> Kette bei  $T = 16^\circ\text{C}$ , welcher in der Einheitszelle (c) enthalten ist. Orangefarbene Flächen entsprechen den Millerschen Indizes (122). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [187].

Von zwei möglichen Ausrichtungen der TR-Ringe bei der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung passt nur die T-förmige Anordnung zum gegebenen Helix-Helix-Abstand von  $d \approx 4.6 \text{ \AA}$  in der *HTPh*. Für die leicht versetzte, parallele Anordnung von TR-Ringen ist dieser Abstand jedoch zu groß.

Zusammengefasst sind die wichtigsten Erkenntnisse in diesem Kapitel:

- Die Triazol-Defekte werden in die kristalline Lamelle eingebaut.
- Kristallinität und Lamellendicke nehmen infolge der Phasenumwandlung zu.
- Aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Triazol-Ringen verkürzen sich die Helix-Abstände.
- Die strukturelle Umwandlung ist irreversibel.

#### 6.4. Molekulare Dynamik in kristallinen Bereichen von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>

Nach der ausführlichen Diskussion der Kristallstruktur und der Zusammensetzung der Einheitszelle von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> wird die molekulare Dynamik in den kristallinen Bereichen vor und nach dem Phasenübergang untersucht. Es wurde bereits gezeigt, dass der punktförmige Triazol-Defekt in die kristalline Phase von PEG eingebaut werden kann, ohne diese stark zu behindern. Im Folgenden soll sein Einfluss auf die intrakristalline Dynamik betrachtet werden. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf der  $\alpha_c$ -Mobilität der PEG-Ketten sowie der Sprungbewegung ( $\pi$ -*flips*) der Triazol-Ringe. Zum Vergleich wird das  $\alpha_c$ -mobile Homopolymer PEG<sub>22</sub> herangezogen.

##### 6.4.1. Nachweis von Helixsprüngen mittels <sup>1</sup>H-FID-Analyse

Eine lineare PEG-Kette ist frei von rotierenden Seitengruppen oder -ketten, daher ist jeder Relaxationsprozess mit der Bewegung der Hauptkette verbunden. Bei der  $\alpha_c$ -Relaxation erfolgt die gleichzeitige Rotation und Translation der Kette innerhalb der kristallinen Phase entlang der Helixachse (siehe Kap. 3.2). Diese Kettenbewegung kann mit Hilfe von verschiedenen Methoden, darunter die dynamisch-mechanische Analyse, dielektrische Spektroskopie sowie NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im Falle von unpolaren PEG-Ketten ohne Dipolmoment kann die dielektrische Spektroskopie jedoch keine Auskunft über die Helixsprünge geben. [69] Im Gegensatz dazu bietet die Kernresonanz-Spektroskopie verschiedene Messverfahren zur Detektion von Relaxationsprozessen in Polymeren an. Dazu gehören die zeitaufwendigen ein- und zweidimensionalen <sup>13</sup>C-MAS Austausch-Experimente. [59] Des Weiteren kann die großamplitudige Dynamik anhand der Veränderung der Linienform und des zugehörigen zweiten Momentes  $M_2$  von <sup>1</sup>H sowie der  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeit mit ansteigender Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes nachgewiesen werden. [56, 224] Die Helixsprünge bei PEG führen zur Reorientierung vom <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H Dipolkopplungstensor der CH<sub>2</sub>-Gruppen, welche sich in der Verlängerung der kristallinen Komponente des FID-Signals widerspiegelt. [60, 172] Die einfache und zeitsparende <sup>1</sup>H-FID-Analyse bietet somit den direkten Zugang zur intrakristallinen Dynamik von Polymeren, was nachfolgend am Beispiel vom Homopolymer PEG<sub>22</sub> gezeigt wird. Die Phasenseparation dieser Probe wurde bereits im Kap. 5.2.2 vorgestellt. Die Abb. 6.8 zeigt die separierten kristallinen Anteile von <sup>1</sup>H-FIDs im breiten Temperaturbereich vom Glasübergang bis zum Schmelzpunkt. Die kristallinen FIDs stellen die erste Komponente im Fit nach Gl. 5.1 mit insgesamt drei Phasen dar. Die PEG<sub>22</sub>-Probe zeichnet sich durch eine hohe Kristallinität von über 80 % im gesamten Temperaturbereich aus, sodass keine Anzeichen für partielles Schmelzen

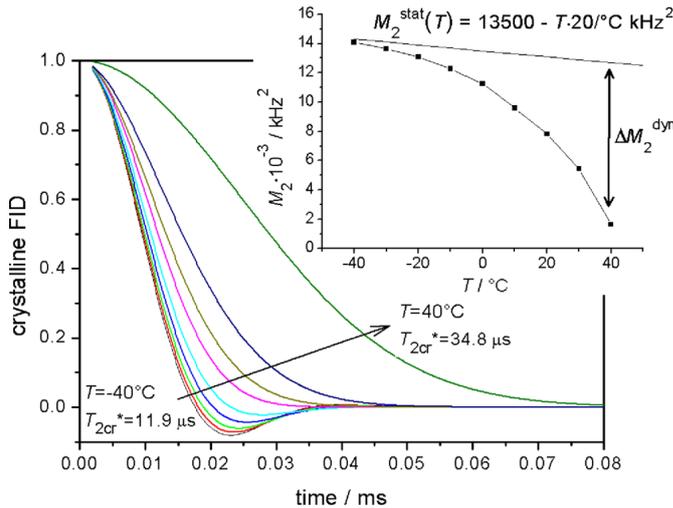


Abbildung 6.8.: Normalisierte kristalline  $^1\text{H}$ -FID-Anteile von  $\text{PEG}_{22}$  bei verschiedenen Temperaturen. Die eingefügte Grafik zeigt das zugehörige zweite Moment  $M_2$ . Die durchgezogene Linie stellt das statische  $M_2$  von PEG dar. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

vorhanden sind. Die kristallinen Lamellen bleiben also bis zum Schmelzpunkt stabil. Stattdessen beobachtet man einen signifikanten Anstieg der  $T_{2,cr}^*$ -Relaxationszeiten, was auf einen Anstieg der Mobilität innerhalb der kristallinen Phase hindeutet. Am besten wird dies durch das zweite Moment  $M_2$  der Linienform verdeutlicht, welches mittels  $M_2 = 2/(T_2^*)^2$  aus den Relaxationszeiten berechnet werden kann. Der temperaturabhängige Verlauf von  $M_2$  ist in der eingefügten Grafik in Abb. 6.8 zu sehen. Bekanntlich ist das zweite Moment ein Maß für die mittlere  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung und setzt sich aus einer statischen und einer dynamischen Komponente zusammen. Bei tiefen Temperaturen in der Nähe des Glasüberganges ist die molekulare Dynamik weitgehend eingefroren und das zweite Moment wird durch die strukturelle Komponente bestimmt. In diesem Temperaturbereich weist  $M_2$  einen geringen Abfall auf, hervorgerufen durch die thermische Ausdehnung der kristallinen Einheitszelle. Die Temperaturabhängigkeit der statischen Komponente von  $M_2$  ist anhand der durchgezogenen Linie in der eingefügten Grafik in Abb. 6.8 dargestellt. Bei höheren Temperaturen weicht der  $M_2$ -Verlauf von  $M_2^{stat}$  deutlich ab. In Anbetracht der Tatsache, dass PEG ein  $\alpha_c$ -mobiles Polymer ist, deutet die beschleunigte Abnahme der  $M_2$ -Werte mit zunehmender Temperatur auf die temperaturinduzierte Bewegung der Polymerhelix und die damit verbundene Mittelung der dipolaren Wechselwirkungen durch molekulare Reorientierungen hin. Die charakteristische Zeit der Helixsprünge gleicht sich der Zeitskala des NMR-Experimentes an, welche ungefähr dem Kehrwert der statischen Dipolkopplung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen entspricht und in der Größenordnung von  $10 \mu\text{s}$  liegt. Die anwachsende Differenz  $\Delta M_2^{dyn}$  zum statischen Wert entspricht dem dynamischen Anteil des zweiten Momentes. Der qualitativ gleiche, abfallende Verlauf der  $M_2$ -Werte wurde auch bei anderen  $\alpha_c$ -mobilen Polymeren beobachtet. [66, 67, 225, 226] Durch eine simultane Anpassung der kristallinen Signale nach der von Kurz et al. beschriebenen Prozedur ist es möglich, die Aktivierungsenergie  $E_a = 60.1 \text{ kJ/mol}$  und die mittlere Korrelationszeit  $\tau_c = 1.8 \mu\text{s}$  der Sprungbewegung bei  $30^\circ\text{C}$  zu bestimmen. [60] Die letztere weist dabei eine breite Verteilung von über zwei Dekaden auf. [60] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dynamik in den kristallinen Bereichen von  $\text{PEG}_{22}$  von der  $\alpha_c$ -Relaxation dominiert wird, welche mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse nachweisbar ist.

### 6.4.2. Phasenverhalten von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>

Zur Bestimmung des Phasenverhaltens der Triazol-haltigen Probe wurden in einem breiten Temperaturbereich die <sup>1</sup>H-FIDs aufgenommen (siehe Abb. 6.9(a)). Bei allen Temperaturen ist es möglich, mit Hilfe des in Kap. 5.1 vorgestellten Fit-Modells drei Signalanteile eindeutig zu detektieren. Voraussetzung dafür sind die großen Unterschiede in den charakteristischen Abfallzeiten  $T_2^*$  und die Form der einzelnen Komponenten. Ein Beispiel für den FID-Fit ist im Anhang dargestellt (Kap. D.1, Abb. D.1(a)). Zusätzlich wurde auch ein Fit-Modell ohne Interphase mit nur zwei Komponenten getestet (Abb. D.1(b)). Anhand von Residuen ist eindeutig zu sehen, dass dieses Modell für die Beschreibung der Daten unzureichend ist, während das Modell mit der Interphase die Daten nahezu ideal beschreibt. Das Ergebnis der Phasenseparation ist in der Abb. 6.9(b) abgebildet. Bei tiefen Temperaturen unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  beobachtet man einen leichten Anstieg der Kristallinität der Triazol-haltigen Probe. Dieser Anstieg ist apparent und wird durch das Einfrieren der Dynamik (Verkürzung der  $T_2^*$ -Zeit) in den intermediären und mobilen Bereichen verursacht, was die Phasentrennung beeinflusst. Zum Vergleich wird die Kristallinität vom Homopolymer PEG<sub>22</sub> dargestellt. Der Triazol-Ring in der Mitte der PEG-Kette führt zur Abnahme der Kristallinität  $\chi_c$  im gesamten Temperaturbereich. Zusätzlich ändert sich der temperaturabhängige Verlauf von  $\chi_c$ . Bei PEG<sub>22</sub> bleibt der Anteil der kristallinen Phase bis zum finalen Schmelzen stabil, was bei den  $\alpha_c$ -mobilen Polymeren häufig der Fall ist. [60, 62, 66] Bei der Triazol-haltigen Probe beobachtet man eine kontinuierliche Abnahme der kristallinen Phase, sobald die molekulare Beweglichkeit in den intermediären und kristallinen Bereichen zunimmt ( $T_g^{NMR}$  erreicht wird). Parallel dazu nimmt die Intensität der mobil-amorphen Phase schnell zu. Diese Abnahme der Kristallinität kann anhand des partiellen Schmelzens von kleinen Kristalliten erklärt werden, was auch von DSC-Messungen bestätigt wird. [187] Ein solcher Verlauf von  $\chi_c$  ist für *crystal-fixed* Polymere wie PCL ohne intrakristalline Dynamik charakteristisch. [62] Der Triazol-Ring in der Mitte der Kette verschiebt auch den Schmelzpunkt zu tieferen Temperaturen: Die Probe ist bereits bei  $25^\circ\text{C}$  vollständig

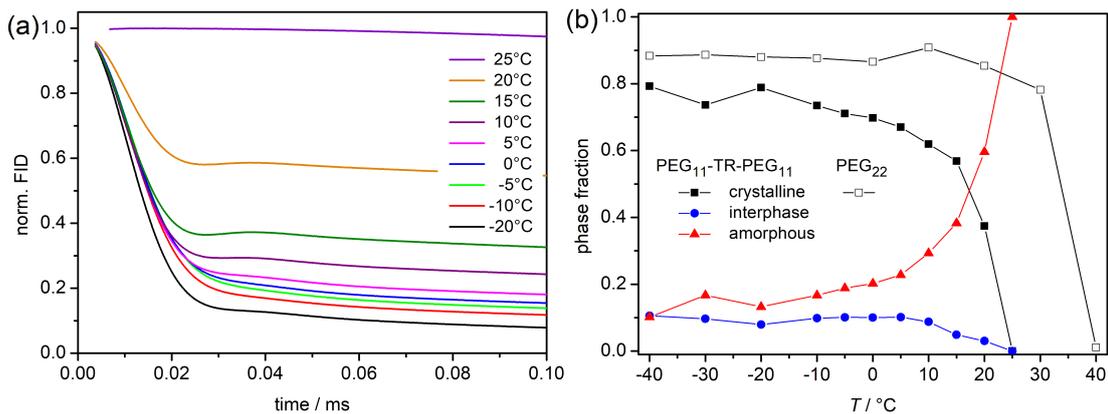


Abbildung 6.9.: <sup>1</sup>H-FID-Analyse von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>. (a) Curie-korrigierte <sup>1</sup>H-FIDs bei verschiedenen Temperaturen. (b) Zugehörige Phasenanteile aus dem Fit an den FID mit drei Komponenten. Die Änderung der Kristallinität der Triazol-haltigen Probe zwischen  $-40^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$  resultiert aus der Instabilität der Fit-Prozedur und ermöglicht eine Abschätzung des relativen Fehlers auf  $\pm 5\%$  für alle Phasenanteile. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

geschmolzen, während das Homopolymer noch bei 35°C einen hohen kristallinen Anteil aufweist.

### 6.4.3. Intrakristalline Kettendynamik von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>

**Kettendynamik in der *TTPh*** Die Phasenanteile allein sagen wenig über die intrakristalline Dynamik in der Probe aus. Viel aussagekräftiger ist die Form des FID-Signals, welche sich, wie in der Abb. 6.9(a) zu sehen ist, während des Aufheizvorganges signifikant ändert. Die Änderungen im FID-Signal der Triazol-haltigen Probe betreffen in erster Linie den kristallinen Anteil im Bereich zwischen 20  $\mu$ s und 40  $\mu$ s, wo die charakteristische Oszillation auftritt (siehe dazu Abb. D.1(a)). Um diese temperaturabhängigen Veränderungen deutlicher zu machen, werden die anhand der Fit-Parameter berechneten, rein kristallinen Anteile in der Abb. 6.10(a) aufgetragen. Mit ansteigender Temperatur verschwindet zunächst der schwach ausgeprägte Signaldurchschwinger, sodass die kristalline Phase bei  $T = -5^\circ\text{C}$  die Form eines Gauß-Abfalls annimmt. Diese Art der Formänderung wurde bereits beim Homopolymer PEG<sub>22</sub> beobachtet und entspricht der Erweichung der kristallinen Phase aufgrund der einsetzenden intrakristallinen Dynamik. Das zugehörige zweite Moment  $M_2$  nimmt dabei kontinuierlich ab (siehe die eingefügte Grafik in Abb. 6.10(a)). Daraus folgt, dass sich die Tieftemperatur-Phase von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>, bestehend aus einem PEG<sub>11</sub>-Arm, in ihrer Dynamik nicht vom Homopolymer unterscheidet. Aus der Literatur ist bekannt, dass die intrakristalline Dynamik auch in den Proben mit Defekten vorhanden ist. Sie führt zur Umstrukturierung der kristallinen Phase (bspw. ändert sich die Faltungszahl der Ketten in der Lamelle). Defekte können sowohl in die Lamelle eingebaut [211] als auch aus der Lamelle ausgeschlossen werden. [192, 219] Die weitere Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass das kristalline FID-Signal wieder die Form einer Abragam-Funktion annimmt, wobei der Signaldurchschwinger deutlich stärker als bei tiefen Temperaturen ausgeprägt ist. Das aus den Abragam-Parametern berechnete zweite Moment steigt an, was auf den ersten Blick kontraintuitiv ist, da es darauf hindeuten würde, dass die Mobilität mit steigender Temperatur langsamer wird. Andererseits hat neben der molekularen Dynamik auch die Packung der Polymerketten, also die mittleren Abstände zwischen den Protonen, einen Einfluss auf das zweite Moment. Die beschriebenen Änderungen in der Form des kristallinen Signals und der damit verbundene Anstieg des  $M_2$ -Wertes ereignen sich zwischen 0°C und 10°C. Aus den Röntgenmessungen ist bekannt, dass in diesem Temperaturbereich eine Verschiebung der Bragg-Reflexe zu höheren Streuwinkeln, verbunden mit einer Reduzierung der Abstände zwischen den Millerschen Ebenen um 0.5%, stattfindet. Diese Verdichtung der Kristallstruktur ist also für den Anstieg von  $M_2$  verantwortlich. Parallel dazu findet der Einbau des Triazol-Defektes in die kristalline Lamelle statt (Ausbildung der Hochtemperatur-Phase), dessen Effekt auf die intrakristalline Dynamik noch zu klären ist. Der komplexe Verlauf von  $M_2$  bestätigt die mit Hilfe von <sup>13</sup>C MAS NMR (Abb. 6.5) gemachten Beobachtungen: Die Phasenumwandlung ist nicht scharf abgegrenzt, sondern erstreckt sich über ein breites Temperaturintervall, in dem die *TTPh* und *HTPh* zur gleichen Zeit vorliegen. Der Einbau von TR-Ringen in die Lamelle erfolgt nicht bei allen Ketten gleichzeitig. Bei weiterem Aufheizen der Probe erfolgt die Stabilisierung der kristallinen Struktur von *HTPh* durch die anziehenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Dies führt zur einer dichteren Kettenanordnung und somit einem größeren  $M_2$ -Wert im Vergleich zu *TTPh*.

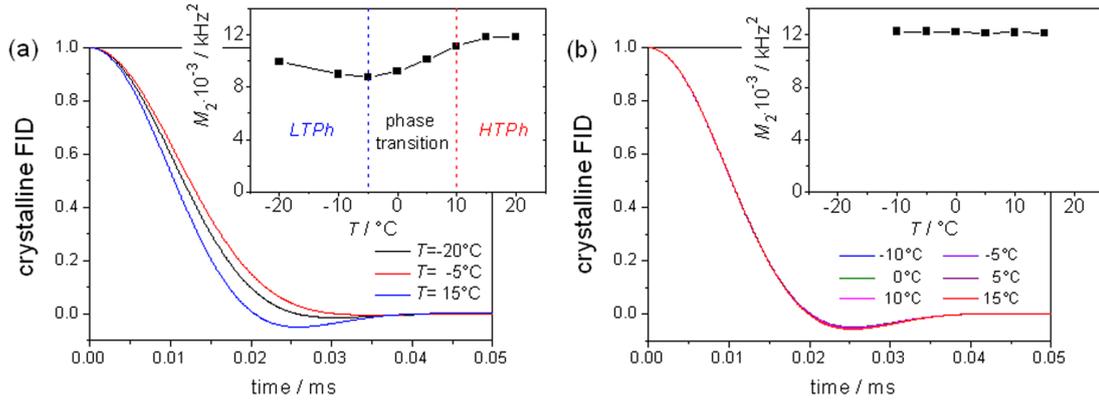


Abbildung 6.10.: Normierte kristalline Anteile aus der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$ . (a) Kristalline Anteile bei drei ausgewählten Temperaturen. Die eingefügte Grafik zeigt den Verlauf des zugehörigen zweiten Momentes  $M_2$  der Linienform. (b) Kristalline Anteile der selektierten Hochtemperaturphase. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

**Kettendynamik in der *HTPh*** Die Frage, inwiefern sich die intrakristalline Dynamik mit dem Einbau der Triazol-Ringe in die Lamelle ändert, kann eine Untersuchung der *HTPh* in einem breiten Temperaturbereich beantworten. Aus den vorherigen Messungen ist bekannt, dass der Einbau der TR-Ringe irreversibel ist und sie nach dem Abkühlen der *HTPh* in der Lamelle verbleiben. Es ist also möglich, die reine *HTPh* zu selektieren und separat von der *TTPh* zu untersuchen. Dafür wurde die Probe bei  $T_c = -20^\circ\text{C}$  kristallisiert, auf  $5^\circ\text{C}$  hochgeheizt und anschließend auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die Abb. 6.10(b) zeigt normierte kristalline FID-Anteile bei unterschiedlichen Temperaturen. Im Gegensatz zum Homopolymer  $\text{PEG}_{22}$  und der *TTPh* von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  bleiben die  $T_{2,cr}^*$ - und  $M_2$ -Werte der *HTPh* bis zum Schmelzpunkt nahezu unverändert. Im gesamten Temperaturbereich liegt das zweite Moment höher als bei tiefen Temperaturen, wo der TR-Defekt nicht in die Lamelle eingebaut ist. Die geringe Abnahme des  $M_2$  ist auf die thermische Ausdehnung der kristallinen Einheitszelle zurückzuführen. Das bedeutet, dass die molekulare Dynamik in den Kristalliten der *HTPh* stark eingeschränkt ist. Die Helixsprünge sind so langsam, dass sie im dynamischen Fenster des  $^1\text{H}$ -FID nicht nachweisbar sind. Somit ähnelt die *HTPh* von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  in ihrer Dynamik dem *crystal-fixed* PCL, wo aufgrund der chemischen Struktur keine Helixsprünge möglich sind. [227] Der  $M_2$ -Wert von *HTPh* liegt jedoch höher als bei PCL, da die PEG-Helix eine höhere Protonendichte aufweist.

Um die Frage zu beantworten, warum  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  in seiner *HTPh* keine  $\alpha_c$ -Relaxation aufweist, muss der Mechanismus der Helixsprünge betrachtet werden. Für diese Art der Molekulardynamik werden Konformationsdefekte benötigt, welche an den Kettenenden oder in den Kettenfalten in amorphen Bereichen entstehen. [60] Die Entstehung eines Defektes im kristallinen Bereich ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich. Das Molekulargewicht der untersuchten Probe ist zu gering um Kettenfalten zu bilden. In der *HTPh* ist eine Seite der kristallinen Lamelle durch den Triazol-Ring abgeschlossen, sodass an dieser Lamellenoberfläche keine Defekte entstehen und in die Lamelle hineinwandern können. Es bleibt also nur das andere  $\text{CH}_3$ -terminierte Kettenende, an dem Konformationsdefekte entstehen können. Anscheinend ist deren Anzahl ungenügend, um eine detektierbare  $\alpha_c$ -Relaxation in kristallinen Bereichen zu erzeugen und das zweite Moment zu beeinflussen. Zudem muss beachtet werden, dass die

TR-Ringe die effektive Kettendiffusion verhindern. Es können also nur lokale Helixsprünge entstehen, welche zu keinem effektiven Austausch zwischen der kristallinen und amorphen Phase führen. Die TR-Ringe in der Lamelle und ihre stabilisierenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in Verbindung mit den fehlenden Konformationsdefekten verhindern die effektive Kettendiffusion und somit die  $\alpha_c$ -Relaxation in der *HTPh* von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>.

Das zweite Moment der Linienform ist eine gute und leicht zugängliche Messgröße, um sowohl die Dynamik mit den Frequenzen im Kilohertz-Bereich als auch die strukturellen Veränderungen in der kristallinen Phase zu detektieren. Im Gegensatz zum Homopolymer PEG<sub>22</sub> (Abb. 6.8), wo eine homogene Erweichung der kristallinen Phase beobachtet wird, zeigt die Triazol-haltige Probe ein komplexeres dynamisches Verhalten, welches mittels  $M_2$  nachweisbar ist. Dabei tragen zum zweiten Moment alle Protonen in der kristallinen Phase bei, sodass keine Unterscheidung zwischen den Methylengruppen und den Triazol-Ringen möglich ist. Hinzu kommt, dass im Falle von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> die Triazol-Ringe nur einige Prozent zum Gesamtsignal beitragen.  $M_2$  wird somit von der Dipolkopplung der CH<sub>2</sub>-Gruppen des kristallinen PEG-Armes dominiert. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Dynamik der Triazol-Ringe mittels <sup>1</sup>H-FID-Analyse separat zu untersuchen und es ist ein anderes Verfahren mit besserer Spektralaufösung und einem anderem Dynamik-Fenster notwendig.

Diesen Anforderungen entspricht das <sup>13</sup>C CODEX (*Centralband-Only Detection of EXchange*) Experiment, welches bei der Untersuchung der molekularen Dynamik in semikristallinen Polymeren häufig zum Einsatz kommt. [228–231] Diese dynamische <sup>13</sup>C-MAS-Methode bietet eine spektrale Auflösung eines <sup>13</sup>C-MAS-Spektrums, mit der die molekulare Dynamik anhand der Umorientierungen des CSA-Tensors eines Kohlenstoffatoms in einem Bereich zwischen einigen hundert Mikrosekunden bis zu einigen hundert Millisekunden (sog. „langsame“ Bewegungen, entspricht einem Frequenzbereich von etwa 10 Hz bis 10 kHz) ermittelt werden kann. Das ermöglicht die Bestimmung der kinetischen Parameter wie Korrelationszeit der Bewegung und Sprungwinkel. Die Korrelationszeit kann anhand der sog. Mischzeit-Abhängigkeit bestimmt werden, während der die molekulare Bewegung stattfindet. Die Funktionsweise des CODEX-Experimentes wird im Anhang im Kap. D.2 am Beispiel einer Modellsubstanz vorgestellt. Des Weiteren werden in diesem Kapitel die Messungen am Homopolymer PEG<sub>22</sub> zur Detektion von Helixsprüngen diskutiert.

Die Abb. 6.11(a) zeigt die CODEX-Ergebnisse an der *HTPh* der PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> Probe. Das zugehörige <sup>13</sup>C MAS Spektrum aus dem CODEX-Experiment unterscheidet sich nicht von dem <sup>13</sup>C CP MAS Spektrum in der Abb. 6.5(a). Somit ist es möglich, die  $\tau_m$ -Abfallkurven von allen aufgelösten Resonanzen, unter anderem von den Methylengruppen des PEG-Rückgrades und den beiden Kohlenstoffatomen im Triazol-Ring, zu bestimmen. Nach der Normierung der  $S/S_0$ -Intensitäten können Rückschlüsse auf die Dynamik von einzelnen Kohlenstoffatomen gezogen werden. Es ist ersichtlich, dass die Ethylenoxid-Segmente und die Methyl-Endgruppen keinen Signalabfall bei den Mischzeiten bis zu einer Sekunde aufweisen, während die beiden Kohlenstoffatome im TR-Ring (C1 und C2) sowie einer benachbarten EO-Resonanz (C3) einen Abfall auf der ms-Skala zeigen. Der Letztere kann fälschlicherweise als ein Prozess der molekularen Umorientierung verstanden werden. In Wirklichkeit handelt es sich um einen sog. RIDER-Effekt (relaxation-induced dipolar exchange with recoupling). [232] Dies ist ein Prozess der Spindynamik, hervorgerufen durch die Dipolkopplung zwischen den beobachteten <sup>13</sup>C-Kernen und den benachbarten Quadrupol-Kernen (<sup>14</sup>N) im TR-Ring.

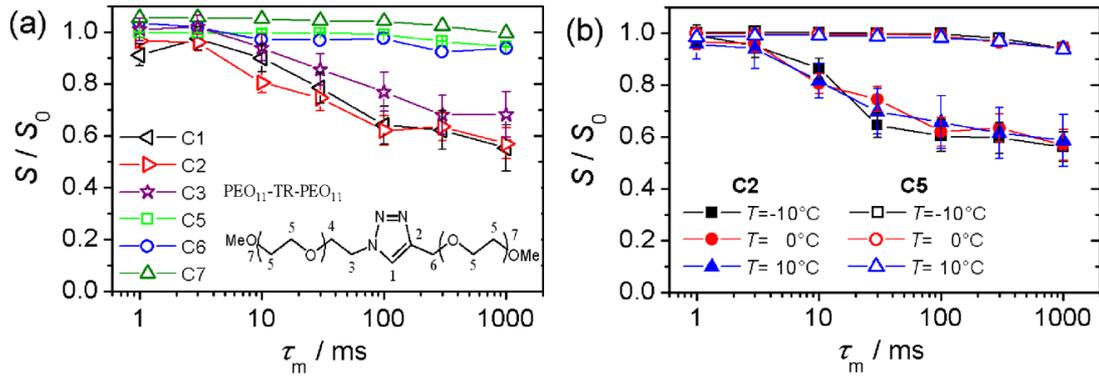


Abbildung 6.11.:  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen an der *HTPh* von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  bei einer MAS-Frequenz von 10 kHz. (a)  $\tau_m$ -Abfallkurven verschiedener Kohlenstoffresonanzen bei 0 °C. (b)  $\tau_m$ -Abfallkurven der C2-Resonanz am Triazol-Ring und der Methylen-Gruppen der EO-Einheiten (C5-Resonanz) bei unterschiedlichen Temperaturen. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

Die Zeitkonstante des apparenten  $S/S_0$ -Intensitätsabfalls wird dabei überwiegend von der longitudinalen  $T_1$ -Relaxation der  $^{14}\text{N}$ -Kerne und nicht von der molekularen Bewegung der TR-Ringe bestimmt. [233] Die Überlagerung des RIDER-Effekts mit dem potentiell vorhandenen  $\tau_m$ -Abfall aufgrund der molekularen Dynamik (z.B. durch die  $\pi$ -flips der TR-Ringe) macht somit die Auswertung der  $\tau_m$ -Abfallkurven der Kohlenstoffresonanzen im TR-Ring unmöglich. Andererseits zeigen die EO-Resonanzen für C5 und C6 keinen signifikanten Intensitätsabfall, was auf die Abwesenheit der molekularen Dynamik im PEG-Rückgrat im Zeitbereich bis zu einigen Sekunden hindeutet. Zur Bestätigung dieser Beobachtung wurden temperaturabhängige CODEX-Messungen durchgeführt (Abb. 6.11(b)). Bei allen Temperaturen bleiben die  $\tau_m$ -Abfallkurven der Triazol-Resonanzen im Rahmen der Messunsicherheiten konstant, was auf eine schwache Temperaturabhängigkeit der  $T_1$ -Relaxation von  $^{14}\text{N}$  hindeutet. Das PEG-Rückgrat (C5-Resonanz) weist ebenfalls keine Veränderungen der  $\tau_m$ -Abhängigkeit mit ansteigender Temperatur auf. Der geringe Signalabfall bei langen Mischzeiten ist auf die  $^1\text{H}$ -getriebene Spindiffusion zurückzuführen. [234, 235] Somit kann man eindeutig schlussfolgern, dass auf der Zeitskala bis zu einigen Sekunden keine Helixsprünge in der *HTPh* von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  stattfinden. Die  $\alpha_c$ -Relaxation wird durch den Einbau von TR-Ringen stark unterdrückt. Eine langsamere Dynamik ist jedoch nicht auszuschließen, liegt aber außerhalb des dynamischen Bereiches der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse sowie des  $^{13}\text{C}$  CODEX-Experimentes.

**Sprungbewegung der Triazol-Ringe in den Kristalliten der *HTPh*** Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden konnte, gibt die NMR-Spektroskopie keinen Aufschluss über die Dynamik von Triazol-Ringen in den kristallinen Bereichen von  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$ . Im Falle der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse beträgt der Anteil der TR-Ringe am Gesamtsignal nur wenige Prozent und wird vom Signal der Methylengruppen überschattet. Die  $^{13}\text{C}$  CODEX-Methode liefert zwar die notwendige spektrale Auflösung für die Unterscheidung der einzelnen Signalanteile, kann aber aufgrund des RIDER-Effektes bei den TR-Resonanzen keine brauchbaren Informationen zur molekularen Dynamik der TR-Ringe beisteuern. Das Ersetzen von  $^{14}\text{N}$  in den TR-Ringen durch die  $^{15}\text{N}$ -Isotope könnte dieses Problem theoretisch lösen, ist aber praktisch nicht realisierbar. Im Gegensatz zu unpolarem PEG besitzt ein TR-Ring ein starkes Dipolmoment, welches

nahezu senkrecht zur Längsachse der PEG-Kette steht. [236] Dies macht eine separate Untersuchung der Dynamik der TR-Ringe mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie möglich. Dabei können die Umorientierungen der TR-Ringe mit den Helixsprüngen der PEG-Ketten nicht interferieren, da die letzteren aufgrund des fehlenden Dipolmoments mittels dielektrischer Spektroskopie nicht detektierbar sind. [224]

Die Abb. 6.12(a) zeigt die Permittivitätskurven aus den dielektrischen Messungen an PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> im gesamten Temperaturbereich von der Kristallisation bis zum finalen Schmelzen. Dabei werden zwei deutliche Veränderungen in den dielektrischen Daten sichtbar. Die erste Veränderung tritt bei etwa 8°C auf und kann mit dem Einbau der TR-Ringe in die kristalline Lamelle und dem Ausbau der *HTPh* erklärt werden. Die zweite Veränderung entspricht dem Schmelzen der *HTPh*, welches bei etwa 23°C abgeschlossen ist. Dabei ist ersichtlich, dass sich die Permittivitätskurven in der *HTPh* (8°C ≤ *T* ≤ 20°C) sowohl von der *TTPh* als auch von der Schmelze deutlich unterscheiden. Im intermediären Frequenzbereich wird ein zusätzlicher Relaxationsprozess beobachtet, markiert durch den blauen Pfeil. Hierfür sind zwei verschiedene Szenarien denkbar: eine  $\alpha_c$ -Relaxation der PEG-Ketten, bei der die TR-Ringe als Labels agieren (die Helixsprünge an sich sind nicht detektierbar) oder ein separater Relaxationsprozess der kristallinen TR-Ringe. Da die Helixsprünge in der *HTPh* sowohl von der <sup>1</sup>H-FID-Analyse als auch von <sup>13</sup>C CODEX nicht bestätigt wurden, muss man von der zweiten Variante ausgehen. Die TR-Ringe führen nach ihrem Einbau in die kristallinen Bereiche die sog.  $\pi$ -flips aus, welche von der Dynamik der PEG-Kette vollständig entkoppelt sind. Die vollständig immobilisierten (*crystal-fixed*) PEG-Ketten in der *HTPh* können also die Dynamik der TR-Ringe nicht unterdrücken.

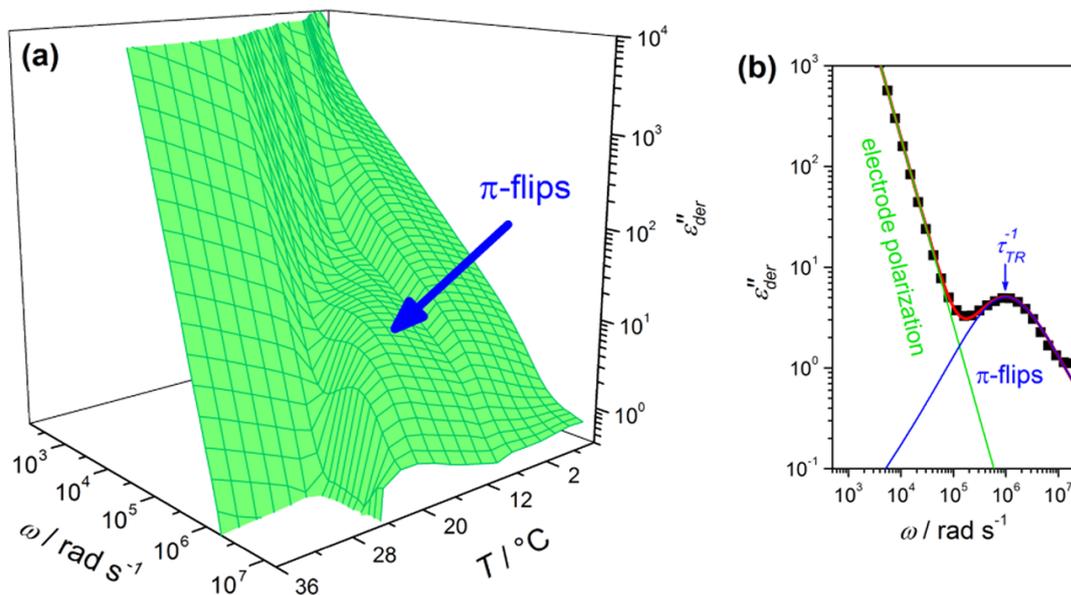


Abbildung 6.12.: (a) Der abgeleitete Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon''_{der}$  von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> als Funktion der Temperatur und der Kreisfrequenz. Der beobachtete Relaxationsprozess der Triazol-Ringe ( $\pi$ -flips) in der *HTPh* (8°C ≤ *T* ≤ 20°C) ist mit dem Pfeil markiert. (b) Der Fit an  $\epsilon''_{der}$  bei 20°C (rote Kurve) zusammen mit den Anteilen der Elektrodenelektrodenpolarisation (grün) und dem Relaxationsprozess der TR-Ringe (blau). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

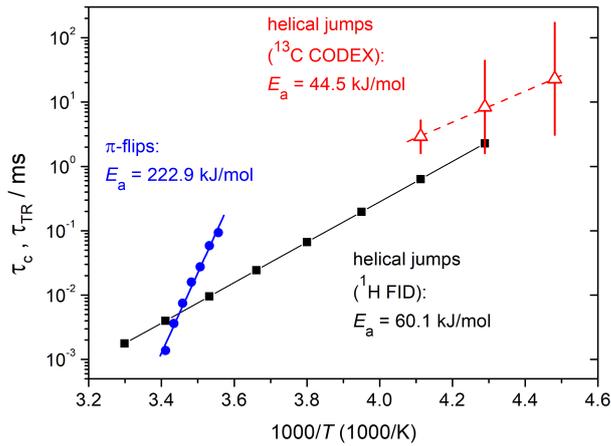


Abbildung 6.13.: Vergleich von molekularen Sprungprozessen in kristallinen Bereichen von PEG<sub>22</sub> und PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>. Die Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Helixsprünge in PEG<sub>22</sub> wurden mittels <sup>1</sup>H-FID-Analyse (Daten aus Tab.2 in [60]) und <sup>13</sup>C CODEX (siehe Kap. D.2) bestimmt. Die vertikalen Balken bei den CODEX-Daten stellen die Verteilungsbreite von  $\tau_c$  dar. Die Relaxationszeiten  $\tau_{TR}$  der  $\pi$ -flips von Triazol-Ringen in der *HTPh* von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> wurden mittels dielektrischer Spektroskopie ermittelt.

Zur Charakterisierung der Sprungbewegung der TR-Ringe wurden die Permittivitätskurven nach dem von Wübbenhorst und van Turnhout entwickelten Verfahren ausgewertet. [237] Alle weiteren Details zur Analyse der dielektrischen Daten können aus der Publikation von Golitsyn et al. entnommen werden. [186] Die Abb. 6.12(b) zeigt den Fit an die  $\epsilon''_{der}$ -Kurve bei 20°C. Die Fit-Funktion setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Der schnelle Abfall von  $\epsilon''_{der}$  bei niedrigen Frequenzen wird durch die Elektrodenpolarisation hervorgerufen. Der weitere Verlauf der Kurve ist durch die Relaxation der TR-Ringe mit der Zeitkonstante  $\tau_{TR}$  gekennzeichnet. Die temperaturabhängigen Relaxationszeiten der Sprungbewegung der TR-Ringe folgen dem Arrhenius-Verhalten, wie aus der Abb. 6.13 ersichtlich ist. Aus dem Anstieg der Geraden kann eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von etwa 223 kJ/mol ermittelt werden. Dieser Wert liegt im typischen Bereich der  $\pi$ -flips-Bewegung von anderen semikristallinen Polymeren wie PPTA (167 kJ/mol) [238] oder Polyimid (182 kJ/mol) [239]. Der Vergleich mit den Aktivierungsenergien der  $\alpha_c$ -Relaxation aus der <sup>1</sup>H-FID-Analyse (60.1 kJ/mol) und <sup>13</sup>C CODEX (44.5 kJ/mol) im defektfreien Homopolymer PEG<sub>22</sub> zeigt, dass der letztere Prozess einen deutlich kleineren Wert für die  $E_a$  aufweist. Das bestätigt erneut, dass die beiden Relaxationsprozesse voneinander entkoppelt sind. Abschließend muss bemerkt werden, dass aufgrund der vorhandenen C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Triazolen nur eine Umorientierung der TR-Ringe von etwa 90° in die symmetrieäquivalente Miller-Ebene erlaubt ist. [186] Ein Sprungwinkel von 180° oder 270° würde zum Verlust der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ringen in der *HTPh* führen.

Fassen wir die wichtigsten Ergebnisse bezüglich der molekularen Dynamik in den kristallinen Bereichen zusammen:

- Die Triazol-haltige Probe zeigt im Vergleich zum Homopolymer ein komplexes dynamisches Verhalten.
- Vor dem Einbau der Triazol-Defekte in die kristalline Lamelle sind Helixsprünge detektierbar.
- Nach der Phasentransformation ist die molekulare Dynamik des PEG-Rückgrats stark eingeschränkt.
- Die TR-Ringe führen nach ihrem Einbau in die kristallinen Bereiche die sog.  $\pi$ -flips aus, welche von der Dynamik der PEG-Kette vollständig entkoppelt sind.

### 6.5. Kristallisationsverhalten von PEG<sub>9</sub>-BZ-PEG<sub>9</sub>

Nach der ausführlichen Diskussion der Kristallstruktur und der intrakristallinen Dynamik der Probe mit einem Triazol-Defekt in der Mitte der Kette wird der nächste Typ von punktförmigen Defekten untersucht. In den nachfolgenden Kapiteln werden die linearen Proben mit einem Benzol-Ring (BZ) in der Mitte der PEG-Kette (Abb. 6.2(b-d)) näher betrachtet. Der BZ-Ring ermöglicht drei unterschiedliche Probengeometrien, definiert durch das Substitutionsmuster (*para*, *meta* und *ortho*) der zweiten PEG-Kette. Die Länge der beiden PEG-Arme ist in diesem Fall etwas geringer als bei der Triazolhaltigen Probe und beträgt 18 EO-Einheiten, was einem Molekulargewicht von etwa 800 g/mol entspricht. Aufgrund des niedrigen Molekulargewichtes wird erwartet, dass die PEG-Arme sich ohne zu falten als gestreckte Ketten kristallisieren. Im Vordergrund der Untersuchungen steht dabei die Frage, ob und wie weit sich die BZ-Defekte in die kristalline Lamelle einbauen können.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens der BZ-Proben wurden die <sup>1</sup>H-FIDs in einem breiten Temperaturbereich aufgenommen und in der Abb. 6.14) dargestellt. Zwischen 30 μs und 50 μs beobachtet man bei allen drei Proben eine charakteristische Signaloszillation, welche mit ansteigender Temperatur abflacht oder wie bei der *ortho*-substituierten Probe vollständig verschwindet. Während die *para*BZ- und *meta*BZ-Proben bis zum Schmelzpunkt die Abragam-Form der kristallinen Phase mit einer kurzen  $T_2^*$ -Abfallzeit beibehalten, beobachtet man bei der *ortho*BZ-Probe eine kontinuierliche Erweichung des kristallinen Anteils, welche sich in der Signalverlängerung widerspiegelt. Der kontinuierliche Anstieg der Intensität der amorphen Phase deutet auf das partielle Schmelzen der kleinen Kristallite hin. In der Abb. 6.15(a) sind die Kristallinitäten aller untersuchten Proben abgebildet. Alle drei Proben mit Benzol-Defekten weisen dieselben Merkmale wie die TR-haltige Probe auf: Im gesamten Temperaturbereich liegt die Kristallinität unterhalb der Referenzprobe PEG<sub>22</sub> und ihre Temperaturstabilität ist reduziert. Die Diskrepanzen zwischen den BZ- und TR-Proben, wie der schnellere Abfall von  $\chi_c$  und der niedrigere Schmelzpunkt, sind auf die kürzere Kettenlänge der BZ-Proben zurückzuführen. Besonders auffallend ist dabei die *ortho*-substituierte Probe, was vermutlich eine direkte Folge der Probengeometrie ist.

Ebenso wie der TR-Ring beeinflusst der BZ-Defekt auf komplexe Weise den temperaturabhängigen Verlauf des zweiten Moments  $M_2$  der Linienform, siehe Abb. 6.15(b). Im Bereich der tiefen Temperaturen nimmt das  $M_2$  der Benzol-Proben auf die gleiche Art ab wie beim Homopolymer PEG<sub>22</sub>. Daraus kann man auf die Dynamik (Helixsprünge) in den Kristalliten der BZ-Proben schließen. Im Falle von *para*BZ und *meta*BZ flacht dieser  $M_2$ -Abfall mit ansteigender Temperatur zunächst ab und steigt oberhalb von -5°C wieder an. Dieses Verhalten erinnert an die TR-haltige Probe (grüne Linie), wo der Anstieg des zweiten Momentes die Folge des Einbaus der TR-Ringe in die kristalline Lamelle ist. Zur Bestätigung dieser Vermutung muss man allerdings auf andere Methoden mit einer besseren Spektralaufösung zurückgreifen.

Das komplexe Verhalten von  $M_2$  kann neben dem Einbau der BZ-Defekte in die Lamelle auch durch das partielle Schmelzen von kleinen, instabilen Kristalliten bedingt sein. Dass dieser Prozess in allen Proben mit BZ-Defekten vorhanden ist, wird anhand der FID-Signale und zugehöriger Phasenanteile in der Abb. 6.14 verdeutlicht. Das  $M_2$  der kristallinen Phase kann im Allgemeinen als Superposition der intra- und intermolekularen <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Dipolkopplungen angesehen werden. Der intramolekulare  $M_2$ -Anteil wird durch die helikale Struktur der kristallinen PEG-Ketten bestimmt und wird

unabhängig von der Lamellengröße als konstant angenommen (die Konformation der PEG-Helix ändert sich nicht). Der intermolekulare Anteil von  $M_2$  hängt jedoch von den Abständen zwischen den Helices ab und ist in den kleinen und instabilen Kristalliten etwas größer, wodurch die Dipolkopplung und das  $M_2$  abnehmen. Das Schmelzen von kleinen und das Zurückbleiben von großen und stabilen Lamellen kann dazu führen, dass das zweite Moment im Mittel ansteigt. Dafür spricht unter anderem die Form der FID-Signale, welche sich bei *para*BZ- und *meta*BZ-Proben oberhalb von  $-5^\circ\text{C}$  nur

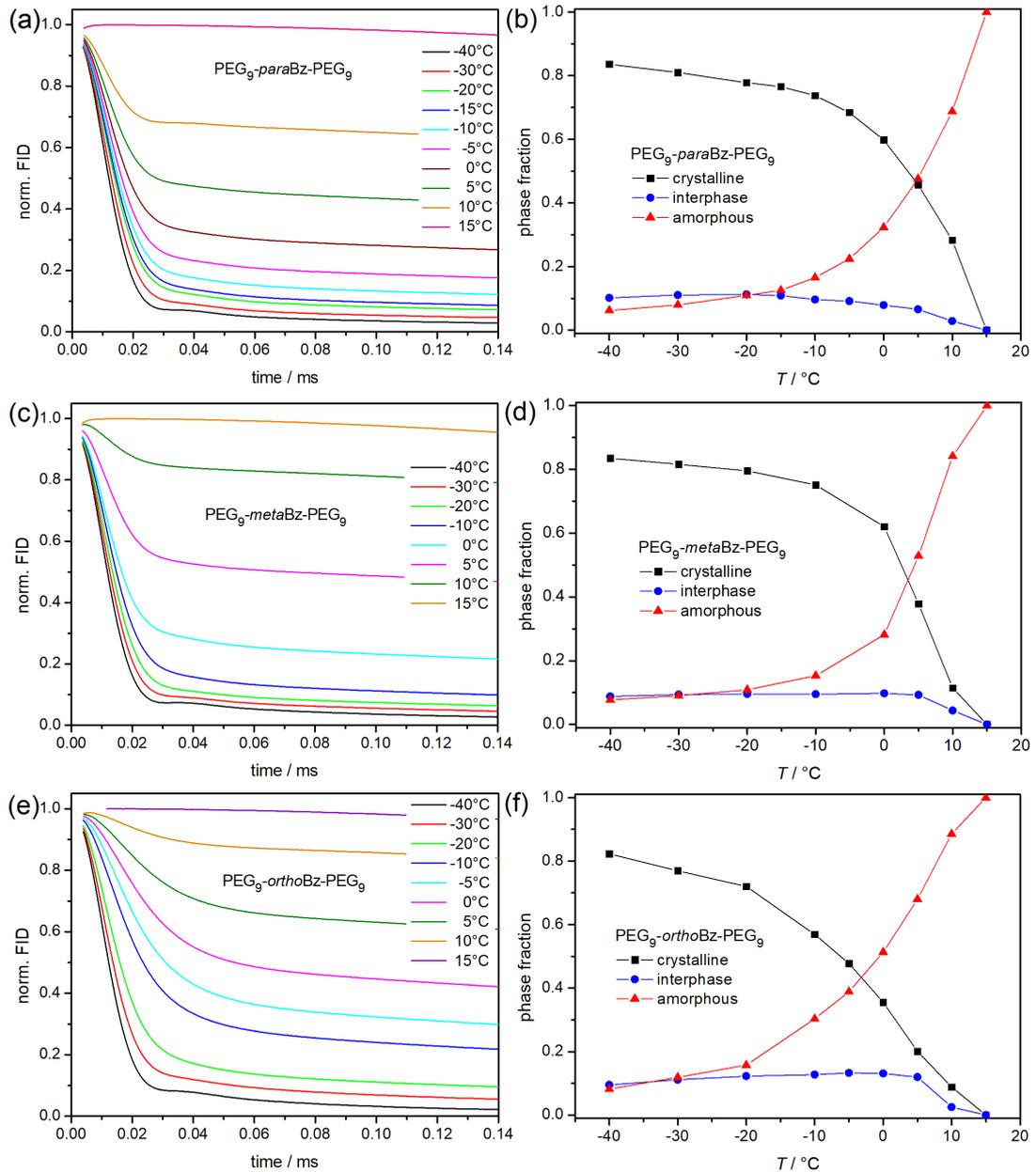


Abbildung 6.14.:  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von  $\text{PEG}_9\text{-BZ-PEG}_9$ . Linke Spalte: Curie-korrigierte FID-Signale bei verschiedenen Temperaturen. Rechte Spalte: Zugehörige Phasenanteile aus dem Fit an FID mit drei Komponenten mit eingeschränkten Formparametern (siehe Kap. 6.4.2). (a, b) *para*BZ; (c, d) *meta*BZ; (e, f) *ortho*BZ.

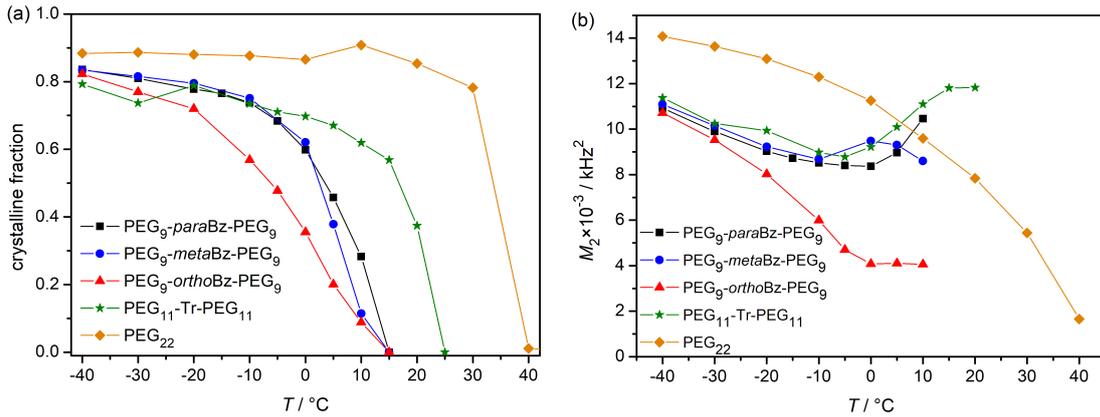


Abbildung 6.15.:  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von  $\text{PEG}_9\text{-BZ-PEG}_9$ -Proben mit drei verschiedenen Substitutionsmustern (*para*, *meta* und *ortho*) des zweiten PEG-Armes. Zum Vergleich sind die Proben  $\text{PEG}_{11}\text{-TR-PEG}_{11}$  und  $\text{PEG}_{22}$  dargestellt. (a) Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{NMR}}$  aus dem Fit an den FID mit drei Komponenten. (b) Das zugehörige zweite Moment  $M_2$  der Linienform. Der relative Fehler von  $M_2$  liegt zwischen 5% und 10% und nimmt mit abnehmendem kristallinen Anteil zu. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden keine Fehlerbalken eingezeichnet.

geringfügig ändert. Die Oszillation des FID-Signals bleibt flach und wird nicht so stark ausgeprägt wie im Falle der TR-haltigen Probe (vergleiche dazu die Abb. 6.9(a)). Auf diese Weise lässt sich auch das Abflachen des  $M_2$ -Abfalls bei hohen Temperaturen der *ortho*-substituierten Probe erklären.

Zwecks besseren Verständnisses des Kristallisationsverhaltens wurden an den Benzolhaltigen Proben die temperaturabhängigen WAXS-Diffraktogramme gemessen. Die Ergebnisse an der *meta*-substituierten Probe sind in der Abb. 6.16(a) dargestellt. Direkt nach der Kristallisation bei  $T_c = -20^\circ\text{C}$  können zwei Hauptreflexe (120) und (032)\* der monoklinen Einheitszelle von PEG, bestehend aus vier  $7_2$ -Helices, beobachtet werden. Die zugehörige Kristallinität  $\chi_c^{\text{WAXS}}$  liegt leicht unterhalb von 50%. Daraus folgt, dass nur ein  $\text{PEG}_9$ -Arm die kristalline Lamelle ausbildet, während die zweite  $\text{PEG}_9$ -Kette zusammen mit dem BZ-Defekt in der amorphen Phase verbleibt. Gleichzeitig werden zwei zusätzliche Bragg-Reflexionen bei den Streuwinkeln  $2\theta = 16.6^\circ$  und  $20.8^\circ$  (markiert durch Pfeile) beobachtet, deren Intensitäten mit ansteigender Temperatur kontinuierlich zunehmen. Diese Reflexionen gehören weder zum Beugungsmuster der monoklinen Einheitszelle von PEG, noch zu dessen planarer Zickzack-Konformation. [47, 55]

Um den Ursprung der neuen Bragg-Reflexionen zu klären, wurden  $^{13}\text{C}$  CP und SP MAS NMR-Spektren aufgenommen, siehe Abb. 6.16(b) und (c). Die Zuordnung aller aufgelösten Resonanzen ist in der Abb. D.5(b) angegeben. Nach der Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  weisen sowohl das CP- als auch das SP-Spektrum die Resonanzen von Methylen-gruppen der EO-Einheiten (72.6 ppm) sowie die Resonanzen der Methoxy-Endgruppen (59.1 ppm) auf. Während das CP-Experiment sensitiv für immobilisierte, sprich kristalline Bereiche ist, sind im SP-Spektrum die Signale von mobil-amorphen Kohlenstoffen enthalten. Daraus folgt, dass direkt nach der Kristallisation eine von beiden  $\text{PEG}_9$ -Ketten kristallin ist, während die andere die amorphe Phase ausbildet. Die CP-Resonanzen der Benzol-Ringe, welche zwischen 125 ppm und 140 ppm zu sehen sind, weisen bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Überlagerung von breiten und schmalen Signalen auf. Die brei-

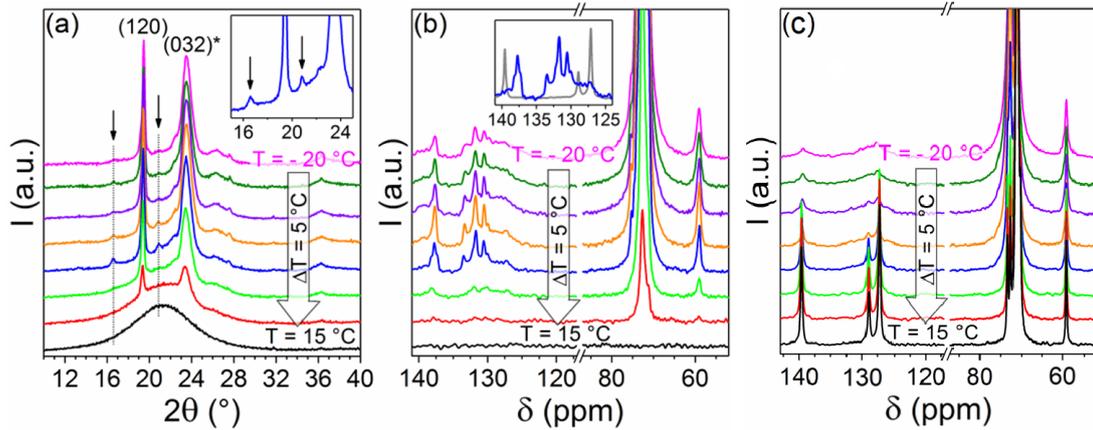


Abbildung 6.16.: Daten aus der Weitwinkel-Röntgenstreuung und NMR an PEG<sub>9</sub>-metaBZ-PEG<sub>9</sub> während des Aufheizvorganges von  $T_c = -20\text{ °C}$  auf  $15\text{ °C}$  in  $\Delta T = 5\text{ °C}$  Schritten. (a) WAXS-Diffraktogramme. Durch die Miller-Indizes sind die beiden Reflexionen der PEG-Einheitszelle mit der höchsten Intensität gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die auftretenden Reflexionen. Die eingefügte Grafik zeigt die Vergrößerung des Diffraktogramms bei  $0\text{ °C}$ . (b)  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR-Spektren. Die eingefügte Grafik zeigt im Vergleich das CP-Spektrum bei  $0\text{ °C}$  (blau) und das zugehörige SP-Spektrum bei  $15\text{ °C}$  (grau). (c)  $^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektren. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

ten Signale mit einer Verteilung der chemischen Verschiebungen werden den ungeordneten BZ-Ringen in den amorphen Bereichen auf der Lamellenoberfläche zugeordnet. Die scharfen Resonanzen werden hingegen mit den in die kristalline Lamelle eingebauten BZ-Ringen assoziiert. Dies wird anhand der eingefügten Grafik in der Abb. 6.16(b) bestätigt. Diese zeigt ein CP-Spektrum bei  $-10\text{ °C}$  im direkten Vergleich mit einem nahezu vollständig ausrelaxierten SP-Signal bei  $15\text{ °C}$  der geschmolzenen Probe. Die breiten Signale im CP-Spektrum treten bei den gleichen ppm-Werten wie die schmalen Resonanzen in der Schmelze auf, wodurch ihre Zugehörigkeit zur mobil-amorphen Phase bestätigt wird. Aufgrund der erhöhten Mobilität erscheinen die amorphen BZ-Ringe im CP-Spektrum als breite Resonanzen mit abgeschwächter Intensität. Es gibt zwei Gründe, warum die kristallinen und amorphen Signale der BZ-Ringe eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen: zum einen ist es der  $\gamma$ -gauche-Effekt [240] und zum anderen die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den BZ-Ringen in der kristallinen Phase. [152, 223]

Das Vorhandensein von scharfen Resonanzen der BZ-Ringe im CP-Signal ist ein klares Indiz dafür, dass einige BZ-Defekte der meta-substituierten Probe bereits während der primären Kristallisation in die Lamelle eingebaut werden. Während des Aufheizvorganges bleiben die Resonanzen der Methylen- und Methoxy-Gruppen nahezu unverändert. Die temperaturinduzierte Abnahme der Signalintensität ist auf die sinkende CP-Effizienz zurückzuführen. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den BZ-Resonanzen eine Phasentransformation, welche sich in der Veränderung der Signalintensitäten äußert: Die kristallinen Signalanteile nehmen zu und die Intensität der breiten amorphen Signale nimmt kontinuierlich ab. Das heißt, dass mit ansteigender Temperatur immer mehr BZ-Defekte in die Lamelle eingebaut werden. Der Anteil der umgewandelten Phase kann durch die Integration des CP-Spektrums bei der jeweiligen Temperatur bestimmt werden und ist in der eingefügten Grafik in der Abb. D.6(b) dargestellt. Bereits bei der Kristallisation werden etwa 45 % der Defekte in die Lamelle eingebaut. Dieser

Anteil nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt unmittelbar vor dem Schmelzpunkt über 65 % aller BZ-Ringe. Somit ist der Einbau der BZ-Ringe in die kristalline Lamelle für das Auftreten der neuen Bragg-Reflexionen (siehe Abb. 6.16(a)) verantwortlich. Diese Reflexionen werden den Kristallebenen (111) und (113) zugeordnet und entsprechen dem intermolekularen Abstand zwischen den BZ-Ringen im Kristall. [216]

Als nächstes wird das Kristallisationsverhalten von zwei weiteren BZ-haltigen Polymeren beschrieben. Die *para*- und *ortho*-substituierten Proben dienen als Referenz für die *meta*BZ-Probe und wurden mittels WAXS und NMR untersucht. Aufgrund der ähnlichen Befunde werden die Ergebnisse dieser Proben zusammen diskutiert. In der Abb. 6.17(a) und (d) sind WAXS-Diffraktogramme von diesen Polymeren dargestellt. Nach der Kristallisation bei  $T_c = -20^\circ\text{C}$  beobachtet man in beiden Fällen zwei für die monokline Einheitszelle von PEG charakteristische Bragg-Reflexionen (120) und (032)\*. Die zugehörige Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{WAXS}}$  liegen etwas unterhalb von 50 %, was darauf hindeutet, dass nur eine von zwei PEG-Ketten kristallisiert. Die beiden Arten von BZ-Defekten befinden sich dabei in der amorphen Phase in der Nähe der Kristalloberfläche.

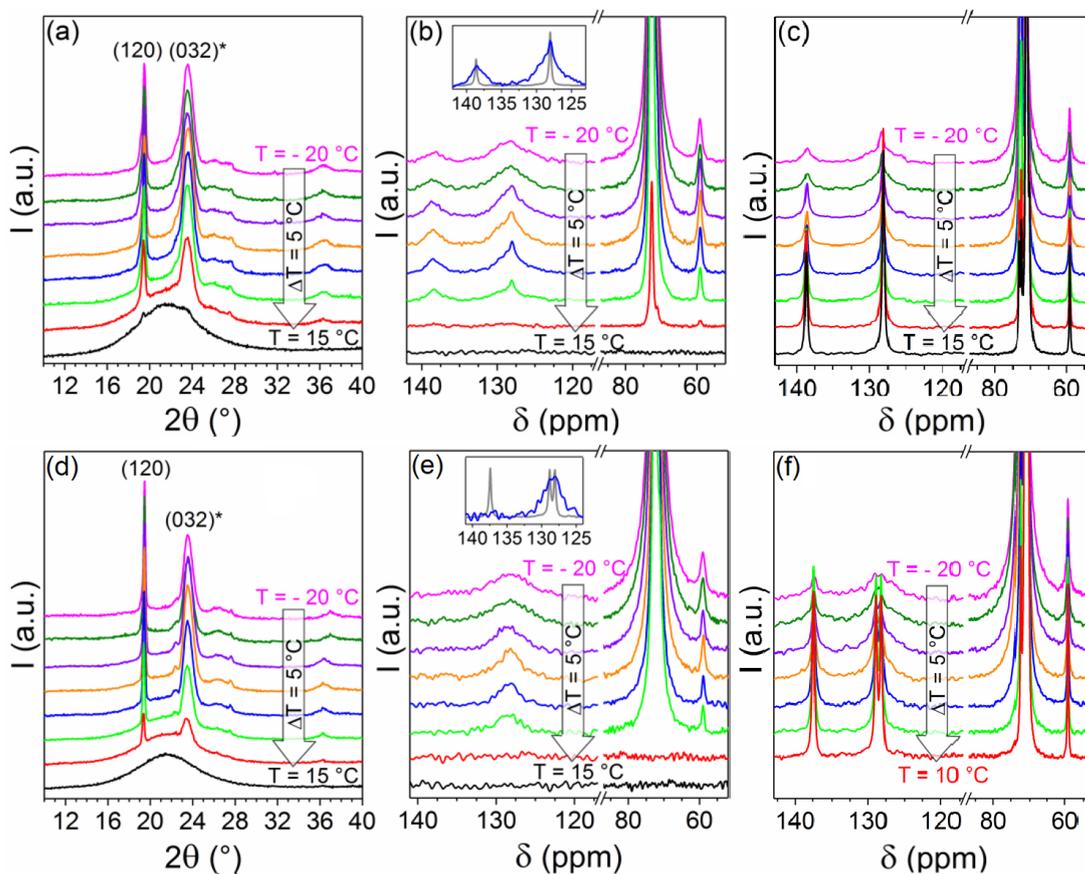


Abbildung 6.17.: Daten aus der Weitwinkel-Röntgenstreuung und NMR an  $\text{PEG}_9$ -*para*BZ- $\text{PEG}_9$  (obere Reihe, (a-c)) und  $\text{PEG}_9$ -*ortho*BZ- $\text{PEG}_9$  (untere Reihe, (d-f)) während des Aufheizvorganges von  $T_c = -20^\circ\text{C}$  auf  $15^\circ\text{C}$  in  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  Schritten. (a, d) WAXS-Diffraktogramme. Durch die Miller-Indizes sind die beiden Reflexionen der PEG-Einheitszelle mit der höchsten Intensität gekennzeichnet. (b, e)  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR-Spektren. Die eingefügte Grafik zeigt im Vergleich das CP-Spektrum bei  $0^\circ\text{C}$  (blau) und das zugehörige SP-Spektrum bei  $15^\circ\text{C}$  (grau). (c, f)  $^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektren. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

Während des Aufheizvorganges können nur die thermische Ausdehnung des Kristallgitters, aber keine signifikanten Veränderungen in Bezug auf die Kristallstruktur wie das Auftreten von neuen Reflexionen beobachtet werden. Diese Beobachtungen werden von den Ergebnissen der NMR bestätigt. In Abb. 6.17(b) und (e) sind die temperaturabhängigen CP-Spektren der beiden Proben dargestellt (für die Zuordnung von Resonanzen siehe Abb. D.5(a) und (c)). Nach der Kristallisation und bis zum finalen Schmelzen der Probe erscheinen nur die Resonanzen der Methylen- und Methoxy-Gruppen bei 72 ppm und 59 ppm entsprechend als scharfe Signale. Gleichzeitig werden dieselben Resonanzen auch im SP-Spektrum (Abb. 6.17(c) und (f)) beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass nur ein PEG<sub>9</sub>-Arm kristallisiert, während der andere die amorphe Phase ausbildet. Die Benzol-Resonanzen erscheinen bei beiden Proben als breite amorphe Signale, deren Position aufgrund des fehlenden  $\gamma$ -*gauche*-Effektes mit den Resonanzen der geschmolzenen Probe übereinstimmt (siehe eingefügte Grafik in Abb. 6.17(b) und (e)). Daraus lässt sich schließen, dass sich die BZ-Ringe in der mobil-amorphen Phase, vermutlich in der Nähe der Lamellenoberfläche, befinden und dadurch eine breite Verteilung an chemischen Verschiebungen aufweisen. Dieses Bild bleibt im gesamten Temperaturbereich für beide Arten von BZ-Defekten unverändert. Für die *para*BZ-Probe wird nur eine temperaturbedingte Verschärfung der protonierten BZ-Resonanz bei 128 ppm beobachtet. Somit wird auch über die NMR bestätigt, dass bei den *para*- und *ortho*-substituierten Proben keine Phasentransformation aufgrund des Einbaus von BZ-Defekten in die Lamelle stattfindet.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesem Kapitel auf einen Blick:

- Der Benzol-Defekt beeinflusst auf komplexe Weise den temperaturabhängigen Verlauf der NMR-Kristallinität und des zweiten Moments  $M_2$  der Linienform.
- Bei der *meta*-substituierten Probe erfolgt der Einbau von BZ-Defekten in die Lamelle bereits während der primären Kristallisation.
- Bei den *para*- und *ortho*-substituierten Proben wird dagegen kein Einbau von BZ-Defekten beobachtet.

## 6.6. Kettenneigung in kristallinen Bereichen

Nach der Diskussion der kristallinen Struktur aller Proben mit einem punktförmigen Defekt in der Mitte der Kette wenden wir uns der Frage zu, warum einige solcher Defekte in die Lamelle eingebaut werden können und andere in der amorphen Phase verbleiben. Der Grund dafür liegt offensichtlich an der Geometrie der Proben, welche durch die unterschiedlichen Substitutionsmuster gegeben ist. Der Zusammenhang zwischen der Probengeometrie und der kristallinen Struktur wird durch die Betrachtung der Besonderheiten des Kristallisationsprozesses verständlich. Bislang wurde für alle Proben das klassische Modell einer kristallinen Lamelle angenommen: Die PEG-Ketten nehmen im kristallinen Zustand die Form der  $7_2$ -Helices an, deren Längsachsen parallel zur Lamellendicke und senkrecht zu deren Oberfläche angeordnet sind. [5] Der Neigungswinkel der Längsachsen der Helices zur Kristalloberfläche ist in diesem Fall gleich Null. Im Kap. 3.1.2 wurde aber deutlich gemacht, dass dieses Bild aufgrund der Dichteanomalie in den amorphen Bereichen nicht realistisch ist. Bei den vorliegenden Proben stellt sich das Problem des Dichteüberschusses als besonders akut dar, da der Defekt in der Mitte der Kette die Polymerkonzentration in der amorphen Phase zusätzlich erhöht. Fritzsching et al. diskutieren gleich mehrere Mechanismen zur Reduzierung der überschüssigen Dichte in amorphen Bereichen. [4] Nachfolgend versuchen wir, diese

auf unsere Proben anzuwenden.

Wie schon erwähnt, kristallisieren die Polymerketten der untersuchten Proben aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichtes stets in einer ungefalteten Konformation. Somit verbleiben alle Ketten, welche das Kristall verlassen, in der amorphen Phase. Die Möglichkeit zur Rückfaltung und zur Reduzierung der Polymerkonzentration in der amorphen Phase ist also nicht gegeben, da die Kettenlänge für die Bildung von Schleifen zu kurz ist. Eine weitere Möglichkeit, die Menge an amorphen Polymerketten zu kontrollieren, besteht in der Terminierung der Kettenenden an der Kristalloberfläche, sodass diese gar nicht in die amorphe Phase eindringen. In der Tat wird das anhand der CP- und SP-Spektren bestätigt (siehe Abb. 6.16 und 6.17). Die Resonanzen der Methoxy-Endgruppen erscheinen in beiden Typen von Spektren, woraus folgt, dass die Endgruppen auch in der kristallinen Phase enthalten sind. Des Weiteren muss die Orientierung der Polymerketten bei dem Eintritt in die nicht-kristallinen Bereiche vorzugsweise senkrecht zur Lamellenoberfläche sein. Dies würde die relative Dichte in den amorphen Bereichen zusätzlich absenken. Das nächste und wichtigste Merkmal der kristallinen Lamelle ist die Neigung der Ketten in den Kristalliten, welche bereits von Flory diskutiert wird. [3] Die Kettenneigung (*chain tilt*) führt einerseits zur Zunahme der Segmentdichte in den kristallinen Bereichen und andererseits zur Vergrößerung der relativen Fläche pro Kette am Austrittsort auf der Kristalloberfläche und somit zur Minimierung der amorphen Dichte. Eine schematische Darstellung der semikristallinen Struktur, welche alle der oben beschriebenen Merkmale enthält, ist in der Abb. 6.18 dargestellt. Die Konturlänge der Ketten  $L_c$  im Kristall ist im Falle der geneigten Ketten länger als die Lamellendicke  $d_c = L_c \cos \phi$ . Der Neigungswinkel  $\phi$  lässt sich also nach  $\phi = \arccos(d_c/L_c)$  ermitteln.

Unter der Annahme, dass die nicht-kristallinen PEG-Ketten senkrecht zur Lamellenoberfläche orientiert sind, definiert der Winkel zwischen den Substituenten-Ketten  $\theta$  in den untersuchten Proben den Neigungswinkel  $\phi = 180^\circ - \theta$  der Ketten in der kristallinen Phase (siehe Abb. 6.19). Für die *meta*-substituierte Benzol-Probe mit  $\theta = 120^\circ$  berechnet sich der Neigungswinkel zu  $\phi = 60^\circ$ , was leicht oberhalb des Bereiches von  $41^\circ \leq \phi \leq 52^\circ$  von defektfreiem PEG liegt. [4] Die zweite Probe, bei der der Einbau von Defekten in die kristalline Lamelle beobachtet wird, ist die Triazol-substituierte PEG-Kette mit  $\theta = 144^\circ$ . Der Neigungswinkel beträgt in diesem Fall  $36^\circ$ . Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert  $35.4^\circ$ , welcher sich aus dem monoklinen Winkel

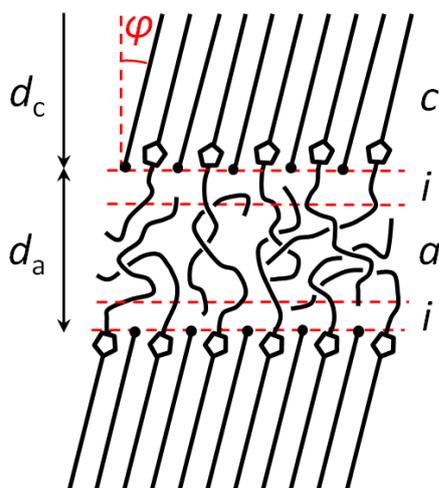


Abbildung 6.18.: Schematische Darstellung der teil-kristallinen Struktur von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> nach dem Einbau von Triazol-Ringen (offene Pentagone) in die kristalline Lamelle. Dargestellt sind die einzelnen Polymerketten, welche kristalline (c), intermediäre (i) und mobil-amorphe (a) Phasen ausbilden.  $\phi$  stellt den Neigungswinkel der Ketten in der kristallinen Phase zur Lamellennormale dar.  $d_c$  ist die Dicke der kristallinen und  $d_a$  der mobil-amorphen Phase. Die semikristalline Struktur weist folgende Merkmale auf: Die kristallinen Ketten sind geneigt; aufgrund des geringen Molekulargewichtes weisen die Ketten keine Rückfaltung auf und die Kettenenden (schwarze Kreise) sind an der Kristalloberfläche terminiert.

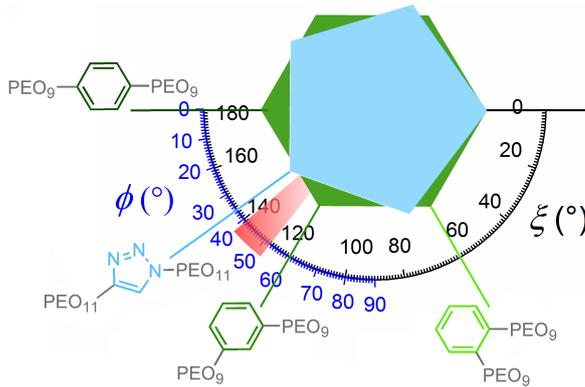


Abbildung 6.19.: Zusammenhang zwischen der Geometrie, definiert durch den Winkel  $\theta$  zwischen den Substituenten-Ketten, und dem möglichen Neigungswinkel  $\phi$  der Ketten in kristallinen Bereichen. Der linke PEG-Arm befindet sich in der kristallinen Phase, während der rechte (überlagert für alle vier Proben) zum amorphen Bereich gehört. Die Neigungswinkel  $41^\circ \leq \phi \leq 52^\circ$  des defektfreien PEG sind rot dargestellt. Abbildung adaptiert aus [216].

der Einheitszelle  $\beta = 125.4^\circ$  mittels  $\phi = \beta - 90^\circ$  ermitteln lässt. [187] Das bestätigt, dass der Neigungswinkel einfach anhand des Substitutionswinkels zwischen den PEG-Armen abgeschätzt werden kann. Der auf diese Weise berechnete Wert für  $\phi$  ist etwas kleiner als der für PEG-Homopolymere erwartete Bereich.

Bei den Proben mit dem *para*BZ- oder *ortho*BZ-Defekt wird der Einbau des BZ-Ringes in den Kristall weder während der primären Kristallisation noch während des Aufheizvorganges beobachtet. Im Falle der *para*BZ-substituierten Probe erfordert der Einbau des BZ-Defektes in die Lamelle eine Anordnung von kristallinen Helices parallel zur Lamellendicke ( $\phi = 0^\circ$ , siehe Abb. 6.19), was dem klassischen Modell der kristallinen Lamelle entspricht. [5] Aufgrund der fehlenden Kettenneigung in den kristallinen Bereichen würde es in diesem Fall zu einem Dichteüberschuss in der amorphen Phase kommen. Der *para*BZ-Defekt kann aus diesem Grund nicht in die Lamelle aufgenommen werden. Bei der *ortho*BZ-Probe kristallisiert ebenfalls nur ein PEG-Arm. Der Einbau des Defektes würde dazu führen, dass die zweite Kette aufgrund des Winkels  $\theta = 60^\circ$  zwischen den PEG-Armen die Oberfläche der kristallinen Lamelle durchkreuzt.

Die oben aufgeführten theoretischen Überlegungen zur Abschätzung der Kettenneigung in kristallinen Bereichen wurden mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) überprüft. Für die Analyse der SAXS-Daten wurde die Methode der Elektronendichte-Korrelationsfunktion nach Strobl verwendet. [241] Damit ist es möglich, die Dicken von kristallinen und amorphen Phasen separat zu bestimmen und anhand dieser Daten den Neigungswinkel der Ketten in der kristallinen Phase zu berechnen. In Abb. 6.20 sind die temperaturabhängigen SAXS-Messungen an drei PEG<sub>9</sub>-BZ-PEG<sub>9</sub>-Proben dargestellt. Nach der Kristallisation bei  $T_c = -20^\circ\text{C}$  weist die *meta*BZ-substituierte Probe zwei Peaks auf, was auf eine lamellare Struktur hindeutet. Die zugehörige Längenperiode  $L = d_c + d_a$  kann anhand der Position des Maximums erster Ordnung bei etwa  $q^* = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$  berechnet werden und ergibt sich zu  $L = 2\pi/q^* = 70.8 \text{ \AA}$ . Die Analyse der SAXS-Daten mit Hilfe der Korrelationsfunktion liefert eine kristalline Dicke von  $d_c = 22.2 \text{ \AA}$ . Anhand dieses Wertes wird ein Neigungswinkel der kristallinen Ketten von  $\phi = 38^\circ$  berechnet. Für die Konturlänge  $L_c$  wird dabei der Wert von  $28.3 \text{ \AA}$  verwendet, welcher der Länge eines kristallinen PEG<sub>9</sub>-Armes in der helikalen Konformation entspricht. Die Größe des Defektes wird dabei nicht berücksichtigt, da dieser nicht zur kristallinen Phase gehört. Mit ansteigender Temperatur erfolgt die Ausbildung von größeren Strukturen. Bei  $T = 5^\circ\text{C}$  verschiebt sich das erste Maximum zu  $q^* = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , was einer Längenperiode von  $124 \text{ \AA}$  entspricht.

Bei der *meta*BZ-Probe erscheint nach der Kristallisation der Streupeak erster Ord-

nung bei  $q^* = 0.097 \text{ \AA}^{-1}$  (Abb. 6.20(b)). Die Längenperiode beträgt in diesem Fall  $64.5 \text{ \AA}$ . Die Dicke der kristallinen Schicht steigt von  $23.6 \text{ \AA}$  bei  $T = -20^\circ\text{C}$  auf  $28.3 \text{ \AA}$  bei  $T = 0^\circ\text{C}$ , was einer Änderung von  $\Delta L_c = 4.7 \text{ \AA}$  entspricht und mit der Größe des Benzol-Ringes von  $4.9 \text{ \AA}$  vergleichbar ist. [218] Für die *meta*BZ-Probe ergibt sich bei  $T = -20^\circ\text{C}$  ein Neigungswinkel von  $\phi = 33.5^\circ$ .

Die *ortho*BZ-substituierte Probe weist bei  $T_c = -20^\circ\text{C}$  eine komplexe Struktur mit zwei Maxima erster Ordnung bei  $q_1^* = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_2^* = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  auf. Somit sind zwei Typen von Lamellen mit unterschiedlichen Längenperioden  $L_1 = 54.7 \text{ \AA}$  und  $L_2 = 47.0 \text{ \AA}$  vorhanden. Ein ähnliches Bild wurde bereits beim Homopolymer PEG<sub>22</sub> beobachtet [187] und ist eine direkte Folge der Polydispersität der Probe. Während des Aufheizvorganges schmilzt die kleinere Lamelle (bestehend aus kürzeren PEG-Ketten) bereits bei tiefen Temperaturen, was zum Verschwinden des zweiten Streupeaks führt. Bei  $T = 0^\circ\text{C}$ , wo nur ein Typ von Lamellen vorliegt, beträgt die Dicke der kristallinen Bereiche  $d_c = 25.3 \text{ \AA}$ , woraus ein Neigungswinkel von  $27^\circ$  resultiert.

Der mit Hilfe von SAXS bestimmte Wert für den Neigungswinkel der kristallinen Ketten in der *meta*BZ-Probe fällt deutlich kleiner aus, als es anhand der Probengeometrie vorhergesagt wurde. Der Grund dafür ist die helikale Struktur von kristallinen PEG-Ketten, welche aufgrund einer dichten Packung eine höhere Dichte als in den amorphen Bereichen aufweist. Dadurch ist die Kettenneigung bei den Polymeren mit einer räumlichen Helixstruktur weniger ausgeprägt als bei den Polymeren mit planaren Helices. [4] Der experimentell bestimmte Wert von  $\phi = 33.5^\circ$  entspricht dem Gleichgewicht zwischen der Geometrie der Probe und den oben aufgeführten Mechanismen zur Reduzierung der Dichte der amorphen Phase. Die Kettenneigung wird bei der *para*BZ- und *ortho*BZ-Probe ebenfalls nachgewiesen. Der Grund dafür ist der nicht eingebaute BZ-Defekt in der Nähe der Lamellenoberfläche, welcher die Dichte der amorphen Bereiche zusätzlich erhöht. [242] Als Folge ist eine Neigung von kristallinen Ketten vonnöten, um den Dichteüberschuss auszugleichen.

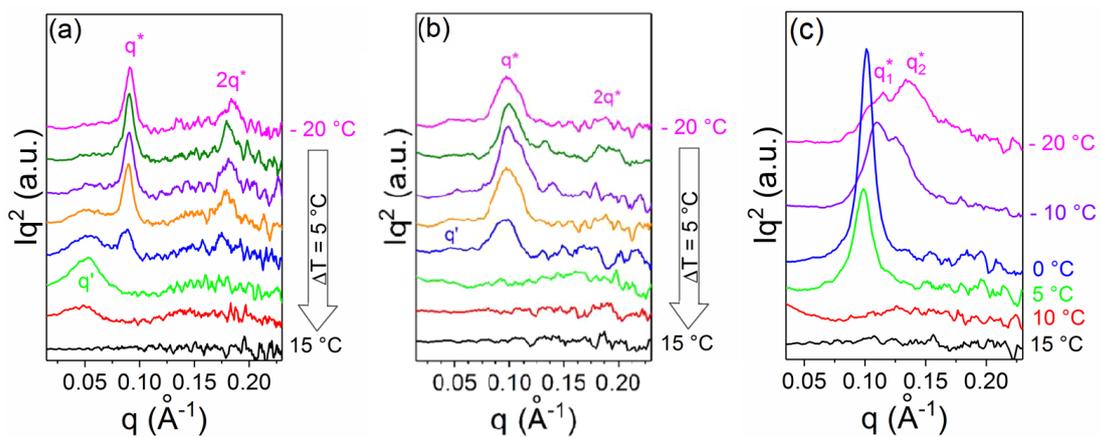


Abbildung 6.20.: Hintergrundkorrigierte Daten aus der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) an PEG<sub>9</sub>-BZ-PEG<sub>9</sub> während des Aufheizvorganges von  $T_c = -20^\circ\text{C}$  auf  $15^\circ\text{C}$ . Die drei Proben unterscheiden sich nach ihrem Substitutionsmuster des zweiten PEG-Armes: (a) *para*BZ, (b) *meta*BZ und (c) *ortho*BZ. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

### 6.7. Zusammenfassung: Lineare Polymere mit einem punktförmigen Defekt

Der Einfluss eines punktförmigen Defektes auf die Kristallisation und die intrakristalline Dynamik von linearem PEG wurde mittels DSC, Röntgenstreuung, dielektrischer Spektroskopie und NMR untersucht. Im Falle des 1,2,3-Triazols in der Mitte der PEG<sub>22</sub>-Kette stellt sich heraus, dass der TR-Ring sowohl die molekulare Struktur der kristallinen Phase als auch die molekulare Beweglichkeit signifikant verändert. Die <sup>1</sup>H-FID-Analyse an PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> zeigt eine geringere Kristallinität und einen veränderten Temperaturverlauf von  $\chi_c$  im Vergleich zum Homopolymer gleicher Länge. Des Weiteren weist die Triazol-haltige Probe Polymorphismus auf. Die beiden Kristalltypen unterscheiden sich bezüglich der Position des TR-Ringes: Während sich in der *TTPh* die TR-Ringe außerhalb der kristallinen Lamelle befinden, sind sie in der *HTPh* in den Kristall eingebaut. Dabei verringern sich die Abstände zwischen den Helices und ein neuer Bragg-Reflex tritt auf. Der Phasenübergang von einer zur anderen Kristallform erfolgt in einem breiten Temperaturbereich zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $10^\circ\text{C}$ , in dem beide Phasen koexistieren. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Phasentransformation irreversibel ist. Grund dafür sind die stabilisierenden C–H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den TR-Ringen. In Bezug auf die intrakristalline Dynamik werden folgende Veränderungen festgestellt: In der *TTPh* von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> werden dieselben helikalen Sprünge ( $\alpha_c$ -Mobilität) wie in den Kristalliten des defektfreien Homopolymers PEG<sub>22</sub> nachgewiesen. Beim Übergang in die *HTPh* wird die Dynamik der PEG-Ketten stark unterdrückt. Auf der Zeitskala des NMR-Experimentes erscheinen die Ketten als statisch. Der Einbau von TR-Ringen in die kristalline Lamelle führt somit zur Transformation des  $\alpha_c$ -mobilen Kristalls (*TTPh*) in ein *crystal-fixed*-Polymer (*HTPh*). Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie wurde gezeigt, dass die immobilisierten PEG-Ketten die sprunghafte Dynamik der TR-Ringe ( $\pi$ -flips) in der *HTPh* nicht einschränken. Zusätzlich muss bemerkt werden, dass der Einbau des Triazol-Defektes in das Kristall eine Folge der thermisch aktivierten Lamellenverdickung ist, welche stets die  $\alpha_c$ -Mobilität der Ketten und das Oberflächenschmelzen benötigt.

Anschließend wurden lineare Proben mit einem Benzol-Ring in der Mitte der PEG<sub>18</sub>-Kette untersucht. Der BZ-Ring ermöglicht drei verschiedene Probengeometrien, vorgegeben durch das Substitutionsmuster des zweiten PEG<sub>9</sub>-Armes. Das Ziel der Untersuchungen war das Studium des Kristallisationsverhaltens von BZ-haltigen Polymeren, insbesondere der Nachweis von möglichen Phasentransformationen, die mit dem Einbau der BZ-Defekte in die kristalline Struktur verbunden sind. Die Untersuchungen mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung und NMR ergeben, dass bei tiefen Temperaturen die kristalline Lamelle, ähnlich dem Homopolymer PEG<sub>22</sub>, nur aus einem der beiden PEG<sub>9</sub>-Arme besteht. Der BZ-Defekt befindet sich weitgehend außerhalb der Lamelle. Anhand der <sup>1</sup>H-FID-Daten kann man schließen, dass die PEG-Ketten wie bei dem Homopolymer Helixsprünge ausführen. Ebenso wie der Triazol- führt der BZ-Ring in der Mitte der PEG-Kette zur Reduktion des kristallinen Anteils im gesamten Temperaturbereich. Die *ortho*-substituierte Probe zeigt aufgrund einer komplexen lamellaren Struktur aus zwei Lamellentypen die geringste Temperaturstabilität. In den temperaturabhängigen WAXS-Untersuchungen an den *para*BZ- und *ortho*BZ-Proben können von der Kristallisation bis zum Schmelzen keine Veränderungen der kristallinen Struktur nachgewiesen werden. Das wird auch seitens der NMR-Untersuchungen bestätigt. Bei der *meta*BZ-substituierten Probe wird dagegen eine temperaturinduzierte Phasentransformation nachgewiesen. Diese äußert sich im Auftreten von zwei neuen

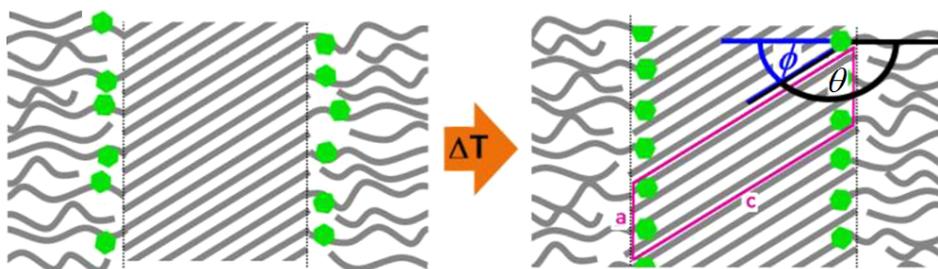


Abbildung 6.21.: Schematische Darstellung des Einbaus der BZ-Ringe (grün) in die Lamelle von PEG<sub>9</sub>-*meta*BZ-PEG<sub>9</sub> während des Aufheizvorganges unterhalb  $T_m$ . Eingezeichnet sind die Einheitszelle (rosa), der Winkel zwischen den Substituenten-Ketten  $\theta$  und der Neigungswinkel  $\phi$ . Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

WAXS-Reflexionen sowie mehreren scharfen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen im Bereich der Benzol-Resonanzen im CP-Spektrum und kann über die Aufnahme der BZ-Ringe in die kristalline Lamelle erklärt werden. Mit ansteigender Temperatur erhöht sich der Anteil der kristallinen *meta*BZ-Ringe kontinuierlich weiter. Da die Phasentransformation bis zum finalen Schmelzen nicht vollständig abgeschlossen wird (CP-Spektren weisen eine Überlagerung von kristallinen und amorphen Resonanzen der BZ-Ringe auf), kann keine reine *HTPh* der *meta*BZ-Probe selektiert werden. Aus diesem Grund wurden keine  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen durchgeführt, sodass keine Erkenntnisse zur intrakristallinen Dynamik von BZ-Ringen und PEG-Helices vorliegen.

Als Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Triazol- und Benzol-Proben in Bezug auf den Einbau der punktförmigen Defekte in die Lamelle wird die Kettenneigung in kristallinen Bereichen nahegelegt. Eine Visualisierung des Einbaus des *meta*BZ-Defektes in die zugehörige kristalline Struktur mit geneigten Ketten ist in der Abb. 6.21 dargestellt und lässt sich auch auf die Triazol-haltige Probe übertragen. Aufgrund eines Dichteüberschusses in amorphen Bereichen, welcher durch die Defekte in der Nähe der Lamellenoberfläche zusätzlich erhöht wird, muss die Primärkristallisation von allen Proben sofort mit geneigten Ketten erfolgen. Der Neigungswinkel kann dabei direkt aus dem Substitutionsmuster abgeschätzt werden. Im Falle der Triazol- und der *meta*BZ-Proben liegt der Bindungswinkel der beiden PEG-Arme in der Nähe des theoretischen Wertes vom Homopolymer, wodurch der Einbau solcher Defekte möglich wird. Dagegen können die *para*BZ- und *ortho*BZ-Defekte aufgrund der Struktureinschränkungen nicht in den Kristall aufgenommen werden. Im Falle der *para*BZ-Probe bedeutet der Ausschluss des BZ-Defektes, dass auch bei diesem Polymer geneigte Lamellen geformt werden, was anhand von SAXS-Messungen bestätigt wurde. Der experimentelle Wert für den Neigungswinkel aus der Weitwinkel-Röntgenstreuung der *meta*BZ-Probe ist jedoch geringer, als anhand der Probengeometrie abgeschätzt wird. Vermutlich ist dafür die räumliche Helixstruktur von PEG verantwortlich, bei der die geneigte Anordnung der Ketten weniger ausgeprägt ist.

Die neuen Erkenntnisse bezüglich des Einbaus von Defekten sowie der Kettenneigung in kristallinen Bereichen spielen eine wichtige Rolle bei der Interpretation von Daten der PEG-Proben mit zwei Triazol-Defekten in der Mitte der Kette. [243, 244] Die WAXS-, SAXS- und Festkörper-NMR weisen bei diesen Proben einen vollständigen oder partiellen Einbau von komplexen TR-Defekten auf. Eine geneigte Anordnung der Ketten ist auch hier notwendig, um die Dichteunterschiede zwischen der kristallinen und amorphen Phase zu kompensieren.

## 7. Topologie und Kristallisation von PEG-Netzwerken

Wie im Kapitel 4 gezeigt wurde, spielt die Netzwerkarchitektur eine wichtige Rolle in Bezug auf die Materialeigenschaften sowie die Fähigkeit der Elastomere zu kristallisieren. Die Positionierung von reaktionsfähigen funktionalen Gruppen an den Kettenenden der Netzwerkbausteine und die Wahl einer effizienten und zugleich selektiven Vernetzungsreaktion sind zwei Strategien, die oft genutzt werden, um die Kontrolle über die resultierende Netzwerkstruktur zu erlangen. [101] Beide Ideen wurden bei der Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Netzwerkproben umgesetzt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der endgruppenvernetzten PEG-Elastomere präsentiert, welche mittels „Click“-Chemie synthetisiert wurden. Als Resultat einer solchen „Click“-Reaktion werden die PEG-Arme der Netzwerkmonomere durch einen 1,2,3-Triazol-Ring miteinander verbunden. Dabei wirkt der Triazol-Ring in der PEG-Kette als ein punktförmiger Defekt. Somit ergibt sich eine direkte Verbindung zu den im Kap. 6 untersuchten linearen Proben mit einem Triazol-Ring in der Mitte der PEG-Kette. Der gleiche Netzwerktyp wurde bereits in einer Vorarbeit hinsichtlich der Netzwerktopologie untersucht. [113] Dabei lag der Schwerpunkt auf der Charakterisierung der Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von Größe und Konzentration der Netzwerkmonomere während des Synthesevorganges. Der Fokus der jetzigen Untersuchungen liegt hauptsächlich auf dem Kristallisationsverhalten der PEG-Netzwerke. Insbesondere konzentrieren wir uns auf zwei Fragen: Wie erfolgt die Ausbildung von kristallinen Lamellen in vernetzten Proben und wie wirkt sich der Triazol-Ring auf die kristalline Struktur und intrakristalline Dynamik der PEG-Elastomere aus.

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst Ergebnisse aus verschiedenen NMR-Methoden präsentiert, welche zur Charakterisierung der Netzwerkstruktur eingesetzt wurden. Das Ziel ist, die Anteile verschiedener Verknüpfungsarten und topologischer Defekte zu ermitteln. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Netzwerktopologie werden anschließend zusammen mit den Ergebnissen aus den kalorimetrischen Messungen und Röntgenstreuung, gestützt durch die Daten aus der NMR-Spektroskopie, für die Erstellung eines Kristallisationsmodells verwendet.

### 7.1. Untersuchte Proben

Die endgruppenvernetzten PEG-Elastomere wurden mittels Azid-Alkin Cycloaddition aus bifunktionalen linearen PEG-Oligomeren unterschiedlicher Länge und trifunktionalen sternförmigen PEG-Oligomeren konstanter Länge synthetisiert. Abb. 7.1 zeigt die beiden Netzwerkmonomere  $A_2$  und  $B_3$  zusammen mit der resultierenden (idealen) Struktur. Eine intramolekulare Reaktion ist dabei aufgrund der Selektivität der verwendeten Synthesemethode ausgeschlossen. Die Netzwerkproben werden als PEG( $S$ - $M_w$ ) und die Homopolymere als PEG( $M_w$ ) bezeichnet, wobei  $M_w$  das Molekulargewicht des linearen PEG-Oligomers ist. Für die sternförmigen Oligomere wird die Nomenklatur PEG( $S$ ) verwendet. Die Vernetzungsreaktion zwischen den Alkin- und Azid-Endgruppen wird als „Click“-Reaktion bezeichnet. [127] Unter Anwesenheit eines Kupfer-Katalysators reagieren zwei Kohlenstoffatome mit drei Stickstoffatomen zu

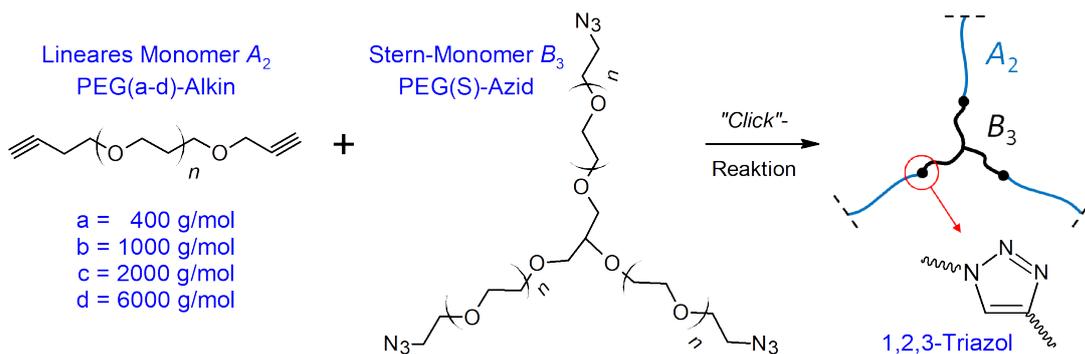


Abbildung 7.1.: Synthese von endgruppenvernetzten PEG-Netzwerken mittels „Click“-Chemie. Die „Click“-Reaktion (*copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*, CuAAC) findet zwischen den Alkin- und Azid-Endgruppen der Netzwerk-Monomere  $A_2$  und  $B_3$  statt und führt zur Entstehung eines 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol-Ringes, welcher als punktförmiger Defekt in die PEG-Kette eingebaut wird. Das Molekulargewicht des bifunktionalen Monomers  $A_2$  wurde zwischen 400 g/mol und 6000 g/mol variiert, während das trifunktionale Monomer  $B_3$  ein konstantes Molekulargewicht von 1000 g/mol (etwa 330 g/mol pro PEG-Arm) aufwies. Für eine detaillierte Beschreibung des Synthesevorganges siehe Ref. [113] und [245].

einem 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol-Ring. Dieser wird als punktförmiger Defekt in die PEG-Kette eingebaut (schwarze Punkte in Abb. 7.1), wodurch dieselbe molekulare Architektur wie bei der Triazol-substituierten linearen Probe PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> (Abb. 6.2(a)) entsteht. Der einzige Unterschied liegt in der Länge der PEG-Arme: Während die eine PEG-Kette an der Seite des sternförmigen PEG-Oligomers ein konstantes Molekulargewicht von etwa 330 g/mol hat, weist die andere PEG-Kette ein variables Molekulargewicht zwischen 400 g/mol und 6000 g/mol auf. Während der Synthesereaktion betrug die Polymerkonzentration für alle Proben etwa 225 g/L. [245] Aus der Literatur ist bekannt, dass die Überlappungskonzentration für die Tetra-PEG-Netzwerke, bestehend aus den Monomeren  $A_4$  und  $B_4$ , bei etwa  $c^* \approx 60 \text{ g/L}$  liegt. [126] Aufgrund der kleineren Funktionalität sollte  $c^*$  für die Netzwerkmonomere  $A_2$  und  $B_3$  höher, jedoch unterhalb von 225 g/L liegen, sodass die Synthese unter optimalen Bedingungen ablief.

Für die Untersuchungen mittels  $^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektroskopie wurden die Netzwerk-Proben im trockenen Zustand in kleine Stücke geschnitten und in einen MAS-Rotor mit einem Durchmesser von 4 mm umgefüllt. Der Vorteil der Charakterisierung von Proben im trockenen und nicht im aufgequollenen Zustand liegt in einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis, weil mehr Probenmaterial in einen MAS-Rotor passt. Die Messung erfolgte oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Elastomers, sodass alle Bereiche der Probe zum SP-Signal gleichermaßen beigetragen haben. Für die  $^1\text{H}$  Multiquanten-Untersuchungen wurden die Netzwerk-Proben in  $\text{D}_2\text{O}$  für 24 Stunden bei Raumtemperatur bis zum Gleichgewichtszustand aufgequollen. Anschließend wurden die aufgequollenen Proben in kleine Stücke geschnitten, in ein Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm umgefüllt und zusammen mit einem kleinen  $\text{D}_2\text{O}$ -Überschuss abgeschmolzen. Dadurch wurde die Austrocknung der Proben auch bei längeren Messzeiten verhindert. Alle weiteren experimentellen Details können der Referenz [245] entnommen werden.

## 7.2. Charakterisierung der Netzwerkstruktur

Zur Charakterisierung der Netzwerkstruktur wurden für alle Proben im trockenen Zustand  $^{13}\text{C}$  SP MAS-Spektren oberhalb der Schmelztemperatur aufgenommen und in der Abb. 7.2 dargestellt. Neben dem stärksten Signal der EO-Einheiten bei etwa 71 ppm ist ein Signal vom Verzweigungspunkt des Stern-Monomers bei 78 ppm aufgelöst. Auch die Resonanzen der Triazol-Ringe, welche infolge der „Click“-Reaktion gebildet wurden, sind bei 123 ppm und 143 ppm zu sehen. Zusätzlich wurde bei 61 ppm eine  $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Resonanz von OH-terminierten, freien Kettenenden aus der Synthese von funktionalen Endgruppen der Netzwerkmonomere detektiert. Die Resonanzen der Alkin-Endgruppen konnten weder mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta = 75.0$  ppm [246]) noch mit Hilfe der Infrarotspektroskopie detektiert werden. [245] Daraus folgt, dass alle funktionalen Endgruppen miteinander reagiert haben. Zur Kontrolle der Vernetzungsreaktion wurden die  $^{13}\text{C}$ -Spektren anschließend integriert und die berechneten Resonanzintensitäten mit den theoretisch erwarteten Werten verglichen (siehe Tab. E.1 im Anhang). Der relative Anteil an OH-terminierten, freien Kettenenden lag für alle Proben zwischen 2.3 % und 4.2 %. Somit kann festgestellt werden, dass die verwendete „Click“-Reaktion sehr effizient ablief und fast alle funktionellen Endgruppen der linearen und Stern-Monomere miteinander reagiert haben.

Die Selektivität des verwendeten Syntheseansatzes, bei dem Reaktionen ausschließlich zwischen den unterschiedlichen Netzwerk-Monomeren  $A_2$  und  $B_3$  möglich sind, führt zur Ausbildung von Netzwerkstrukturen mit definierter, jedoch unterschiedlicher Ausdehnung. Die Abb. 7.3 zeigt die wichtigsten Verknüpfungsarten von zwei Stern-Monomeren in den untersuchten Netzwerkproben. Die kürzeste Verbindung (*single link*) besteht aus einem linearen Monomer, welches zwei Stern-Monomere miteinander verknüpft. Diese Art der Verbindung entspricht der idealen, elastisch aktiven Vernetzung ohne zyklische Defekte. Die nächste Verbindungsart ist eine zweifache Verknüpfung (*double link*). Sie entsteht, wenn zwei einfache Verknüpfungen durch zwei lineare Monomere miteinander verbunden werden, wodurch in der Mitte des Netzwerkstranges eine Sekundärschleife gebildet wird. Die Länge des Stranges wird somit mehr als doppelt so groß wie die einer einfachen Verbindung. Des Weiteren sind längere Netzwerkstränge möglich, welche durch die Aneinanderreihung von einfachen Verbindungen entstehen und als Verknüpfungen höherer Ordnung (*higher-order links*) bezeichnet werden. Es ist zu bemerken, dass mit steigender Länge der Verknüpfung eine Quervernetzung zu den

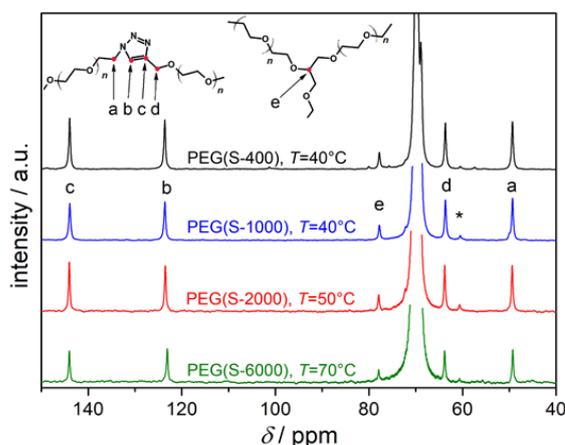


Abbildung 7.2.:  $^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektren von PEG-Netzwerken, aufgenommen oberhalb ihres Schmelzpunktes. Die Zuordnung von Resonanzen ist identisch für alle Proben. Die größte Resonanz bei 72 ppm entspricht dem Signal von EO-Einheiten. Die mit \* markierte Resonanz bei 61 ppm stammt von den unreaktierten  $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Endgruppen während der Synthese von funktionalen Netzwerkmonomeren. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

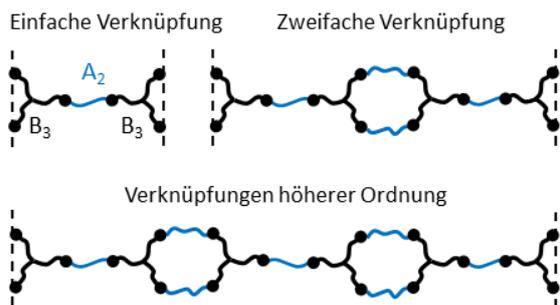


Abbildung 7.3.: Verschiedene elastisch aktive Verbindungsarten in einem endgruppenvernetzten Elastomer, bestehend aus den Netzwerk-Monomeren  $A_2$  und  $B_3$ . Die schwarzen Kreise repräsentieren die Triazol-Ringe. Alle Verbindungen länger als eine Doppelbindung werden zu den übergeordneten Strukturen gezählt.

benachbarten Strängen, z. B. im Bereich der Sekundärschleife, immer wahrscheinlicher wird.

Die Verteilung von Kettenlängen bzw. Molekulargewichten von verschiedenen Verknüpfungsarten einer Netzwerkprobe kann mittels  $^1\text{H}$ -Multiquanten (MQ) NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Diese Untersuchungsmethode liefert die Daten der residualen dipolaren  $^1\text{H}$ -Kopplung  $D_{\text{res}}$  für verschiedene Komponenten der MQ-Intensität, welche den Kettensträngen unterschiedlicher Länge zugeordnet werden können. Die Differenzierung erfolgt anhand der Anisotropie der Segmentbewegung, welche mit der Größe des Netzwerkstranges und somit der Vernetzungsdichte zusammenhängt (siehe Kap. 2.2.3). Für ein unverschlaufes Netzwerk gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Stärke der dipolaren Restkopplung  $D_{\text{res}}$  und dem Molekulargewicht  $M_c$  des Kettensegmentes zwischen den Vernetzungspunkten [122]:

$$D_{\text{res}} \propto S_b \propto M_c^{-1} \propto \nu_c, \quad (7.1)$$

wobei  $S_b$  der Ordnungsparameter des Kettensegmentes und  $\nu_c$  die Vernetzungsdichte des Elastomers ist. Die Elastizität nimmt also mit steigender Länge des Netzwerkstranges ab. Für Elastomere, deren Netzwerkstränge zwischen den Vernetzungspunkten größer als die Verschlaufungslänge des Polymers sind ( $M_c > M_e$ ), treten Verschlaufungseffekte auf (siehe Kap. 2.2.2). Dabei werden die Verschlaufungen als zusätzliche Vernetzungspunkte angesehen, deren Position sich entlang der Kette verschieben und so zu einer Verteilung von  $M_c$  und  $D_{\text{res}}$  führen kann. Allerdings sind die beiden Beiträge zur dipolaren Restkopplung sowie dem Ordnungsparameter nicht additiv und folgen einem komplexeren Zusammenhang [247]:

$$D_{\text{res}} \propto S_b \propto (M_c M_e)^{-0.5} \propto \nu_c. \quad (7.2)$$

Somit stellt das mittlere Ordnungsparameter nicht die durchschnittliche Länge des Netzwerkstranges zwischen den Knotenpunkten dar, sondern eine Kombination aus der Strang- und der Verschlaufungslänge. Das Entanglement-Molekulargewicht  $M_e$  von PEG liegt bei etwa 1700 g/mol [8], was in Bezug auf die untersuchten Netzwerke bedeutet, dass die Proben PEG(S-2000) und PEG(S-6000) von Verschlaufungseffekten besonders stark betroffen sind. Nichtsdestotrotz ist es möglich, verschiedene Komponenten eines MQ-Signals anhand ihrer unterschiedlichen dipolaren Restkopplung den in der Abb. 7.3 dargestellten Verknüpfungsarten zuzuordnen. Dabei muss beachtet werden, dass der oben erläuterte Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstante und dem Molekulargewicht des Netzwerkstranges für elastisch aktive lineare Ketten ohne zyklische Defekte gilt. Alle Verknüpfungen ab der zweiten Ordnung enthalten eine oder mehrere Sekundärschleifen, was zur Absenkung der Elastizität und somit der gemess-

nen dipolaren Kopplung führt. [124, 248]

Die Abb. 7.4 zeigt die Daten aus dem  $^1\text{H}$ -MQ Experiment. Die Beschreibung des MQ-Experiments erfolgte zusammen mit der vollständigen Datenanalyse im Kap. E.1. Dargestellt sind die relativen Anteile verschiedener elastischer Verknüpfungsarten (siehe Abb. 7.3) der aufgequollenen PEG-Elastomere sowie die Intensitäten der elastisch inaktiven Netzwerkdefekte (*tail*-Anteil). Einfachheitshalber ist mit dem *tail*-Anteil der reine Netzwerk-*tail* nach Abzug der Lösungsmittelkomponente gemeint (siehe Tab. E.2). Der relative Anteil an kürzestmöglichen, einfachen Verknüpfungen steigt mit der Molmasse des linearen Netzwerkmonomers  $A_2$ . Dies ist dadurch zu erklären, dass mit länger werdenden Ketten die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit den benachbarten Stern-Monomeren  $B_3$  zunimmt, während die Reaktionen mit dem selben  $B_3$ -Monomer unwahrscheinlicher werden. Die kürzesten Verknüpfungen machen aber in allen Proben weniger als 40 % aller Verbindungsarten aus. Daraus kann man schließen, dass die mit Hilfe der „Click“-Chemie synthetisierten Elastomere keine ideale Netzwerkstruktur aufweisen. Ferner muss beachtet werden, dass mit steigender Länge des Netzwerkmonomers die Verschlaufungsdichte zunimmt. Dies führt zur Verkürzung der effektiven Stranglänge und kann somit zur Verfälschung der relativen Anteile verschiedener Verknüpfungsarten zugunsten der kürzeren Vernetzungen führen. Der relative Anteil an zweifachen Verknüpfungen bleibt für alle Proben innerhalb des Fehlerintervalls nahezu konstant. Weiterhin ist auffällig, dass sich die Verknüpfungen höherer Ordnung sowie die Anteile an Netzwerkdefekten von Probe zu Probe stark unterscheiden und keinem klaren Trend folgen. Die mögliche Ursache für die großen Unterschiede zwischen den Proben wird im weiteren Verlauf noch diskutiert.

PEG-Netzwerke mit der gleichen Architektur wurden bereits in einer Vorarbeit von Samiullah et al. [113] untersucht. Ihre Charakterisierung wurde darin an einem Niederfeld-Spektrometer durchgeführt, woraus Abweichungen in den Komponentenanteilen aufgrund der Unterschiede in der Auflösung der Komponenten bezüglich ihrer  $T_2^*$ -Zeiten resultieren könnten. Die Komponentenanteile sowie die zugehörigen Kopplungskonstanten weisen Abweichungen zu unseren Ergebnissen auf. So wurde in der Vorarbeit ein Anstieg von inelastischen Defekten (*tail*-Anteil) mit steigendem Molekulargewicht des linearen Monomers  $A_2$  detektiert, während die aktuellen Ergebnisse keinen eindeutigen Zusammenhang liefern. Daraus lässt sich schließen, dass die Netzwerkarchitektur trotz der gleichen Synthesebedingungen nur bedingt reproduzierbar ist.

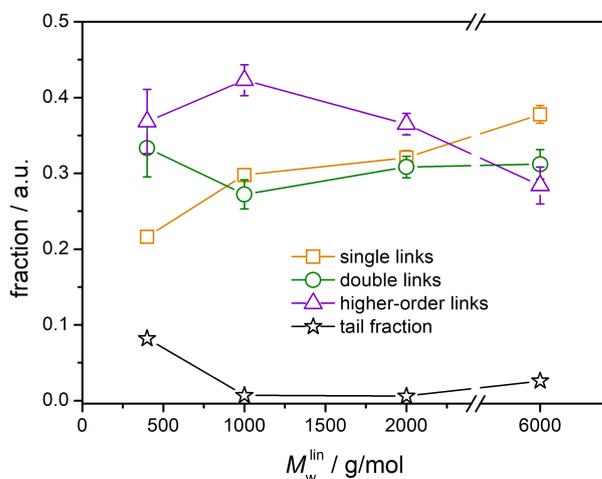


Abbildung 7.4.: Die relativen Anteile verschiedener Netzwerkstrukturen (siehe Abb. 7.3 und Tab. E.3) aus den  $^1\text{H}$  MQ NMR-Messungen an aufgequollenen PEG-Elastomeren, dargestellt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des linearen Monomers  $A_2$ . Die Normierung erfolgte auf die Summe der Intensitäten der drei Verknüpfungsarten und inelastischen Defekte nach Abzug des Lösungsmittelsignals.

Neben den linearen Verknüpfungen enthält die Netzwerkstruktur auch zyklische Strukturen verschiedener Ordnungen. In Bezug auf die mechanischen und elastischen Eigenschaften der Probe werden diese als Defekte betrachtet, da sie entweder vollständig oder teilweise elastisch inaktiv sind und sich damit auf die Gesamtelastizität des Netzwerkes negativ auswirken [101, 107]. Die zyklischen Defekte unterscheiden sich zwar chemisch nicht vom Rest des Netzwerkes [106], können aber mit Hilfe der MQ-Spektroskopie anhand ihrer teilweise vorhandenen oder fehlenden Elastizität indirekt detektiert werden. So sind die Primärschleifen ebenso wie die freien Kettenenden nur an einem Punkt mit dem Netzwerk verbunden und müssen somit aufgrund der fehlenden dipolaren Restkopplung in der *tail*-Intensität  $A_{\text{NWtail}}$  enthalten sein. [249] Nach dem Abzug des Signalanteils von unreaktierten Kettenenden  $I(\text{CH}_2\text{-OH})$ , welcher zuvor durch die Integration der  $^{13}\text{C}$  SP-Spektren bestimmt wurde (siehe Kap. E.1), erhält man den relativen Anteil elastisch inaktiver Primärschleifen  $L_1 = A_{\text{NWtail}} - I(\text{CH}_2\text{-OH})$ . Es stellt sich aber heraus, dass für drei von vier Proben der *tail*-Anteil geringer als die Intensität von unreaktierten Kettenenden ist, siehe Tab. 7.1. Die Ursache für den unerwartet niedrigen Anteil an detektierten inelastischen Defekten könnten die Quellungsheterogenitäten zusammen mit den nicht aufgelösten Verhakungen von Netzwerksträngen sein. Die Stranglänge der PEG(S-400)-Probe, bei der der höchste *tail*-Anteil nachgewiesen wurde, liegt unterhalb der Verschlaufungslänge von PEG. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die inelastischen Defekte, darunter die losen Kettenenden und Primärschleifen, beweglicher sind und sich somit im MQ-Experiment besser vom Rest des Netzwerkes unterscheiden. Bei den anderen drei Proben liegt das Molekulargewicht der freien Ketten und Primärschleifen an der Grenze bzw. oberhalb des Entanglement-Molekulargewichts, wodurch sie eine nicht ausgemittelte Restdipolkopplung ( $D_{\text{res}} > 0$ ) haben und somit zu den Verknüpfungen höherer Ordnung  $A_3$  beitragen. Dabei sollte die unterschiedliche Menge vom Lösungsmittel im Probenröhrchen keine Rolle spielen, da sich die Netzwerkproben im Quellgleichgewicht befinden. Basierend darauf sollte man bei der Interpretation der Fit-Ergebnisse aus den MQ-Experimenten die Verknüpfungen höherer Ordnung und den *tail*-Anteil als gemeinsame Komponente betrachten, was impliziert, dass sich auch die Anteile der zyklischen Defekten entsprechend ändern würden. Es muss hierbei aber explizit betont werden, dass die nachfolgenden Berechnungen auf sehr groben Annahmen basieren und nur dem Ziel dienen, zu zeigen, dass im Falle von Quellungsheterogenitäten die Komponentenanteile aus dem MQ-Experiment stets kritisch betrachtet werden müssen.

Wenn man der oben aufgeführten Überlegung von anisotrop beweglichen Netzwerkdefekten folgt, erhält man für alle Netzwerkproben einen sehr hohen Anteil an Primärschleifen  $L_1 = A_3 + A_{\text{NWtail}} - I(\text{CH}_2\text{-OH})$  (siehe den unteren Teil der Tab. 7.1). Dieser stellt die obere Grenze für  $L_1$  dar. Der Anteil nimmt mit der zunehmenden Molmasse des Monomeres kontinuierlich ab, was mit den Literaturdaten übereinstimmt. [109, 111] Hier gilt die selbe Überlegung wie bei den einfachen Verknüpfungen: die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion mit dem selben Stern-Monomer wird mit zunehmender Molmasse des linearen Monomeres geringer. Es ist zu beachten, dass sich ein hoher Anteil an zyklischen Defekten negativ auf die Netzwerkstruktur auswirkt, indem die Gelbildung verzögert oder komplett verhindert wird. [101, 123]

Im Gegensatz zu den inelastischen Primärschleifen, deren Kopplungskonstante  $D_{\text{res}}$  verschwindend gering ist, sind die Sekundärschleifen elastisch aktiv ( $D_{\text{res}}(L_2) > 0$ ) und können somit mittels der MQ-Spektroskopie vom Rest des Netzwerkes nicht unterschieden werden. Man kann ihren Anteil jedoch auf zwei Wege abschätzen. Die erste

Tabelle 7.1.: Die relativen Anteile verschiedener Netzwerkkomponenten der in D<sub>2</sub>O aufgequollenen PEG-Elastomere im Vergleich. Anmerkungen: *a*) berechnet anhand der Formel  $L_1 = A_3 + A_{NWtail} - I(\text{CH}_2\text{-OH})$ ; *b*) bestimmt anhand der Architektur der Verknüpfungen (siehe Text und Abb. 7.3); *c*) bestimmt anhand der theoretischen Vorhersage in Ref. [111].

Strukturelement	PEG(S-400)	PEG(S-1000)	PEG(S-2000)	PEG(S-6000)
Einfache Verknüpfung $A_1$	21.6 %	29.8 %	32.1 %	37.8 %
Zweifache Verknüpfung $A_2$	33.4 %	27.2 %	30.8 %	31.2 %
Verkn. höherer Ordnung $A_3$	36.8 %	42.3 %	36.5 %	28.4 %
Netzwerk- <i>tail</i> $A_{NWtail}$	8.2 %	0.7 %	0.6 %	2.6 %
Freie Kettenenden $\text{CH}_2\text{-OH}$	2.3 %	3.2 %	4.2 %	3.5 %
Einfluss der Kettenverschlaufungen und Quellungsheterogenitäten				
$A_3 + A_{NWtail}$	45.0 %	43.0 %	37.1 %	31.0 %
Primärschleifen <sup>a</sup> $L_1$	42.7 %	39.8 %	32.9 %	27.5 %
Sekundärschleifen <sup>b</sup> $L_2$	33.4 %	27.2 %	30.8 %	31.2 %
Sekundärschleifen <sup>c</sup> $L_2$	22 %	21 %	19 %	17 %

Möglichkeit ergibt sich aus der Architektur der Verknüpfungen: Jede zweifache Verknüpfung enthält eine Sekundärschleife, und jede Verknüpfung höherer Ordnung zwei oder mehr Sekundärschleifen. Da die Wahrscheinlichkeit einer Verzweigung mit zunehmender Länge der Verknüpfung steigt, wird der Einfachheit halber angenommen, dass die Verknüpfungen höherer Ordnung auch mindestens eine Sekundärschleife enthalten. Somit ergibt sich die untere Grenze für den Anteil an Schleifen zweiter Ordnung durch die einfache Zählung der in verschiedenen Verknüpfungsarten enthaltenen Sekundärschleifen zu  $L_2 = A_2 + A_3$ . Da im Falle von nicht aufgelösten Kettenverschlaufungen und Quellungsheterogenitäten der genaue Anteil an Verknüpfungen höherer Ordnung  $A_3$  unbekannt ist, werden bei der Berechnung von Sekundärschleifen nur die zweifachen Verknüpfungen  $A_2$  berücksichtigt, siehe Tab. 7.1. Dies ist eine weitere grobe Annahme, welche zur Verschiebung der Anteile zugunsten von  $L_1$  führt. Die zweite Möglichkeit, den  $L_2$ -Anteil an der gesamten Netzwerkstruktur abschätzen zu können, bietet die experimentelle NDS-Methode (*network disassembly spectrometry*) [107], welche durch die kinetische Graphentheorie von Wang et. al. gestützt wird. [111] Bei der NDS-Methode werden die aus gelabelten Netzwerk-Monomeren synthetisierten Elastomere degradiert, um anschließend die verschiedenen topologischen Strukturen mittels Massenspektrometrie zu detektieren. Dabei muss beachtet werden, dass durch die Degradation der Proben der Einfluss von topologischen Verschlaufungen, welcher in den MQ-Daten vorhanden ist, verloren geht. Aus der kinetischen Graphentheorie folgt, dass der Anteil von Sekundärschleifen  $L_2$  an die Primärschleifen  $L_1$  gekoppelt ist und nicht unabhängig variiert werden kann. [111] Die auf diese Weise ermittelten Werte für  $L_2$  sind in der Tab. 7.1 aufgelistet, weichen jedoch stark von der Abschätzung anhand der Architektur der Verknüpfungen ab.

Abschließend muss betont werden, dass die Interpretation der MQ-Ergebnisse durch den Einfluss von Quellungsheterogenitäten und eingefangenen topologischen Verschlaufungen, welche als permanente Vernetzungspunkte wirken, erschwert wird. Während die kürzeste Verknüpfungsart im Netzwerk der Komponente mit der größten dipolaren Restkopplung eindeutig zugeordnet werden kann, ist die Unterscheidung zwischen den Verknüpfungen höherer Ordnung und den anisotrop beweglichen, inelastischen Defekten erheblich erschwert. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Ermittlung der

Anteile zyklischer Defekten verschiedener Ordnungen.

Fassen wir die wichtigsten Ergebnisse bezüglich der Netzwerkstruktur der untersuchten Elastomere zusammen:

- Die Vernetzung mittels „Click“-Reaktion war erfolgreich - fast alle funktionelle Endgruppen haben miteinander reagiert.
- Die Netzwerkstruktur ist nicht ideal: Der Anteil an kürzesten Verknüpfungen variiert zwischen 20 % und 40 %.
- Alle Elastomere weisen einen hohen Anteil an Verknüpfungen höherer Ordnung sowie an zyklischen Defekten auf.
- Quellungsheterogenitäten und eingefangene topologische Verschlaufungen erschweren die Charakterisierung der Netzwerkstruktur.

### 7.3. Kristallisationsverhalten von PEG-Netzwerken

#### 7.3.1. Thermische Eigenschaften

Wir beginnen die Untersuchung des Kristallisations- und Schmelzverhaltens von PEG-Elastomeren mit der Vorstellung von kalorimetrischen Messungen. In der Abb. 7.5 sind die DSC-Heizkurven von den Netzwerkproben PEG(S-1000), PEG(S-2000) und PEG(S-6000) dargestellt. Das Elastomer PEG(S-400) mit dem kürzesten linearen Monomer  $A_2 = 400$  g/mol ist nicht abgebildet, da dieses nicht kristallisiert. Die eingefügte Grafik in Abb. 7.5 zeigt die Netzwerk-Probe PEG(S-1000) zusammen mit dem linearen Homopolymer PEG<sub>22</sub> im direkten Vergleich, wobei die zwei anderen Proben ein qualitativ ähnliches Bild aufweisen. Für die vernetzte Probe beobachtet man einen breiten Schmelzintervall, welches im Vergleich zum Homopolymer zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Daraus kann man schließen, dass die kristalline Struktur von PEG-Netzwerken dünnere Lamellen mit einem niedrigeren Schmelzpunkt und zugleich eine breite Verteilung der Kristallgrößen aufweist. Das partielle Schmelzen von kleinen und instabilen Lamellen, welches bereits bei tiefen Temperaturen beginnt, führt zur zusätzlichen Verbreiterung des Schmelzpeaks. Diese Beobachtungen stimmen mit den Literaturdaten für die Lamellendicke und Schmelztemperatur von vernetzten Polymeren überein. [143, 144, 146]

Aus den DSC-Heizkurven erhaltene Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{DSC}}$  der linearen und vernetz-

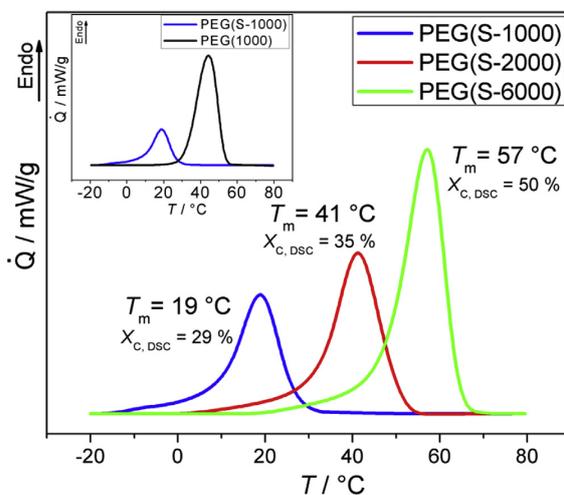


Abbildung 7.5.: DSC-Heizkurven von Netzwerk-Proben PEG(S-1000), PEG(S-2000) und PEG(S-6000), aufgenommen mit einer Heizrate von 10 K/min. Um die thermische Vorgeschichte zu löschen, wurden die Proben auf 125 °C geheizt und anschließend auf -20 °C mit einer Kühlrate von 10 K/min abgekühlt. Eingezeichnet sind die Schmelztemperaturen  $T_m$  und die Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{DSC}}$ . Die eingefügte Grafik zeigt die Heizkurven vom Elastomer PEG(S-1000) und Homopolymer PEG<sub>22</sub>. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

Tabelle 7.2.: Schmelztemperaturen  $T_m$  und Kristallinitäten  $\chi_c$  bei  $-20^\circ\text{C}$  von PEG-Netzwerken und linearen Homopolymeren aus den kalorimetrischen Messungen (DSC) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS).  $w_{lin}$  gibt den Massenanteil linearer Segmente in der Probe an.  $\chi_{c,lin}$  ist die auf die linearen Kettensegmente normierte DSC-Kristallinität (siehe Text). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

Probe	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\chi_c^{\text{DSC}} / \%$	$\chi_c^{\text{WAXS}} / \%$	$w_{lin} / \%$	$\chi_{c,lin} / \%$
PEG(1000)	44	92	89		
PEG(2000)	63	87	86		
PEG(6000)	69	89	84		
PEG(S-1000)	19	29	26	54.6	53.1
PEG(S-2000)	41	35	36	70.7	49.5
PEG(S-6000)	57	50	51	87.8	56.9

ten Proben sind in der Tab.7.2 aufgelistet. Die linearen Ketten weisen eine deutlich höhere Kristallinität auf, welche nahezu unabhängig vom Molekulargewicht der Probe ist. Zu bemerken ist, dass PEG(1000) und PEG(2000) aufgrund der kurzen Kettenlängen ohne Rückfaltung kristallisieren, während die PEG(6000)-Probe Lamellen aus einfach gefalteten Ketten aufweist. [36, 37] Die Reduzierung des kristallinen Anteils bei den vernetzten Proben ist auf die Einschränkung der molekularen Dynamik durch die Vernetzungspunkte zurückzuführen: Die Verringerung der Kettendiffusion während des Kristallisationsprozesses verhindert die Ausbildung von breiten und ausgedehnten Lamellen. Dies wird auch seitens der Polarisationsmikroskopie (POM) bestätigt, wo für die vernetzten Proben nur kleine und ungeordnete Sphärolithen beobachtet wurden. [250] Im Gegensatz zu den Homopolymeren zeigen die PEG-Elastomere eine klare Abhängigkeit des kristallinen Anteils vom Molekulargewicht der Netzwerkmonomere. Die Kristallinität der Netzwerk-Proben nimmt mit ansteigender Länge des linearen Monomers  $A_2$  und somit mit steigendem Abstand zwischen den nicht kristallisierbaren Knotenpunkten zu.

### 7.3.2. Charakterisierung der kristallinen Bereiche

Um das Kristallisationsverhalten der PEG-Ketten in den Netzwerken weiter zu untersuchen, wurden die Proben den temperaturabhängigen WAXS-Messungen unterzogen. Abb. 7.6(a) zeigt die WAXS-Diffraktogramme für die drei Netzwerkproben PEG(S-1000), PEG(S-2000) und PEG(S-6000) sowie die Referenzprobe PEG<sub>22</sub> bei  $-20^\circ\text{C}$ . Nach der Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  sind für alle dargestellten Proben zwei Bragg-Reflexionen bei  $2\theta = 19.3^\circ$  und  $23.5^\circ$  zu erkennen. Diese können den Millerschen Ebenen (120) und (032)\* der monoklinen Einheitszelle von PEG zugeordnet werden. [47] Dabei ist die Reflexion bei  $23.5^\circ$  eine Überlagerung von Reflexen mehrerer Ebenen.

Auffallend ist die Verbreiterung des (120)-Reflexes für alle Netzwerkproben im Vergleich zum linearen Homopolymer PEG<sub>22</sub>. Die Breite der Bragg-Reflexe hängt im Allgemeinen von der kristallinen Dicke senkrecht zur Millerschen Ebene mit den entsprechenden Indizes ( $hkl$ ) ab. Im Falle der (120)-Kristallebene bedeutet die Verbreiterung des zugehörigen Reflexes eine Verkürzung der Kristalldicke in Richtung der Längsachse der  $7_2$ -Helix von PEG. Dies wird durch die reduzierten Werte der Kristallinität von Netzwerkproben in der Tab. 7.2 bestätigt. Zusätzlich kann die Verkürzung der kristallinen Dicke durch die Neigung der Ketten (*chain tilt*) in den Kristalliten der PEG-Netzwerke

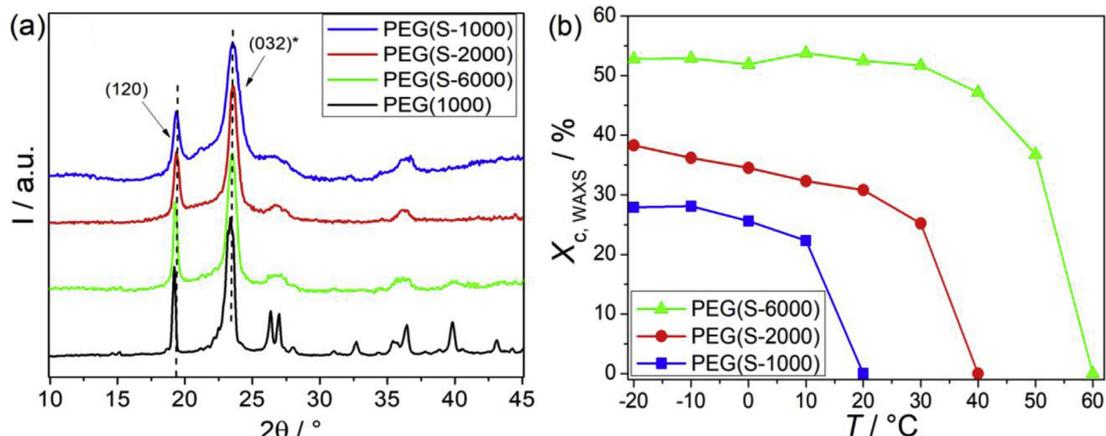


Abbildung 7.6.: (a) WAXS-Diffraktogramme von den Netzwerkproben PEG(S-1000), PEG(S-2000) und PEG(S-6000) sowie dem Homopolymer PEG<sub>22</sub> bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (b) Temperaturabhängige Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{WAXS}}$  der Netzwerkproben, bestimmt aus den WAXS-Diffraktogrammen. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

hervorgerufen werden. [4] Dadurch, dass die Netzwerkarchitektur nur wenige freie Kettenenden aufweist, geht die überwiegende Mehrheit der PEG-Ketten nach Verlassen der kristallinen Bereiche in die amorphe Phase über. Diese Tatsache verstärkt zusätzlich die in Kap. 3.1.2 diskutierte Dichteanomalie der amorphen Phase. Die Neigung der kristallinen Ketten dient dazu, den Dichteüberschuss in den amorphen Bereichen auszugleichen. Um die Vermutung der Kettenneigung in den Kristalliten der PEG-Netzwerke zu bestätigen, sind weitere Daten über die kristalline Struktur der Proben vonnöten. Diese kann die Methode der Kleinwinkel-Röntgenstreuung liefern, welche im weiteren Verlauf diskutiert wird.

Die temperaturabhängigen WAXS-Diffraktogramme für den gesamten Aufheizvorgang von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zum Schmelzpunkt sind für die drei Netzwerkproben in der Abb. E.5 im Kap. E.2 des Anhangs dargestellt und weisen im gesamten Temperaturbereich keine signifikanten Veränderungen auf. Das Verhältnis der Bragg-Reflexionen zur Fläche des gesamten Diffraktogramms nach Abzug des amorphen Halos liefert die Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{WAXS}}$ , welche mit den Werten aus den DSC-Heizkurven gut übereinstimmen, siehe Tab. 7.2. Der Verlauf von WAXS-Kristallinitäten als Funktion der Temperatur ist in der Abb. 7.6(b) dargestellt. Mit ansteigender Temperatur beobachtet man eine kontinuierliche Abnahme des kristallinen Anteils, welche auf das partielle Schmelzen von kleinen Lamellen zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist aufgrund einer breiten Verteilung von Kristallgrößen besonders stark bei den Proben PEG(S-1000) und PEG(S-2000) ausgeprägt, während das Elastomer PEG(S-6000) eine schmale Verteilung der Lamellendicken und somit eine stabile Kristallinität aufweist.

Als nächstes muss die Frage geklärt werden, welche Komponenten der PEG-Netzwerke zur kristallinen Phase beitragen. Die in Abb. 7.6(a) und E.5 dargestellten WAXS-Daten weisen im gesamten Temperaturbereich keine zusätzlichen Reflexe auf, welche mit einer möglichen Phasentransformation und mit dem Einbau von Triazol-Ringen in die kristalline Phase in Verbindung gebracht werden könnten (vergleiche dazu die WAXS-Diffraktogramme von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> in Abb. 6.3(b)). Daraus kann man schließen, dass die TR-Ringe in der amorphen Phase der PEG-Elastomere verbleiben. Dies wird auch durch die  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR-Spektren in der Abb. 7.7 bestä-

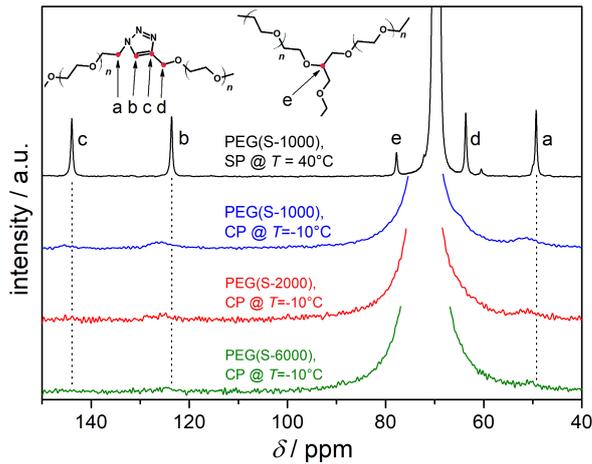


Abbildung 7.7.:  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR-Spektren von PEG-Netzwerken bei  $-10^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich ist das SP-Spektrum von PEG(S-1000) oberhalb des Schmelzpunktes bei  $40^\circ\text{C}$  abgebildet (Intensität skaliert mit 0.25). Die Zuordnung von Resonanzen ist für alle Proben identisch. Die größte Resonanz bei 72 ppm entspricht dem Signal von EO-Einheiten. Für das SP-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung der EO-Resonanz zu niedrigeren ppm-Werten aufgrund des  $\gamma$ -gauche-Effektes.

tigt: Die CP-Spektren weisen keine scharfen Resonanzen der TR-Ringe bei 124 ppm und 144 ppm oder benachbarte Kohlenstoffatome bei 49 ppm und 64 ppm im gesamten Temperaturfenster von der Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  bis zum Schmelzpunkt auf. Darüber hinaus sind in den CP-Spektren keine breiten Triazol-Signale vorhanden, welche mit den immobilisierten und ungeordneten TR-Ringen an der Lamellenoberfläche in Verbindung gebracht werden könnten. Weiterhin ist in den CP-Spektren keine Resonanz des Kohlenstoffatoms „e“ des trifunktionalen Netzwerkmonomers  $B_3$  enthalten (ein solches scharfes CP-Signal wäre trotz einer Überlagerung mit der breiten EO-Resonanz sichtbar). Dies ist nicht verwunderlich, denn die Verzweigungspunkte stellen einen Konfigurationsdefekt dar und können aufgrund ihrer Größe nicht in die kristalline Lamelle eingebaut werden. Auf der anderen Seite beträgt die Länge eines Armes des sternförmigen Netzwerkmonomers  $B_3$  etwa 330 g/mol, ist damit deutlich kleiner als die durchschnittliche Lamellendicke der PEG-Elastomere (siehe SAXS-Daten weiter unten) und kann nicht zur Kristallinität beitragen. Somit kann eindeutig festgestellt werden, dass ausschließlich die linearen Segmente der  $A_2$ -Monomere kristallisieren können, während die anderen Komponenten der PEG-Netzwerke wie die Stern-Monomere und die TR-Ringe zur amorphen Phase beitragen.

An dieser Stelle muss betont werden, dass die linearen Segmente in Form von einfachen Verknüpfungen (*single links*) aufgrund von räumlichen Einschränkungen durch die nicht kristallisierbaren  $B_3$ -Monomere auf der Kristalloberfläche nicht ausreichen, um einen stabil wachsenden Kristallisationskeim zu bilden. [245] Weitere Netzwerkstrukturen wie die Verknüpfungen und Schleifen höherer Ordnung sowie die Netzwerkdefekte, welche kristallisierbare lineare Abschnitte enthalten, müssen am Kristallisationsprozess ebenfalls beteiligt sein, um entsprechend hohe Kristallinitätsgrade erreichen zu können.

Anhand der DSC- und WAXS-Daten in der Tab. 7.2 kann man schließen, dass die Kristallinität der PEG-Netzwerke mit der Länge der linearen  $A_2$ -Monomere skaliert. Die maximal mögliche Kristallinität ist dabei durch den Massenanteil  $w_{lin}$  der linearen Kettensegmente definiert, welcher sich im Bereich zwischen 55 % und 88 % ändert. Somit ergibt sich die auf den Massenanteil der linearen Segmente normierte Kristallinität  $\chi_{c,lin} = \chi_c^{\text{DSC}}/w_{lin}$ . Die Werte für  $\chi_{c,lin}$  in der Tab. 7.2 sind nahezu unabhängig von der Länge der linearen Segmente und deuten darauf hin, dass nur etwas mehr als die Hälfte der Gesamtlänge der linearen  $A_2$ -Monomere zur kristallinen Phase beitragen. Dies erklärt auch die Abwesenheit der Resonanzen von den zu TR-Ringen benachbarten

Kohlenstoffatomen in den  $^{13}\text{C}$  CP-Spektren in Abb. 7.7.

### 7.3.3. Molekulare Dynamik in kristallinen Bereichen von PEG-Elastomeren

Zur Bestimmung des Phasenverhaltens und der Untersuchung der Kettendynamik in den kristallinen Lamellen von PEG-Netzwerken wurde die Methode der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse angewandt. Die temperaturabhängigen FID-Signale sind zusammen mit den Phasenanteilen in Abb. E.6 des Anhangs abgebildet. Die Phasenseparation erfolgte mittels einer Multikomponenten-Anpassung mit eingeschränkten Form-Parametern an die FID-Signale. Diese Prozedur ist im Kap. 5.2 ausführlich beschrieben. Die NMR-Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{NMR}}$  von den untersuchten Netzwerk-Proben sind zusammen mit den Homopolymeren, welche als Referenz dienten, in der Abb. 7.8(a) dargestellt. Der kristalline Anteil von unvernetzten Homopolymeren ist für alle untersuchten Molekulargewichte bis zum Schmelzpunkt stabil. Die PEG-Ketten sind durch die Knotenpunkte in ihrer Beweglichkeit nicht beeinträchtigt und bilden breite und geordnete kristalline Lamellen. Die PEG-Netzwerke weisen dagegen einen kontinuierlichen Abfall des kristallinen Anteils auf, welcher mit zunehmender Länge des linearen Monomers  $A_2$  langsamer wird. Offenbar macht sich der Einfluss von Vernetzungspunkten und permanenten Verschlaufungen auf die kristalline Struktur von Elastomeren bemerkbar, sodass die Verteilung von Lamellendicken zunimmt. Die kleinen Lamellen sind instabil und fangen bereits bei niedrigen Temperaturen an zu schmelzen, was zum schnellen Abfall von  $\chi_c^{\text{NMR}}$  führt. Zu bemerken ist, dass die NMR-Daten einen im Vergleich zu den in Abb. 7.6(b) dargestellten WAXS-Kristallinitäten quantitativ anderen Verlauf zeigen. Grund dafür sind methodenspezifische Unterschiede in der Differenzierung zwischen den Phasen: Während die Röntgenstreuung für die langreichweitige Ordnung sensitiv ist, erfolgt die Unterscheidung bei der NMR anhand der molekularen Dynamik ( $T_2$ -Gradient). [66, 152]

Besonders sensitiv für die Molekularbewegungen in kristallinen Bereichen ist das zweite Moment der Linienform  $M_2$ , welches direkt aus dem Fit an die kristalline Komponente des FID-Signals ermittelt werden kann. Dabei beschreibt  $M_2$  die Mittelung der dipolaren  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung aufgrund der intrakristallinen Dynamik, welche bei PEG

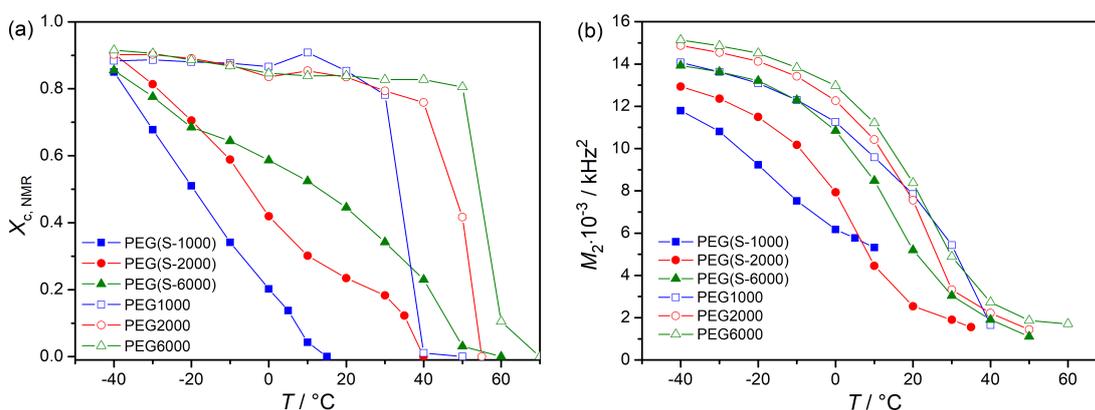


Abbildung 7.8.: Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von PEG-Netzwerken bei unterschiedlichen Temperaturen. Zum Vergleich sind Daten für die Homopolymere dargestellt. (a) Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{NMR}}$  aus dem Fit an den FID mit drei Komponenten. (b) Das zweite Moment  $M_2$  der Linienform der kristallinen Phase.

durch die  $\alpha_c$ -Relaxation, auch Helixsprünge genannt, repräsentiert ist. Der temperaturabhängige  $M_2$ -Verlauf von Homopolymeren ist in Abb. 7.8(b) dargestellt und kann in drei Bereiche unterteilt werden. Bei tiefen Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$  ist der  $M_2$ -Abfall gering und wird hauptsächlich durch die thermische Gitterausdehnung hervorgerufen. Die Sprungrate der kristallinen PEG-Helix ist zu niedrig, um das zweite Moment signifikant beeinflussen zu können. Mit ansteigender Temperatur wird die Sprungrate der Bewegung vergleichbar mit der Stärke der Dipolkopplung zwischen den intrakristallinen Protonen und der  $M_2$ -Abfall nimmt zu. Bei hohen Temperaturen ist die Frequenz der Molekularbewegung größer als die inverse  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung, sodass ihr Einfluss auf das zweite Moment geringer wird und der  $M_2$ -Abfall abflacht. [67] Man kann in diesem Fall von einem ausrelaxierten  $\alpha_c$ -Prozess sprechen. Bei PEG<sub>22</sub> fehlt dieses Hochtemperatur-Plateau aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der Lamellen.

Ein qualitativ ähnliches Bild beobachtet man auch beim  $M_2$ -Verlauf von Netzwerkproben, woraus folgt, dass die kristallinen Bereiche von PEG-Netzwerken ebenfalls eine  $\alpha_c$ -Relaxation aufweisen. Der einzige Unterschied liegt in den Absolutwerten des zweiten Moments. In Anbetracht der gleichen Konformation von kristallinen Ketten ( $7_2$ -Helix) ist dieser Umstand auf die kleineren und weniger stabilen Lamellen der vernetzten Proben zurückzuführen. Anders als bei der Triazol-haltigen PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>-Probe mit identischer Struktur, beobachtet man bei den Netzwerken keinen Anstieg des  $M_2$ -Wertes. Der monotone Verlauf vom zweiten Moment, zusammen mit den WAXS- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, deutet darauf hin, dass der TR-Ring nicht in die kristalline Lamelle eingebaut wird. Dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, dass weniger als 57 % der linearen Kettensegmente kristallin sind und sich die TR-Ringe somit nicht in der Nähe der Kristalloberfläche befinden.

Eine weitere Möglichkeit, die Molekularbewegung in den kristallinen Bereichen von PEG-Netzwerken nachweisen zu können, bietet das MSE-Experiment. [170, 251] Die MSE-Pulssequenz dient dazu, die schnell abfallenden Signalanteile mit kurzen  $T_2^*$ -Relaxationszeiten zu refokussieren und somit Signalverluste aufgrund der Receiver-Totzeit oder Puls-Ringdown-Effekten zu vermeiden. Damit die Signalrefokussierung verlustfrei erfolgt, muss unter anderem die dipolare Kopplung während der gesamten Dauer der Pulssequenz konstant bleiben. [163] Eine Veränderung der Stärke der Dipolkopplung führt zur Abnahme der MSE-Effizienz und somit zum irreversiblen Signalverlust. [174] Diese Besonderheit des MSE-Experimentes ermöglicht die Untersuchung der molekularen Dynamik in kristallinen Bereichen auf der intermediären Zeitskala von zehn bis Hunderten von Mikrosekunden. [163, 172] In der Abb. 7.9 sind die Curie-korrigierten MSE-Anfangsintensitäten von PEG-Netzwerken und Homopolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Ein charakteristisches Minimum der Echointensität tritt dann auf, wenn die temperaturabhängige Frequenz der Helixsprünge vergleichbar mit der inversen Länge der MSE-Sequenz wird (etwa 24.5 kHz). [174] Die Temperatur, bei der das Minimum der MSE-Intensität beobachtet wird, korreliert für alle Proben gut mit dem ansetzenden  $M_2$ -Abfall in Abb. 7.8(b). Im Vergleich zu den PEG-Netzwerken weisen die Homopolymere ein etwas breiteres Minimum auf, was auf die größere Verteilung von Korrelationszeiten der Molekularbewegung zurückzuführen ist. [60] Der beobachtete Intensitätsverlust kommt hauptsächlich von der stark gekoppelten kristallinen Phase, während das Signal der mobil-amorphen Bereiche ohne Verluste refokussiert wird. Das vollständige MSE-Echo kann nur im Bereich der langsamen oder schnellen molekularen Umorientierungen gebildet werden. Trotzdem ist eine Intensitätsabnahme von etwa 10 % bei tiefen Temperaturen deutlich zu erkennen, wel-

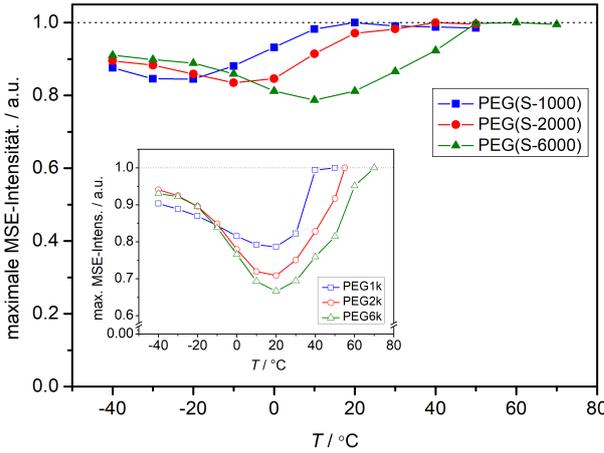


Abbildung 7.9.: Curie-korrigierte MSE-Anfangsintensitäten von untersuchten Netzwerk-Proben und Homopolymeren (eingefügte Grafik) als Funktion der Temperatur. Die Dauer der MSE-Sequenz betrug für alle Experimente  $6\tau_{\text{MSE}} = 40.8 \mu\text{s}$ , was bei gegebener Pulslänge  $p_{90} = 3.0 \mu\text{s}$  und Phasenschaltzeit  $\tau_{\varphi} = 0.2 \mu\text{s}$  dem minimalen Wert entspricht. Die kalorimetrische Glasübergangstemperatur  $T_g$  von PEG-Netzwerken liegt unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  und von Homopolymeren bei  $-67^\circ\text{C}$ . [8]

che auf die Imperfektionen der Pulssequenz sowie die zu starken Dipolkopplungen in kristallinen Bereichen zurückzuführen ist. Im letzteren Fall wird die Bedingung für die verlustfreie MSE-Refokussierung  $\omega_D < 1/6\tau_{\text{MSE}}$  nicht eingehalten. Dabei stellt  $\omega_D$  die Frequenz der dipolaren Wechselwirkung und  $6\tau_{\text{MSE}}$  die Gesamtdauer der MSE-Sequenz dar.

Abschließend muss bemerkt werden, dass die beobachteten Veränderungen in der Form der MSE-Signale tatsächlich die Folge der Helixsprünge in kristallinen Bereichen ( $\alpha_c$ -Relaxation) und nicht des Glasübergangs ( $\alpha$ -Relaxation) sind. Die kalorimetrische Glasübergangstemperatur  $T_g$  der vernetzten Proben liegt zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $-56^\circ\text{C}$  und die der Homopolymere bei etwa  $-67^\circ\text{C}$ . Die Veränderungen in den NMR-Signalen werden bereits oberhalb  $T_g + 40 \text{ K}$  (NMR-Glasübergang) sichtbar [162], was unterhalb der beobachteten Minderung der MSE-Effizienz liegt.

### 7.3.4. Kettenneigung in kristallinen Bereichen von PEG-Elastomeren

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die genaue Zusammensetzung der kristallinen Bereiche von PEG-Elastomeren beschrieben wurde, beschäftigen wir uns als Nächstes mit ihrer teilkristallinen Struktur. Von besonderem Interesse ist die Anordnung der kristallinen Lamellen, deren Strukturparameter wie Breite und Längenperiode sowie die Neigung von kristallinen PEG-Ketten. Um diesbezüglich weitere Erkenntnisse gewinnen zu können, wurden die Proben mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) untersucht.

Die temperaturabhängigen SAXS-Messungen an allen drei Elastomeren sind in der Abb. 7.10 dargestellt. Anhand der Form von Streukurven ist es möglich, Aussagen über die Anordnung von kristallinen Lamellen in der Probe zu treffen. Bei  $T = -10^\circ\text{C}$  weisen die beiden Proben PEG(S-1000) und PEG(S-2000) nur das Maximum erster Ordnung auf, welches bei  $q^* = 0.83 \text{ nm}^{-1}$  und  $q^* = 0.79 \text{ nm}^{-1}$  entsprechend auftritt. Das Fehlen von Maxima höherer Ordnungen impliziert, dass während der Kristallisation von beiden Elastomeren nur zufällig angeordnete Lamellen ohne langreichweitige Ordnung gebildet werden. Diese Beobachtung geht mit den DSC- und WAXS-Ergebnissen einher, wo früh beginnendes, partielles Schmelzen solch kleiner Lamellen beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu weisen die unvernetzten PEG-Homopolymere in der SAXS-Messung mehrere Maxima höherer Ordnungen auf, was auf eine gut geordnete lamellare Struktur (Stapeln von Lamellen) hindeutet. [252] Im Vergleich ist bei der PEG(S-6000)-Probe

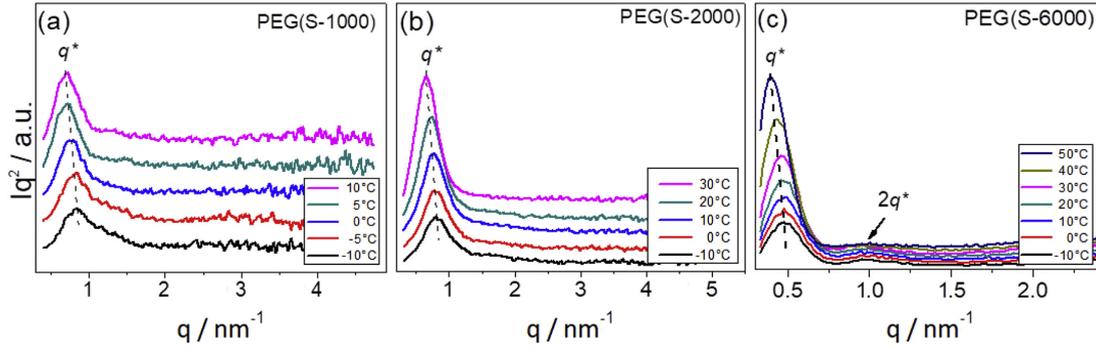


Abbildung 7.10.: Hintergrundkorrigierte, temperaturabhängige Daten aus der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) an PEG-Netzwerken: (a) PEG(S-1000), (b) PEG(S-2000) und (c) PEG(S-6000). Die gestrichelte Linie zeigt die Verschiebung des Maximums erster Ordnung  $q^*$  zu kleineren Streuvektoren während des Aufheizvorganges unterhalb des Schmelzpunktes. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

außer dem Streupeak erster Ordnung bei  $q^* = 0.47 \text{ nm}^{-1}$  auch ein Maximum zweiter Ordnung  $2q^*$  erkennbar, woraus man auf eine besser geordnete lamellare Struktur aus Lamellenstapeln schließen kann.

Anhand der Position des Maximums erster Ordnung  $q^*$  kann die Längenperiode  $L = d_c + d_a$  der kristallinen Struktur, also der mittlere Abstand zwischen den Lamellen (siehe Abb. 7.11) berechnet werden:  $L = 2\pi/q^*$ . [5] Tab. E.4 im Anhang fasst die wichtigsten Strukturparameter für alle Elastomere bei unterschiedlichen Temperaturen zusammen. Für PEG(S-1000) bei  $-10^\circ\text{C}$  ergibt sich eine Längenperiode von  $L = 7.57 \text{ nm}$ . Unter Berücksichtigung der Kristallinität der Probe aus der Tab. 7.2 kann daraus die mittlere Lamellendicke  $d_c = L \cdot \chi_c^{\text{DSC}} = 2.2 \text{ nm}$  berechnet werden. Weiterhin ist die Verbreiterung des Maximums erster Ordnung bei niedrigen Temperaturen auffallend, welche auf eine breite Verteilung der Lamellendicken hindeutet. Nimmt man für die Lamellendicken eine Gauß-Verteilung mit  $q^* \pm \sigma$  an, so ergibt sich für PEG(S-1000) bei  $T = -10^\circ\text{C}$  für die Lamellenbreite  $1.75 \text{ nm} \leq d_c \leq 2.96 \text{ nm}$ . Diese Verteilung der Kristallgrößen ist in erster Linie auf die bereits ausführlich diskutierten topologischen Einschränkungen in den Netzwerken zurückzuführen, welche während der Kristallisation die Kettendiffusion beeinträchtigen und somit die Ausbildung von breiten und einheitlichen Lamellen unterdrücken. Die Molmassenverteilung von linearen Netzwerkmonomeren  $A_2$  spielt hier eher eine untergeordnete Rolle, da die linearen Abschnitte etwa zur Hälfte kristallisieren und somit von ihrer unterschiedlichen Länge nicht beeinflusst werden.

Um die Kettenneigung in kristallinen Bereichen nachweisen zu können, muss die Länge der Ketten in den Lamellen bekannt sein. Diese kann anhand folgender Formel ermittelt werden:

$$L_{\text{chain}}^f = \frac{M_n}{M_{EG}} \cdot \frac{1.948 \text{ nm}}{7} \cdot \frac{\chi_{c,lin}}{f+1}. \quad (7.3)$$

Hier stellt  $f$  die Faltungszahl (für gestreckte Ketten gilt  $f = 0$ , für einfach gefaltete  $f = 1$ , usw.),  $M_n$  das Molekulargewicht des linearen Kettensegmentes  $A_2$  und  $M_{EG}$  die Molmasse des Ethylenglykol-Monomers von  $44 \text{ g/mol}$  dar. Somit ergibt das Verhältnis der beiden Molmassen den Polymerisationsgrad des linearen Netzwerkmonomers  $A_2$ .  $\chi_{c,lin}$  ist die auf den Massenanteil der linearen Segmente normierte Kristallinität (siehe Tab. 7.2). Da die PEG-Ketten in Form einer  $7_2$ -Helix kristallisieren, muss die Länge

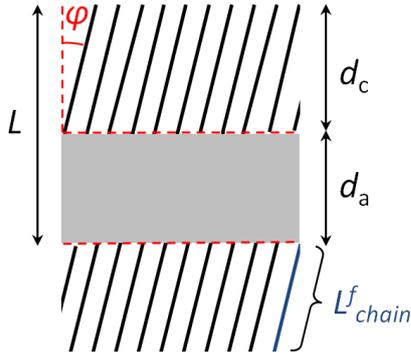


Abbildung 7.11.: Schematische Darstellung von kristallinen Lamellen mit geneigten Ketten. Der Einfachheit halber wurde eine Lamelle mit einer konstanten Dicke  $d_c$ , bestehend aus ungefalteten Ketten angenommen. Die kristallinen PEG-Ketten sind vereinfacht als gerade Linien dargestellt. Der graue Bereich repräsentiert die amorphe Phase der Dicke  $d_a$ .  $L_{\text{chain}}^f$  ist die Konturlänge und  $\phi$  der Neigungswinkel der kristallinen PEG-Ketten;  $L = d_c + d_a$  ist die durchschnittliche Längenperiode.

der Helix von 1.948 nm, bestehend aus sieben EG-Einheiten, berücksichtigt werden. [47] Die Abb. 7.11 enthält die schematische Darstellung von kristallinen Lamellen mit geneigten Ketten. Der Neigungswinkel ergibt sich aus der geometrischen Anordnung zu

$$\phi = \arccos\left(\frac{d_c}{L_{\text{chain}}^f}\right). \quad (7.4)$$

Bei PEG(S-1000) kristallisieren die linearen Segmente ausschließlich als gestreckte Ketten, da die Länge der einfach gefalteten Kette kürzer als die berechnete Lamellendicke wäre. Für Homopolymere erfolgt der Übergang von Kristalliten aus gestreckten Ketten (ECC) zu Lamellen aus gefalteten Ketten (FCC) oberhalb des Molekulargewichtes von 2000 g/mol. [17, 36] Somit kann für die Probe PEG(S-1000)  $f = 0$  angenommen werden und die Länge des kristallinen Segmentes ergibt sich zu  $L_{\text{chain}}^0 = 3.36$  nm. Daraus kann ein Neigungswinkel von  $\phi = 49.1^\circ$  für die kristallinen Ketten berechnet werden. Dieser Winkel liegt weit oberhalb des für andere PEG-Netzwerke angenommenen Wertes von  $30^\circ$  [143], ist aber vergleichbar mit der Kettenneigung bei zyklischem PEG ( $41^\circ \leq \phi \leq 51^\circ$ ). [4] Dadurch, dass die PEG-Netzwerke nur wenige freie Kettenenden enthalten, muss die Dichteanomalie der amorphen Phase durch eine größere Neigung der kristallinen Ketten ausgeglichen werden, was die gute Übereinstimmung mit dem zyklischen PEG erklärt.

Mit ansteigender Temperatur wird für alle Elastomere eine Verschiebung des Maximums erster Ordnung zu kleineren Streuwinkeln beobachtet, was zur Vergrößerung der mittleren interkristallinen Abstände und somit der Längenperiode führt (siehe Tab. E.4). Hierfür gibt es zwei Erklärungen. Erstens führt das partielle Schmelzen von kleinen Kristalliten, was anhand von WAXS-Ergebnissen in Abb. 7.6(b) bestätigt wurde, zur Vergrößerung der Dicke der amorphen Bereiche  $d_a$ . Das partielle Schmelzen von kleinen Lamellen wird auch anhand der abnehmenden Breite des Streupeaks mit ansteigender Temperatur bestätigt (siehe Abb. 7.10), was einer Reduzierung der Verteilungsbreite der Lamellendicken bei PEG(S-1000) um etwa 12 % entspricht. [245] Zweitens kann die mittels  $^1\text{H-FID}$ -Analyse nachgewiesene intrakristalline Kettendynamik ( $\alpha_c$ -Relaxation, siehe Kap. 3.2) zur Lamellenverdickung während des Aufheizprozesses und somit zur Verschiebung des Streupeaks zu kleineren  $q^*$ -Werten führen.

Für die Netzwerkprobe PEG(S-2000) tritt bei  $-10^\circ\text{C}$  das Maximum erster Ordnung bei einem Streuvektor  $q^* = 0.79 \text{ nm}^{-1}$  auf (Abb. 7.10(b)), welches einer Längenperiode von 7.95 nm entspricht. Daraus kann eine mittlere Breite der kristallinen Bereiche von  $d_c = 2.78$  nm berechnet werden. Allerdings ist dieser Wert nicht aussagekräftig, da erneut eine breite Verteilung der Lamellendicken im Bereich von 2.25 nm bis 3.66 nm

beobachtet wird. Die breiten Kristalle mit  $d_c = 3.66$  nm können ausschließlich aus ungefalteten Ketten der Länge  $L_{\text{chain}}^0 = 6.33$  nm aufgebaut sein, da die Länge der einfach gefalteten Ketten  $L_{\text{chain}}^1 = 3.17$  nm kleiner als die angenommene Lamellendicke ist. Der zugehörige Neigungswinkel der ausgestreckten Ketten beträgt  $54.7^\circ$ , was sogar den Wert für das zyklische PEG übersteigt. Die dünnen Lamellen mit einer Größe von 2.25 nm enthalten dagegen einfach gefaltete Ketten, welche unter einem Neigungswinkel von  $44.8^\circ$  zur Kristallnormale stehen (die ausgestreckten Ketten müssten bei dieser Lamellendicke einen unrealistisch großen Neigungswinkel von  $69.2^\circ$  aufweisen). Dieses Ergebnis ist sehr ungewöhnlich, da eine Kettenfaltung bei linearem PEG erst oberhalb der Molmasse von 2000 g/mol beobachtet wird. [17, 36] Offenbar wird die Kettenfaltung zusammen mit der großen Neigung der Ketten durch topologische Einschränkungen bei den Netzwerken erzwungen.

Während des Aufheizvorganges erfolgt die Verschiebung des Streumaximums zu kleineren Streuvektoren, deren Ursachen bereits weiter oben diskutiert wurden. Neben der Längenperiode nimmt auch die mittlere Lamellendicke zu, welche bei  $30^\circ\text{C}$  3.38 nm beträgt. Zum einen ist das die Folge der Lamellenverdickung durch die  $\alpha_c$ -Relaxation und zum anderen das Ergebnis des partiellen Schmelzens von kleinen und instabilen Lamellen, wodurch die mittlere Kristallgröße zunimmt. Dieses Ergebnis ist ein klares Indiz dafür, dass die dünnen Lamellen aus einfach gefalteten PEG-Ketten bereits bei niedrigen Temperaturen schmelzen, während die großen Kristalle aus gestreckten Ketten einen höheren Schmelzpunkt aufweisen.

Für das Elastomer PEG(S-6000) mit den längsten linearen Segmenten  $A_2$  ist bei  $-10^\circ\text{C}$  neben dem Maximum erster Ordnung bei  $q^* = 0.47$  nm $^{-1}$  zusätzlich ein Streupeak zweiter Ordnung  $2q^*$  sichtbar. Daraus resultiert der mittlere interkristalline Abstand (Längenperiode) von  $L = 13.36$  nm, siehe Tab. E.4. In Bezug auf die Verteilung der Lamellendicken stellt diese Probe keine Ausnahme dar und weist Kristalle von 5.53 nm bis 8.45 nm Dicke auf. Die größeren Lamellen bestehen dabei ausschließlich aus einfach gefalteten PEG-Ketten der Länge  $L_{\text{chain}}^1 = 10.8$  nm, welche um den Winkel  $\phi = 38.5^\circ$  zur Kristallnormale geneigt sind. Die kristallinen Lamellen aus gestreckten Ketten der Länge  $L_{\text{chain}}^0 = 21.6$  nm sind dabei aus zwei Gründen ausgeschlossen. Erstens, wie bereits von Homopolymeren bekannt ist, beginnt ab einem Molekulargewicht von 2000 g/mol die Kettenfaltung. Zweitens müssten die ungefalteten Ketten um einen unrealistisch großen Winkel von etwa  $70^\circ$  geneigt sein. Die dünneren Lamellen der Dicke  $d_c = 5.53$  nm würden im Falle von einfach gefalteten Ketten einen ebenso zu großen Neigungswinkel von  $59.4^\circ$  aufweisen. Deshalb wird angenommen, dass sie aus zweifach gefalteten Ketten der Länge  $L_{\text{chain}}^2 = 7.2$  nm mit einem Neigungswinkel von  $\phi = 39.8^\circ$  aufgebaut sein müssen. Aus der temperaturinduzierten Änderung der Längenperiode in Tab. E.4 sowie den WAXS-Kristallinitäten in Abb. 7.10(b) ist erkennbar, dass bis etwa  $T = 30^\circ\text{C}$  beide Lamellentypen existieren. Bei höheren Temperaturen beginnen die dünneren Kristalle aus zweifach gefalteten Ketten zu schmelzen, wodurch unmittelbar vor  $T_m$  nur die Lamellen aus einfach gefalteten Ketten übrig bleiben.

Die Tab. 7.3 fasst die Ergebnisse der Auswertung von SAXS-Daten für alle drei Netzwerk-Proben zusammen. Die Kettenneigung tritt dann auf, wenn die Länge des kristallinen Kettensegmentes  $L_{\text{chain}}^f$  die Lamellendicke  $d_c$  übersteigt. Abhängig von  $d_c$ , welche bei allen Proben eine breite Verteilung aufweist, erhält man unterschiedliche Neigungswinkel  $\phi$  für die kristallinen PEG-Ketten. Im Falle von gestreckten Ketten bei PEG(S-1000) enthalten die dünnen Lamellen stärker geneigte Ketten. Die steileren Ketten (kleiner  $\phi$ ) erhält man nur, wenn Kettenrückfaltung vorhanden ist. Dies geht mit

Tabelle 7.3.: Neigungswinkel  $\phi$  der kristallinen Ketten in Abhängigkeit von der Lamellendicke  $d_c$  für die drei PEG-Elastomere bei  $T = -10^\circ\text{C}$ . Unter Berücksichtigung der Verteilungsbreite  $\sigma$  sind für jede Probe drei Werte für die Lamellendicke angegeben: Die mittlere Lamellendicke sowie  $d_c \pm \sigma$ . Die Länge der kristallinen Ketten  $L_{\text{chain}}^f$  wurde für drei Faltungszahlen  $f = 0, 1$  und  $2$  nach Gl. 7.3 berechnet; Der Neigungswinkel  $\phi$  wurde mittels Gl. 7.4 ermittelt. Die fett dargestellten Werte von  $\phi$  markieren den für die jeweilige Lamellendicke optimalen Neigungswinkel.

Probe	$d_c$ nm	$L_{\text{chain}}^0$ nm	$\phi$	$L_{\text{chain}}^1$ nm	$\phi$	$L_{\text{chain}}^2$ nm	$\phi$
PEG(S-1000)	1.75		58.6°		$d_c > L_{\text{chain}}^1$		$d_c > L_{\text{chain}}^2$
	2.20	3.36	49.1°	1.68	$d_c > L_{\text{chain}}^1$	1.12	$d_c > L_{\text{chain}}^2$
	2.96		28.2°		$d_c > L_{\text{chain}}^1$		$d_c > L_{\text{chain}}^2$
PEG(S-2000)	2.25		69.2°		<b>44.8°</b>		$d_c > L_{\text{chain}}^2$
	2.78	6.33	64.0°	3.17	28.7°	2.11	$d_c > L_{\text{chain}}^2$
	3.66		<b>54.7°</b>		$d_c > L_{\text{chain}}^1$		$d_c > L_{\text{chain}}^2$
PEG(S-6000)	5.53		75.2°		59.2°		<b>39.8°</b>
	6.68	21.6	72.0°	10.8	51.8°	7.20	21.9°
	8.45		67.0°		<b>38.5°</b>		$d_c > L_{\text{chain}}^2$

der Überlegung für die Minimierung der Dichte der amorphen Bereiche einher: Je mehr kristalline Ketten sich falten und in unmittelbarer Nähe die Lamelle wieder betreten, desto geringer wird der Dichteüberschuss der amorphen Phase und somit der notwendige Neigungswinkel  $\phi$ . Die Probe PEG(S-1000) weist aufgrund der geringen Länge der linearen Segmente ausschließlich Lamellen aus gestreckten Ketten auf. Die Kristallite von PEG(S-6000) bestehen dagegen nur aus ein- oder zweifach gefalteten Ketten. Für alle Proben liegen die Neigungswinkel etwa im Bereich von zyklischem PEG.

#### 7.4. Zusammenfassung: PEG-Elastomere

Die Netzwerktopologie, das Kristallisationsverhalten und die Zusammensetzung von kristallinen Lamellen von PEG-Elastomeren wurden mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden untersucht. Die endgruppenvernetzten Netzwerke wurden mittels „Click“-Chemie aus einem bifunktionalen linearen PEG-Oligomer variabler Länge und einem trifunktionalen, sternförmigen PEG-Oligomer konstanter Länge synthetisiert. Als Resultat einer solchen „Click“-Reaktion werden die PEG-Arme der Netzwerkmonomere durch einen 1,2,3-Triazol-Ring miteinander verbunden. Die Kettengeometrie erinnert dabei an die im Kap. 6 untersuchten linearen Proben mit einem Triazol-Ring in der Mitte der PEG-Kette. Der erfolgreiche Ablauf der Vernetzungsreaktion, also die Abwesenheit von unreaktierten Alkin- und Azid-Endgruppen, wurde mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR und Infrarotspektroskopie kontrolliert. Die Selektivität der „Click“-Reaktion setzt voraus, dass die Vernetzung ausschließlich zwischen linearen und sternförmigen Netzwerkmonomeren stattfindet. Die realen Netzwerke weisen jedoch verschiedene topologische Strukturen auf, welche sowohl elastischer als auch vollständig inelastischer Natur sind. Die Charakterisierung der Netzwerkstruktur hinsichtlich der Bestimmung der relativen Anteile dieser Strukturen wurde mittels  $^1\text{H}$ -MQ NMR-Spektroskopie durchgeführt. Das Ergebnis zeigte einen niedrigen Anteil (weniger als 38 %) von kürzestmöglichen, idealen Verknüpfungen und zugleich einen hohen Anteil von Verknüpfungen höherer

Ordnung sowie verschiedenen zyklischen Strukturen. Daraus kann man schließen, dass die untersuchten Elastomere keine ideale Netzwerkstruktur aufweisen. Zusätzlich wurde versucht, den Einfluss von nicht aufgelösten Verhakungen von Netzwerksträngen und Quellungsheterogenitäten auf die Komponentenanteile abzuschätzen. Es wird vermutet, dass diese Effekte die Ursache für den unerwartet niedrigen Anteil an unelastischen Defekten (*tail*-Anteil) bei den Proben PEG(S-1000) und PEG(S-2000) sind.

Um das Kristallisationsverhalten von PEG-Netzwerken zu untersuchen, wurden kalorimetrische Messungen durchgeführt. Die Probe PEG(S-400) kristallisiert aufgrund der geringen Länge der linearen Segmente nicht. Die DSC-Heizkurven von drei anderen vernetzten Proben weisen einen kristallinen Anteil zwischen 30 % und 50 % auf, welcher mit der Länge der linearen Kettensegmente und somit dem steigenden Abstand zwischen den nicht kristallisierbaren Knotenpunkten skaliert. Die linearen Homopolymere weisen eine deutlich höhere Kristallinität von etwa 90 % auf, welche nahezu unabhängig vom Molekulargewicht der Probe ist. Die Form der DSC-Kurven ist ebenfalls unterschiedlich und deutet bei den vernetzten Proben auf eine breite Verteilung von Lamellengrößen und das partielle Schmelzen von kleinen Kristallen hin, die für die Proben PEG(S-1000) und PEG(S-2000) bereits bei tiefen Temperaturen ansetzt. Die unvernetzten Proben bilden dagegen Lamellen uniformer Größe mit einem hohen Schmelzpunkt.

Die temperaturabhängigen WAXS- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigen, dass ausschließlich die linearen Kettensegmente an der Ausbildung der kristallinen Phase beteiligt sind. Die anderen Komponenten von PEG-Netzwerken wie die Stern-Monomere und die Triazol-Ringe verbleiben in der amorphen Phase. Die PEG-Ketten kristallisieren in Form von  $7_2$ -Helices in der monoklinen Einheitszelle, die auch von den Homopolymeren bekannt ist. Mit ansteigender Temperatur werden für die Netzwerkproben keine Veränderungen in der kristallinen Struktur beobachtet. Somit findet kein Einbau von TR-Ringen in die kristalline Lamelle von PEG-Elastomeren statt, was bei den linearen Proben mit einem punktförmigen Defekt in der Mitte der PEG-Kette (siehe Kap. 6) der Fall war. Da nur die linearen Kettenstränge zur kristallinen Phase beitragen, wurde die Kristallinität auf den Massenanteil der linearen Segmente normiert. Es stellte sich heraus, dass in jeder Probe nur etwas mehr als die Hälfte der Gesamtlänge der linearen  $A_2$ -Monomere kristallisieren. Dadurch liegen die TR-Ringe weit in der amorphen Phase und können nicht in die kristallinen Bereiche eingebaut werden. Um auf die Kristallisationsgrade zwischen 30 % und 50 % zu kommen, müssen neben den einfachen Verknüpfungen (die *single links* alleine können aufgrund von räumlichen Einschränkungen keine stabilen Kristalle bilden) auch die Verknüpfungen und Schleifen höherer Ordnung sowie Netzwerkdefekte in Form von freien Kettenenden an der Ausbildung von kristallinen Lamellen beteiligt sein. Diese Strukturen besitzen eine höhere Konformationsfreiheit bzw. Beweglichkeit und können somit einfacher kristallisieren.

Mittels  $^1\text{H}$ -FID-Analyse, gestützt durch die Auswertung von Anfangsintensitäten der  $^1\text{H}$ -MSE-Kurven, konnte in vollständiger Analogie zu den Homopolymeren die intrakristalline Dynamik bei den PEG-Elastomeren nachgewiesen werden. Die Vernetzungspunkte und die TR-Ringe als punktförmige Defekte haben somit keinen Einfluss auf die thermisch aktivierte  $\alpha_c$ -Relaxation (Helixsprünge) bei den Netzwerkproben. Im Gegensatz zur Triazol-haltigen PEG $_{11}$ -TR-PEG $_{11}$ -Probe mit identischer Struktur beobachtet man bei den Netzwerken keinen Anstieg des  $M_2$ -Wertes. Der Verlauf vom zweiten Moment der Netzwerkproben spiegelt den der Homopolymere wider, mit dem Unterschied, dass die Netzwerke einen niedrigeren  $M_2$ -Wert aufweisen. Dies ist auf die kleineren La-

mellen der PEG-Elastomere zurückzuführen.

Das Strukturmodell der PEG-Elastomere wurde anhand der temperaturabhängigen SAXS-Messungen vervollständigt. Aus den SAXS-Kurven konnten die mittleren Längenperioden und die Lamellendicken ermittelt werden. Für die Proben PEG(S-1000) und PEG(S-2000) liegen die Dicken der Kristallite im Bereich 2-3 nm, während die Probe PEG(S-6000) Lamellen um die 7 nm Dicke aufweist. Mit ansteigender Temperatur beobachtet man für alle Proben eine Zunahme der mittleren Lamellendicke. Hierfür gibt es zwei Gründe, das partielle Schmelzen von kleinen Lamellen, wodurch die mittlere Lamellengröße zunimmt, und die Lamellenverdickung aufgrund von Helixsprüngen. Das entwickelte Strukturmodell sieht vor, dass für alle drei Elastomere die Lamellendicke kleiner als die Länge der kristallinen Kettensegmente ist. Somit müssen die Ketten in kristallinen Bereichen um einen großen Winkel zwischen  $39^\circ$  und  $55^\circ$  zur Kristallnormale geneigt sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass das zyklische PEG ebenfalls mit einer Kettenneigung von  $41^\circ$  bis  $51^\circ$  kristallisiert. [4] Solche großen Neigungswinkel sind notwendig, um die Dichteanomalie in amorphen Bereichen auszugleichen. Durch eine höhere Konformationsfreiheit der mobil-amorphen Phase und das Verdrängen von nicht kristallisierbaren Stern-Monomeren und TR-Ringen in die amorphen Bereiche kommt es zum Dichteüberschuss. Dieser Effekt wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass sowohl das zyklische PEG als auch die PEG-Netzwerke keine bzw. nur wenige freie Kettenenden aufweisen, und somit mehr Ketten aus dem Kristall in die amorphe Phase übergehen. Der Neigungswinkel hängt zusätzlich davon ab, ob die kristallinen Lamellen aus gestreckten oder gefalteten Ketten aufgebaut sind. Während die Lamellen von PEG(S-1000) ausschließlich gestreckte Ketten enthalten, bestehen die Kristalle von PEG(S-2000) sowohl aus gestreckten als auch einfach gefalteten Ketten. Die letzteren sind dünner und enthalten steilere Ketten (kleiner Neigungswinkel). Die kristallinen Lamellen von PEG(S-6000) bestehen ausschließlich aus ein- oder zweifach gefalteten Ketten. Dabei sind die Lamellen mit einer höheren Faltungszahl dünner und haben entsprechend einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Durch den Einsatz verschiedener, sich gegenseitig ergänzender experimenteller Methoden ist es gelungen, ein Kristallisationsmodell für die PEG-Netzwerke zu entwickeln. Dieses Modell erklärt, wie in Polymerproben mit topologischen Einschränkungen durch Vernetzungspunkte und Kettenverhakungen kristalline Lamellen mit einem Volumenanteil bis zu 50 % entstehen können. Wir haben gezeigt, dass an der Ausbildung der kristallinen Phase verschiedene Netzwerkstrukturen von idealen Verknüpfungen bis hin zu Netzwerkdefekten beteiligt sein müssen. Die Zusammensetzung der kristallinen Phase ist dabei komplex, zeigt eine starke Kettenneigung und weist Parallelen zu den zyklischen Polymeren auf.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie und anderer Methoden an linearen und vernetzten PEG-Proben vorgestellt. Die PEG-Elastomere sind mittels „Click-Chemie“ aus linearen bifunktionalen und sternförmigen trifunktionalen PEG-Oligomeren synthetisiert. Die funktionalen Gruppen befinden sich an den Kettenenden, was zu einer wohldefinierten Netzwerktopologie führt. Eine Besonderheit der auf diese Art synthetisierten PEG-Elastomere ist ihre Fähigkeit zu kristallisieren, was aufgrund von topologischen Einschränkungen durch die Vernetzungen der Kettenstränge im Allgemeinen nicht zu erwarten wäre. Deswegen war einer der Schwerpunkte bei den Untersuchungen die Charakterisierung der kristallinen Phase bezüglich ihrer Zusammensetzung und Ausdehnung. Des Weiteren führt die selektive „Click“-Reaktion zwischen den Alkin- und Azid-Endgruppen der Netzwerk-Monomere zur Entstehung eines Triazol-Ringes. Der Triazol-Ring wirkt dabei als ein punktförmiger Defekt und kann trotz der kleinen Größe im Vergleich zum Durchmesser der PEG-Helix eine strukturelle Störung der Periodizität darstellen. Die resultierende kristalline Struktur wird also einerseits durch die Vernetzung von PEG-Ketten und andererseits durch die punktförmigen Triazol-Defekte beeinflusst. Um den Einfluss der beiden Faktoren unterscheiden zu können, wurde zunächst untersucht, welche Auswirkung der Triazol-Defekt auf das Kristallisationsverhalten von unvernetzten linearen Ketten hat.

Die Untersuchungen an den linearen kurzkettigen Polymeren mit einem punktförmigen Defekt in der Mitte des Moleküls ergaben folgende Erkenntnisse. Der Triazol-Ring in der Mitte der PEG<sub>22</sub>-Kette ist in der Lage, sowohl die molekulare Struktur der kristallinen Phase als auch die molekulare Beweglichkeit signifikant zu verändern. Es liegt ein Polymorphismus mit zwei unterschiedlichen kristallinen Strukturen vor. Die beiden Kristallstrukturen unterscheiden sich bezüglich der Position des Defektes. Bei tiefen Temperaturen befindet sich der Triazol-Ring außerhalb der kristallinen Lamelle. Mit ansteigender Temperatur erfolgt der Einbau des Defektes in das Kristall. Diese Phasentransformation ist irreversibel und die neue Kristallstruktur bleibt bis zum finalen Schmelzen erhalten. Die Konformation von kristallinen PEG-Ketten ist sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen identisch und entspricht einer  $7_2$ -Helix von PEG. Dagegen beobachtet man eine Änderung in der intrakristallinen Dynamik von PEG-Ketten. Während die Tieftemperaturphase eine für PEG charakteristische  $\alpha_c$ -Relaxation aufweist, wird nach der Phasenumwandlung keine intrakristalline Mobilität mehr detektiert. Des Weiteren konnte mittels Röntgenstreuung eine signifikante Neigung der kristallinen Kettenstränge zur Lamellenoberfläche nachgewiesen werden. Dieses Erkenntnis ist insofern wichtig, als dass bei Polymeren mit einer räumlichen helikalen Konformation wie PEG die Kettenneigung grundsätzlich wenig ausgeprägt ist. [4]

Diese interessanten Ergebnisse bei der Triazol-haltigen Probe waren der ausschlaggebende Punkt für die Untersuchungen an den weiteren linearen Proben mit einem Benzol-Defekt in der Mitte der PEG-Kette. Der Benzol-Ring bietet drei unterschiedliche Substitutionsmuster für den zweiten PEG-Arm, wodurch sowohl die Größe des Defektes als auch die Geometrie der Probe variiert. Bei den *para*- und *ortho*-substituierten

Benzol-Proben erfolgt kein Einbau des Benzol-Ringes in die kristalline Lamelle, welche ausschließlich aus den geneigten PEG-Ketten besteht. Die *meta*BZ-Probe weist dagegen eine partielle Aufnahme von Benzol-Defekten in das Kristall auf. Die Phasenumwandlung verläuft kontinuierlich mit ansteigender Temperatur und ist bis zum finalen Schmelzen nicht vollständig abgeschlossen. Offenbar hängt der Einbau von Triazol- und Benzol-Defekten mit der Kettenneigung in den kristallinen Bereichen zusammen. Der punktförmige Defekt wird dann eingebaut, wenn der Substitutionswinkel zwischen den PEG-Armen im Bereich des Neigungswinkels der kristallinen Ketten zur Lamellenoberfläche liegt.

Im Anschluss an diese Untersuchungen folgte der zentrale Punkt der Arbeit, nämlich die Charakterisierung von PEG-Elastomeren hinsichtlich ihrer Topologie und ihres Kristallisationsverhaltens. Da die vernetzten Proben in ihren linearen Abschnitten ebenfalls Triazol-Ringe enthalten, wurden ähnliche Effekte, wie der Einbau von Triazol-Defekten und die damit verbundene Veränderung der intrakristallinen Mobilität, erwartet. Zunächst wurden die Netzwerkproben hinsichtlich ihrer Topologie charakterisiert. Mittels  $^1\text{H}$ -MQ NMR-Spektroskopie konnten Verknüpfungsarten unterschiedlicher Länge nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, dass die mittels „Click“-Reaktion synthetisierten Elastomere keine ideale Netzwerkstruktur aufweisen und einen hohen Anteil an zyklischen und linearen Defekten enthalten. Beides hat einen negativen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften der Proben. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Topologie der PEG-Netzwerke wurde anschließend ein Kristallisationsmodell erstellt. Die temperaturabhängigen WAXS- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen ergaben einen wesentlichen Unterschied zu den unvernetzten Proben. An der Ausbildung der kristallinen Phase der Elastomere sind ausschließlich die linearen Kettensegmente verschiedener Verknüpfungsarten beteiligt. Die anderen Komponenten von PEG-Netzwerken wie die Stern-Monomere und die Triazol-Ringe verbleiben in der amorphen Phase. Der Einbau von Triazol-Defekten war insofern nicht möglich, da nur etwa die Hälfte der Länge der linearen Segmente an der Kristallisation beteiligt war und die Triazol-Ringe weit entfernt von der Lamellen-Oberfläche lagen. Grund dafür sind offenbar die topologischen Einschränkungen, wie die Vernetzungspunkte und die Verhakungen von Kettensträngen, welche die Kettendiffusion zur wachsenden Lamellenfront einschränken. Dennoch wurde eine wesentliche Gemeinsamkeit mit den linearen Proben festgestellt: die signifikante Neigung der Kettensegmente in den kristallinen Bereichen. Der Neigungswinkel hängt dabei von der Faltungszahl der kristallinen Ketten ab. Ferner wurden im gesamten Temperaturbereich die für das PEG charakteristischen temperaturinduzierten Helixsprünge ( $\alpha_c$ -Relaxation) nachgewiesen.

Nachdem somit im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Struktur der kristallinen Phase von linearen und vernetzten PEG-Proben analysiert wurde, bieten sich zukünftig folgende Untersuchungen an. Zunächst wäre die ionische Leitfähigkeit im semikristallinen Zustand zu untersuchen. Durch den Zusatz anorganischer Salze wird das Kristallisationsverhalten von linearem PEG entscheidend beeinflusst. Es ist also zu erwarten, dass durch die Zugabe von Lithium-Salzen die Kristallisation von PEG-Netzwerken eingeschränkt oder gar verhindert wird. Grund dafür sind die Wechselwirkungen zwischen den Salzionen und den Sauerstoffatomen in der PEG-Kette. Das Ziel der Untersuchungen wird unter anderem die Erstellung von Phasendiagrammen als Funktion der Temperatur und des Salzgehaltes sein. Hierfür bieten sich die WAXS-Experimente sowie die dipolaren NMR-Messungen wie REDOR (*Rotational-Echo Double Resonance*) [253, 254] an. Aus den REDOR-Messungen können die intermolekularen Abstände zwi-

schen den Lithium-Kationen und den Kohlenstoffatomen des PEG-Rückgrades in der kristallinen Phase bestimmt werden. Des Weiteren ist die Beweglichkeit von Salz-Ionen in der Probe von besonderem Interesse. Die laterale Diffusion der Kationen und Anionen in der mobil-amorphen Phase kann selektiv mittels PFG-Experimenten (*Pulsed-Field Gradient*) [255, 256] untersucht werden. Um den Zusammenhang zwischen Ionenleitfähigkeit und Segmentmobilität ( $\alpha_c$ -Relaxation) in der kristallinen Phase nachzuweisen, kommt wiederum die CODEX-Methode in Frage.

Als Nächstes ist die Modifizierung von Triazol-Ringen in den untersuchten linearen und den Netzwerkproben zu den ionischen Verknüpfungspunkten möglich. Aufgrund der kovalenten Bindung der Kationen an die Triazol-Ringe wird deren Mobilität signifikant eingeschränkt, sodass ausschließlich die Anionen zur Ionenleitfähigkeit beitragen und man von sogenannten *Single-Ion Conductors* (SICs) spricht. Die Anionen können dabei ausgetauscht werden. Es ist zu erwarten, dass die ionischen 1,2,3-Triazoliumdefekte aufgrund ihrer Größe entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Materialien haben. Das Kristallisations- und Schmelzverhalten sowie die Kettenmobilität in den Kristalliten von den modifizierten linearen und Netzwerk-Proben sollte deshalb mittels kalorimetrischen Methoden, Röntgenstreuung und Festkörper-NMR untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt zukünftiger Untersuchungen wird das Zug-Dehnungsverhalten der PEG-Netzwerke sein. Es stellt sich die Frage, inwieweit die kristallinen Bereiche die Deformation der PEG-Netzwerke beeinflussen. Andererseits ist die umgekehrte Fragestellung, nämlich die Auswirkung des Zuges auf das Kristallisationsverhalten der PEG-Ketten in den Netzwerken, von großem Interesse. Es ist erwartbar, dass es durch die Streckung von Proben zur dehnungsinduzierten Kristallisation kommt, wie es von Naturkautschuk bekannt ist. Des Weiteren kann die Streckung von PEG-Ketten zu Phasenübergängen von  $7_2$ -Helices zu planaren Zickzack-Konformationen führen. Die beiden Kristallmodifikationen können sich bezüglich der Kettenmobilität unterscheiden, was wiederum Konsequenzen für das Kristallisationsverhalten hat. Zur Untersuchung bieten sich temperaturabhängige Röntgenmethoden und die Linienformanalyse und Austausch-NMR an.

## Anhang A. Experimentelle Details

Die Charakterisierung der Proben mit Methoden der Festkörper-NMR wurden am Institut für Physik in der Fachgruppe *NMR* durchgeführt. Die experimentellen Details zu den verwendeten Spektrometern sind im Folgenden aufgeführt. Die Untersuchungen mittels Röntgenstreuung (SAXS und WAXS), dynamischer Differenzkalorimetrie, dielektrischer Spektroskopie und Polarisationsmikroskopie wurden am Institut für Chemie in der Fachgruppe *Physikalische Chemie der Polymere* durchgeführt.

**$^1\text{H}$ -NMR-Messungen** Die  $^1\text{H}$ -Messungen, darunter die  $^1\text{H}$ -FID-Analyse und die  $^1\text{H}$ -MQ-Spektroskopie, wurden an einem Bruker Avance III Spektrometer mit der Larmorfrequenz von etwa 200 MHz durchgeführt. Es wurde ein speziell angefertigter statischer 5 mm-Probenkopf mit einer extra kurzen Totzeit von etwa 2.5  $\mu\text{s}$  verwendet. Die 90°-Pulslänge betrug für alle Messungen 3.0  $\mu\text{s}$ . Die Wartezeit zwischen den aufeinander folgenden Messungen (*recycle delay*  $d_1$ ) wurde auf  $5 \cdot T_1$  gesetzt (eine  $T_1$ -Messung mittels *saturation recovery*-Experiment wurde bei jeder Temperatur durchgeführt), um eine vollständige Relaxation der Magnetisierung zu gewährleisten. Die Anzahl der akkumulierten Messungen (*number of scans*) wurde innerhalb einer Messreihe konstant gehalten und so gewählt, dass das Signal/Rausch-Verhältnis ausreichend war.

Die Temperaturregulierung erfolgte mittels eines geheizten oder gekühlten Luftstroms mit einer Genauigkeit von etwa 1 K und einem Temperaturgradienten von etwa 0.5 K entlang der Probe. Die Temperaturkalibrierung wurde anhand der Position von  $^1\text{H}$ -Resonanzen in den Spektren von Methanol oder Ethylenglykol durchgeführt. [257] Nach jeder Temperaturänderung wurden mindestens 20 Minuten vor Beginn der Messung abgewartet.

Die Datensätze in der Abb. B.1 wurden an einem Bruker Minispec-Gerät mit einem Permanentmagneten ( $B_0$ -Feldstärke von etwa 0.5 T) mit der Larmorfrequenz von etwa 20 MHz aufgenommen. Die 90°-Pulslänge lag bei 2.9  $\mu\text{s}$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen** Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Experimente wurden an einem Bruker Avance Spektrometer mit der  $^{13}\text{C}$ -Larmorfrequenz von etwa 100 MHz durchgeführt. Es wurde ein 4 mm Doppelresonanz-MAS-Probenkopf der Firma Bruker verwendet. Die MAS-Frequenz betrug  $10 \text{ kHz} \pm 5 \text{ Hz}$ . Die Dauer des  $^1\text{H}$ -90°-Pulses betrug 3.0  $\mu\text{s}$ , die  $^{13}\text{C}$ -90°-Pulslänge lag zwischen 2.5  $\mu\text{s}$  und 3.5  $\mu\text{s}$ . Die Wartezeit für die  $^{13}\text{C}$ -CP-Messungen betrug  $5 \cdot T_1$  von Protonen, während die  $^{13}\text{C}$ -SP-Spektren mit einem *recycle delay* von 10 s aufgenommen wurden. Die CP-Kontaktzeit lag abhängig von der Temperatur bei 0.3-1.5 ms. Abhängig von der Probenmenge und dem Signal/Rausch-Verhältnis wurden mindestens 1024 Scans aufgenommen. Für die Referenzierung von  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurde die COO-Resonanz von l-Alanin bei 176.6 ppm verwendet.

## Anhang B. $^1\text{H}$ -FID-Analyse bei unterschiedlichen Magnetfeldern

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Methode der Phasenseparation aus dem Kap. 5.2.2 auf zwei Modellsustanzen angewandt: semikristallines Polycaprolacton und Polymer-Silica-Nanokomposit. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem direkten Vergleich von Niederfeld- und Hochfeldspektrometer ( $^1\text{H}$ -Larmorfrequenzen von 20 MHz und 200 MHz entsprechend) in Bezug auf die Phasenanteile und zugehörige Formparameter. Liefert die Phasenseparation an beiden Geräten die gleiche Kristallinität und ist die Form des FID-Signals identisch? Auf die Beantwortung dieser Frage soll nachfolgend eingegangen werden.

**Semikristallines Polycaprolacton** Das semikristalline Polycaprolacton (PCL) mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 66 \text{ kg/mol}$  in Form von Kugeln mit etwa 4 mm Durchmesser wurde in ein Minispec-Glasröhrchen eingefüllt und am Minispec bei  $30^\circ\text{C}$  vermessen. Anschließend wurde das Probenmaterial in ein Glasröhrchen mit 5 mm Durchmesser umgefüllt und an einem Hochfeldspektrometer bei der gleichen Temperatur charakterisiert. An beiden Geräten wurden die FID- und MSE-Signale aufgenommen. Die Abb. B.1(a) zeigt die FID-Kurven im direkten Vergleich. Die Normierung erfolgte auf die Anfangsintensität des FID-Fits. Die Phasenseparation am hohen Magnetfeld wurde anhand der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Methode durchgeführt. Das FID-Signal wurde direkt mit drei Komponenten nach Gln. 5.1 und 5.2 angepasst. Es konnte eine Kombination von Formparametern gefunden werden, welche einen stabilen Fit liefern. Eine besondere Rolle spielt dabei die Signaloszillation bei  $30 \mu\text{s}$ , welche den Fit zusätzlich stabilisiert.

Aufgrund der langen Totzeit am Minispec von  $12 \mu\text{s}$  und einer kurzen  $T_2^*$ -Relaxationszeit der kristallinen Komponente (etwa  $13 \mu\text{s}$ ) sind mehr als 40% der Gesamtintensität nicht detektierbar. Dies ist der Grund, warum kein direkter Fit mit mehreren Komponenten an das FID-Signal an einem Niederfeldgerät möglich ist. Um den Dreikomponenten-Fit zu stabilisieren, ist eine Vorbestimmung der Formparameter notwendig. Diese erfolgt in der Regel mit Hilfe von Filter-Sequenzen. [162] Hier wurde auf die Messung von DQ- und MAPE-Filtern verzichtet und das totzeitfreie MSE-Signal unter den in Kap. 5.2.2 beschriebenen Einschränkungen zur Bestimmung der Formparameter genutzt. Dies ist nur aufgrund der charakteristischen Signaloszillation möglich, durch welche die kristalline Phase (angepasst durch eine Abragam-Funktion) von der intermediären Phase (Gauß-Funktion) eindeutig unterscheidbar ist. Anschließend erfolgte die Anpassung an das FID-Signal mit den aus dem MSE fixierten Formparametern. Zur Verbesserung der Fit-Qualität wurden die aus dem MSE-Signal bestimmten Formparameter nacheinander freigegeben und eine stabile Kombination von Fit-Parametern ermittelt. Somit konnten die Datensätze an beiden Spektrometern mit den gleichen Modellen ausgewertet werden, was die Voraussetzung für den direkten Vergleich der Ergebnisse erfüllt.

Die Ergebnisse der Phasenseparation sind in der Tab. B.1 aufgelistet. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Spektrometern liegen in den Intensitäten und Form-

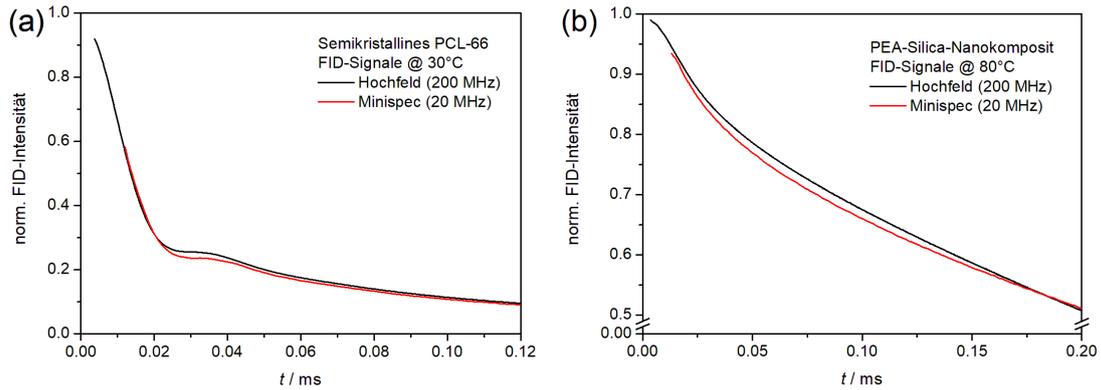


Abbildung B.1.: Die FID-Signale einer Polycaprolacton-Probe (PCL-66) bei 30 °C (a) und eines Polymer-Silica-Nanokomposits bei 80 °C (b) aufgenommen an einem Tieffeld- und Hochfeldgerät mit den  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenzen von 20 MHz und 200 MHz und Receiver-Totzeiten von 12  $\mu\text{s}$  und 2.5  $\mu\text{s}$  entsprechend. Die Normierung der Signale erfolgte auf die Anfangsintensität eines Drei-Komponenten-Fits.

parametern der kristallinen und mobilen Phase. Die Interphasen sind an beiden Geräten nahezu identisch. Die am Minispec ermittelte Kristallinität ist um 3 % größer als am hohen Magnetfeld. Ein umgekehrtes Ergebnis wurde von Zhang et al. beobachtet. [151] Dort wird die niedrigere Kristallinität am tiefen Magnetfeld unter anderem durch den Unterschied im Qualitätsfaktor der Detektorspule (sog.  $Q$ -Faktor) begründet. Hier könnte die Abweichung in den Kristallinitäten eine andere Ursache haben. Durch die lange Receiver-Totzeit am Minispec und somit fehlender Punkte bei kurzen Zeiten, wird die kristalline Phase überschätzt. Um dies zu bestätigen, wurde das FID-Signal am hohen Magnetfeld nicht vom ersten Messpunkt bei 4  $\mu\text{s}$ , sondern erst ab 12  $\mu\text{s}$  ausgewertet. Die Totzeit wurde somit künstlich an das Minispec angepasst. Es ergibt sich eine Kristallinität von 54.6 %, während die Formparameter aller drei Phasen unverändert bleiben. Somit hat eine lange Totzeit eine apparente Auswirkung auf die Kristallinität. Es ist jedoch zu bemerken, dass die diskutierten Unterschiede in den Phasenanteilen im Bereich der erwarteten Fit-Unsicherheit liegen. Eine weitere Abweichung zwischen den Spektrometern liegt in den  $T_2^*$ -Relaxationszeiten. Diese sind am Minispec für alle drei Phasen länger als am hohen Magnetfeld (für die kristalline Phase kann das zweite Moment mit Hilfe der Beziehung  $M_2 = 2/(T_2^*)^2$  in die Relaxationszeit umgerechnet werden). Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine breitere Verteilung von chemischen Verschiebungen am hohen Magnetfeld sein. Dadurch wäre die  $T_2^*$ -Relaxation schneller als am Minispec.

**Silica-Nanokomposit** Als weitere Modellsubstanz zum Vergleich der Phasenseparation an unterschiedlichen Spektrometern wurde ein Polymer-Silica-Nanokomposit ausgewählt. Die miteinander vernetzten Polyethylacrylat-Ketten stellen die Polymermatrix dar und sind an die Silica-Partikel mit einem Durchmesser von 27 nm und einem Volumenanteil von 20 % kovalent gebunden (Probe „T30-CG-30%“ aus [179]). Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Polymermatrix ist die Struktur der Nanokomposit-Probe heterogen und besteht aus drei Polymerphasen. Die Polymerketten, welche an der Oberfläche der Silica-Partikel gebunden oder adsorbiert sind, bilden eine feste Phase. Diese ist von einer Polymerschicht mit einer höheren Mobilität, der

Tabelle B.1.: Ergebnisse einer Drei-Komponenten-Anpassung an das FID-Signal von Polycaprolacton (PCL-66) und PEA-Silica-Nanokomposit am hohen und tiefen Magnetfeld.

Phase	Semikristallines PCL-66		PEA-Silica-Nanokomposit	
	Hochfeld	Minispec	Hochfeld	Minispec
krist. / fest	$f = 53.7\%$	$f = 56.8\%$	$f = 8.1\%$	$f = 8.2\%$
	$a_A = 57.5$	$a_A = 57.9$	$T_2^* = 20.1\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 20.5\ \mu\text{s}$
	$b_A = 168.0$	$b_A = 156.8$	$b = 2$	$b = 2$
	$M_2 = 12708\ \text{ms}^{-2}$	$M_2 = 11550\ \text{ms}^{-2}$	$M_2 = 4950\ \text{ms}^{-2}$	$M_2 = 4768\ \text{ms}^{-2}$
inter- mediär	$f = 21.1\%$	$f = 21.6\%$	$f = 6.6\%$	$f = 7.3\%$
	$T_2^* = 33.1\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 34.8\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 45.1\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 47.4\ \mu\text{s}$
	$b = 1.22$	$b = 1.20$	$b = 1.75$	$b = 1.60$
mobil- amorph	$f = 25.2\%$	$f = 21.6\%$	$f = 85.3\%$	$f = 84.5\%$
	$T_2^* = 120.9\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 133.9\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 355.4\ \mu\text{s}$	$T_2^* = 398.3\ \mu\text{s}$
	$b = 0.90$	$b = 0.95$	$b = 1.14$	$b = 1.00$

Interphase, umgeben (siehe dazu das Phasenmodell in der Abb. 5.1). Zusammen stellen beide Phasen eine immobilisierte Polymerschicht dar, welche von einer mobil-amorphen Polymermatrix umgeben ist. Der wesentliche Unterschied zur semikristallinen Probe ist der deutlich kleinere immobilisierte Polymeranteil, was dessen Detektion erschwert.

Die FID-Signale sind in der Abb. B.1(b) dargestellt. Anders als bei der PCL-Probe ist die  $T_2^*$ -Relaxation der festen Phase lang und der relative Signalverlust während der Receiver-Totzeit ist geringer und beträgt am Minispec nur 7%. Aufgrund der breiten Verteilung der Abstände zwischen den koppelnden Protonen in der festen Phase ist keine charakteristische Signal-Oszillation zu sehen. Das Fit-Modell besteht somit aus der Summe von drei Gauß-Funktionen (Gl. 5.1). Das Ergebnis einer direkten Anpassung dieses Modells an das FID-Signal ist in Tab. B.1 dargestellt. Beide Spektrometer liefern etwa den gleichen immobilisierten Anteil und das zweite Moment der festen Phase. Die Auswirkung der Totzeit auf das Fit-Ergebnis ist in diesem Fall geringer. Die kleinen Abweichungen sind auf die Fit-Unsicherheit zurückzuführen. Wie bei der PCL-Probe sind die  $T_2^*$ -Relaxationszeiten am Minispec für alle drei Phasen länger als am hohen Magnetfeld, was wiederum in der stärkeren Dispersion von chemischen Verschiebungen begründet ist.

Für die hier vorgestellten Modellsubstanzen kann man zusammenfassend sagen, dass die beiden Spektrometer vergleichbare Phasenanteile und Formparameter der Phasen liefern. Voraussetzung dafür ist die gleiche Prozedur der Phasenseparation, basierend auf dem freien Fit an das FID-Signal. In Systemen mit starken Dipolkopplungen und kurzen  $T_2^*$ -Abfallzeiten, wie bei semikristallinem PCL, ist der Signalverlust während der Receiver-Totzeit besonders groß. In diesem Fall ist am Minispec mit einer größeren Abweichung bei der Kristallinität und dem zweiten Moment der Linienform zu rechnen. Eine Lösung bieten die Filtersequenzen zur Bestimmung von Formparametern einzelner Phasen.

## Anhang C. Methoden der $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektroskopie

Aus einer großen natürlichen Häufigkeit von Protonen ( $^1\text{H}$ -Kerne) resultiert ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis, was die Untersuchung von sehr kleinen Probenmengen ermöglicht. Zugleich ist ein hoher Anteil an gleichen Kernen für eine sehr starke homonukleare dipolare Kopplung und somit eine große Linienbreite in den  $^1\text{H}$ -Spektren von weicher Materie und Festkörpern verantwortlich. Aus diesem Grund ist es von Interesse, für die Untersuchungen auch seltene Kerne, insbesondere das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  zu verwenden. Mit einer natürlichen Häufigkeit von etwa 1.1 % liefert dieses Isotop ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis und benötigt keine aufwendige Isotopenanreicherung. Andererseits, aufgrund von fehlenden starken homonuklearen Wechselwirkungen bei den seltenen Kernen, weisen diese zum Teil sehr lange  $T_1$ -Relaxationszeiten auf, was zu langen Wartezeiten zwischen den einzelnen Scans im Experiment führt.

In der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR gibt es zwei Hauptmethoden für die Anregung von Kernen und Erzeugung von Spektren. [258] Das einfachste Experiment ist die sog. direkte Anregung (*direct polarization* oder *single pulse*). Es besteht aus einem einzigen Impuls und anschließender FID-Detektion. Alternativ kann die Magnetisierung von einem häufigen Kern wie  $^1\text{H}$  auf einen seltenen mittels Kreuzpolarisation (*cross-polarisation*) zwecks Signalverstärkung übertragen werden. Das resultierende Spektrum wird jedoch aufgrund der chemischen Verschiebungsanisotropie sehr breite Linien aufweisen. Einen Ausweg bietet eine schnelle Rotation der Probe unter dem sog. magischen Winkel  $\theta_m = 55^\circ$  zum äußeren Magnetfeld (*magic angle spinning, MAS*). [259, 260] Dadurch werden die unterschiedlichen Orientierungen zum  $\vec{B}_0$ -Feld von chemisch äquivalenten Kernen ausgemittelt und hochauflösende Spektren erzeugt. Dabei sollte die Rotationsfrequenz größer als die statische Linienbreite sein. In der Regel reichen die MAS-Frequenzen von einigen kHz aus, um die Orientierungseffekte auszumitteln. Übrig bleiben scharfe Resonanzen, deren Position im Spektrum durch die isotrope chemische Verschiebung bestimmt ist. Es muss angemerkt werden, dass der Effekt durch die MAS die homonuklearen Wechselwirkungen nur für die Kerne mit geringer natürlicher Häufigkeit beseitigen kann. Bei Protonen reichen oft auch die hohen MAS-Frequenzen nicht aus, um ihre starken dipolaren Wechselwirkungen auszumitteln.

**SP-Experiment** Die einfachste Methode, ein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum aufzunehmen, stellt das SP-Experiment dar. Die Pulssequenz ist in der Abb. C.1(a) abgebildet. Mittels eines  $\pi/2$ -Pulses wird die Magnetisierung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in die transversale Ebene überführt und anschließend detektiert, weshalb man dabei von einer direkten Anregung von untersuchten Kernen spricht. Die vielen Protonen in den typischen Polymerproben können die Signaldetektion erschweren. Durch die starken (bis zu 50 kHz) heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  kommt es zur Linienverbreiterung in  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Einen Ausweg bietet die Entkopplung von Spins voneinander durch das Einstrahlen von Hochfrequenzpulsen mit der Protonenresonanzfrequenz während der gesamten Dauer der Signaldetektion. [258] Eine optimale Entkopplung und Reduzierung der Linienbreite von seltenen Kernen erreicht man mittels eines Zwei-Pulsschemas mit modulierten Phasen (*TPPM*). [261] Dieses Verfahren ermöglicht eine erhebliche

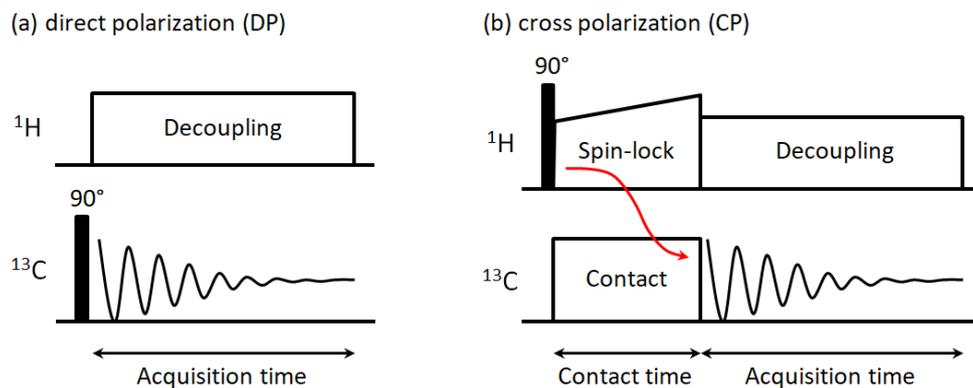


Abbildung C.1.: Experimentelle Methoden der Festkörper-NMR zur Messung von  $^{13}\text{C}$ -Spektren. (a) Direkte Anregung oder SP-Experiment. (b) Kreuzpolarisation oder CP-Experiment mit einem amplitudenmodulierten Spin-Lock-Puls. Der rote Pfeil markiert den Übertrag der Magnetisierung von  $^1\text{H}$ - auf  $^{13}\text{C}$ -Kerne. Beide Methoden sind Zwei-Kanal-Experimente ( $^1\text{H}$ - und X-Kanäle), welche in der Regel unter MAS durchgeführt werden.

Verringerung der  $^{13}\text{C}$ -Linienbreite im Vergleich zu einem Spektrum, das mit kontinuierlicher  $^1\text{H}$ -Entkopplung ohne Amplituden- und Phasenmodulation (CW-Entkopplung) aufgenommen wurde.

Mit Hilfe des SP-Experiments kann die Zusammensetzung der untersuchten Probe quantitativ bestimmt werden. In Systemen mit mehreren Komponenten, z. B. in semikristallinen Polymeren, entspricht die Fläche unter jedem Lorentz-Peaks der Menge der beteiligten Kohlenstoffatome. Dabei müssen die großen Unterschiede bei den  $T_1$ -Relaxationszeiten einzelner Komponenten beachtet werden. Während die  $T_1$ -Zeit der kristallinen Phase bis zu 100 s betragen kann, liegen die  $T_1$ -Werte der amorphen Phase aufgrund der hohen Mobilität im Subsekunden-Bereich. [59]

**CP-Experiment** Das Kreuzpolarisationsexperiment [262, 263] ermöglicht den Übertrag der Magnetisierung von häufigen Kernen wie  $^1\text{H}$  auf seltene ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  oder andere Spin-1/2-Kerne) unter Ausnutzung der dipolaren Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen. [258] Die Verwendung von Kreuzpolarisation für die Untersuchungen an polymeren Materialien hat zwei wesentliche Vorteile. Dadurch, dass die Magnetisierung von Protonen stammt, ist die Wartezeit zwischen den aufeinanderfolgenden Scans durch die schnelle  $T_1$ -Relaxation von  $^1\text{H}$ -Atomen und nicht von langsam relaxierenden  $^{13}\text{C}$ -Kernen bestimmt. Dies ermöglicht eine schnelle Wiederholung des CP-Experimentes und eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses im Vergleich zum SP-Verfahren. Weiterhin ermöglicht die Kreuzpolarisation eine enorme Signalverstärkung und somit eine deutliche Reduzierung der Akkumulationszeiten. Bei einem vollständigen Magnetisierungstransfer ist eine Signalverstärkung um den Faktor  $\gamma^H/\gamma^C \approx 4$  möglich, wo  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis der beiden Kerne ist. Dies entspricht einer 16-fachen Verkürzung der Messzeit. Nachfolgend werden der Aufbau der Pulssequenz und die Faktoren erläutert, welche einen Einfluss auf die CP-Effizienz haben.

Das CP-Experiment ist in der Abb. C.1(b) dargestellt. Der Übertrag der Magnetisierung erfolgt während des sogenannten Spin-Lock-Pulses, welcher mit der  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz am Protonenkanal angewandt wird. Gleichzeitig wird am X-Kanal ein Kontaktpuls mit der  $^{13}\text{C}$ -Frequenz gesendet. Die Dauer der beiden Impulse ist gleich und

wird als Kontaktzeit bezeichnet. Anschließend folgt die Aufnahme des FID-Signals mit gleichzeitiger dipolarer Entkopplung am Protonenkanal. Für einen erfolgreichen Transfer der Magnetisierung muss die Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma^H B_1^H = \gamma^X B_1^X \quad (\text{C.1})$$

erfüllt sein. [264] Mit anderen Worten müssen die Nutationsfrequenzen der  $^1\text{H}$ - und X-Kerne aufeinander abgestimmt sein. Der Übertrag der Magnetisierung erfolgt so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Magnetisierungen einstellt und die Signalintensität ein Plateau erreicht. Parallel dazu führt die  $T_{1\rho}$ -Relaxation entlang des  $\vec{B}_1$ -Feldes des Spin-Lock-Pulses dazu, dass die aufgebaute Magnetisierung abklingt. Somit ergibt sich eine optimale Dauer des Kontaktpulses, bei der der Übertrag der Magnetisierung maximal ist. [265] Ferner muss beachtet werden, dass bei kurzen Kontaktzeiten nur die nahegelegenen Protonen ihre Magnetisierung an die Kohlenstoffatome weiter geben können. Mit ansteigender Länge des Kontaktpulses tragen auch weiter entfernte Protonen zum CP-Signal bei. Diese Eigenschaft kann als Filter verwendet werden, wenn man z. B. an der Magnetisierung von stark gekoppelten kristallinen Bereichen der Polymerprobe interessiert ist und das Signal der amorphen Bereiche unterdrücken möchte.

Eine weitere Verbesserung des Magnetisierungsübertrages kann durch die Amplitudenmodulation des Spin-Lock-Pulses erreicht werden (Abb. C.1). [266] Die  $^1\text{H}$ -Nutationsfrequenz wird dabei kontinuierlich im Bereich 80 - 100 % von der optimalen Hartmann-Hahn-Bedingung variiert und somit das passende Verhältnis für verschiedene Teile der Probe erreicht. Diese Variante des CP-Experimentes ist besonders robust gegenüber der Änderung der experimentellen Parameter wie z. B. Schwankungen der MAS-Frequenz.

Aufgrund der Abhängigkeit der CP-Effizienz von der Stärke der dipolaren Wechselwirkungen zwischen den  $^1\text{H}$ - und X-Kernen ist das Kreuzpolarisationsexperiment im Gegensatz zum SP-Verfahren nicht quantitativ. Verschiedene Komponenten der Probe weisen unterschiedliche dipolare Kopplungen auf und werden somit unterschiedlich stark angeregt. Faktoren, welche zur Reduzierung der dipolaren Kopplung oder Verkürzung der  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeiten von Protonen führen, können den Transfer der Magnetisierung erheblich abschwächen. So kann die molekulare Beweglichkeit in der Probe eine Untersuchung mittels Kreuzpolarisation unmöglich machen.

## Anhang D. Proben mit linearer Architektur

### D.1. Phasenseparation von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>

Die Ergebnisse der Phasenseparation von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen wurden im Kap. 6.4.2 vorgestellt. Nachfolgend wird die Prozedur der Phasentrennung anhand eines Beispiel-Fits bei  $T = 15^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Abb. D.1(a) zeigt die drei Phasen zusammen mit den zugehörigen Fit-Parametern. Bei hohen Temperaturen weit oberhalb vom Glasübergang unterscheiden sich die kristallinen und intermediären Phasen in ihren  $T_2^*$ -Werten um den Faktor zwei und mehr. Hinzu kommt die unterschiedliche Form der Signalabfälle: Die kristalline Phase weist eine charakteristische Oszillation auf, während die Interphase mit Hilfe einer KWW-Funktion beschrieben wird. Beides ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung der einzelnen Phasen im Fit-Modell mit drei Komponenten. Zusätzlich zum Fit mit drei Komponenten wurde ein Modell ohne Interphase, also bestehend aus nur zwei Phasen, getestet (Abb. D.1(b)). Die Residuenkurven zeigen, dass das Modell mit zwei Komponenten für die eindeutige Beschreibung der Daten unzureichend ist.

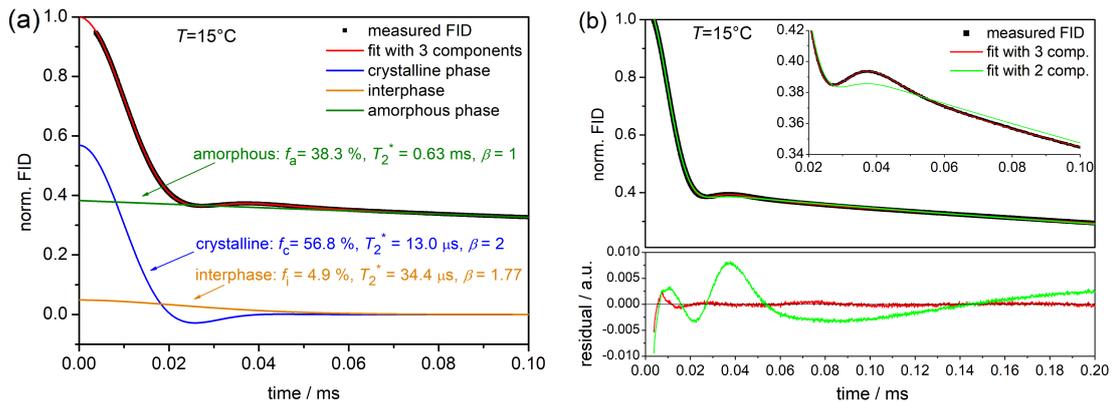


Abbildung D.1.:  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von PEG<sub>11</sub>-TR-PEG<sub>11</sub>. (a) Ergebnis der Phasenseparation bei  $T = 15^\circ\text{C}$ . (b) Oben: Vergleich von Fit-Modellen mit drei (mit Interphase) und zwei (ohne Interphase) Komponenten. Unten: Zugehörige Residuen. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [186].

## D.2. $^{13}\text{C}$ CODEX-Messungen am Homopolymer PEG<sub>22</sub>

In diesem Kapitel werden die CODEX (*Centralband-Only Detection of EXchange*) Messungen an der Referenz-Probe PEG<sub>22</sub> vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen ist der Nachweis von Helixsprüngen in PEG mittels  $^{13}\text{C}$ -MAS Austausch-Experimenten als einer ergänzenden Methode zur im Abschnitt 6.4.1 diskutierten  $^1\text{H}$ -FID-Analyse. Die CODEX-Methode ermöglicht die Untersuchung von langsamer molekularer Dynamik mit den Korrelationszeiten im Bereich von Millisekunden bis zu einigen hundert Millisekunden, während die  $^1\text{H}$ -FID-Analyse für die schnellen Bewegungen auf der Zeitskala  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$  sensitiv ist. Zunächst werden die allgemeinen Prinzipien der Austausch-Spektroskopie diskutiert.

Bei einem Austausch-NMR-Experiment wird die Frequenz eines Kernes zu zwei verschiedenen Zeitpunkten miteinander verglichen, siehe die Pulssequenz in Abb. D.2(a). Während der ersten Evolutionszeit  $t_1$  präzediert die Magnetisierung in der transversalen Ebene mit der Frequenz  $\omega_1$  und zerfällt unter Einfluss der  $T_2$ -Relaxation. Die Frequenz  $\omega_1$  wird in diesem Beispiel durch die Orientierung des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung der Phenylgruppe relativ zum äußeren Magnetfeld bestimmt. Anschließend wird die Magnetisierung durch einen weiteren  $\pi/2$ -Puls in longitudinale  $z$ -Richtung gedreht, wo das System der  $T_1$ -Relaxation unterliegt. Während der variablen Mischzeit  $\tau_m$  kann eine molekulare Reorientierung stattfinden, wodurch der Tensor der anisotropen chemischen Verschiebung seine Orientierung ändert und sich eine Präzessionsfrequenz  $\omega_2$  einstellt. Falls während der Mischzeit kein dynamischer Prozess stattfindet, so bleibt die Frequenz des Kernes unverändert. Nach Ablauf der  $\tau_m$ -Zeit wird die Magnetisierung zurück in die transversale  $x$ - $y$ -Ebene geklappt und anschließend als FID detektiert. Durch die Inkrementierung der Evolutionszeit erhält man eine Serie von  $t_1$ -modulierten FID-Signalen, die man als ein 2D-Spektrum in Abhängigkeit von der Mischzeit  $\tau_m$  darstellen kann. Aus der Intensität der Peaks auf der Hauptdiagonale (kein Austausch) und der Cross-Peaks (Austausch hat stattgefunden) kann die Korrelationszeit  $\tau_c$  der Bewegung bestimmt werden. Damit während der Evolutionspe-

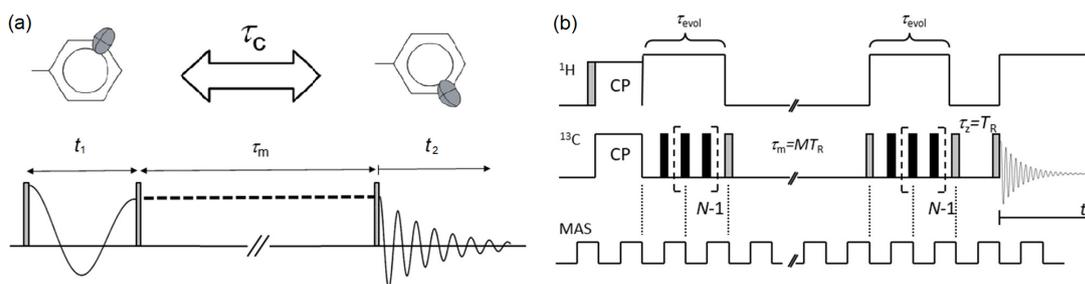


Abbildung D.2.: (a) Schematische Darstellung eines NMR-Austauschexperimentes zur Detektion molekularer Reorientierungen mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  am Beispiel einer Phenylgruppe.  $t_1$  und  $t_2$  sind die Evolutionszeiten und  $\tau_m$  ist die Mischzeit, während der die molekulare Umorientierung erfolgen kann. Abbildung adaptiert aus [267]. (b)  $^{13}\text{C}$ -CODEX-Pulssequenz, bestehend aus einem CP-Block, zwei Evolutionsperioden  $\tau_{evol}$  und einer variablen Mischzeit  $\tau_m$  dazwischen. Die Länge der Evolutionszeit ist durch die Anzahl der Rotorperioden  $N$  gegeben. Die grauen Balken repräsentieren die  $\pi/2$ -Pulse, während die schwarzen die  $\pi$ -Pulse sind. Die Pulse sind synchronisiert mit der MAS-Rotation mit der Rotorperiode  $t_r = 1/\nu_{\text{MAS}}$ . Während der Evolutionsperioden und der Datenaufnahme erfolgt am  $^1\text{H}$ -Kanal die dipolare Entkopplung. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [267].

rioden kein Austausch erfolgt, muss die Bedingung  $t_1, t_2 \ll \tau_c$  gelten. Die Mischzeit muss wiederum im Bereich  $\tau_c/10 \leq \tau_m \leq 10 \tau_c$  liegen. [267] Zusätzlich sind die Längen der Evolutionszeiten durch die  $T_2$ - und die der Mischzeit durch die  $T_1$ -Relaxation begrenzt.

Das  $^{13}\text{C}$  CODEX-Experiment in der zeitsparenden 1D-Version [48, 229, 231] ist in der Abb. D.2(b) dargestellt. Die transversale Magnetisierung wird mittels Kreuzpolarisation erzeugt. Danach erfolgt die Entwicklung des Spinsystems unter Einfluss der CSA-Wechselwirkung (*Chemical-Shift Anisotropy*). Diese wird durch eine Reihe von Rotor-synchronisierten  $\pi$ -Impulsen, die jede halbe Rotorperiode angewendet werden, wieder eingeführt. [228] Die Dauer der Entkopplung  $\tau_{\text{evol}}$  beträgt in der Regel zwei bis drei Rotorperioden. Vor Beginn der Mischzeit wird die Magnetisierung mittels eines  $\pi/2$ -Pulses in Richtung des äußeren Magnetfeldes geklappt. Während der  $\tau_m$  erfolgt keine Dephasierung der Magnetisierung und sie entwickelt sich unter dem Einfluss der molekularen Dynamik. Anschließend wird die Magnetisierung durch einen weiteren  $\pi/2$ -Puls in die transversale Ebene überführt und entwickelt sich für die Dauer der zweiten Evolutionsperiode unter Einfluss der wieder eingeführten CSA-Wechselwirkung. Für das kurze Zeitintervall  $\tau_z$  wird die Magnetisierung erneut in  $z$ -Richtung geklappt und anschließend mittels FID ausgelesen.

Das CODEX-Verfahren kann in zwei separate Experimente unterteilt werden. Das erste Experiment ist die Inkrementierung der Austausch- oder Mischzeit  $\tau_m$ , während der die molekulare Dynamik stattfinden kann. Die Entkopplungszeit  $Nt_r$  bleibt bei diesem Experiment konstant. Aus dem von der Mischzeit abhängigen Intensitätsabfall kann die Zeitkonstante  $\tau_c$  der Bewegung ermittelt werden. Bei der zweiten Variante wird die Dauer der Entkopplung  $Nt_r$  variiert, während die Mischzeit  $\tau_m$  konstant gehalten wird. Aus diesem Experiment können Informationen über die Geometrie der Bewegung, wie z. B. der Sprungwinkel gewonnen werden. Unabhängig von der Modifikation werden bei beiden Varianten der Pulssequenz nacheinander für jede Mischzeit bzw. Entkopplungszeit zwei  $^{13}\text{C}$ -Spektren aufgenommen, deren Integration die Referenz- und die Austauschintensität,  $S_0$  und  $S$  entsprechend, liefert. Beim Referenzexperiment  $S_0$  finden aufgrund der kurz eingestellten Mischzeit ( $\tau_m \ll \tau_c$ ) keine Umorientierungen des CSA-Tensors statt und die Signalintensität ist maximal. Beim Austauschexperiment wird die Mischzeit zwecks der Beobachtung molekularer Bewegung bewusst lang gewählt ( $\tau_m \propto \tau_c$ ). Aus technischer Sicht erfolgt der Wechsel zwischen den Experimenten durch das Vertauschen der Dauer von  $\tau_m$  und  $\tau_z$ . Findet während der Mischzeit die molekulare Bewegung statt, so ändert sich die Orientierung des CSA-Tensors vor und nach der Mischzeit, wodurch die Signalintensität abnimmt (Austauschintensität  $S$ ). Es muss berücksichtigt werden, dass während der Dauer der Pulssequenz stets eine  $T_1$ -Relaxation vorhanden ist, deren Einfluss durch die Normierung der Signalintensität  $S$  auf das Referenzsignal  $S_0$  eliminiert wird. Nach der Normierung weist das CODEX-Signal  $S/S_0$  einen von der Mischzeit  $\tau_m$  abhängigen Intensitätsabfall auf. Die Intensität fällt nicht auf Null ab, sondern auf einen für die Bewegungsart charakteristischen Plateauwert  $S_\infty$ . Die Zeitkonstante dieses Abfalls entspricht in guter Näherung der Korrelationszeit der Bewegung  $\tau_c$  und kann anhand der Gl. D.1 bestimmt werden.

$$\frac{S}{S_0} = \left( S_\infty + (1 - S_\infty) \exp \left( - \left( \frac{\tau_m}{\tau_c} \right)^\beta \right) \right) \cdot \exp \left( - \left( \frac{\tau_m}{\tau_{SD}} \right)^{\beta_{SD}} \right) \quad (\text{D.1})$$

Im Allgemeinen weist die Sprungbewegung eine Verteilung der Korrelationszeiten auf,

deshalb erfolgt die Anpassung mittels einer KWW-Funktion mit dem Verteilungsparameter  $\beta$ . Zusätzlich macht sich bei Mischzeiten  $\tau_m \geq 0.1$  s die Spindiffusion bemerkbar. Um den Intensitätsabfall durch die Spindynamik zu berücksichtigen, enthält die Gl. D.1 einen zusätzlichen Term mit den Formparametern  $\tau_{SD}$  und  $\beta_{SD}$ , welche die Spindiffusion beschreiben.

Die Funktionsweise des CODEX-Experimentes wird zunächst an der Modellsubstanz Dimethylsulfon (DMS) verdeutlicht. Die chemische Strukturformel ist in der Abb. D.3(a) dargestellt. Das DMS-Molekül enthält zwei Methylgruppen, deren schnelle Rotation außerhalb des erfassbaren Bereiches von Austauschexperimenten liegt. Stattdessen kann die langsame Sprungbewegung des Moleküls, bei der die Methylgruppen ihre Position wechseln, detektiert werden. Die Bewegung kann also als ein Zwei-Platz-Sprung beschrieben werden, wobei der Sprungwinkel genau dem Bindungswinkel von etwa  $108^\circ$  zwischen den beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen entspricht. Die Abb. D.3(a) zeigt die  $\tau_m$ -Abhängigkeit von DMS bei  $0^\circ\text{C}$ . Die Intensität fällt auf einen Plateauwert von  $S_\infty = 1/M = 0.5$ , wobei  $M = 2$  die Anzahl der möglichen Positionen der Methylgruppen ist. Die verschiedenen Richtungen der Sprungbewegung können dabei nicht unterschieden werden. Der Fit nach Gl. D.1 liefert eine Korrelationszeit von etwa 18.5 ms. Es ist zu bemerken, dass der Intensitätsabfall rein exponentiell ist ( $\beta = 1$ ) und die Sprungbewegung keine Verteilung der Korrelationszeiten aufweist. Misst man die Korrelationszeit bei verschiedenen Temperaturen und trägt diese gegen die inverse Temperatur auf (sog. Arrhenius-Plot), so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der Aktivierungsenergie des Dynamikprozesses entspricht.

In der Abb. D.3(b) ist die  $Nt_r$ -Abhängigkeit von DMS dargestellt. Für dieses Experiment wurde eine Mischzeit von 70 ms ausgewählt. Diese entspricht in etwa dem kürzesten Wert, bei dem die  $S/S_0$ -Intensität in der  $\tau_m$ -Abhängigkeit das Plateau von 0.5 erreicht. Der erste Punkt bei  $N = 0$  in der  $Nt_r$ -Abhängigkeit kann nicht gemessen werden und wird anhand der Intensität des äquivalenten CP-Spektrums ermittelt, wonach auf diesen Wert die Normierung erfolgt. Die Geometrie der Bewegung kann durch Simulation der  $Nt_r$ -Abhängigkeit mit unterschiedlichen Sprungwinkeln bestimmt werden. [268] Der schnelle Abfall der  $S/S_0$ -Intensität auf den Plateauwert bereits nach

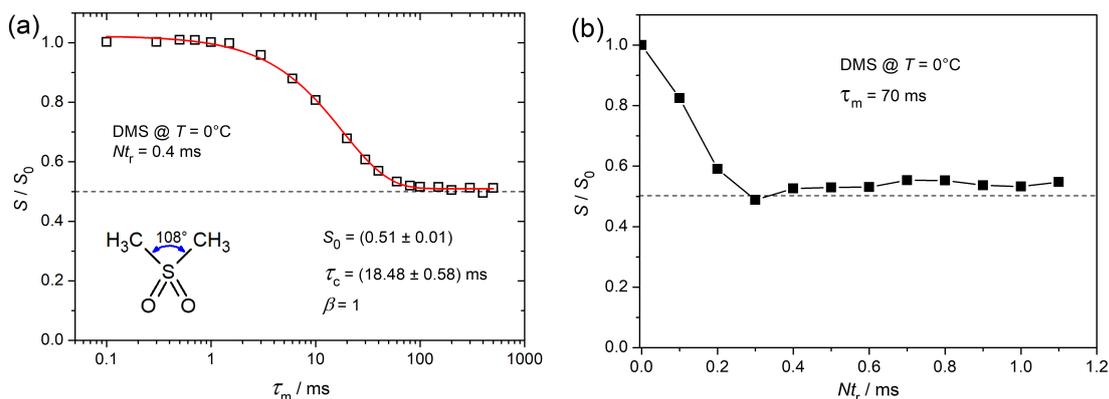


Abbildung D.3.:  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen an der Modellsubstanz Dimethylsulfon (DMS) bei  $0^\circ\text{C}$  und einer MAS-Frequenz von 10 kHz. Die Rotorperiode  $t_r$  beträgt 0.1 ms. (a)  $\tau_m$ -Abhängigkeit bei der Entkopplungszeit  $Nt_r = 0.4$  ms. Die durchgezogene Linie ist der Fit mit der Exponentialfunktion. (b)  $Nt_r$ -Abhängigkeit aufgenommen mit einer Mischzeit von  $\tau_m = 70$  ms.

drei Rotorperioden ( $Nt_r = 0.3$  ms) deutet auf eine großwinklige Bewegung hin (es wird ein Sprungwinkel von etwa  $108^\circ$  erwartet). Bei langen Entkopplungszeiten oszilliert die Kurve wie erwartet um einen Plateauwert von etwa 0.5, woraus sich die Anzahl der Sprungplätze von 2 für die Methylgruppen im DMS-Molekül ergibt.

Nachdem die Funktionsweise von CODEX an einem einfachen Beispiel der Sprungdynamik verdeutlicht wurde, kehren wir nun zu den PEG-Homopolymeren zurück. Im Falle von PEG<sub>22</sub> wird das kristalline Signal der Methylgruppen ausgewertet, welches sich im Allgemeinen trotz des  $\gamma$ -*gauche*-Effektes mit der Resonanz der amorphen Phase überlagert. Letztere ist jedoch bei tiefen Temperaturen sowie aufgrund der hohen Kristallinität der PEG<sub>22</sub>-Probe gering, sodass keine zusätzliche  $T_{1,\rho}$ - oder  $T_2$ -Filterung notwendig ist. Die in Abb. D.4(a) dargestellten  $\tau_m$ -Abfallkurven weisen bei allen Temperaturen zwei Besonderheiten auf, welche bei DMS nicht beobachtet werden: Zum einen ist es der zusätzliche Signalverlust bei langen Mischzeiten. Dieser ist durch die Spindiffusion, also die Übertragung der Magnetisierung auf die umgebenden Kerne hervorgerufen und muss bei der Datenanalyse berücksichtigt werden. Dieser Intensitätsabfall

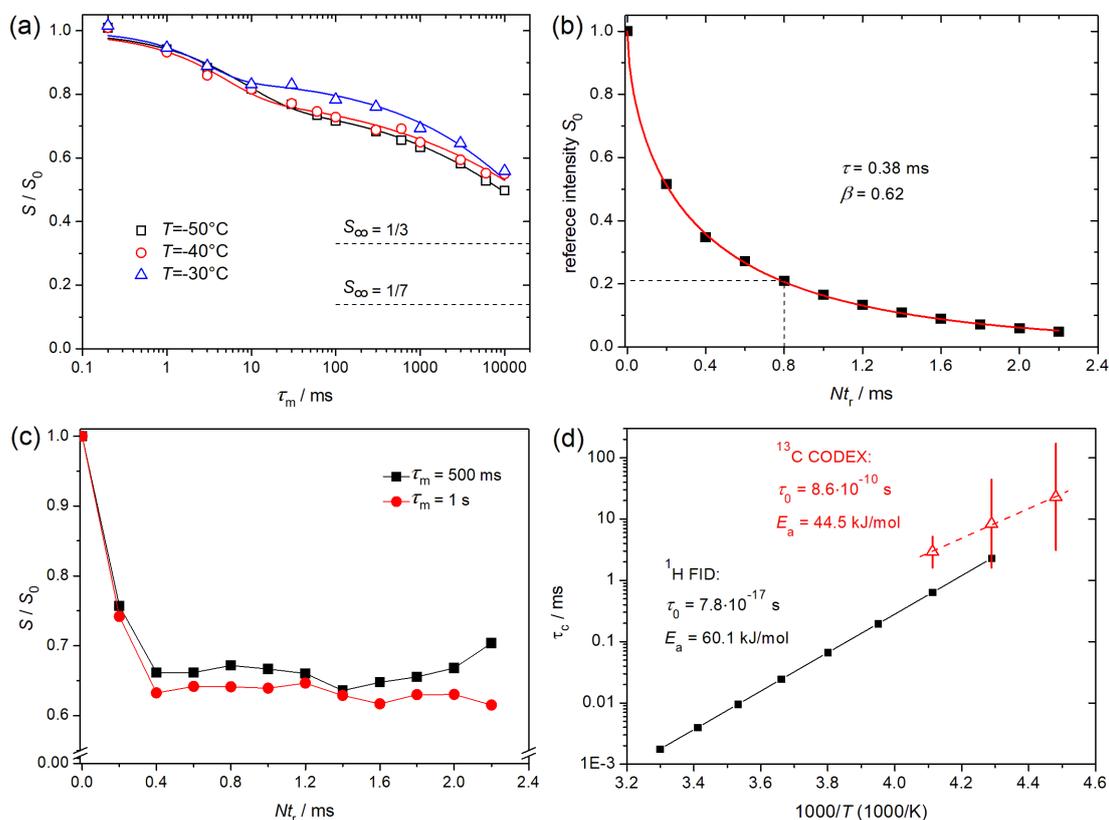


Abbildung D.4.:  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen an PEG<sub>22</sub> bei einer MAS-Frequenz von 5 kHz. Die Rotorperiode  $t_r$  beträgt 0.2 ms. (a)  $\tau_m$ -Abfallkurven der Methylresonanz ( $Nt_r = 0.8$  ms) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind die Fits nach Gl. D.1. (b) Referenzintensität  $S_0$  bei  $-50^\circ\text{C}$  als Funktion der Entkopplungszeit  $Nt_r$ . Die durchgezogene Linie stellt den Fit mit einer KWW-Funktion dar. (c)  $Nt_r$ -Abhängigkeiten bei  $-50^\circ\text{C}$ , aufgenommen bei unterschiedlichen Mischzeiten  $\tau_m$ . (d) Vergleich von Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Helixsprünge aus der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse (Datenpunkte sind mit den Werten aus Tab.2 in [60] berechnet) und  $^{13}\text{C}$  CODEX in einem Arrhenius-Diagramm. Die vertikalen Balken stellen die Verteilungsbreite von  $\tau_c$  dar.

wird in der Gl. D.1 durch eine KWW-Funktion mit den Formparametern  $\tau_{SD}$  und  $\beta_{SD}$  angepasst. Weiterhin wird ein sehr hoher Plateauwert  $S_\infty$  von über 0.77 ermittelt, welcher nach dem ersten Intensitätsabfall nach  $\tau_m > 20$  ms erreicht wird. Ein Helixsprung bei PEG ist eine diskrete und nicht kontinuierliche Bewegung. Ein Kohlenstoffatom kann nur eine von sieben äquivalenten Positionen (Sprungplätze) in einer Windung der Polymerkette um die Helixachse einnehmen. Somit ist es ein 7-Platzsprung und der erwartete Plateauwert für die  $\tau_m$ -Abhängigkeit liegt bei  $S_\infty = 1/7 \approx 0.14$ . Nimmt man stattdessen an, dass der Helixsprung eingeschränkt ist und nur zwischen drei Sprungplätzen erfolgt (Hin- und Rücksprung, wobei beide Richtungen gleich wahrscheinlich sind), dann sollte die  $S/S_0$ -Intensität auf 0.33 abfallen. Der Grund für den deutlich zu hohen ermittelten Plateauwert ist der große Anteil an Kettensegmenten, deren Dynamik im intermediären Frequenzbereich (kHz bis MHz) liegt. [269–271] Diese Frequenzen liegen außerhalb des für CODEX sensitiven Dynamikbereiches und führen dazu, dass kein Signalabfall während der Austauschzeit  $\tau_m$  erfolgt. Dadurch erhöht sich der Plateauwert  $S_\infty$  und erschwert die Interpretation der Ergebnisse. [60]

Die Auswertung der in Abb. D.4(a) dargestellten  $\tau_m$ -Abfallkurven nach Gl. D.1 ist in der Tab. D.1 zusammengefasst. Unter der Annahme, dass die Spindiffusion unabhängig von der Temperatur ist, wurden die Formparameter  $\tau_{SD}$  und  $\beta_{SD}$  aus dem Fit des  $\tau_m$ -Abfalls bei  $-50^\circ\text{C}$  (eine Messung bei einer tieferen Temperatur war aus technischen Gründen nicht möglich) bei den anderen Temperaturen verwendet (Fit mit fixierten Parametern). Die Anpassung ist jedoch instabil, weshalb der Spindiffusionsanteil bei der jeweiligen Temperatur separat bestimmt wurde. Die Korrelationszeiten der  $\alpha_c$ -Relaxation nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Der niedrige Wert des zugehörigen Exponenten  $\beta_c$  weist bei  $-50^\circ\text{C}$  und  $-40^\circ\text{C}$  auf eine breite Verteilung der Korrelationszeiten von ungefähr 1.5 Dekaden hin. Der Grund dafür sind die dynamischen Heterogenitäten in der Probe sowie molekulare Bewegungen im intermediären Bereich. [271]

Des Weiteren ist es wichtig, den Anteil der Moleküle in der Probe abzuschätzen, welche tatsächlich zum CODEX-Signal beitragen, d. h. den unvermeidlichen Signalverlust durch intermediäre Bewegungen zu quantifizieren. Dafür wird das Referenzsignal  $S_0$  der  $Nt_r$ -Abhängigkeit über der Entkopplungszeit  $Nt_r$  aufgetragen (Abb. D.4(b)). Der Abfall der Kurve ist nicht exponentiell, sondern folgt dem Verlauf einer KWW-Funktion mit einem Exponenten von 0.62. Bei der Entkopplungszeit von 0.8 ms, welche für die Messung der  $\tau_m$ -Abfallkurven verwendet wurde, sind fast 80 % des Gesamtsignals verloren gegangen. Grund für diesen Signalverlust sind die  $T_2$ -Effekte ( $T_2$ -Filterung während der Entkopplungszeit), bedingt durch die starke intermediäre Dynamik in der Probe. [60, 271] Zum effektiven Signalabfall bei der  $\tau_m$ -Abhängigkeit tragen also nur die restlichen 20 % der Kettensegmente bei, wodurch auch der Plateauwert  $S_\infty$  signifikant ansteigt. Zusammen mit einer breiten Verteilung der Korrelationszeiten kann das zu einer starken Überschätzung der  $\tau_c$ -Werte von bis zu einer Dekade führen.

Zur Abschätzung der Geometrie der Helixsprünge bei PEG<sub>22</sub> wurden für zwei unterschiedliche Mischzeiten die  $Nt_r$ -Abhängigkeiten aufgenommen (Abb. D.4(c)). Auch bei einer Mischzeit von 500 ms, in der sich der Einfluss der Spindiffusion bemerkbar macht, liegt der Plateauwert selbst für einen 3-Platz-Sprung deutlich zu hoch. Aufgrund eines schnellen Signalabfalls innerhalb der ersten zwei Rotorperioden ( $Nt_r = 0.4$  ms) lässt sich schließen, dass es sich um großwinklige Bewegungen handelt. Tatsächlich wird bei einem Helixsprung eine Umorientierung des CSA-Tensors um etwa  $103^\circ$  erwartet. [60]

Abschließend werden die Ergebnisse aus den  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen mit der  $^1\text{H}$ -

Tabelle D.1.: Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$  CODEX-Messungen ( $\tau_m$ -Abhängigkeit) am Homopolymer PEG<sub>22</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Auswertung der  $\tau_m$ -Abfallkurven in Abb. D.4(a) erfolgte mittels Gl. D.1.

Temp.	$\tau_c / \text{ms}$	$\beta_c$	$S_\infty$	$\tau_{SD} / \text{s}$	$\beta_{SD}$
$-50^\circ\text{C}$	$22.81 \pm 6.08$	$0.48 \pm 0.07$	$0.69 \pm 0.02$	$173.6 \pm 32.2$	$0.44 \pm 0.03$
$-40^\circ\text{C}$	$8.34 \pm 2.33$	$0.58 \pm 0.10$	$0.75 \pm 0.02$	$100.3 \pm 13.1$	$0.46 \pm 0.02$
$-30^\circ\text{C}$	$2.92 \pm 0.99$	$0.90 \pm 0.40$	$0.86 \pm 0.04$	$62.2 \pm 7.1$	$0.41 \pm 0.02$

FID-Analyse verglichen. Dafür wurden die Korrelationszeiten in einem Arrhenius-Diagramm gegen die inverse Temperatur aufgetragen (Abb. D.4(d)) und anhand der Gleichung  $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$  die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Helixsprünge bestimmt. Die CODEX-Messungen konnten nur in einem schmalen Temperaturbereich durchgeführt werden. Eine Messung oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$  war aufgrund der zu hohen Sprungrate erschwert, während Temperaturen unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  bei gegebener MAS-Frequenz nicht erreicht werden konnten. Trotz nur weniger Messpunkte war es möglich, eine Aktivierungsenergie von  $44.5 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$  zu bestimmen. Dieser Wert liegt jedoch unterhalb der Aktivierungsenergie aus der  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von Kurz et. al. [60]. Diese Diskrepanz kann durch die starken Signalverluste bei CODEX, bedingt durch die intermediären Bewegungen sowie durch die breite Verteilung von Korrelationszeiten erklärt werden. Das ist auch der Grund für die deutlich längeren Korrelationszeiten bei CODEX, da nach der  $T_2$ -Filterung hauptsächlich das Signal der sich am langsamsten bewegenden Kettensegmente beibehalten wird. Die  $^1\text{H}$ -FID-Analyse ist frei von solchen Verzerrungseffekten und ist zudem deutlich zeitsparender.

D.3.  $^{13}\text{C}$  CP und SP MAS NMR-Spektren von  $\text{PEG}_9\text{-BZ-PEG}_9$ 

**Zuordnung von NMR-Resonanzen für  $\text{PEG}_9\text{-BZ-PEG}_9$**  Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die  $^{13}\text{C}$  CP und SP MAS NMR-Spektren von drei BZ-haltigen Proben mit der Zuordnung von NMR-Resonanzen. Die fehlenden Resonanzen von unprotonierten Kohlenstoffatomen (C1 und C2) bei der *ortho*BZ-Probe sind durch die niedrige CP-Effizienz (schwacher Magnetisierungsübertrag von  $^1\text{H}$ - auf  $^{13}\text{C}$ -Kerne während der CP-Kontaktzeit aufgrund der großen  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Abstände) zu erklären. Der Vergleich von CP- und SP-Spektren wurde bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, da alle drei Proben bei  $-5^\circ\text{C}$  die größte CP-Intensität aufweisen, aber das SP-Signal bei dieser Temperatur noch zu schwach ist (amorphe Bereiche sind noch immobilisiert).

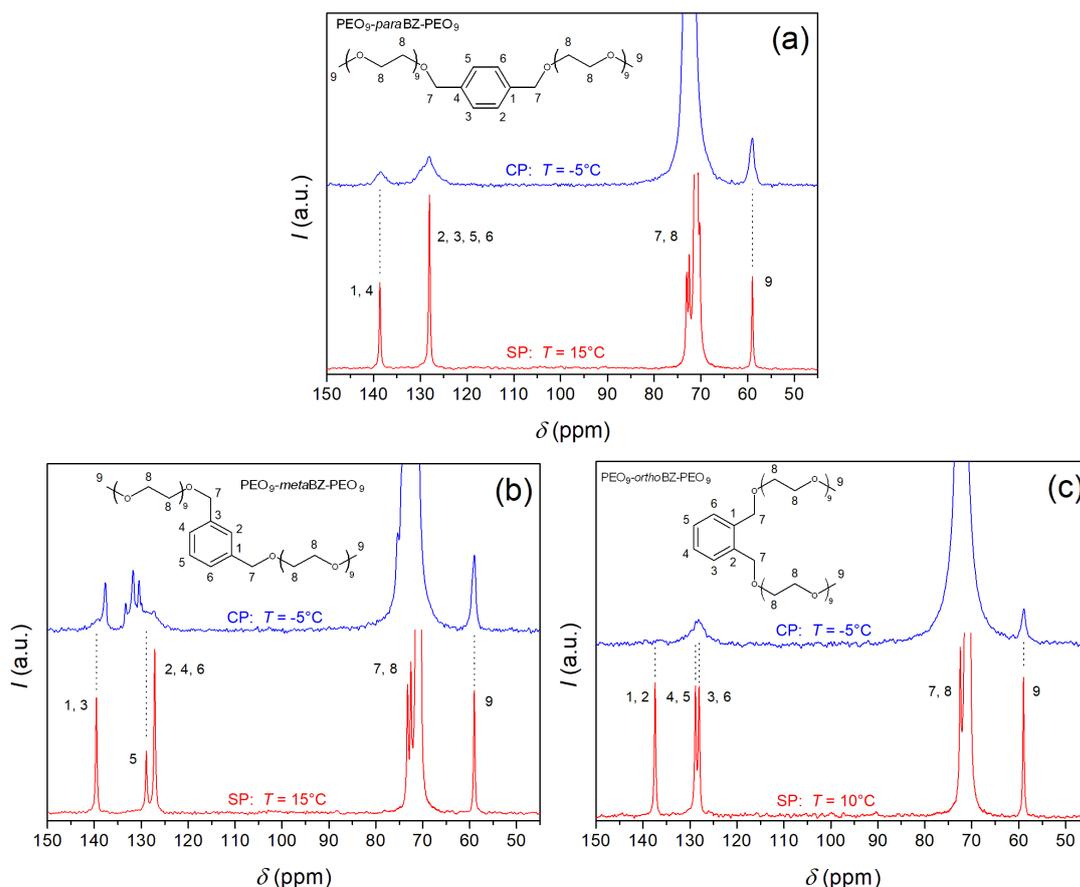


Abbildung D.5.:  $^{13}\text{C}$  CP (oben) und SP (unten) MAS NMR-Spektren von  $\text{PEG}_9\text{-BZ-PEG}_9$  mit unterschiedlich substituierten PEG-Ketten: (a) *para*BZ, (b) *meta*BZ, (c) *ortho*BZ. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

**Bestimmung des kristallinen Anteils der BZ-Ringe** Nachfolgend sind die  $^{13}\text{C}$  SP und CP MAS NMR-Spektren von  $\text{PEG}_9\text{-metaBZ-PEG}_9$  bei  $T = -10^\circ\text{C}$  im Bereich der protonierten BZ-Resonanzen (C2, C4-6) dargestellt. Im SP-Spektrum (Abb.D.6(a)) können insgesamt fünf separate Resonanzen nachgewiesen werden, welche durch die

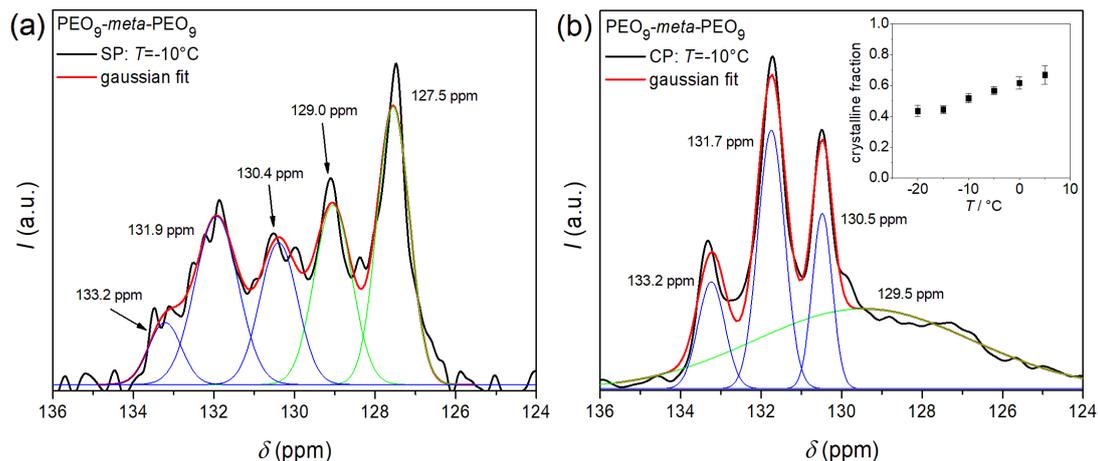


Abbildung D.6.:  $^{13}\text{C}$  SP und CP MAS NMR-Spektren von  $\text{PEG}_9\text{-metaBZ-PEG}_9$  bei  $T = -10^\circ\text{C}$ . Die rote Linie ist die Summe der fünf bzw. vier Gauß-Kurven. Die blauen Linien entsprechen den BZ-Ringen in der kristallinen Lamelle, während die grünen Linien den BZ-Ringen in der amorphen Phase entsprechen. (a) SP-Spektrum, aufgenommen mit einem *recycle delay* von  $RD = 30\text{ s}$ . Die tatsächliche  $T_1(^{13}\text{C})$  könnte wesentlich länger sein, wodurch die Peak-Intensitäten nicht quantitativ sind. (b) CP-Spektrum. Die eingefügte Grafik zeigt den aus dem Gauß-Fit an das CP-Spektrum bestimmten relativen Anteil der BZ-Ringe in der kristallinen Lamelle als Funktion der Temperatur. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [216].

Gauß-Peaks <sup>1</sup> angepasst werden. Diese Peaks entsprechen den BZ-Resonanzen in der kristallinen (blaue Linien) und amorphen Phase (grüne Linien). Der Vergleich mit dem CP-Spektrum (Abb. D.6(b)) ergibt, dass die drei Peaks bei den höheren ppm-Werten zur kristallinen Phase gehören. Das ist eine direkte Folge des *γ-gauche*-Effektes, bei dem der zum tiefen Magnetfeld verschobene Peak (höhere ppm-Werte) mehr *trans*-Konformationen enthält und somit zur kristallinen Phase gehört, während der amorphe Peak einen höheren Anteil an *gauche*-Konformationen aufweist und somit bei höherem Magnetfeld und niedrigen ppm-Werten erscheint. [272–274] Aufgrund der geringen Mobilität innerhalb der kristallinen Phase sind die SP-Intensitäten von Peaks der kristallinen niedriger als die der amorphen Phase. Hinzu kommt die lange  $T_1$ -Relaxation von  $^{13}\text{C}$ -Kernen, sodass die Intensitäten nicht quantitativ ausgewertet werden können.

Die Anpassung der Summe der Gauß-Kurven an das CP-Spektrum (Abb. D.6(b)) ergibt drei schmale, kristalline und einen breiten, amorphen Peak. Dabei sind die Positionen der kristallinen Peaks identisch mit denen aus dem SP-Spektrum. Aufgrund einer breiten Verteilung der chemischen Verschiebungen können keine einzelnen amorphen Peaks detektiert werden. Auch hier muss beachtet werden, dass die CP-Intensität im Allgemeinen nicht quantitativ ist und stark vom CP-Übertrag und der molekularen Beweglichkeit abhängig ist. [264, 266] Aus diesem Grund entspricht das Verhältnis der Intensitäten der kristallinen Resonanzen nicht genau dem erwarteten Wert von 1:2:1 und der Anteil der beweglichen amorphen Phase könnte allein auf der Basis des CP-Spektrums unterschätzt werden. Das bedeutet, dass die Integration über die Peaks der kristallinen Phase nicht exakt der Menge der eingebauten BZ-Ringe entspricht. Trotzdem wurde versucht, den Anteil der umgewandelten Phase zu bestimmen, um

<sup>1</sup>Da die Form des jeweiligen Peaks im Allgemeinen unbekannt ist, wurde auch eine Kombination aus Gauß- und Lorentz-Kurven ausprobiert. Der Fit mit den Gauß-Kurven ergab die beste Anpassung.

das Voranschreiten der Phasentransformation mit ansteigender Temperatur nachweisen zu können. Die eingefügte Grafik in Abb.D.6(b) zeigt den relativen Anteil der in die Lamelle eingebauten *meta*BZ-Defekte, bestimmt aus dem Fit mit der Summe der Gauß-Funktionen an das CP-Spektrum bei der jeweiligen Temperatur. Direkt nach der Kristallisation sind etwas mehr als 40 % aller BZ-Ringe in die Lamelle eingebaut. Kurz vor dem Schmelzen beträgt dieser Wert über 65 %.

## Anhang E. Proben mit Netzwerk-Architektur

### E.1. Charakterisierung der Struktur von PEG-Netzwerken

**$^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektren** Zur Kontrolle der Vernetzungsreaktion wurden die ausgewählten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in der Abb. 7.2 integriert und zusammen mit den theoretisch erwarteten Werten tabellarisch dargestellt. Die Normierung der Intensitäten erfolgte auf die Resonanz des Verzweigungspunktes des Stern-Monomers (Kohlenstoff *e*). Zur Berechnung von theoretischen Intensitäten wurde von einer idealen Struktur ausgegangen, bei der jeder der drei Arme eines Stern-Monomers über einen Triazol-Ring mit jeweils einem linearen Monomer verbunden ist (Abb. 7.1). Dabei trägt zum Gesamtsignal dieser Struktur nur die eine Hälfte des linearen Monomers bei, während die andere Hälfte zum nächsten Stern-Monomer gehört. Der Vergleich von experimentell ermittelten Intensitäten zeigt eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten und bestätigt somit die erfolgreiche Vernetzung von Netzwerkmonomeren. Die Unterschiede bei den EO-Intensitäten sind auf die  $T_1$ -Relaxationseffekte (die  $^{13}\text{C}$  SP-Spektren können nicht quantitativ sein) und die nicht berücksichtigten zyklischen Defekte verschiedener Ordnungen zurückzuführen.

Der Anteil an freien Kettenenden im Netzwerk wurde anhand der  $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Resonanz bestimmt. Da sowohl das lineare als auch das Stern-Monomer vor der Modifizierung ihrer Kettenenden zu den Alkin- und Azid-Endgruppen OH-terminiert waren, musste die  $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Resonanz wie folgt normiert werden:

$$I_{\text{norm}}(\text{OH}) = \frac{I(\text{OH})}{I(\text{OH}) + I(\text{a}) + I(\text{d})}. \quad (\text{E.1})$$

Für alle Proben liegt der relative Anteil solcher elastisch inaktiven Defekten unterhalb von 4.2 %.

Tabelle E.1.: Vergleich von Ergebnissen der Integration von  $^{13}\text{C}$  SP MAS NMR-Spektren aus der Abb. 7.2 mit den theoretisch erwarteten Intensitäten. Alle Werte wurden auf die Intensität des Verzweigungspunktes des Stern-Monomers (Resonanz *e*) normiert. Der Wert in der „PEG (a, d)“-Spalte entspricht der Summe der *a*- und *d*-Resonanzen. Die Spalte „ $\text{CH}_2\text{-OH}$  norm.“ gibt den relativen Anteil an OH-terminierten freien Kettenenden an. Die detaillierte Berechnung der „EO“-Intensitäten ist weiter unten angegeben. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

Probe	Theoretisch				Experimentell				
	Stern ( <i>e</i> )	PEG ( <i>a</i> , <i>d</i> )	$\text{CH}_2\text{-OH}$ (*)	EO	Stern ( <i>e</i> )	PEG ( <i>a</i> , <i>d</i> )	$\text{CH}_2\text{-OH}$ (*)	$\text{CH}_2\text{-OH}$ norm. <sup><i>e</i></sup>	EO
S-400	1	6	0	70.4 <sup><i>a</i></sup>	1	5.95	0.14	0.023	67.3
S-1k	1	6	0	110 <sup><i>b</i></sup>	1	5.47	0.18	0.032	104.9
S-2k	1	6	0	176 <sup><i>c</i></sup>	1	5.67	0.25	0.042	187.5
S-6k	1	6	0	440 <sup><i>d</i></sup>	1	6.57	0.23	0.035	542

Anmerkungen:

*a*:  $70.4 = \text{PEG}(\text{Stern}) + 3 \cdot \text{PEG}(\text{linear})/2 = (44 + 3/2 \cdot 17.6)$

$$b: 110 = (44 + 3/2 \cdot 44)$$

$$c: 176 = (44 + 3/2 \cdot 88)$$

$$d: 440 = (44 + 3/2 \cdot 264)$$

e: Spalte „CH<sub>2</sub>-OH“ normiert entsprechend der Gl. E.1.

**<sup>1</sup>H MQ NMR-Experimente** Die <sup>1</sup>H-Multiquanten (MQ) NMR-Spektroskopie ist eine selektive Methode zur quantitativen Messung von residualen dipolaren Kopplungen zwischen den Wasserstoffkernen in polymeren Systemen. Der experimentelle Ansatz basiert auf der Anisotropie der Segmentbewegung, wodurch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den <sup>1</sup>H-Kernen nicht komplett ausgemittelt werden und kleine Restkopplungen übrig bleiben. [275] Das gemessene MQ-Signal enthält ausschließlich Informationen von den gekoppelten Bereichen der Polymerkette, während die ungekoppelten Segmente, wie z. B. frei bewegliche Kettenenden oder Lösungsmittelmoleküle, zum MQ-Signal nicht beitragen. Nachfolgend werden die allgemeinen Prinzipien des MQ-Experiments zusammen mit der Datenanalyse erläutert. Die genauen Details zum Experiment sowie zu der in dieser Arbeit verwendeten Impulsfolge nach Baum und Pines [276] können aus den Referenzen [9] und [13] entnommen werden.

In einem MQ-Experiment werden zwei zeitabhängige Signalintensitäten aufgenommen: die Multiquanten-Intensität  $I_{\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}})$  und die Referenzintensität  $I_{\text{Ref}}(\tau_{\text{MQ}})$ , wobei  $\tau_{\text{MQ}}$  die variable MQ-Anregungszeit ist. Die Abb. E.1 stellt ihren schematischen Verlauf dar. Das MQ-Signal

$$I_{\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}}) = \langle \sin \phi_{\text{MQ}1} \sin \phi_{\text{MQ}2} \rangle \quad (\text{E.2})$$

ist bei kurzen Anregungszeiten eine steigende Funktion, welche Informationen über die Restdipolkopplung und deren Verteilung enthält. Bei längeren  $\tau_{\text{MQ}}$ -Zeiten machen sich die Relaxationseffekte bemerkbar, wodurch es zum Abfall der MQ-Intensität kommt. Als  $\phi_{\text{MQ}}$  wird hier die dipolare Evolutionsphase

$$\phi_{\text{MQ}ab} = D_{\text{res}} \int_{\tau_a}^{\tau_b} P_2(\cos \theta_t) dt, \quad (\text{E.3})$$

bezeichnet, welche als das zeitliche Integral über das Legendre-Polynom  $P_2$  der zweiten Ordnung definiert ist. Dabei sind  $D_{\text{res}}$  die dipolare Kopplungskonstante und  $\theta_t$  die zeitabhängige Orientierung des Kettensegmentes relativ zum äußeren Magnetfeld  $B_0$ . Das Referenzsignal

$$I_{\text{Ref}}(\tau_{\text{MQ}}) = \langle \cos \phi_{\text{MQ}1} \cos \phi_{\text{MQ}2} \rangle \quad (\text{E.4})$$

ist eine abfallende Funktion (siehe Abb. E.1) und enthält dabei die Magnetisierung von allen <sup>1</sup>H-Kernen, die nicht an der Erzeugung von MQ-Kohärenzen beteiligt sind. MQ- und Referenzsignal sind zueinander komplementär und können anhand des geeigneten Phasenzklus des Impulsprogramms selektiert werden. [277] Aus der Summe der beiden Signalanteile ergibt sich die MQ-Gesamtintensität:

$$I_{\Sigma\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}}) = I_{\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}}) + I_{\text{Ref}}(\tau_{\text{MQ}}), \quad (\text{E.5})$$

welche dem vollen Echosignal entspricht und ausschließlich aufgrund der Molekularbewegungen abnimmt. Die Gesamtintensität wird zusammen mit der MQ-Intensität für die weitere Auswertung verwendet.

Zunächst muss aber der im Gesamtsignal enthaltene Anteil isotrop beweglicher Kom-

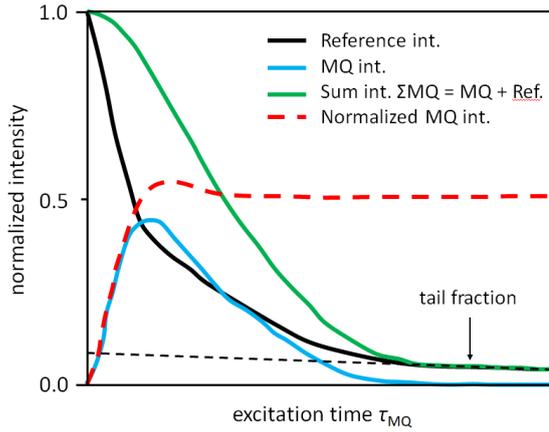


Abbildung E.1.: Schematische Darstellung eines MQ-Experimentes. Dargestellt sind die Signalintensitäten  $I_{\text{Ref}}$  und  $I_{\text{MQ}}$ , die daraus resultierende Gesamtintensität  $I_{\Sigma\text{MQ}} = I_{\text{Ref}} + I_{\text{MQ}}$  und die nach Gl. E.10 berechnete normierte MQ-Intensität  $I_{\text{nMQ}}$ . Zusätzlich ist der Anteil an isotrop beweglichen Molekülen (*tail*) eingezeichnet.

ponenten, deren Restkopplung  $D_{\text{res}}$  gleich null ist, ermittelt und abgezogen werden. Dazu gehören elastisch inaktive Netzwerkdefekte wie die freien Kettenenden [249] und Primärschleifen sowie die Lösungsmittelmoleküle. Aufgrund ihrer isotropen Beweglichkeit sind solche Komponenten durch eine lange  $T_2$ -Relaxation gekennzeichnet und als eine langsam abfallende Komponente (*tail*) im Referenz- bzw. im Gesamtsignal zu sehen (Abb. E.1). Um eine gute Auflösung von verschiedenen Komponenten zu gewährleisten, müssen die Netzwerk-Proben in einem aufgequollenen Zustand vorliegen. Wie im Kap. 4.3 erwähnt, führt die Quellung von Elastomeren zur Aufhebung von einfachen Kettenverschlaufungen, wodurch sich die Netzwerkstruktur reorganisieren kann. [130] Es bleiben nur die permanenten topologischen Verhakungen bestehen, welche, zusammen mit den Quellungsinhomogenitäten, bei der Datenanalyse berücksichtigt werden müssen. Zusätzlich erhöht sich als Folge der Quellung die Kettenmobilität, die für die richtige Bestimmung des *tail*-Anteils von entscheidender Bedeutung ist. Der *tail*-Anteil kann im Allgemeinen aus einer oder mehreren Komponenten bestehen, welche sich anhand ihrer Relaxationszeiten  $T_2^*$  unterscheiden. Die einzelnen *tail*-Komponenten können dabei mittels einer Exponentialfunktion angepasst und vom Referenz- bzw. Gesamtsignal abgezogen werden.

Diese Prozedur ist in Abb. E.2 dargestellt. Der Anpassungsbereich wurde so gewählt, dass die MQ-Intensität bereits abgefallen ist und nur das Referenzsignal zur Gesamtintensität beiträgt. Bei allen Proben konnte in diesem Bereich nur eine *tail*-Komponente nachgewiesen werden. Es ist auffällig, dass sowohl die *tail*-Anteile als auch die zugehörigen Relaxationszeiten keinem klaren Trend folgen. Der Grund dafür kann die Probenvorbereitung, sprich die Menge des Lösungsmittel-Überschusses im Probenröhrchen, sein. Trotz der Tatsache, dass die Netzwerk-Proben in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgequollen wurden, ist der Beitrag von protonierten Lösungsmittelmolekülen (HDO) nicht zu vernachlässigen. Um deren Anteil am Gesamtsignal bestimmen zu können, wurden  $T_1$ -Messungen mittels *saturation recovery*-Experiment an allen Proben durchgeführt. Die Abb. E.3 zeigt den Aufbau der longitudinalen Magnetisierung für die Netzwerkprobe PEG(S-1000). Deutlich zu erkennen ist ein bimodaler Anstieg der Magnetisierung, welcher sich anhand der Gl. E.6 als Funktion der Wartezeit  $\tau$  beschreiben lässt:

$$I_{\text{satrec}}(\tau) = A_{\text{NW}} \cdot (1 - \exp(-\tau/T_{1,\text{NW}})) + A_{\text{LM}} \cdot (1 - \exp(-\tau/T_{1,\text{LM}})) \quad (\text{E.6})$$

Dabei sind  $A_{\text{NW}}$  und  $A_{\text{LM}}$  die Signalanteile des Netzwerks und des Lösungsmittels.  $T_{1,\text{NW}}$  und  $T_{1,\text{LM}}$  sind die zugehörigen longitudinalen Relaxationszeiten. Die Ergeb-

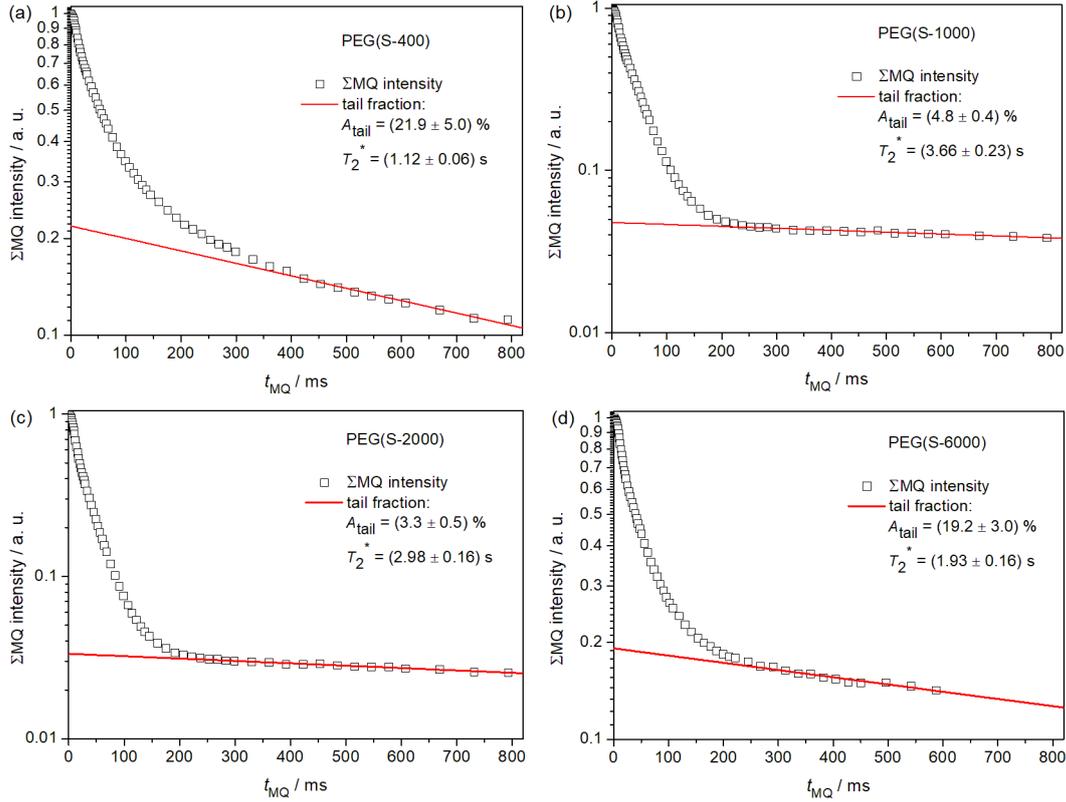


Abbildung E.2.: Prozedur der *tail*-Bestimmung aus der MQ-Gesamtintensität  $I_{\Sigma\text{MQ}}$  der bei  $T = 25^\circ\text{C}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgequollenen PEG-Netzwerke: (a) PEG(S-400), (b) PEG(S-1000), (c) PEG(S-2000), (d) PEG(S-6000). Die rote Linie stellt den mono-exponentiellen Fit mit den angegebenen Parametern  $A_{\text{tail}}$  und  $T_2^*$  dar. Der Anpassungsbereich beginnt bei der kürzesten Zeit  $\tau_{\text{MQ}}$ , bei der die MQ-Intensität  $I_{\text{MQ}}$  auf null abgefallen und nur das Referenzsignal  $I_{\text{Ref}}$  vorhanden ist (siehe Abb. E.4). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

nisse für andere Proben sind in der Tab. E.2 enthalten. Es ist ersichtlich, dass der Lösungsmittelanteil  $A_{\text{LM}}$  für alle Proben nicht zu vernachlässigen ist und somit bei der Auswertung von MQ-Experimenten berücksichtigt werden muss. Die großen Unterschiede beim Lösungsmittelanteil sind auf die Menge des  $\text{D}_2\text{O}$ -Überschusses im abgeschmolzenen Probenröhrchen und auf die Qualität des verwendeten Lösungsmittels zurückzuführen.

Der gesamte *tail*-Anteil aus dem MQ-Experiment in Abb. E.2 setzt sich somit aus der Netzwerk- und Lösungsmittel-Komponente zusammen:

$$A_{\text{tail}} = A_{\text{NWtail}} + A_{\text{LMtail}} \quad (\text{E.7})$$

Für die weitere Auswertung des MQ-Experimentes ist es wichtig, den Beitrag des Lösungsmittels zum Gesamt-*tail* abschätzen zu können. Da der Signalanteil des Lösungsmittels  $A_{\text{LM}}$  und die  $T_1$ -Relaxationszeit aus dem *saturation recovery*-Experiment bekannt sind, kann ihr Beitrag zum gesamten *tail*-Anteil wie folgt berechnet werden [122]:

$$A_{\text{LMtail}} = \frac{A_{\text{LM}} \cdot (1 - \exp(-RD/T_{1,\text{LM}}))}{I_{\text{satrec}}(RD)} \quad (\text{E.8})$$

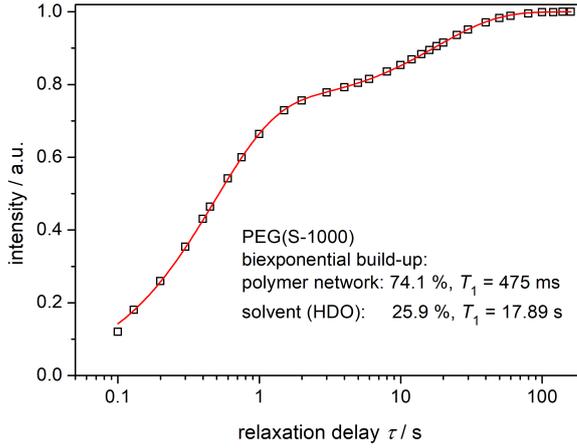


Abbildung E.3.: Aufbau der longitudinalen Magnetisierung der PEG(S-1000)-Netzwerkprobe in Abhängigkeit von der variablen Wartezeit zwischen den aufeinander folgenden Messungen (*relaxation delay*,  $RD$ ), gemessen mittels *saturation recovery*-Experiment. Die rote Linie repräsentiert den bimodalen Fit nach Gl. E.6. Die Komponentenanteile und die zugehörigen  $T_1$ -Relaxationszeiten sind angegeben.

Dabei ist  $RD$  die Wartezeit zwischen den nachfolgenden Messungen im MQ-Experiment. Für jede Probe wurde eine optimale Wartezeit gewählt, bei der das Verhältnis des Polymer- zum Lösungsmittelsignal maximal ist, was aufgrund von großen Unterschieden bei den  $T_1$ -Zeiten beider Komponenten möglich ist. Dafür wurde die Differenz der Netzwerk- und Lösungsmittel-Komponente aus der Gl. E.6 als Funktion der Zeit abgeleitet und anschließend gleich Null gesetzt, um ein Extremum der Funktion zu finden. Daraus ergibt sich folgende Formel für die optimale Wiederholzeit eines MQ-Experimentes:

$$RD = \frac{T_{1,NW} \cdot T_{1,LM}}{T_{1,LM} - T_{1,NW}} \cdot \ln \left( \frac{A_{NW}}{A_{LM}} \cdot \frac{T_{1,LM}}{T_{1,NW}} \right) \quad (\text{E.9})$$

Somit ist es möglich, den Lösungsmittelanteil an der MQ-Gesamtintensität zu bestimmen. Zur Kontrolle dieser Werte wurde die Integration der Referenzsignale bei  $\tau_{MQ} = 0$  durchgeführt, was dem ersten Messpunkt im MQ-Experiment entspricht. Aufgrund der Überlappung der HDO- und Netzwerksignale ist die Integration erheblich erschwert. Trotzdem konnten bei allen Proben vergleichbare Lösungsmittelanteile nachgewiesen werden. Nach dem Abzug der Lösungsmittelkomponente vom gesamten *tail*-Anteil ergibt sich der reine Netzwerk-*tail*, welcher in guter Näherung der Summe der Anteile von frei beweglichen, unreaktierten Kettenenden (*dangling chains ends*) und Primärschleifen entspricht, siehe letzte Spalte in der Tab. E.2. Eine ausführliche Diskussion der *tail*-Anteile und der daraus resultierenden Konsequenzen für die Netzwerkstruktur ist im Kap. 7.2 dargestellt.

Nachdem der isotrop bewegliche Anteil an unelastischen Netzwerkdefekten und Lösungsmittelmolekülen bestimmt wurde, muss dieser vom Gesamtsignal abgezogen werden, wonach die Normierung des MQ-Signals entsprechend der Gleichung

$$I_{nMQ}(\tau_{MQ}) = \frac{I_{MQ}(\tau_{MQ})}{I_{\Sigma MQ}(\tau_{MQ}) - A_{tail} \exp(-\tau_{MQ}/T_2^*)} \quad (\text{E.10})$$

erfolgen kann. [9] Die resultierende dipolare MQ-Aufbaukurve  $I_{nMQ}$  ist frei von den Relaxationseffekten aufgrund der Segmentdynamik und soll im Falle einer richtigen Normierung (entscheidend ist die korrekte Bestimmung des *tail*-Anteils) auf den Wert von 0.5 steigen, siehe Abb. E.1. Durch den Fit an die MQ-Aufbaukurve mittels verschiedener Modelle ist es möglich, die residuale dipolare Kopplungskonstante  $D_{res}$  zusammen mit der Verteilungsbreite der Dipolkopplungen  $\sigma$ , falls diese vom Fit-Modell vorgesehen

Tabelle E.2.: Ergebnisse des *saturation recovery*-Experiments.  $A_{\text{NW}}$  und  $A_{\text{LM}}$  sind die Anteile des Netzwerks und des Lösungsmittels am Gesamtsignal der Probe.  $T_{1,\text{NW}}$  und  $T_{1,\text{LM}}$  sind die zugehörigen longitudinalen Relaxationszeiten.  $RD$  (*relaxation delay*) ist die optimale Wiederholzeit des MQ-Experimentes nach Gl. E.9.  $A_{\text{tail}}$  ist der Anteil an isotrop beweglichen Komponenten (siehe Abb. E.2), welcher sich nach Gl. E.7 aus elastisch inaktiven Netzwerkdefekten (*NW-tail*) und Lösungsmittelmolekülen (*LM-tail*) zusammensetzt. Der Lösungsmittel-*tail* wurde nach Gl. E.8 berechnet.

Probe	$A_{\text{NW}}$ %	$T_{1,\text{NW}}$ s	$A_{\text{LM}}$ %	$T_{1,\text{LM}}$ s	RD s	$A_{\text{tail}}$ %	LM- <i>tail</i> %	NW- <i>tail</i> %
PEG(S-400)	48.6	0.43	51.4	9.0	1.4	21.9	13.7	8.2
PEG(S-1k)	74.1	0.48	25.9	17.9	2.3	4.8	4.1	0.7
PEG(S-2k)	83.0	0.48	17.0	16.7	2.4	3.3	2.7	0.6
PEG(S-6k)	42.0	0.58	58.0	10.5	1.5	19.2	16.6	2.6

ist, zu ermitteln. [278] Die Verteilung der dipolaren Kopplungskonstanten resultiert entsprechend der Gl. 7.2 aus den unterschiedlichen Längen der Netzwerkstränge zwischen den Vernetzungspunkten, was insbesondere bei den zufällig vernetzten Elastomeren der Fall ist. Allerdings funktioniert die oben beschriebene Normierungsprozedur ausschließlich für Netzwerke mit einer einzigen MQ-Komponente. Ein typisches Beispiel für ein solches System stellt der zufällig vernetzte Naturkautschuk dar. Trotz einer Verteilung der dipolaren Kopplungen ist es möglich, die MQ-Aufbaukurve von Naturgummi mit einer einzigen  $D_{\text{res}}$ -Komponente auszuwerten. [278]

Wie im Kap. 7.2 beschrieben, führt die Synthese mittels „Click“-Chemie zu einer Netzwerktopologie mit Kettensträngen von einer quantisierten Länge. Somit sind im MQ- und Referenz-Signal mehr als eine Komponente mit unterschiedlichen dipolaren Kopplungskonstanten enthalten. Die Normierung der MQ-Intensität nach Gl. E.10 schlägt in diesem Fall fehl und die  $I_{\text{nMQ}}$ -Aufbaukurve erreicht nicht den bei langen  $\tau_{\text{MQ}}$ -Zeiten erwarteten Plateau-Wert von 0.5. Grund dafür sind die unterschiedlichen  $T_2^*$ -Relaxationszeiten von einzelnen MQ-Komponenten. [113] Um dieses Problem zu umgehen, wurde von Lange et. al ein neues Verfahren zur Auswertung von MQ-Daten entwickelt. [122] Zunächst werden die Gesamt- und MQ-Signale nach dem Abzug des *tail*-Anteils auf denselben Wert normiert, wodurch  $I_{\Sigma\text{MQ}}(0) = 1$  gilt. Anschließend erfolgt die simultane Anpassung der beiden Signalintensitäten durch folgende zwei Fit-Funktionen:

$$I_{\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 A_i \left[ 1 - \exp\left(- (0.378 \cdot 2\pi D_i \cdot \tau_{\text{MQ}})^{1.5}\right) \cdot \cos(0.583 \cdot 2\pi D_i \cdot \tau_{\text{MQ}}) \right] \times \exp\left[- \left(\tau_{\text{MQ}}/T_{2,i}^*\right)^{\beta_i}\right] \quad (\text{E.11})$$

$$I_{\Sigma\text{MQ}}(\tau_{\text{MQ}}) = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot \exp\left[- \left(\tau_{\text{MQ}}/T_{2,i}^*\right)^{\beta_i}\right] \quad (\text{E.12})$$

Die MQ-Intensität wird durch eine Superposition von drei Komponenten angepasst, welche den unterschiedlichen Verknüpfungsarten im Netzwerk entsprechen. Die Verknüpfungen höherer Ordnung sind aufgrund ihres hohen Molekulargewichts vom Rest des Netzwerkes schwer zu unterscheiden und werden bei der Datenanalyse nicht separat

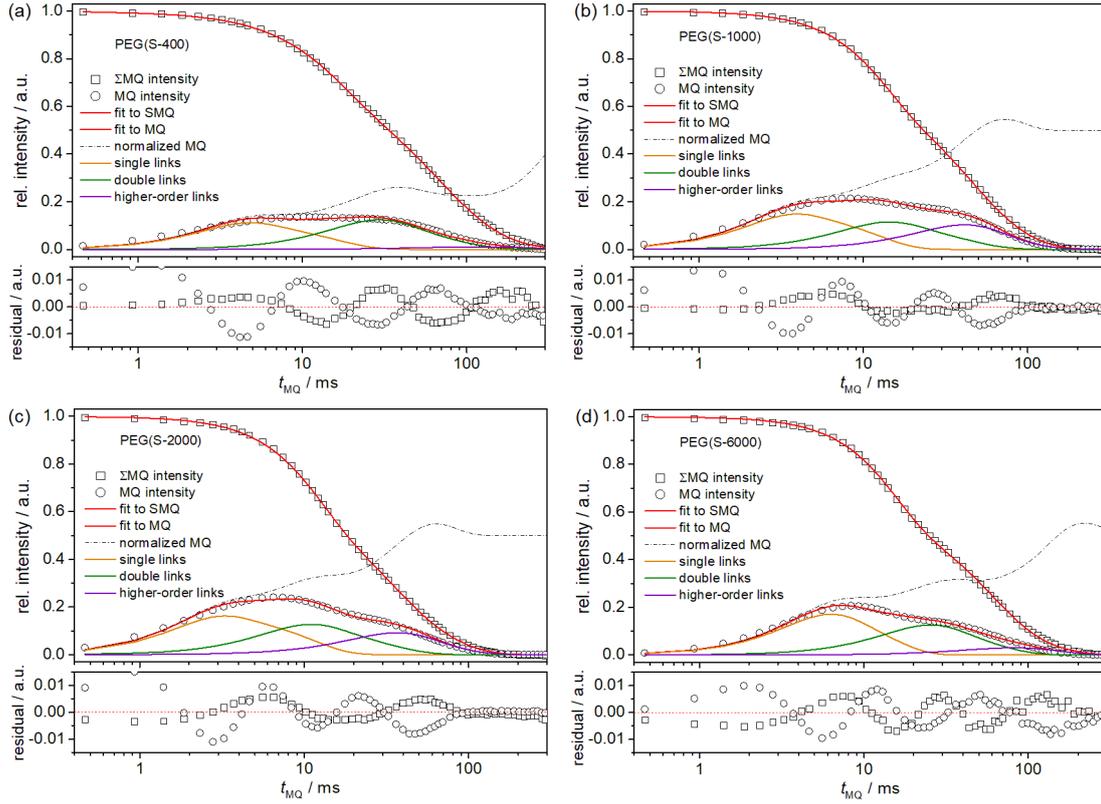


Abbildung E.4.: Simultaner Multikomponenten-Fit nach Gln. E.11 und E.12 an die Gesamt- und MQ-Intensität der bei  $T = 25^\circ\text{C}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgequollenen PEG-Netzwerke: (a) PEG(S-400), (b) PEG(S-1000), (c) PEG(S-2000), (d) PEG(S-6000). Die einzelnen Komponenten (*links*) und die normierte MQ-Intensität  $I_{\text{nMQ}}$  wurden anhand der Fit-Ergebnisse berechnet. Unten: Zugehörige Residuenkurven, welche die Abweichung der Fit-Kurve von den Messdaten darstellen. Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

aufgeführt. Die einzelnen Komponenten unterscheiden sich anhand ihrer Signalanteile  $A_i$  und dipolaren Kopplungskonstanten  $D_{\text{res}}$ . Der Einfluss der Molekulardynamik auf das MQ- und Referenz-Signal wird durch einen Relaxationsterm mit den transversalen Relaxationsparametern  $T_{2,i}^*$  und  $\beta_i$  berücksichtigt. Es muss beachtet werden, dass in diesem Fit-Modell nur diskrete Werte und keine Verteilung der dipolaren Restkopplungen angenommen werden. Ein Beispiel für Fit-Modelle mit einer Verteilung von Dipolkopplungen, welche bei den zufällig vernetzten Elastomeren angewandt werden, sind in den Referenzen [104, 114, 279] enthalten. Nichtsdestotrotz kann die Homogenität der Netzwerkstruktur indirekt anhand des Exponenten  $\beta$  abgeschätzt werden. Je näher der Wert von  $\beta$  an 2 liegt (entspricht dem Gauß-förmigen Abfall), desto homogener ist die Netzwerkstruktur. [92]

Die Ergebnisse der simultanen Anpassung der Gln. E.11 und E.12 an die MQ-Daten der aufgequollenen Netzwerkproben sind in der Tab. E.3 zusammengefasst. Die zugehörigen Fit-Kurven sind zusammen mit den einzelnen Komponenten in der Abb. E.4 dargestellt. Die im MQ-Signal enthaltenen Komponenten entsprechen den verschiedenen Verknüpfungen im Netzwerk und sind in der berechneten Aufbaukurve  $I_{\text{nMQ}}$  als Stufen deutlich erkennbar. Die Höhe dieser Stufen entspricht dem relativen Anteil der jeweiligen Verbindungsart an der Gesamtstruktur des Netzwerks (Abb. 7.3). Die Zuord-

Tabelle E.3.: Ergebnisse des simultanen Multikomponenten-Fits nach Gln. E.11 und E.12 an die MQ-Daten der bei  $T = 25^\circ\text{C}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgequollenen PEG-Netzwerke.  $A_i$  sind die relativen Anteile verschiedener Verknüpfungsarten im Netzwerk (Abb. 7.3),  $T_{2,i}^*$ ,  $\beta_i$  die transversalen Relaxationsparameter und  $D_{\text{res}}$  die zugehörigen dipolaren Kopplungskonstanten. Zusätzlich sind Anteile von isotrop beweglichen Komponenten des Netzwerkes  $A_{\text{NWtail}}$  aus der Tab. E.2 aufgelistet. Die Summe der  $A_i$  mit dem NW-tail-Anteil ergibt 100 %.

Probe	Einfache Verknüpfung	Zweifache Verknüpfung	Verknüpfungen höherer Ordnung	NW-tail
PEG(S-400)	$A_1 = 21.6\%$ $T_{2,1}^* = 15.5\text{ ms}$ $\beta_1 = 1.73$ $D_{\text{res},1} = 109.7\text{ Hz}$	$A_2 = 33.4\%$ $T_{2,2}^* = 61.2\text{ ms}$ $\beta_2 = 1.26$ $D_{\text{res},2} = 15.1\text{ Hz}$	$A_3 = 36.8\%$ $T_{2,3}^* = 81.6\text{ ms}$ $\beta_3 = 1.02$ $D_{\text{res},3} = 1.1\text{ Hz}$	$A_{\text{NWtail}} = 8.2\%$
PEG(S-1000)	$A_1 = 29.8\%$ $T_{2,1}^* = 12.7\text{ ms}$ $\beta_1 = 2$ $D_{\text{res},1} = 136.1\text{ Hz}$	$A_2 = 27.2\%$ $T_{2,2}^* = 37.6\text{ ms}$ $\beta_2 = 1.51$ $D_{\text{res},2} = 34.0\text{ Hz}$	$A_3 = 42.3\%$ $T_{2,3}^* = 60.3\text{ ms}$ $\beta_3 = 1.32$ $D_{\text{res},3} = 8.8\text{ Hz}$	$A_{\text{NWtail}} = 0.7\%$
PEG(S-2000)	$A_1 = 32.1\%$ $T_{2,1}^* = 11.5\text{ ms}$ $\beta_1 = 2$ $D_{\text{res},1} = 167.0\text{ Hz}$	$A_2 = 30.8\%$ $T_{2,2}^* = 27.9\text{ ms}$ $\beta_2 = 1.47$ $D_{\text{res},2} = 43.9\text{ Hz}$	$A_3 = 36.5\%$ $T_{2,3}^* = 54.8\text{ ms}$ $\beta_3 = 1.34$ $D_{\text{res},3} = 10.0\text{ Hz}$	$A_{\text{NWtail}} = 0.6\%$
PEG(S-6000)	$A_1 = 37.8\%$ $T_{2,1}^* = 14.7\text{ ms}$ $\beta_1 = 2$ $D_{\text{res},1} = 77.3\text{ Hz}$	$A_2 = 31.2\%$ $T_{2,2}^* = 55.5\text{ ms}$ $\beta_2 = 1.63$ $D_{\text{res},2} = 18.2\text{ Hz}$	$A_3 = 28.4\%$ $T_{2,3}^* = 81.4\text{ ms}$ $\beta_3 = 1.23$ $D_{\text{res},3} = 2.9\text{ Hz}$	$A_{\text{NWtail}} = 2.6\%$

nung von Komponenten erfolgt anhand der Stärke der dipolaren Kopplung: die Komponente mit dem größten  $D_{\text{res}}$ -Wert entspricht dem Netzwerkstrang mit dem niedrigsten Molekulargewicht  $M_c$  zwischen den Knotenpunkten und somit der einfachen Verknüpfung von zwei Stern-Monomeren. Die Separation verschiedener MQ-Komponenten voneinander erfolgt nur dann zuverlässig, wenn sie anhand ihrer  $D_{\text{res}}$ -Werte sowie  $T_2^*$ -Relaxationszeiten deutlich aufgelöst sind und eine ausreichende Intensität aufweisen. All diese Kriterien sind bei den untersuchten Proben erfüllt. Trotzdem ist anhand der Residuen in der Abb. E.4 zu erkennen, dass bei allen Proben eine systematische Abweichung der Fit-Kurven vorliegt. Zwei Ursachen kommen dafür in Frage. Erstens ist es die inhomogene Quellung der Elastomere und die damit verbundene unterschiedliche Streckung der Netzwerkstränge. [280] Ketten gleicher Länge können dadurch unterschiedliche Restkopplungen und somit eine Verteilung von  $D_{\text{res}}$  aufweisen. Zweitens können topologische Wechselwirkungen wie die Verschlaufungen von Netzwerksträngen dazu führen, dass sich die effektive Stranglänge zwischen den Knotenpunkten verkürzt und nicht mehr mit der definierten Länge der Verknüpfungen übereinstimmt. Das betrifft insbesondere die Proben, deren Verknüpfungen über dem Entanglement-Molekulargewicht von  $M_e = 1.7\text{ kg/mol}$  für PEG liegen. Ähnlich wie die Quellungsinhomogenitäten führen die Kettenverschlaufungen zu einer Verteilung von Dipolkopplungen im System. Somit weisen die einzelnen MQ-Komponenten keine diskreten  $D_{\text{res}}$ -Werte mehr auf und die Anpassung mittels Gln. E.11 und E.12 weicht von den Messdaten ab. Ferner muss beachtet werden, dass die Verkürzung der Stranglänge durch die Verschlaufungen zur Verfälschung der relativen Anteile verschiedener Verknüpfungsarten zugunsten der

kürzeren Vernetzungen führen könnte.

Um das Fit-Ergebnis nach Gln. E.11 und E.12 zu bestätigen, wurden die MQ-Daten mit einem alternativen Ansatz ausgewertet. Dafür wurde der *tail*-Anteil nicht separat anhand des monoexponentiellen Fits an die MQ-Gesamtintensität bestimmt, sondern als eine weitere reine Relaxationskomponente mit  $D_{\text{res}} = 0$  in das bestehende Fit-Modell einbezogen und simultan mit drei anderen Komponenten an die MQ-Rohdaten angepasst. [281] Die Idee hinter diesem Ansatz besteht darin, dass der Fit an die Summenintensität in der Abb. E.2 nicht dem wahren *tail*-Anteil entsprechen könnte. Dies könnte der Fall sein, wenn z. B. der Anpassungsbereich zu kurz gewählt wurde. Der Nachteil dieser Strategie besteht darin, dass das resultierende Fit-Modell zwei weitere Parameter ( $A_{\text{tail}}$  und  $T_2^*$ ) der *tail*-Komponente enthält, wodurch die Stabilität der Fit-Prozedur mit insgesamt 14 freien Parametern beeinflusst wird. Die Auswertung der MQ-Daten der PEG-Netzwerke nach diesem Ansatz liefert in guter Näherung die selben Ergebnisse für die drei Verknüpfungsarten  $A_i$ . Die Abweichungen liegen im Bereich eines Prozentpunktes. Dabei steigt die *tail*-Intensität um einige Prozentpunkte im Vergleich zum Fit an die Summenintensität an, bei gleichzeitiger Verkürzung der zugehörigen Relaxationszeit  $T_2^*$  (die  $T_2^*$ -Zeiten der MQ-Komponenten gehen ebenso zurück). Bei langen  $\tau_{\text{MQ}}$ -Zeiten ist eine deutliche Abweichung des Fits von den Messpunkten zu sehen, was offenbar an der geringen Gewichtung dieser Datenpunkte aufgrund ihrer niedrigen Intensität liegt. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die ursprüngliche Prozedur der *tail*-Bestimmung in der Abb. E.2 und der gewählte Anpassungsbereich (etwa ab dem Punkt, wo die MQ-Intensität unter 1% abgefallen ist) richtig sind.

## E.2. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von PEG-Netzwerken

**Temperaturabhängige WAXS-Untersuchungen** Die WAXS-Diffraktogramme, gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dem Schmelzpunkt, sind für die drei untersuchten Elastomere in der Abb.E.5 dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich sind nur die Bragg-Reflexionen (120) und (032)\* der monoklinen Einheitszelle von PEG sichtbar. [47] Die aus den WAXS-Diffraktogrammen ermittelten Kristallinitäten  $\chi_c^{\text{WAXS}}$  sind in der Abb. 7.6(b) dargestellt.

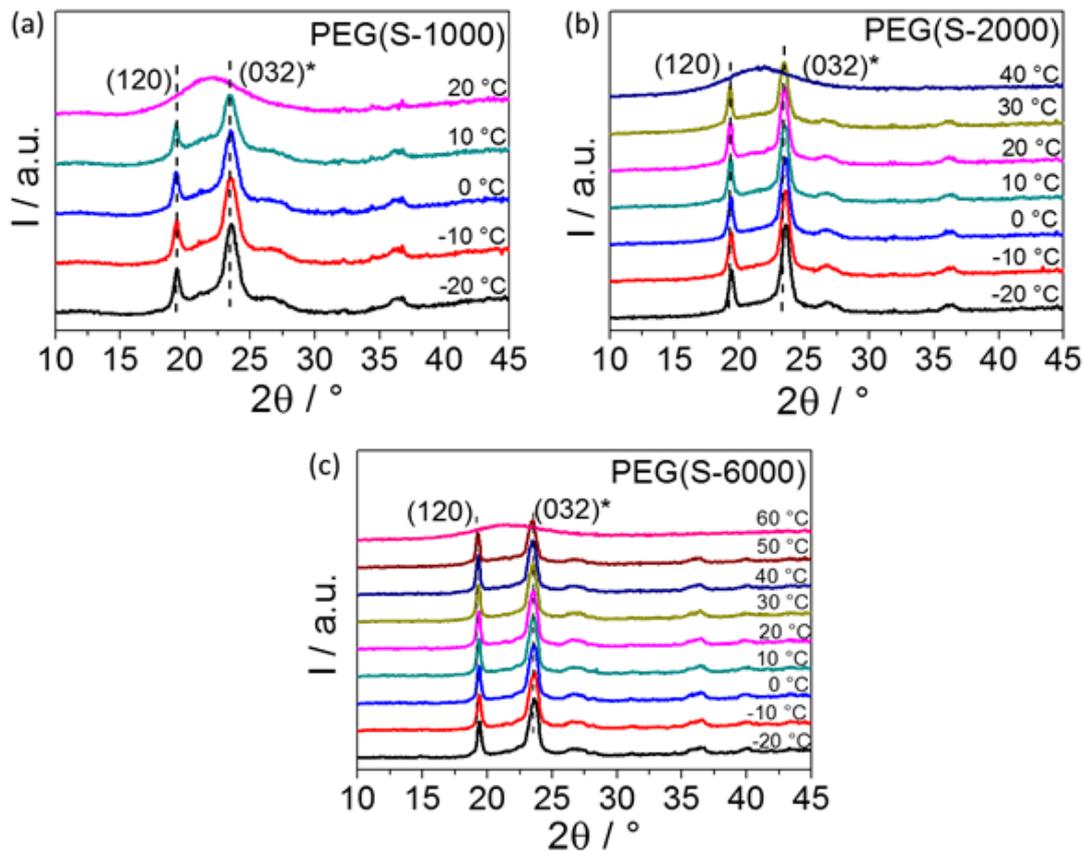


Abbildung E.5.: Temperaturabhängige WAXS-Diffraktogramme während des Aufheizvorganges von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zum Schmelzen von (a) PEG(S-1000), (b) PEG(S-2000) und (c) PEG(S-6000). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

**Phasenverhalten von PEG-Netzwerken** Das Phasenverhalten von PEG-Elastomeren wurde mittels  $^1\text{H}$ -FID-Analyse untersucht. Die FID-Signale wurden durch einen freien Fit aus drei Komponenten mit eingeschränkten Formparametern angepasst (siehe Kap. 5.2). Der kristalline Anteil von allen drei Proben fällt aufgrund des früh beginnenden partiellen Schmelzens von kleinen Lamellen schnell ab. Zudem weisen die Proben PEG(S-2000) und PEG(S-6000) kurz vor dem finalen Schmelzen einen für die teilkristallinen Polymere ungewöhnlich hohen intermediären Anteil von bis zu 30 % auf. Dieser ist auf die heterogene Struktur der Interphase kurz vor dem finalen Schmelzpunkt sowie auf die Fit-Unsicherheit (die  $T_2^*$ -Zeiten von kristalliner und intermediärer Phase gleichen sich an) zurückzuführen.

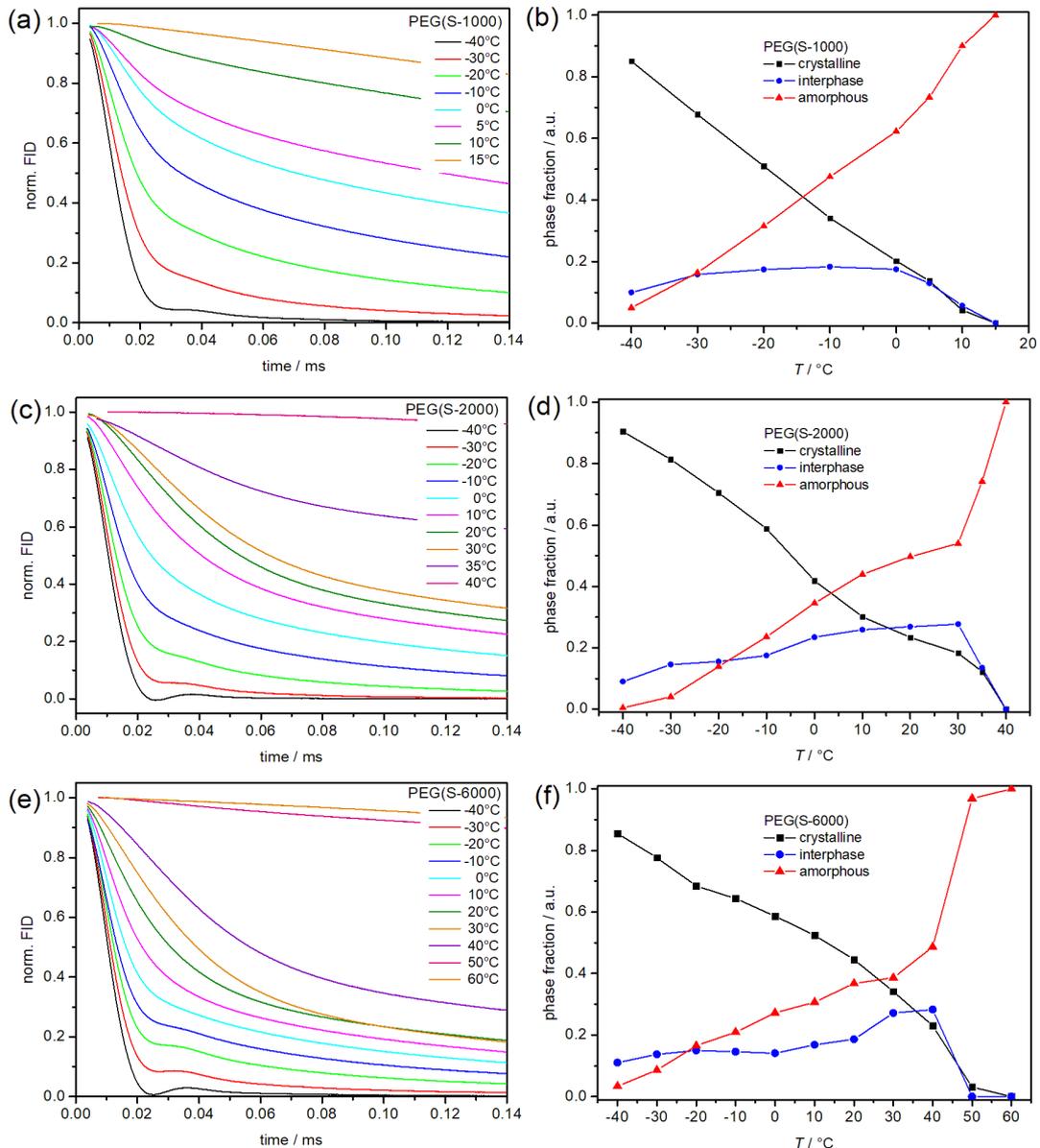


Abbildung E.6.:  $^1\text{H}$ -FID-Analyse von Netzwerkproben. Linke Spalte: Curie-korrigierte FID-Signale bei verschiedenen Temperaturen. Rechte Spalte: Zugehörige Phasenanteile aus dem Fit an FID mit drei Komponenten. (a, b) PEG(S-1000); (c, d) PEG(S-2000); (e, f) PEG(S-6000).

**Temperaturabhängige SAXS-Untersuchungen** Die nachfolgende Tabelle enthält die Positionen des ersten Maximums aus den SAXS-Streukurven in Abb. 7.10 sowie die daraus ermittelten Strukturparameter der PEG-Netzwerke. Die mittleren Lamellendicken wurden aus den Längenperioden mittels  $d_c = L \cdot \chi_c^{\text{DSC}}$  berechnet und nehmen mit ansteigender Temperatur aufgrund des partiellen Schmelzens von kleinen Lamellen zu. Die Werte für  $\chi_c^{\text{DSC}}$  wurden aus der Tab. 7.2 entnommen. Nimmt man zur Berechnung der mittleren Lamellendicke hingegen die temperaturabhängigen WAXS-Kristallinitäten aus der Abb. 7.6(b), so erhält man eine entgegengesetzte Abhängigkeit von  $d_c(T)$ . Dieses Bild passt nicht zu den DSC- und SAXS-Ergebnissen, welche das partielle Schmelzen eindeutig belegen.

Tabelle E.4.: Positionen des Maximums erster Ordnung  $q^*$ , mittlere Längeperiode  $L = 2\pi/q^*$  und mittlere Lamellendicke  $d_c$  aus den temperaturabhängigen SAXS-Messungen an PEG-Elastomeren PEG(S-1000), PEG(S-2000) und PEG(S-6000). Nachgedruckt mit Genehmigung aus [245].

PEG(S-1000)				PEG(S-2000)				PEG(S-6000)			
$T$	$q^*$	$L$	$d_c$	$T$	$q^*$	$L$	$d_c$	$T$	$q^*$	$L$	$d_c$
°C	nm <sup>-1</sup>	nm	nm	°C	nm <sup>-1</sup>	nm	nm	°C	nm <sup>-1</sup>	nm	nm
-10	0.83	7.57	2.20	-10	0.79	7.95	2.78	-10	0.47	13.36	6.68
0	0.76	8.26	2.40	0	0.79	7.95	2.78	0	0.47	13.36	6.68
10	0.71	8.84	2.56	10	0.75	8.37	2.93	10	0.47	13.36	6.68
				20	0.72	8.72	3.05	20	0.47	13.36	6.68
				30	0.65	9.66	3.38	30	0.46	13.65	6.83
								40	0.43	14.60	7.30
								50	0.40	15.70	7.85

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Staudinger. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(6):1073–1085, 1920.
- [2] J. M. Millican and S. Agarwal. Plastic Pollution: A Material Problem? *Macromolecules*, 54(10):4455–4469, 2021.
- [3] P. J. Flory. On the morphology of the crystalline state in polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 84(15):2857–2867, 1962.
- [4] K. J. Fritzscheing, K. Mao, and K. Schmidt-Rohr. Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt. *Macromolecules*, 50(4):1521–1540, 2017.
- [5] G. Strobl. *The physics of polymers : concepts for understanding their structures and behavior*. Springer, 3., rev. and expanded edition, 2007.
- [6] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer physics*. Oxford Univ. Press, reprinted edition, 2010.
- [7] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. International series of monographs on physics: 73. Clarendon Press, reprinted edition, 1995.
- [8] J. E. Mark. *Physical properties of polymers handbook*. Springer, 2. edition, 2007.
- [9] K. Saalwächter. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51(1):1–35, 2007.
- [10] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Universal Behavior of Flexible Homopolymers and Applicability of the Tube Model. *Macromolecules*, 44(6):1549–1559, 2011.
- [11] E. A. Rössler, S. Stapf, and N. Fatkullin. Recent NMR investigations on molecular dynamics of polymer melts in bulk and in confinement. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18(3):173–182, 2013.
- [12] R. Graf, A. Heuer, and H. W. Spiess. Chain-order effects in polymer melts probed by  $^1\text{H}$  double-quantum NMR spectroscopy. *Physical review letters*, 80(26):5738, 1998.
- [13] K. Saalwächter. Multiple-Quantum NMR Studies of Anisotropic Polymer Chain Dynamics. In G. A. Webb, editor, *Modern Magnetic Resonance*, pages 1–28. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [14] K. Saalwächter and A. Heuer. Chain dynamics in elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules*, 39(9):3291–3303, 2006.
- [15] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Analytical Theory of Signal Functions. *Macromolecules*, 44(6):1560–1569, 2011.
- [16] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77(14):3701–3707, 1955.

- [17] Y. K. Godovsky, G. L. Slonimsky, and N. M. Garbar. Effect of molecular weight on the crystallization and morphology of poly(ethylene oxide) fractions. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 38(1):1–21, 1972.
- [18] P. J. Flory, D. Y. Yoon, and K. A. Dill. The interphase in lamellar semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 17(4):862–868, 1984.
- [19] L. Mandelkern. The structure of crystalline polymers. *Accounts of chemical research*, 23(11):380–386, 1990.
- [20] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12):1103–1112, 1939.
- [21] E. Robelin-Souffache and J. Rault. Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers. 1. *Macromolecules*, 22(9):3581–3594, 1989.
- [22] J. J. Dechter.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  relaxation for the resolved crystalline and amorphous phases of polyethylene oxide. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 23(5):261–266, 1985.
- [23] C. Wutz, M. J. Tanner, M. Brookhart, and E. T. Samulski. Where Are the Chain Ends in Semicrystalline Polyethylene? *Macromolecules*, 50(22):9066–9070, 2017.
- [24] S. Adhikari and M. Muthukumar. Theory of statistics of ties, loops, and tails in semicrystalline polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 151(11):114905, 2019.
- [25] S. Gautam, S. Balijepalli, and G. C. Rutledge. Molecular Simulations of the Interlamellar Phase in Polymers: Effect of Chain Tilt. *Macromolecules*, 33(24):9136–9145, 2000.
- [26] P. Sajkiewicz, T. Hashimoto, K. Saijo, and A. Gradys. ‘Intermediate phase’ in poly(ethylene) as elucidated by the WAXS. Analysis of crystallization kinetics. *Polymer*, 46(2):513–521, 2005.
- [27] A. Keller and A. O’connor. Large periods in polyethylene: the origin of low-angle X-ray scattering. *Nature*, 180(4597):1289–1290, 1957.
- [28] M. C. Zhang, B.-H. Guo, and J. Xu. A review on polymer crystallization theories. *Crystals*, 7(1):4, 2017.
- [29] G. Ungar and X.-b. Zeng. Learning polymer crystallization with the aid of linear, branched and cyclic model compounds. *Chemical reviews*, 101(12):4157–4188, 2001.
- [30] B. Wunderlich and T. Davidson. Extended-chain crystals. I. General crystallization conditions and review of pressure crystallization of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(12):2043–2050, 1969.
- [31] A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier. Isothermal growth, thickening, and melting of poly(ethylene oxide) single crystals in the bulk. II. In *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, volume 59, pages 31–54. Wiley Online Library, 1977.
- [32] W. Wang, J.-Z. Wu, J. Wang, Q. Chen, and Y.-F. Yao. Annealing To Induce Formation of Defects in Polyether/ $\text{Li}^+$  Complex Crystals – A Way To Significantly Enhance the Crystalline Segmental Mobility. *Macromolecules*, 52(15):5971–5976, 2019.
- [33] M. L. Mansfield. Monte Carlo study of chain folding in melt-crystallized polymers. *Macromolecules*, 16(6):914–920, 1983.
- [34] B. Wunderlich and L. Mielillo. Morphology and growth of extended chain crystals of polyethylene. *Die Makromolekulare Chemie*, 118(1):250–264, 1968.

- [35] M. Hikosaka. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers. *Polymer*, 28(8):1257–1264, 1987.
- [36] K. Song and S. Krimm. Raman longitudinal acoustic mode (LAM) studies of folded-chain morphology in poly(ethylene oxide) (PEO). 3. Chain folding in PEO as a function of molecular weight. *Macromolecules*, 23(7):1946–1957, 1990.
- [37] S. Z. D. Cheng, A. Zhang, J. S. Barley, J. Chen, A. Habenschuss, and P. R. Zschack. Isothermal thickening and thinning processes in low-molecular-weight poly(ethylene oxide) fractions. 1. From nonintegral-folding to integral-folding chain crystal transitions. *Macromolecules*, 24(13):3937–3944, 1991.
- [38] J. D. Hoffman, G. Williams, and E. Passaglia. Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, volume 14, pages 173–235. Wiley Online Library, 1966.
- [39] J. A. Marqusee and K. A. Dill. Chain configurations in lamellar semicrystalline polymer interphases. *Macromolecules*, 19(9):2420–2426, 1986.
- [40] D. Y. Yoon and P. J. Flory. Chain packing at polymer interfaces. *Macromolecules*, 17(4):868–871, 1984.
- [41] H. D. Keith and F. J. Padden. Banding in Polyethylene and Other Spherulites. *Macromolecules*, 29(24):7776–7786, 1996.
- [42] A. J. Lovinger. Twisted Crystals and the Origin of Banding in Spherulites of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, 53(3):741–745, 2020.
- [43] Y. F. Yao, R. Graf, H. W. Spiess, D. R. Lippits, and S. Rastogi. Morphological differences in semicrystalline polymers: Implications for local dynamics and chain diffusion. *Physical Review E*, 76(6):060801, 2007.
- [44] T. Albrecht and G. Strobl. Temperature-dependent crystalline-amorphous structures in linear polyethylene: surface melting and the thickness of the amorphous layers. *Macromolecules*, 28(17):5827–5833, 1995.
- [45] Y. F. Yao, R. Graf, H. W. Spiess, and S. Rastogi. Restricted Segmental Mobility Can Facilitate Medium-Range Chain Diffusion: A NMR Study of Morphological Influence on Chain Dynamics of Polyethylene. *Macromolecules*, 41(7):2514–2519, 2008.
- [46] R. Kitamaru, F. Horii, and K. Murayama. Phase structure of lamellar crystalline polyethylene by solid-state high-resolution  $^{13}\text{C}$  NMR detection of the crystalline-amorphous interphase. *Macromolecules*, 19(3):636–643, 1986.
- [47] Y. Takahashi and H. Tadokoro. Structural studies of polyethers,  $(-(\text{CH}_2)_m\text{-O})_n$ . X. Crystal structure of poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 6(5):672–675, 1973.
- [48] D. J. Harris, T. J. Bonagamba, M. Hong, and K. Schmidt-Rohr. Conformation of Poly(ethylene oxide)-Hydroxybenzene Molecular Complexes Studied by Solid-State NMR. *Macromolecules*, 33(9):3375–3381, 2000.
- [49] H. Tadokoro, T. Yoshihara, Y. Chatani, and S. Murahashi. A preliminary report of structural studies on polyethylene oxide-urea complex. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 2(4):363–368, 1964.
- [50] R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara, and H. Tadokoro. Structure of poly(ethylene oxide) complexes. II. Poly(ethylene oxide)-mercuric chloride complex. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 6(8):1509–1525, 1968.

- [51] J. J. Point and C. Coutelier. Linear high polymers as host in intercalates. Introduction and example. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(1):231–239, 1985.
- [52] J. Spěváček, L. Paternostre, P. Damman, A. C. Draye, and M. Dosière. Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR Study of Molecular Complexes of Poly(ethylene oxide) and Hydroxybenzenes. *Macromolecules*, 31(11):3612–3616, 1998.
- [53] M. Rösch. Zur Konfiguration der Polyäthylenoxidkette nichtionogener Tenside. *Tenside*, 8(Heft 6):302–313, 1971.
- [54] R. Hüttenrauch and S. Fricke. Bedeutung der Helix-Struktur für die Eigenschaften der Polyethylenglykole. *Acta Pharmaceutica Technologica*, 27(2):93–98, 1981.
- [55] Y. Takahashi, I. Sumita, and H. Tadokoro. Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 11(11):2113–2122, 1973.
- [56] W. G. Hu and K. Schmidt-Rohr. Polymer ultradrawability: the crucial role of  $\alpha$ -relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polymerica*, 50(8):271–285, 1999.
- [57] R. H. Boyd. Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review. *Polymer*, 26(8):1123–1133, 1985.
- [58] Y. Yao and Q. Chen. From Helical Jump to Chain Diffusion: Solid-State NMR Study of Chain Dynamics in Semi-Crystalline Polymers. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, volume 69, pages 199–224. Elsevier, 2010.
- [59] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2D exchange  $^{13}\text{C}$  NMR. *Macromolecules*, 24(19):5288–5293, 1991.
- [60] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, M. Schäfer, A. Seidlitz, Y. Golitsyn, J. Kressler, W. Paul, G. Hempel, T. Miyoshi, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules*, 50(10):3890–3902, 2017.
- [61] R. H. Boyd. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review. *Polymer*, 26(3):323–347, 1985.
- [62] M. Schulz, A. Seidlitz, R. Kurz, R. Bärenwald, A. Petzold, K. Saalwächter, and T. Thurn-Albrecht. The Underestimated Effect of Intracrystalline Chain Dynamics on the Morphology and Stability of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, 51(21):8377–8385, 2018.
- [63] M. Mansfield and R. H. Boyd. Molecular motions, the  $\alpha$ -relaxation, and chain transport in polyethylene crystals. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16(7):1227–1252, 1978.
- [64] D. H. Reneker. Point dislocations in crystals of high polymer molecules. *Journal of Polymer Science*, 59(168):S39–S42, 1962.
- [65] T. Albrecht, S. Armbruster, S. Keller, and G. Strobl. Kinetics of reversible surface crystallization and melting in poly(ethylene oxide): Effect of crystal thickness observed in the dynamic heat capacity. *The European Physical Journal E*, 6(3):237–243, 2001.
- [66] T. Yamanobe, H. Uehara, and M. Kakiage. Practical nmr analysis of morphology and structure of polymers. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, volume 70, pages 203–239. Elsevier, 2010.

- [67] R. Bärenwald, S. Goerlitz, R. Godehardt, A. Osichow, Q. Tong, M. Krumova, S. Mecking, and K. Saalwächter. Local Flips and Chain Motion in Polyethylene Crystallites: A Comparison of Melt-Crystallized Samples, Reactor Powders, and Nanocrystals. *Macromolecules*, 47(15):5163–5173, 2014.
- [68] K. Iwata. Role of entanglement in crystalline polymers 1. Basic theory. *Polymer*, 43(24):6609–6626, 2002.
- [69] D. H. Reneker and J. Mazur. Stochastic defect diffusion model for relaxation effects in crystalline polyethylene. *Polymer*, 23(3):401–412, 1982.
- [70] M. Schulz, M. Schäfer, K. Saalwächter, and T. Thurn-Albrecht. Competition between crystal growth and intracrystalline chain diffusion determines the lamellar thickness in semicrystalline polymers. *Nature Communications*, 13(1):119, 2022.
- [71] M. Schulz, A. Seidlitz, A. Petzold, and T. Thurn-Albrecht. The effect of intracrystalline chain dynamics on melting and reorganization during heating in semicrystalline polymers. *Polymer*, 196:122441, 2020.
- [72] S. J. Organ and A. Keller. Solution crystallization of polyethylene at high temperatures. *Journal of materials science*, 20(5):1602–1615, 1985.
- [73] J. Shen, Y. Zhou, Y. Lu, B. Wang, C. Shen, J. Chen, and B. Zhang. Later Stage Melting of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 53(6):2136–2144, 2020.
- [74] J. K. Hobbs. In situ atomic force microscopy of the melting of melt-crystallized polyethylene. *Polymer*, 47(15):5566–5573, 2006.
- [75] G. Strobl. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers. *Reviews of modern physics*, 81(3):1287, 2009.
- [76] A. Pandey, A. Toda, and S. Rastogi. Influence of Amorphous Component on Melting of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, 44(20):8042–8055, 2011.
- [77] A. Toda, R. Androsch, and C. Schick. Melting Kinetics of Superheated Polymer Crystals Examined by Isothermal and Nonisothermal Fast Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 54(18):8770–8779, 2021.
- [78] D. R. Lippits, S. Rastogi, and G. W. H. Höhne. Melting kinetics in polymers. *Physical review letters*, 96(21):218303, 2006.
- [79] X. Tang, W. Chen, and L. Li. The Tough Journey of Polymer Crystallization: Battling with Chain Flexibility and Connectivity. *Macromolecules*, 52(10):3575–3591, 2019.
- [80] A. Petzold. *Kettendynamik in der Polymerschmelze und Kristallisation in teilkristallinem Polyethylenoxid*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [81] J. I. J. Lauritzen and J. D. Hoffman. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 64(1):73, 1960.
- [82] D. M. Sadler and G. H. Gilmer. A model for chain folding in polymer crystals: rough growth faces are consistent with the observed growth rates. *Polymer*, 25(10):1446–1452, 1984.
- [83] G. Strobl. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *The European Physical Journal E*, 3(2):165–183, 2000.

- [84] C. Creton. 50th Anniversary Perspective: Networks and Gels: Soft but Dynamic and Tough. *Macromolecules*, 50(21):8297–8316, 2017.
- [85] U. W. Gedde and M. S. Hedenqvist. *Fundamental Polymer Science*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, 2nd edition, 2019.
- [86] M. J. Zohuriaan-Mehr and K. Kabiri. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*, 17:451, 2008.
- [87] J. Chen, H. Park, and K. Park. Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 44(1):53–62, 1999.
- [88] N. B. McKeown and P. M. Budd. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 35(8):675–683, 2006.
- [89] J. Wu, W. Wei, L.-Y. Wang, Z.-G. Su, and G.-H. Ma. A thermosensitive hydrogel based on quaternized chitosan and poly(ethylene glycol) for nasal drug delivery system. *Biomaterials*, 28(13):2220–2232, 2007.
- [90] T. R. Hoare and D. S. Kohane. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, 49(8):1993–2007, 2008.
- [91] G. W. Ashley, J. Henise, R. Reid, and D. V. Santi. Hydrogel drug delivery system with predictable and tunable drug release and degradation rates. *Proceedings of the national academy of sciences*, 110(6):2318–2323, 2013.
- [92] A. Rios de Anda, P. Sotta, T. Modjinou, V. Langlois, D.-L. Versace, and E. Renard. Multiscale Structural Characterization of Biobased Diallyl–Eugenol Polymer Networks. *Macromolecules*, 53(6):2187–2197, 2020.
- [93] K. Y. Lee and D. J. Mooney. Hydrogels for Tissue Engineering. *Chemical Reviews*, 101(7):1869–1880, 2001.
- [94] J. A. Burdick and K. S. Anseth. Photoencapsulation of osteoblasts in injectable RGD-modified PEG hydrogels for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 23(22):4315–4323, 2002.
- [95] H. Shin, S. Jo, and A. G. Mikos. Biomimetic materials for tissue engineering. *Biomaterials*, 24(24):4353–4364, 2003.
- [96] D. Ratna and J. Karger-Kocsis. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. *Journal of Materials Science*, 43(1):254–269, 2008.
- [97] M. A. Klingshirn, S. K. Spear, R. Subramanian, J. D. Holbrey, J. G. Huddleston, and R. D. Rogers. Gelation of Ionic Liquids Using a Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Gel Matrix. *Chemistry of Materials*, 16(16):3091–3097, 2004.
- [98] M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, and E. Drockenmuller. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18):6078–6083, 2015.
- [99] C. Deng, M. A. Webb, P. Bennington, D. Sharon, P. F. Nealey, S. N. Patel, and J. J. de Pablo. Role of Molecular Architecture on Ion Transport in Ethylene oxide-Based Polymer Electrolytes. *Macromolecules*, 54(5):2266–2276, 2021.

- [100] J.-Y. Sun, X. Zhao, W. R. Illeperuma, O. Chaudhuri, K. H. Oh, D. J. Mooney, J. J. Vlassak, and Z. Suo. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 489(7414):133–136, 2012.
- [101] K. Kawamoto, M. Zhong, R. Wang, B. D. Olsen, and J. A. Johnson. Loops versus Branch Functionality in Model Click Hydrogels. *Macromolecules*, 48(24):8980–8988, 2015.
- [102] P. J. Flory. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. *Journal of the American Chemical Society*, 63(11):3083–3090, 1941.
- [103] W. H. Stockmayer. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking. *The Journal of Chemical Physics*, 12(4):125–131, 1944.
- [104] X. Zou, X. Kui, R. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, Q. Wu, T. Chen, and P. Sun. Viscoelasticity and Structures in Chemically and Physically Dual-Cross-Linked Hydrogels: Insights from Rheology and Proton Multiple-Quantum NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 50(23):9340–9352, 2017.
- [105] N. Gilra, C. Cohen, and A. Z. Panagiotopoulos. A Monte Carlo study of the structural properties of end-linked polymer networks. *The Journal of Chemical Physics*, 112(15):6910–6916, 2000.
- [106] R. Wang, J. A. Johnson, and B. D. Olsen. Odd–Even Effect of Junction Functionality on the Topology and Elasticity of Polymer Networks. *Macromolecules*, 50(6):2556–2564, 2017.
- [107] H. Zhou, J. Woo, A. M. Cok, M. Wang, B. D. Olsen, and J. A. Johnson. Counting primary loops in polymer gels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(47):19119–19124, 2012.
- [108] E. R. Duering, K. Kremer, and G. S. Grest. Structure and relaxation of end-linked polymer networks. *The Journal of Chemical Physics*, 101(9):8169–8192, 1994.
- [109] H. Zhou, E.-M. Schön, M. Wang, M. J. Glassman, J. Liu, M. Zhong, D. Díaz Díaz, B. D. Olsen, and J. A. Johnson. Crossover Experiments Applied to Network Formation Reactions: Improved Strategies for Counting Elastically Inactive Molecular Defects in PEG Gels and Hyperbranched Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 136(26):9464–9470, 2014.
- [110] E. Helfand and A. E. Tonelli. Elastically ineffective polymer chains in rubbers. *Macromolecules*, 7(6):832–834, 1974.
- [111] R. Wang, A. Alexander-Katz, J. A. Johnson, and B. D. Olsen. Universal Cyclic Topology in Polymer Networks. *Physical Review Letters*, 116(18):188302, 2016.
- [112] J. Wang, T.-S. Lin, Y. Gu, R. Wang, B. D. Olsen, and J. A. Johnson. Counting Secondary Loops Is Required for Accurate Prediction of End-Linked Polymer Network Elasticity. *ACS Macro Letters*, 7(2):244–249, 2018.
- [113] M. H. Samiullah, D. Reichert, T. Zinkevich, and J. Kressler. NMR Characterization of PEG Networks Synthesized by CuAAC Using Reactive Oligomers. *Macromolecules*, 46(17):6922–6930, 2013.
- [114] H. Rashid, Y. Golitsyn, M. H. Bilal, K. Mäder, D. Reichert, and J. Kressler. Polymer Networks Synthesized from Poly(Sorbitol Adipate) and Functionalized Poly(Ethylene Glycol). *Gels*, 7(1):22, 2021.

- [115] M. Lang, K. Schwenke, and J. U. Sommer. Short Cyclic Structures in Polymer Model Networks: A Test of Mean Field Approximation by Monte Carlo Simulations. *Macromolecules*, 45(11):4886–4895, 2012.
- [116] H. Ozaki and T. Koga. Theoretical Study of Network Formation and Mechanical Properties of Physical Gels with a Well-Defined Junction Structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(31):7745–7753, 2016.
- [117] H. Ozaki and T. Koga. Network Formation and Mechanical Properties of Telechelic Associating Polymers with Fixed Junction Multiplicity. *Macromolecular Theory and Simulations*, 26(2):1600076, 2017.
- [118] R. Wang, M. K. Sing, R. K. Avery, B. S. Souza, M. Kim, and B. D. Olsen. Classical Challenges in the Physical Chemistry of Polymer Networks and the Design of New Materials. *Accounts of Chemical Research*, 49(12):2786–2795, 2016.
- [119] H. P. Deutsch and K. Binder. Interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures: A Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3):2294–2304, 1991.
- [120] I. Carmesin and K. Kremer. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21(9):2819–2823, 1988.
- [121] S. E. Rankin, L. J. Kasehagen, A. V. McCormick, and C. W. Macosko. Dynamic Monte Carlo Simulation of Gelation with Extensive Cyclization. *Macromolecules*, 33(20):7639–7648, 2000.
- [122] F. Lange, K. Schwenke, M. Kurakazu, Y. Akagi, U.-i. Chung, M. Lang, J.-U. Sommer, T. Sakai, and K. Saalwächter. Connectivity and Structural Defects in Model Hydrogels: A Combined Proton NMR and Monte Carlo Simulation Study. *Macromolecules*, 44(24):9666–9674, 2011.
- [123] T.-S. Lin, R. Wang, J. A. Johnson, and B. D. Olsen. Topological Structure of Networks Formed from Symmetric Four-Arm Precursors. *Macromolecules*, 51(3):1224–1231, 2018.
- [124] S. Panyukov. Loops in Polymer Networks. *Macromolecules*, 52(11):4145–4153, 2019.
- [125] M. Lang. On the Elasticity of Polymer Model Networks Containing Finite Loops. *Macromolecules*, 52(16):6266–6273, 2019.
- [126] T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U.-I. Chung. Design and Fabrication of a High-Strength Hydrogel with Ideally Homogeneous Network Structure from Tetrahedron-like Macromonomers. *Macromolecules*, 41(14):5379–5384, 2008.
- [127] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(11):2004–2021, 2001.
- [128] E. M. Ahmed. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2):105–121, 2015.
- [129] H. Fan and J. P. Gong. Fabrication of Bioinspired Hydrogels: Challenges and Opportunities. *Macromolecules*, 53(8):2769–2782, 2020.
- [130] W. Chassé, S. Schlögl, G. Riess, and K. Saalwächter. Inhomogeneities and local chain stretching in partially swollen networks. *Soft Matter*, 9(29):6943–6954, 2013.

- [131] P. J. Flory and J. J. Rehner. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11):512–520, 1943.
- [132] J. C. Bray and E. W. Merrill. Poly(vinyl alcohol) hydrogels. Formation by electron beam irradiation of aqueous solutions and subsequent crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(12):3779–3794, 1973.
- [133] N. J. Rebello, H. K. Beech, and B. D. Olsen. Adding the Effect of Topological Defects to the Flory–Rehner and Bray–Merrill Swelling Theories. *ACS Macro Letters*, 10(5):531–537, 2021.
- [134] J. Bastide and L. Leibler. Large-scale heterogeneities in randomly cross-linked networks. *Macromolecules*, 21(8):2647–2649, 1988.
- [135] E. Mendes Jr, P. Lindner, M. Buzier, F. Boue, and J. Bastide. Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation in statistical gels. *Physical review letters*, 66(12):1595, 1991.
- [136] C. Rouf, J. Bastide, J. M. Pujol, F. Schosseler, and J. P. Munch. Strain effect on quasi-static fluctuations in a polymer gel. *Physical review letters*, 73(6):830, 1994.
- [137] K. P. Battjes, C.-M. Kuo, R. L. Miller, and J. C. Saam. Strain-Induced Crystallization in Poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane] Networks. *Macromolecules*, 28(3):790–792, 1995.
- [138] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch, and C. Rochas. Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber. *Polymer*, 53(13):2540–2543, 2012.
- [139] S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon, and J. Saktapanich. Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress–Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures. *Macromolecules*, 46(13):5238–5248, 2013.
- [140] L. M. Carvalho, P. Guégan, H. Cheradame, and A. S. Gomes. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. *European Polymer Journal*, 36(2):401–409, 2000.
- [141] S. Cheng, D. M. Smith, and C. Y. Li. How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in Solid Polymer Electrolytes? *Macromolecules*, 47(12):3978–3986, 2014.
- [142] F. Wang, R. Zhang, A. Lin, R. Chen, Q. Wu, T. Chen, and P. Sun. Molecular origin of the shape memory properties of heat-shrink crosslinked polymers as revealed by solid-state NMR. *Polymer*, 107:61–70, 2016.
- [143] S. W. Lambert, P. J. Phillips, and J. S. Lin. Small-angle X-ray scattering studies of crystallization in crosslinked linear polyethylene. *Polymer*, 35(9):1809–1818, 1994.
- [144] Y. H. Kao and P. J. Phillips. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 1. Structural and fusion studies. *Polymer*, 27(11):1669–1678, 1986.
- [145] Y. Zou, R. Yang, and J. Zhai. Polytriazole polyether elastomers with widely tunable mechanical properties: The role of network structure and crystallization behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(37):45298, 2017.
- [146] J. Ryu, H. Lee, H. Kim, and D. Sohn. Lamellar Thickness of Poly(ethylene oxide) Film Crystallized from the Gel State. *Macromolecules*, 51(19):7745–7755, 2018.

- [147] Z. Zhang, Q. Li, C. Yesildag, C. Bartsch, X. Zhang, W. Liu, A. Loebus, Z. Su, and M. C. Lensen. Influence of Network Structure on the Crystallization Behavior in Chemically Crosslinked Hydrogels. *Polymers*, 10(9):970, 2018.
- [148] R. Popli and L. Mandelkern. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25(3):441–483, 1987.
- [149] L. Mandelkern and A. J. Peacock. The relation between structure and mechanical properties of crystalline polymers. In *MATH/CHEM/COMP 1987 Proc. Int. Course and Conf. on Interfaces Between Mathematics, Chemistry and Computer Science, Dubrovnik, Yugoslavia, 22–26 June 1987*, volume 54, pages 201–227. Elsevier Amsterdam, 1988.
- [150] M. J. Richardson. Crystallinity determination in polymers and a quantitative comparison for polyethylene. *British Polymer Journal*, 1(3):132–137, 1969.
- [151] L. Zhang, E. W. Hansen, I. Helland, E. Hinrichsen, A. Larsen, and J. Roots. Crystallinity in Ethene-1-Hexene Copolymers Determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR. A Comparative Study. *Macromolecules*, 42(14):5189–5195, 2009.
- [152] X. Shen, W. Hu, and T. P. Russell. Measuring the Degree of Crystallinity in Semicrystalline Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 49(12):4501–4509, 2016.
- [153] Y. Qin, Y. Qiao, W. Chassé, V. Litvinov, and Y. Men. Crystallinity of polyolefins with large side groups by low-field  $^1\text{H}$  NMR  $T_2$  relaxometry: Isotactic Polybutene-1 with form II and I crystals. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 105:101637, 2020.
- [154] K. A. M. Thakur, R. T. Kean, J. M. Zupfer, N. U. Buehler, M. A. Doscotch, and E. J. Munson. Solid State  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR Studies of the Crystallinity and Morphology of Poly(l-lactide). *Macromolecules*, 29(27):8844–8851, 1996.
- [155] W. Barendswaard, V. M. Litvinov, F. Souren, R. L. Scherrenberg, C. Gondard, and C. Colemonts. Crystallinity and Microstructure of Plasticized Poly(vinyl chloride). A  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  Solid State NMR Study. *Macromolecules*, 32(1):167–180, 1999.
- [156] A. Asano, C. Tanaka, and Y. Murata. NMR determination of crystallinity for poly( $\epsilon$ -l-lysine). *Polymer*, 48(13):3809–3816, 2007.
- [157] M. Mauri, Y. Thomann, H. Schneider, and K. Saalwächter. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34(1):125–141, 2008.
- [158] H. W. Meyer, H. Schneider, and K. Saalwächter. Proton NMR spin-diffusion studies of PS-PB block copolymers at low field: two- vs three-phase model and recalibration of spin-diffusion coefficients. *Polymer Journal*, 44(8):748–756, 2012.
- [159] H. Schneider, K. Saalwächter, and M. Roos. Complex Morphology of the Intermediate Phase in Block Copolymers and Semicrystalline Polymers As Revealed by  $^1\text{H}$  NMR Spin Diffusion Experiments. *Macromolecules*, 50(21):8598–8610, 2017.
- [160] E. W. Hansen, P. E. Kristiansen, and B. Pedersen. Crystallinity of polyethylene derived from solid-state proton NMR free induction decay. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(28):5444–5450, 1998.
- [161] M. Roos. *Nano-scale Roughness of Phase Boundaries in Heterogeneous Polymers As Studied by Spin-diffusion NMR*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012.

- [162] K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, and K. Saalwächter. Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 72:50–63, 2015.
- [163] K. Schäler. *Low-field NMR studies of structure and dynamics in semicrystalline polymers*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2013.
- [164] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford university press, 1961.
- [165] V. D. Fedotov and H. Schneider. *Structure and dynamics of bulk polymers by NMR-methods*. Springer Verlag, 1989.
- [166] Y. Golitsyn, G. J. Schneider, and K. Saalwächter. Reduced-mobility layers with high internal mobility in poly(ethylene oxide)-silica nanocomposites. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20):203303, 2017.
- [167] W.-K. Rhim and H. Kessemeier. Transverse-magnetization recovery in the rotating frame. *Physical Review B*, 3(11):3655, 1971.
- [168] R. H. Garcia, J. G. Filgueiras, E. R. deAzevedo, and L. A. Colnago. Power-optimized, time-reversal pulse sequence for a robust recovery of signals from rigid segments using time domain NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 104:101619, 2019.
- [169] V. M. Litvinov and J. P. Penning. Phase composition and molecular mobility in nylon 6 fibers as studied by proton NMR transverse magnetization relaxation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(13):1721–1734, 2004.
- [170] S. Matsui. Solid-state NMR imaging by magic sandwich echoes. *Chemical physics letters*, 179(1-2):187–190, 1991.
- [171] R. Fechete, D. E. Demco, and B. Blümich. Chain orientation and slow dynamics in elastomers by mixed magic-Hahn echo decays. *The Journal of chemical physics*, 118(5): 2411–2421, 2003.
- [172] R. Bärenwald, Y. Champouret, K. Saalwächter, and K. Schäler. Determination of chain flip rates in poly(ethylene) crystallites by solid-state low-field  $^1\text{H}$  NMR for two different sample morphologies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(43):13089–13097, 2012.
- [173] W.-K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. Time-Reversal Experiments in Dipolar-Coupled Spin Systems. *Physical Review B*, 3(3):684–696, 1971.
- [174] S. Sturniolo and K. Saalwächter. Breakdown in the efficiency factor of the mixed Magic Sandwich Echo: A novel NMR probe for slow motions. *Chemical Physics Letters*, 516(1): 106–110, 2011.
- [175] E. L. Hahn. Spin echoes. *Physical review*, 80(4):580, 1950.
- [176] M. Goldman and L. Shen. Spin-spin relaxation in  $\text{LaF}_3$ . *Physical Review*, 144(1):321, 1966.
- [177] A. Buda, D. E. Demco, B. Blümich, V. M. Litvinov, and J. P. Penning. Complex Morphology of Melt-Spun Nylon-6 Fibres Investigated by  $^1\text{H}$  Double-Quantum-Filtered NMR Spin-Diffusion Experiments. *ChemPhysChem*, 5(6):876–883, 2004.
- [178] A. Mujtaba, M. Keller, S. Ilisch, H. J. Radosch, M. Beiner, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber–Silica Nanocomposites. *ACS Macro Letters*, 3(5): 481–485, 2014.

- [179] A. Papon, K. Saalwächter, K. Schäler, L. Guy, F. Lequeux, and H. Montes. Low-field NMR investigations of nanocomposites: polymer dynamics and network effects. *Macromolecules*, 44(4):913–922, 2011.
- [180] S. Y. Kim, H. W. Meyer, K. Saalwächter, and C. F. Zukoski. Polymer Dynamics in PEG-Silica Nanocomposites: Effects of Polymer Molecular Weight, Temperature and Solvent Dilution. *Macromolecules*, 45(10):4225–4237, 2012.
- [181] G. Hempel. Elimination of digital and analog artefacts from time-domain signals. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 82-83:29–34, 2017.
- [182] C. Jaeger and F. Hemmann. EASY: A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy - Part I: Basic principle and applications. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 57-58:22–28, 2014.
- [183] M. Schäfer, N. Wallstein, M. Schulz, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. Intracrystalline Dynamics in Oligomer-Diluted Poly(Ethylene Oxide). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221(1):1900393, 2020.
- [184] Y. Golitsyn. *NMR-Untersuchungen an Nanokompositen*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [185] A. Wittmer, R. Wellen, K. Saalwächter, and K. Koschek. Moisture-mediated self-healing kinetics and molecular dynamics in modified polyurethane urea polymers. *Polymer*, 151:125–135, 2018.
- [186] Y. Golitsyn, M. Pulst, J. Kressler, and 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(17):4620–4630, 2017.
- [187] M. Pulst, M. H. Samiullah, U. Baumeister, M. Prehm, J. Balko, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, Y. Golitsyn, D. Reichert, and J. Kressler. Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain. *Macromolecules*, 49(17):6609–6620, 2016.
- [188] J. A. Faucher, J. V. Koleske, E. R. Santee, J. J. Stratta, and C. W. Wilson. Glass Transitions of Ethylene Oxide Polymers. *Journal of Applied Physics*, 37(11):3962–3964, 1966.
- [189] E. Martuscelli and M. Pracella. Effects of chain defects on the thermal behaviour of polyethylene. *Polymer*, 15(5):306–314, 1974.
- [190] B. Inci, I. Lieberwirth, W. Steffen, M. Mezger, R. Graf, K. Landfester, and K. B. Wagener. Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: effect of alkyl branch size on nanoscale morphology. *Macromolecules*, 45(8):3367–3376, 2012.
- [191] S. Z. D. Cheng, S. S. Wu, J. Chen, Q. Zhuo, R. P. Quirk, E. D. von Meerwall, B. S. Hsiao, A. Habenschuss, and P. R. Zschack. Isothermal thickening and thinning processes in low-molecular-weight poly(ethylene oxide) fractions crystallized from the melt. 4. End-group dependence. *Macromolecules*, 26(19):5105–5117, 1993.
- [192] S.-W. Lee, E. Chen, A. Zhang, Y. Yoon, B. S. Moon, S. Lee, F. W. Harris, S. Z. Cheng, E. D. von Meerwall, and B. S. Hsiao. Isothermal thickening and thinning processes in low molecular weight poly(ethylene oxide) fractions crystallized from the melt. 5. Effect of chain defects. *Macromolecules*, 29(27):8816–8823, 1996.
- [193] H. Tsuji, Y. Tezuka, S. K. Saha, M. Suzuki, and S. Itsuno. Spherulite growth of l-lactide copolymers: Effects of tacticity and comonomers. *Polymer*, 46(13):4917–4927, 2005.

- [194] E. Boz, K. B. Wagener, A. Ghosal, R. Fu, and R. G. Alamo. Synthesis and Crystallization of Precision ADMET Polyolefins Containing Halogens. *Macromolecules*, 39(13):4437–4447, 2006.
- [195] E. Boz, A. J. Nemeth, K. B. Wagener, K. Jeon, R. Smith, F. Nazirov, M. R. Bockstaller, and R. G. Alamo. Well-Defined Precision Ethylene/Vinyl Fluoride Polymers: Synthesis and Crystalline Properties. *Macromolecules*, 41(5):1647–1653, 2008.
- [196] R. G. Alamo, K. Jeon, R. L. Smith, E. Boz, K. B. Wagener, and M. R. Bockstaller. Crystallization of polyethylenes containing chlorines: Precise vs random placement. *Macromolecules*, 41(19):7141–7151, 2008.
- [197] M. A. Gomez, A. E. Tonelli, A. J. Lovinger, F. C. Schilling, M. H. Cozine, and D. D. Davis. Structure and morphology of ethylene-vinyl chloride copolymers. *Macromolecules*, 22(12):4441–4451, 1989.
- [198] X. Zhang, X. Zuo, P. Ortmann, S. Mecking, and R. G. Alamo. Crystallization of Long-Spaced Precision Polyacetals I: Melting and Recrystallization of Rapidly Formed Crystallites. *Macromolecules*, 52(13):4934–4948, 2019.
- [199] P. Kaner, C. Ruiz-Orta, E. Boz, K. B. Wagener, M. Tasaki, K. Tashiro, and R. G. Alamo. Kinetic Control of Chlorine Packing in Crystals of a Precisely Substituted Polyethylene. Toward Advanced Polyolefin Materials. *Macromolecules*, 47(1):236–245, 2013.
- [200] X. Zhang, L. Santonja-Blasco, K. B. Wagener, E. Boz, M. Tasaki, K. Tashiro, and R. G. Alamo. Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Characterization of Dimorphic Crystalline Structures of Polyethylenes with Halogens Placed at Equal Distance along the Backbone. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(43):10166–10179, 2017.
- [201] R. Alamo, R. Domszy, and L. Mandelkern. Thermodynamic and structural properties of copolymers of ethylene. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(26):6587–6595, 1984.
- [202] S.-F. Song, W. Guo, S. Zou, Z.-S. Fu, J.-T. Xu, and Z.-Q. Fan. Polyethylene containing aliphatic ring and aromatic ring defects in the main chain: Synthesis via ADMET and comparisons of thermal properties and crystalline structure. *Polymer*, 107:113–121, 2016.
- [203] S.-F. Song, Y.-T. Guo, R.-Y. Wang, Z.-S. Fu, J.-T. Xu, and Z.-Q. Fan. Synthesis and Crystallization Behavior of Equisequential ADMET Polyethylene Containing Arylene Ether Defects: Remarkable Effects of Substitution Position and Arylene Size. *Macromolecules*, 49(16):6001–6011, 2016.
- [204] R. M. Michell, A. J. Müller, G. Deshayes, and P. Dubois. Effect of sequence distribution on the isothermal crystallization kinetics and successive self-nucleation and annealing (SSA) behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\epsilon$ -caprolactam) copolymers. *European Polymer Journal*, 46(6):1334–1344, 2010.
- [205] J. R. Isasi, J. A. Haigh, J. T. Graham, L. Mandelkern, and R. G. Alamo. Some aspects of the crystallization of ethylene copolymers. *Polymer*, 41(25):8813–8823, 2000.
- [206] T. W. Baughman, C. D. Chan, K. I. Winey, and K. B. Wagener. Synthesis and Morphology of Well-Defined Poly(ethylene-co-acrylic acid) Copolymers. *Macromolecules*, 40(18):6564–6571, 2007.
- [207] N. F. Sauty, L. Caire da Silva, C. Gallagher, R. Graf, and K. B. Wagener. Unveiling the hyperbolic thermal behaviour of poly(*p*-phenylene alkylene)s. *Polymer Chemistry*, 6(33):6073–6082, 2015.

- [208] C. S. Few, K. B. Wagener, and D. L. Thompson. Systematic studies of morphological changes of precision polyethylene. *Macromolecular rapid communications*, 35(2):123–132, 2014.
- [209] S. Hosoda. Structural distribution of linear low-density polyethylenes. *Polymer journal*, 20(5):383–397, 1988.
- [210] G. Rojas, B. Inci, Y. Wei, and K. B. Wagener. Precision Polyethylene: Changes in Morphology as a Function of Alkyl Branch Size. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47):17376–17386, 2009.
- [211] K. Matsui, S. Seno, Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Amemiya, E. Berda, G. Rojas, and K. Wagener. Influence of branch incorporation into the lamella crystal on the crystallization behavior of polyethylene with precisely spaced branches. *Macromolecules*, 46(11):4438–4446, 2013.
- [212] S. Hosoda, Y. Nozue, Y. Kawashima, K. Suita, S. Seno, T. Nagamatsu, K. B. Wagener, B. Inci, F. Zuluaga, and G. Rojas. Effect of the Sequence Length Distribution on the Lamellar Crystal Thickness and Thickness Distribution of Polyethylene: Perfectly Equisequential ADMET Polyethylene vs Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymer. *Macromolecules*, 44(2):313–319, 2011.
- [213] W. Hu, S. Srinivas, and E. B. Sirota. Crystalline Structure and Properties of EP and EB Copolymers by Solid-State NMR, DSC, and WAXS. *Macromolecules*, 35(13):5013–5024, 2002.
- [214] K. E. Russell, D. C. McFaddin, B. K. Hunter, and R. D. Heyding. Crystallization of side chains in copolymers of ethylene and 1-alkenes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(14):2447–2458, 1996.
- [215] F. J. B. Calleja, J. C. G. Ortega, and J. M. De Salazar. Distribution of chain defects and microstructure of melt crystallized polyethylene. *Polymer*, 19(9):1094–1099, 1978.
- [216] M. Pulst, C. Schneemann, P. Ruda, Y. Golitsyn, A.-K. Grefe, B. Stühn, K. Busse, D. Reichert, and J. Kressler. Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects. *ACS Macro Letters*, 6(11):1207–1211, 2017.
- [217] R. Goddard, O. Heinemann, and C. Krüger. Pyrrole and a Co-crystal of 1*H*- and 2*H*-1, 2, 3-Triazole. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 53(12):1846–1850, 1997.
- [218] E. G. Cox. Crystal structure of benzene. *Reviews of Modern Physics*, 30(1):159, 1958.
- [219] E. Chen, S. Lee, A. Zhang, B. Moon, P. S. Honigfort, I. Mann, H.-M. Lin, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, and B. S. Hsiao. Isothermal thickening and thinning processes in low molecular weight poly(ethylene oxide) fractions crystallized from the melt: 6. Configurational defects in molecules. *Polymer*, 40(16):4543–4551, 1999.
- [220] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112(14):5525–5534, 1990.
- [221] C. Janiak. A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21):3885–3896, 2000.
- [222] M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill. Substituent Effects in  $\pi$ - $\pi$  Interactions: Sandwich and T-Shaped Configurations. *Journal of the American Chemical Society*, 126(24):7690–7697, 2004.

- [223] V. Danke, M. Beiner, K. Saalwächter, and M. Schäfer. Structure and Dynamics in a Polymorphic Nanophase-Separated Stiff Comblike Polymer. *Macromolecules*, 52(18):6943–6952, 2019.
- [224] K. Hikichi and J. Furuichi. Molecular motions of polymers having helical conformation. I. Poly(ethylene glycol) and polyoxymethylene. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(8):3003–3013, 1965.
- [225] K. S. Chan, G. Rånby, H. Brumberger, and A. Odajima. NMR measurements on isotactic poly(4-methyl-1-pentene). *Journal of Polymer Science*, 61(171):S29–S32, 1962.
- [226] B. Ewen, G. R. Strobl, and D. Richter. Phase transitions in crystals of chain molecules. Relation between defect structures and molecular motion in the four modifications of n-C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 69:19–31, 1980.
- [227] K. Schäler, A. Achilles, R. Bärenwald, C. Hackel, and K. Saalwächter. Dynamics in Crystallites of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules*, 46(19):7818–7825, 2013.
- [228] E. R. deAzevedo, W. G. Hu, T. J. Bonagamba, and K. Schmidt-Rohr. Centerband-Only Detection of Exchange: Efficient Analysis of Dynamics in Solids by NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 121(36):8411–8412, 1999.
- [229] T. Miyoshi, O. Pascui, and D. Reichert. Helical Jump Motions in Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene) Crystallites Revealed by 1D MAS Exchange NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 35(19):7178–7181, 2002.
- [230] W. Chen, D. Reichert, and T. Miyoshi. Helical Jump Motions of Poly(l-Lactic Acid) Chains in the  $\alpha$  Phase As Revealed by Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(12):4552–4563, 2015.
- [231] D. Reichert and A. Krushelnitsky. CODEX-based Methods for Studying Slow Dynamics. In *Modern Methods in Solid-state NMR: A Practitioner's Guide*, volume 15, pages 163–192. The Royal Society of Chemistry, 2018.
- [232] K. Saalwächter and K. Schmidt-Rohr. Relaxation-induced dipolar exchange with recoupling - An MAS NMR method for determining heteronuclear distances without irradiating the second spin. *Journal of Magnetic Resonance*, 145(2):161–172, 2000.
- [233] A. Krushelnitsky and K. Saalwächter. Relaxation-induced dipolar exchange with recoupling (RIDER) distortions in CODEX experiments. *Magnetic Resonance*, 1(2):247–259, 2020.
- [234] C. E. Bronniman, N. M. Szeverenyi, and G. E. Maciel. <sup>13</sup>C spin diffusion of adamantane. *The Journal of chemical physics*, 79(8):3694–3700, 1983.
- [235] B. H. Meier. Polarization transfer and spin diffusion in solid-state NMR. *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, 18:1–116, 1994.
- [236] B. Schulze and U. S. Schubert. Beyond click chemistry—supramolecular interactions of 1, 2, 3-triazoles. *Chemical Society Reviews*, 43(8):2522–2571, 2014.
- [237] M. Wübbenhorst and J. Van Turnhout. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305(1-3):40–49, 2002.
- [238] R. J. Schadt, K. H. Gardner, V. Gabara, S. R. Allen, A. D. English, and D. B. Chase. Dynamic structure of poly(*p*-phenyleneterephthalamide). *Macromolecules*, 26(24):6509–6516, 1993.

- [239] S. Z. D. Cheng, T. M. Chalmers, Y. Gu, Y. Yoon, F. W. Harris, J. Cheng, M. Fone, and J. L. Koenig. Relaxation processes and molecular motion in a new semicrystalline polyimide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196(5):1439–1451, 1995.
- [240] A. E. Tonelli. The conformational connection between the microstructures of polymers and their NMR spectra. In *Annual reports on NMR spectroscopy*, volume 34, pages 185–229. Elsevier, 1997.
- [241] G. R. Strobl and M. Schneider. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18(6):1343–1359, 1980.
- [242] L. Yan, M. Häußler, J. Bauer, S. Mecking, and K. I. Winey. Monodisperse and Telechelic Polyethylenes Form Extended Chain Crystals with Ionic Layers. *Macromolecules*, 52(13):4949–4956, 2019.
- [243] M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, K. Busse, S. Poppe, H. Hussain, D. Reichert, and J. Kressler. Solid State Phase Transitions in Poly(ethylene oxide) Crystals Induced by Designed Chain Defects. *Macromolecules*, 51(11):4407–4414, 2018.
- [244] M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, A. Bui, K. Busse, H. Hussain, D. Reichert, and J. Kressler. Tailored Melting Temperatures and Crystallinity of Poly(ethylene oxide) Induced by Designed Chain Defects. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(11):3130–3136, 2019.
- [245] Y. Golitsyn, M. Pulst, M. H. Samiullah, K. Busse, J. Kressler, and D. Reichert. Crystallization in PEG networks: The importance of network topology and chain tilt in crystals. *Polymer*, 165:72–82, 2019.
- [246] T. M. Duncan. *A compilation of chemical shift anisotropies*. Farragut Press, 1990.
- [247] M. Lang and J. U. Sommer. Analysis of Entanglement Length and Segmental Order Parameter in Polymer Networks. *Physical Review Letters*, 104(17):177801, 2010.
- [248] M. Ahmadi, L. Löser, K. Fischer, K. Saalwächter, and S. Seiffert. Connectivity Defects and Collective Assemblies in Model Metallo-Supramolecular Dual-Network Hydrogels. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221(1):1900400, 2020.
- [249] V. M. Litvinov, H. Barthel, and J. Weis. Structure of a PDMS layer grafted onto a silica surface studied by means of DSC and solid-state NMR. *Macromolecules*, 35(11):4356–4364, 2002.
- [250] M. H. Samiullah. *Effect of cross-linking and chain defects on the crystallization of Poly(ethylene glycol)*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2018.
- [251] A. Maus, C. Hertlein, and K. Saalwächter. A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(13):1150–1158, 2006.
- [252] D. Pfefferkorn, S. O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, T. Thurn-Albrecht, and J. Kressler. Crystallization and Melting of Poly(ethylene oxide) in Blends and Diblock Copolymers with Poly(methyl acrylate). *Macromolecules*, 44(8):2953–2963, 2011.
- [253] T. Gullion and J. Schaefer. Detection of weak heteronuclear dipolar coupling by rotational-echo double-resonance nuclear magnetic resonance. In *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, volume 13, pages 57–83. Elsevier, 1989.

- [254] D. Reichert, O. Pascui, P. Judeinstein, and T. Gullion. Determination of intermolecular distances in solid polymer electrolytes by  $^{13}\text{C}$ - $^7\text{Li}$  REDOR NMR. *Chemical Physics Letters*, 402(1):43–47, 2005.
- [255] M. Pulst, J. Balko, Y. Golitsyn, D. Reichert, K. Busse, and J. Kressler. Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):6153–6163, 2016.
- [256] M. Pulst, Y. Golitsyn, D. Reichert, and J. Kressler. Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions. *Materials*, 11(9):1723, 2018.
- [257] C. Ammann, P. Meier, and A. E. Merbach. A simple multinuclear NMR thermometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 46(2):319–21, 1982.
- [258] D. C. Apperley, R. K. Harris, and P. Hodgkinson. *Solid-State NMR: Basic Principles & Practice*. Momentum Press, 2012.
- [259] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. *Nature*, 182(4650):1659–1659, 1958.
- [260] E. R. Andrew and R. G. Eades. Possibilities for high-resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 34:38–42, 1962.
- [261] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, and R. G. Griffin. Heteronuclear decoupling in rotating solids. *The Journal of chemical physics*, 103(16):6951–6958, 1995.
- [262] A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh. Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 59(2):569–590, 1973.
- [263] J. Schaefer, E. O. Stejskal, and R. Buchdahl. High-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance study of some solid, glassy polymers. *Macromolecules*, 8(3):291–296, 1975.
- [264] S. R. Hartmann and E. L. Hahn. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review*, 128(5):2042–2053, 1962.
- [265] M. J. Duer. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy / Melinda J. Duer, Department of Chemistry, University of Cambridge*. Blackwell Science, first published edition, 2004.
- [266] G. Metz, X. Wu, and S. O. Smith. Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle spinning NMR. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 110(2):219–227, 1994.
- [267] A. Krushelnitsky, G. Hempel, Y. Golitsyn, A. Wurl, K. Saalwächter, and D. Reichert. Trajectory-Based Approach for the Analysis of CODEX Solid-State Exchange Experiments in the Slow and Intermediate Motion Regime: Comparison of Experiment, Simulation, and Analytical Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(12):6839–6850, 2021.
- [268] A. Achilles. *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik in Poly(ethylenoxid) mittels Festkoerper-NMR*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [269] E. R. DeAzevedo, J. R. Tozoni, K. Schmidt-Rohr, and T. J. Bonagamba. Analysis of one-dimensional pure-exchange NMR experiments for studying dynamics with broad distributions of correlation times. *The Journal of chemical physics*, 122(15):154506, 2005.
- [270] M. Fernando Cobo, K. Maliňáková, D. Reichert, K. Saalwächter, and E. Ribeiro deAzevedo. Intermediate motions and dipolar couplings as studied by Lee–Goldburg cross-polarization NMR: Hartmann–Hahn matching profiles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(32):7036–7047, 2009.

- [271] C. Hackel, C. Franz, A. Achilles, K. Saalwächter, and D. Reichert. Signal loss in 1D magic-angle spinning exchange NMR (CODEX): radio-frequency limitations and intermediate motions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(32):7022–7030, 2009.
- [272] W. L. Earl and D. L. Vanderhart. Observations in Solid Polyethylenes by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance with Magic Angle Sample Spinning. *Macromolecules*, 12(4):762–767, 1979.
- [273] D. L. Vanderhart. Influence of molecular packing on solid-state  $^{13}\text{C}$  chemical shifts: the *n*-alkanes. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 44(1):117–125, 1981.
- [274] O. F. Pascui, R. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. High Crystallinity and Nature of Crystal-Crystal Phase Transformations in Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 43(22):9401–9410, 2010.
- [275] K. Saalwächter, P. Ziegler, O. Spyckerelle, B. Haidar, A. Vidal, and J.-U. Sommer.  $^1\text{H}$  multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks: Evidence for a linear mixing law in bimodal systems. *The Journal of chemical physics*, 119(6):3468–3482, 2003.
- [276] J. Baum and A. Pines. NMR studies of clustering in solids. *Journal of the American Chemical Society*, 108(24):7447–7454, 1986.
- [277] K. Saalwächter and H. W. Spiess. 2.07 - Solid-State NMR of Polymers. In K. Matyjaszewski and M. Möller, editors, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, pages 185–219. Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [278] W. Chassé, J. L. Valentín, G. D. Genesky, C. Cohen, and K. Saalwächter. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4):044907, 2011.
- [279] R. Alaneed, Y. Golitsyn, T. Hauenschild, M. Pietzsch, D. Reichert, and J. Kressler. Network formation by aza-Michael addition of primary amines to vinyl end groups of enzymatically synthesized poly(glycerol adipate). *Polymer International*, 70(1):135–144, 2021.
- [280] K. Saalwächter, F. Kleinschmidt, and J.-U. Sommer. Swelling Heterogeneities in End-Linked Model Networks: A Combined Proton Multiple-Quantum NMR and Computer Simulation Study. *Macromolecules*, 37(23):8556–8568, 2004.
- [281] P. Nicolella, M. F. Koziol, L. Löser, K. Saalwächter, M. Ahmadi, and S. Seiffert. Defect-controlled softness, diffusive permeability, and mesh-topology of metallo-supramolecular hydrogels. *Soft Matter*, 18(5):1071–1081, 2022.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Fachgruppe *NMR* des Institutes für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Detlef Reichert für die Überlassung des interessanten Themas, die fachliche Unterstützung und die vielen aufschlussreichen Diskussionen. Besonders möchte ich mich bei ihm für die Freiheit zur Umsetzung von eigenen Ideen und die Möglichkeit zur Bearbeitung von anderen Projekten bedanken.

Des Weiteren danke ich Dr. Martin Pulst, Dr. Haris Samiullah und Prof. Dr. Jörg Kreßler aus der Fachgruppe *Physikalische Chemie der Polymere* für die gute Zusammenarbeit und fruchtbare Diskussionen, aus denen zahlreiche Veröffentlichungen im Rahmen unseres DFG-Projekts entstanden sind.

Besonderer Dank geht an Prof. Dr. Kay Saalwächter für die fachliche Betreuung, die bis in die Zeit meiner Bachelorarbeit zurückreicht, die vielen nützlichen Anregungen sowie die Ermöglichung von interessanten Nebenprojekten.

Weiter möchte ich mich herzlich bei Dr. Alexey Krushelnitsky, Dr. Günter Hempel, Frank Lange und Pierre Seiboth für die Hilfe bei der Durchführung von Messungen sowie die Unterstützung bei technischen Problemen an den Spektrometern bedanken.

Des Weiteren danke ich allen Mitgliedern und Ehemaligen der Fachgruppen *NMR* und *Biophysik* für das angenehme Arbeitsklima und ihre freundliche Unterstützung bei fachlichen Fragen und Problemen aller Art.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Freunden und Charlotte für ihre Unterstützung und Hilfe bedanken, ohne die alles viel schwieriger gewesen wäre.

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Die vorliegende Dissertation habe ich weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung vorgelegt. Weiterhin bestätige ich hiermit, keine anderweitigen Promotionsversuche unternommen zu haben.

Halle (Saale), den 14. Juni 2022

Yury Golitsyn

## Lebenslauf

### *Persönliche Daten*

Name: Yury Golitsyn  
Geburtsdatum: 9. Juli 1990  
Geburtsort: Voronezh (Russland)  
Staatsangehörigkeit: russisch  
Familienstand: ledig

### *Schulbildung*

1997 - 2003 Gymnasium №38 in Voronezh  
2003 - 2007 Lyzeum „Voronezher A. P. Kiselev-Schule №2“  
2007 Abitur

### *Studium*

2007 - 2009 Studium der Physik an der Staatlichen Universität Voronezh  
2009 - 2012 Bachelorstudium der Medizinischen Physik an der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
2012 Bachelorarbeit in der Fachgruppe NMR, Prof. K. Saalwächter,  
zum Thema: *NMR-Untersuchungen der Dynamik von  
Flüssigkeiten in Nanoporen*  
2012 - 2015 Masterstudium der Medizinischen Physik an der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
2015 Masterarbeit in der Fachgruppe NMR, Prof. K. Saalwächter,  
zum Thema: *NMR-Untersuchungen an Nanokompositen*  
Seit 2015 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Institut für Physik, Fachgruppe NMR

Halle (Saale), den 14. Juni 2022

Yury Golitsyn

## Publikationsliste

- [1] K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, and K. Saalwächter. Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 72:50-63, 2015.
- [2] C. Franz, F. Lange, Y. Golitsyn, B. Hartmann-Azanza, M. Steinhart, M. Krutyeva, and K. Saalwächter. Chain Dynamics and Segmental Orientation in Polymer Melts Confined to Nanochannels. *Macromolecules*, 49(1):244-256, 2016.
- [3]\* M. Pulst, J. Balko, Y. Golitsyn, D. Reichert, K. Busse, and J. Kressler. Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):6153-6163, 2016.
- [4]\* M. Pulst, M. H. Samiullah, U. Baumeister, M. Prehm, J. Balko, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, Y. Golitsyn, D. Reichert, and J. Kressler. Crystallization of poly(ethylene oxide) with a well-defined point defect in the middle of the polymer chain. *Macromolecules*, 49(17):6609-6620, 2016.
- [5] N. Sonnenberger, N. Anders, Y. Golitsyn, M. Steinhart, D. Enke, K. Saalwächter, and M. Beiner. Pharmaceutical nanocrystals confined in porous host systems - interfacial effects and amorphous interphases. *Chemical Communications*, 52(24):4466-4469, 2016.
- [6]\* Y. Golitsyn, M. Pulst, J. Kressler, and 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(17):4620-4630, 2017.
- [7] Y. Golitsyn, G. J. Schneider, and K. Saalwächter. Reduced-mobility layers with high internal mobility in poly(ethylene oxide)-silica nanocomposites. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20):203303, 2017.
- [8] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, M. Schäfer, A. Seidlitz, Y. Golitsyn, J. Kressler, W. Paul, G. Hempel, T. Miyoshi, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness: A Comparison of NMR Methods. *Macromolecules*, 50(10):3890-3902, 2017.
- [9]\* M. Pulst, C. Schneemann, P. Ruda, Y. Golitsyn, A.-K. Grefe, B. Stühn, K. Busse, D. Reichert, and J. Kressler. Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects. *ACS Macro Letters*, 6(11):1207-1211, 2017.
- [10]\* M. Pulst, Y. Golitsyn, D. Reichert, and J. Kressler. Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions. *Materials*, 11(9):1723, 2018.

- [11]\* M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, K. Busse, S. Poppe, H. Hussain, D. Reichert, and J. Kressler. Solid State Phase Transitions in Poly(ethylene oxide) Crystals Induced by Designed Chain Defects. *Macromolecules*, 51(11):4407–4414, 2018.
- [12] C. Auch, M. Harms, Y. Golitsyn, D. Reichert, and K. Mäder. Miniaturized Measurement of Drug–Polymer Interactions via Viscosity Increase for Polymer Selection in Amorphous Solid Dispersions. *Molecular Pharmaceutics*, 16(5):2214–2225, 2019.
- [13]\* Y. Golitsyn, M. Pulst, M. H. Samiullah, K. Busse, J. Kressler, and D. Reichert. Crystallization in PEG networks: The importance of network topology and chain tilt in crystals. *Polymer*, 165:72–82, 2019.
- [14]\* M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, A. Bui, K. Busse, H. Hussain, D. Reichert, and J. Kressler. Tailored Melting Temperatures and Crystallinity of Poly(ethylene oxide) Induced by Designed Chain Defects. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(11):3130–3136, 2019.
- [15] R. Alaneed, Y. Golitsyn, T. Hauenschild, M. Pietzsch, D. Reichert, and J. Kressler. Network formation by aza-Michael addition of primary amines to vinyl end groups of enzymatically synthesized poly(glycerol adipate). *Polymer International*, 70(1):135–144, 2021.
- [16] A. Krushelnitsky, G. Hempel, Y. Golitsyn, A. Wurl, K. Saalwächter, and D. Reichert. Trajectory-Based Approach for the Analysis of CODEX Solid-State Exchange Experiments in the Slow and Intermediate Motion Regime: Comparison of Experiment, Simulation, and Analytical Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(12):6839–6850, 2021.
- [17] H. Rashid, Y. Golitsyn, M. H. Bilal, K. Mäder, D. Reichert, and J. Kressler. Polymer Networks Synthesized from Poly(Sorbitol Adipate) and Functionalized Poly(Ethylene Glycol). *Gels*, 7(1):22, 2021.
- [18] H. Schneider, M. Roos, Y. Golitsyn, K. Steiner, and K. Saalwächter. Dynamic Heterogeneity of Filler-Associated Interphases in Polymer Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(11):2100061, 2021.

\* Der vorliegenden Dissertationsschrift zugrunde liegende Veröffentlichungen.

## Errata

Bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit sind Formulierungsfehler unterlaufen. Entsprechende Korrekturen bzw. Ergänzungen sind im Folgenden aufgelistet.

<i>Seite</i>	<i>Korrektur</i>
S. 12, letzter Absatz	<i>Zitat:</i> Das Verhältnis der beiden Phasen zueinander entspricht der Kristallinität $\chi_c$ der Polymerprobe. <i>Ist zu ersetzen durch:</i> Der Volumenanteil der kristallinen Phase entspricht der Kristallinität $\chi_c$ der Polymerprobe.
S. 37, erster Absatz	<i>Zitat:</i> Das Massen- oder Volumenverhältnis dieser beiden Phasen definiert die gesuchte Kristallinität, ... <i>Ist zu ersetzen durch:</i> Der Massen- oder Volumenanteil der kristallinen Phase definiert die gesuchte Kristallinität, ...
S. 64, erster Absatz	<i>Zitat:</i> Die TR-Ringe in der Lamelle und ihre stabilisierenden $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ... <i>Ist zu ersetzen durch:</i> Die TR-Ringe in der Lamelle und ihre stabilisierenden C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen ...
S. 75, dritter Absatz	<i>Zitat:</i> Nach der Kristallisation bei $T_c = -20^\circ\text{C}$ weist die <i>meta</i> BZ-substituierte Probe zwei Peaks auf, ... <i>Ist zu ersetzen durch:</i> Nach der Kristallisation bei $T_c = -20^\circ\text{C}$ weist die <i>para</i> BZ-substituierte Probe zwei Peaks auf, ...

Halle (Saale), den 9. November 2022