

MOLEKULARE DYNAMIK VON POLYMEREN IN  
EINGESCHRÄNKTER GEOMETRIE



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Diplom-Physiker (Medizinphysik) (Dipl.-Phys.(Med.))

Cornelius Titus Franz

geboren am 24. Juli 1982 in Halle (Saale)

Institut für Physik

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Martin-Luther-Universität

Halle (Saale)

Januar 2014

Gutachter:

1. Prof. Dr. Kay Saalwächter (MLU Halle)
2. Prof. Dr. Wolfgang Paul (MLU Halle)
3. Prof. Dr. Friedrich Kremer (Uni Leipzig)

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 9. Januar 2014

Öffentliche Verteidigung: 25. Juni 2014

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dynamik und die residuale Orientierung von 1,4-Poly(butadien) in eingeschränkter Geometrie untersucht. Das dafür verwendete System bildete anodisches Aluminiumoxid (AAO), welches zylindrische Nanoporen mit einer sehr engen Verteilung an Durchmessern bildet.

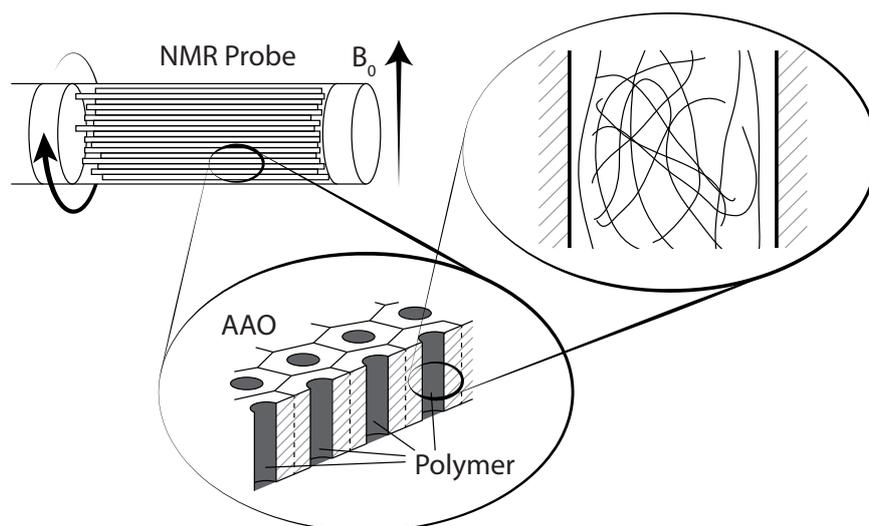


Abbildung 1: Polymere in AAO Nanoporen

Die Veränderungen der Kettendynamik an Grenzflächen sind bis heute nicht vollständig verstanden. Anstelle ein Komposit aus Schmelze und Füllpartikeln zu verwenden wird hier ein *inside-out* Modell genutzt, bei dem die Schmelze in nanoporöses AAO infiltriert wird. Das damit gebildete System bietet eine, im Verhältnis zur Polymermenge, sehr große Oberfläche und die Möglichkeit selbige chemisch zu verändern. Durch Verwendung verschiedener NMR-Techniken konnte die Kettendynamik, welche durch eine neutrale Wand eingeschränkt wurde, untersucht werden.

Die Infiltration der verwendeten Polymere mit Molekulargewichten von 2 kDa bis 196 kDa erfolgte unter Zuhilfenahme von Infiltrationskinetiken, bei denen die Gewichtszunahme der Template über die Zeit gemessen wurde. Die Qualität der Proben wurde mit hochauflösender MAS (Magic Angle Spinning) NMR untersucht, um Verunreinigungen und von der Herstellung zurückgebliebenes Wasser zu charakterisieren und Methoden zu entwickeln, derartige Signalanteile in den späteren Messungen der Dynamik zu unterdrücken. Zudem konnte mit selbigen Messungen auch Oberflächenmodifizierungen der AAO Membranen verifiziert werden. An die inneren Porenwände wurde ODPA (Octadecylphosphonsäure) erfolgreich angelagert, während hingegen mehrere Versuche einer Silanisierung scheiterten. Eine Infiltration

in die ODPA-modifizierte Probe zeigte, dass der Oberflächenmodifizierer zugleich aber auch einen Großteil der Poren verstopft und eine vollständige Infiltration somit nicht möglich ist. Die Schichtdicke der angelagerten Moleküle konnte quantitativ mit 1 nm bestimmt werden.

Messungen der Diffusion entlang der Pore mit Hilfe von PFG NMR (Gepulste Feldgradienten NMR) zeigten, dass der Selbstdiffusionskoeffizient in den kleinsten Poren leicht um 30 % bis 50 % in Bezug zur reinen Schmelze reduziert ist. Dies deutet auf nur sehr kleine Veränderungen der Langzeitdynamik in diesem Bereich hin.

Temperaturabhängige Doppelquanten-NMR Experimente an mit 1,4-Poly(butadien) ( $M_w > 24$  kDa) infiltrierten und zu Pulvern gemahlten AAO Templaten in 20 nm großen Poren konnten zeigen, dass sich die Langzeitdynamik in Doi-Edwards Regime III signifikant im Gegensatz zur Schmelze ändert und innerhalb einer 2 bis 3 nm dicken Schicht an den Wänden der Poren anisotrop verhält. Die Dicke dieser Interphase ist unabhängig von Porendurchmesser und Molekulargewicht. Zudem herrscht in der Randschicht ein hoher Grad an Ordnung und reduzierter Dynamik. Daher lässt sich diese Phase mit einer Modellfunktion für ein Polymernetzwerk beschreiben.

Unterhalb von 24 kDa zeigen orientierungsabhängige Doppelquantenmessungen in 20 nm Poren durch die schnelle Bewegung der kurzen Ketten nur noch eine Restorientierung, die perfekt entlang der Längsachse der Pore orientiert ist. Die Größe der apparenten Restkopplung unterscheidet sich um einen Faktor zwei zwischen paralleler und rechtwinkliger Anordnung der Pore relativ zum externen Magnetfeld. Dies stützt die These der perfekten Orientierung. Die zugrundeliegenden Messdaten zeigen ein Temperatur invariantes Verhalten.

Gestützt von den PFG NMR Ergebnissen zeigt sich im Intensitätsverlauf der normierten Doppelquantenintensität ein Minimum bei 24 kDa. Abschätzungen der in einer charakteristischen Zeit von 1 ms zurückgelegten Strecke eines Polymersegments ausgehend von den gemessenen Diffusionskoeffizienten ergeben, dass diese Strecke in etwa dem Porendurchmesser entspricht. Demnach handelt sich um ein dipolares Koaleszenzverhalten. Bei hohem Molekulargewicht besitzen sowohl Interphase, als auch die Schmelze im Inneren der Pore eine auf der Zeitskala des Experiments messbare Restordnung. Im niedermolekularen Fall gibt es eine durch die Geometrie induzierte Restordnung entlang der Pore, welche nahezu perfekt orientiert ist.

Die Überprüfung des Modells fand durch eine in C programmierte Simulation statt, welche die Reptationsdynamik und Diffusion einer Polymerkette innerhalb einer Nanopore beschreibt.

## PUBLIKATIONEN

---

Teile dieser Arbeit wurden publiziert in:

Furtado, F. and Damron, J. and Trutschel, M.-L. and Franz, C. and Schröter, K. and Ball, R. C. and Saalwächter, K. and Panja, D. (2013), NMR Observations of Entangled Polymer Dynamics: Focus on Tagged Chain Dynamics and Conformation from a Lattice Model. *Macromolecules*, *im Druck*

Hofmann, M. and Herrmann, A. and Ok, S. and Franz, C. and Kruk, D. and Saalwächter, K. and Steinhart, M. and Rössler, E. A. (2011), Polymer Dynamics of Polybutadiene in Nanoscopic Confinement As Revealed by Field Cycling  $^1\text{H}$  NMR. *Macromolecules*, 44: 4017 - 4021.

Ok, S. and Steinhart, M. and Serbescu, A. and Franz, C. and Vaca Chávez, F. and Saalwächter, K. (2010). Confinement Effects on Chain Dynamics and Local Chain Order in Entangled Polymer Melts. *Macromolecules*, 43: 4429 – 4434.

Hackel, C. and Franz, C. and Achilles, A. and Saalwächter, K. and Reichert, D. (2009). Signal loss in 1D magic-angle spinning exchange NMR (CODEX): radio-frequency limitations and intermediate motions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 7022 - 7030.



# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>i</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>MOTIVATION</b>	<b>3</b>
	1.1 Motivation	3
	1.2 Ziele der Arbeit	5
<b>ii</b>	<b>GRUNDLAGEN</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>POLYMERPHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>9</b>
	2.1 Modell der Idealen Kette	9
	2.2 Orientierungsautokorrelationsfunktion	11
	2.3 Theorien zur Polymerdynamik	13
	2.4 Effekte an Grenzflächen	17
	2.4.1 Verschlaufungseffekte	17
	2.4.2 Lokale Effekte	19
<b>3</b>	<b>GRUNDLAGEN DER KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE</b>	<b>21</b>
	3.1 Überblick	21
	3.2 Dipolare Kopplung	24
	3.3 <sup>1</sup> H-Multiquanten NMR	28
	3.3.1 Magnetisierungs-selektive Filtersequenzen	34
	3.4 Hochauflösende Festkörper-NMR	34
	3.4.1 Probenrotation unter dem Magischen Winkel	34
	3.4.2 Doppelquanten-Pulsfolge unter Rotation (BaBa)	36
	3.5 Diffusionsmessungen (PFG-NMR)	37
<b>iii</b>	<b>METHODEN</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>PROBENPRÄPARATION</b>	<b>43</b>
	4.1 Herstellung der Aluminiumoxid-Membranen	43
	4.1.1 Verunreinigungen	43
	4.1.2 Oberflächenmodifizierung	43
	4.2 Infiltration eines Polymers in nanoporöse Template	44
	4.2.1 Infiltrationskinetik	46
	4.3 Präparation der NMR-Proben	48
<b>5</b>	<b>NMR-METHODEN</b>	<b>51</b>
	5.1 Spektrometer	51
	5.2 Pulssequenzen	52
	5.2.1 Statisches Protonenspektrum	52
	5.2.2 Hahn-Echo	52
	5.2.3 Doppelquanten-Pulssequenz nach Baum und Pines	52
	5.2.4 Gepulste Feldgradienten mit Stimuliertem Echo	53
	5.2.5 Doppelquanten-Pulsfolge unter MAS (BaBa)	54
<b>iv</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>57</b>
	6.1 Infiltration	57

6.2	Verunreinigungen der Proben	58
6.2.1	Hochaufgelöste Spektren	58
6.2.2	Anpassungen von geeigneten Filtersequenzen	60
6.2.3	Oberflächenmodifizierung der AAO Template	62
6.3	Diffusionsmessungen	64
6.4	Ergebnisse der Doppelquanten-Experimente	65
6.4.1	Pulverproben	65
6.4.2	Orientierungsabhängige Messungen	72
6.4.3	Infiltration anderer Polymere in AAO Nanoporen	81
7	MODELLBILDUNG - INTERPRETATION	85
7.1	Motivation	85
7.2	Grundlagen und Modellannahmen	85
7.3	Grenzen und Möglichkeiten	87
7.4	Ergebnisse	88
7.4.1	Korrelationsfunktionen	88
7.4.2	Mapping von Simulation und Experimentellen Daten in der Schmelze	91
7.4.3	Doppelquantenaufbaukurven	93
7.4.4	Simulation in einer Pore	95
8	ZUSAMMENFASSUNG	103
V	ANHANG	105
A	SIMULATION EINES REPTIERENDEN POLYMERS	107
A.1	Theoretische Berechnung von Korrelationsfunktionen	107
A.1.1	Spezialfall 1: Disentanglement Langzeitlimit	107
A.1.2	Spezialfall 2: Reptation ohne Disentanglement	109
A.2	Erzeugung der Sprungzeitverteilung des Random Walks	110
A.3	Quellcode	111
B	PLANUNG UND BAU EINER GONIOMETEREINHEIT	123
C	ERWEITERUNG DER BAUM-PINES SEQUENZ FÜR HOHE PUNKTDICHTE	127
D	ORIENTIERUNGSVERTEILUNGEN BEI VERSCHIEDENEN PROBENAUSRICHTUNGEN	133
D.1	Modellannahmen	133
D.2	Definitionen und mathematische Hilfsmittel	133
D.3	Durchführung der Rechnung	134
D.3.1	Ermittlung von $M_2(\alpha)$	134
D.3.2	Betrachtung von $m = M_{2\parallel}/M_{2\perp}$	136
D.3.3	Messunsicherheit für die Bestimmung der Orientierungsgrade aus $m$	137
D.4	Bemerkung zur Unabhängigkeit der $\langle P_n \rangle$ voneinander	137

## ABKÜRZUNGEN

---

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie; engl. Nuclear Magnetic Resonance
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
rf	Radio Frequenz
FID	Freier Induktionszerfall; engl. free induction decay
$T_1$	(longitudinale) Spin-Gitter-Relaxationszeit
$T_2$	(transversale) Spin-Spin-Relaxationszeit
MAS	Magic Angle Spinning; Probenrotation unter einem Winkel von $54.7^\circ$ zum externen Magnetfeld
PFM	Gepulste Feldgradienten NMR; engl. Pulsed Field Gradient NMR
CFM	Konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie
PF	Benetzungs-Fraktion; engl. precursor Film
$T_g$	Glasübergangstemperatur
pP	primitiver Pfad
AAO	Aniodisches Aluminium Oxid
PB	1,4-Poly(butadien)
ODPA	Octadecylphosphonsäure; engl. Octadecylphosphonic Acid
TMClSi	Trimethylchlorosilan
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PIB	Poly(isobutylene)
PEP	Poly(ethylen-alt-propylen)
OVF	Orientierungsverteilungsfunktion
OAKF	Orientierungsautokorrelationsfunktion



Teil I

EINLEITUNG



## MOTIVATION

---

### 1.1 MOTIVATION

Seit nunmehr fast 20 Jahren wird intensive Forschung auf dem Gebiet von Kompositmaterialien betrieben, für die sich Anwendungsbereiche in Optik, Mikroelektronik und als Komponenten in medizinischen Geräten erschließen. Das Wissen über Struktur und Dynamik von Polymersystemen in eingeschränkter Geometrie (engl. *confinement*) spielt dabei eine entscheidende Rolle. Forschungen an den geänderten mechanischen oder chemischen Eigenschaften von Polymeren an Interphasen sind nach wie vor eine große Herausforderung. Aus diesem Grund müssen die Grundlagen von Polymer-Nanosystemen untersucht werden, um die Beziehung zwischen eingeschränkter Geometrie und deren Auswirkung auf die Dynamik zu entschlüsseln.

Ein Hauptaugenmerk der Forschung lag bisher meist auf dünnen Polymerfilmen an nicht adsorbierenden Oberflächen, Polymer - Nanokompositen verschiedenster Art oder Polymere in nanoporösen Materialien. Letztere besaßen jedoch oft keine wohldefinierten Eigenschaften (poröse Gläser, ungeordnetes poröses Aluminiumoxid - Anopore<sup>TM</sup>), sodass qualitative Aussagen nur schwer bis gar nicht getroffen werden konnten.

In dünnen Filmen wurde zumeist das thermische Relaxationsverhalten untersucht und Verschiebungen in der Glasübergangstemperatur  $T_g$  beobachtet [Keddie et al., 1994, Reiter, 1994, Serghei et al., 2008, van Zanten et al., 1996]. Diese Verschiebungen folgen jedoch keinem klaren Trend und sind daher auch noch umstritten. Ergebnisse der Dielektrischen Spektroskopie aus Leipzig zeigen, dass  $T_g$  in Abhängigkeit von Filmdicke und verwendetem Molekulargewicht keinerlei Veränderungen zeigt, solange die Probenpräparation ordnungsgemäß durchgeführt wird [Clough et al., 2011, Tress et al., 2010]. In neuesten Arbeiten von Tress et al. [Tress et al., 2013] mit zusätzlichem perspektivischem Verweis von Russel [Russell, 2013] zeigen mit Hilfe von nanostrukturierten Elektroden, dass die Glasdynamik einer isolierten Polymerkette identisch zur Schmelze ist.  $T_g$  ändert sich demnach nicht.

Shin et al. [Shin et al., 2007] haben in ihrer Arbeit von 2007 an Polystyrolschmelzen in nanoporösem Aluminium gezeigt, dass das verschlaufte Polymer in die Poren eindringt, in selbigen fließt, die Anzahl an Ketten pro Einheitsvolumen verringert ist und daher die gegenseitige Durchdringung der Polymerketten verkleinert ist. Die Konformation der Ketten, deren Gyrationradius den Radius der Poren überschreiten, wird in Flussrichtung nicht verändert. Rechtwinklig wird die Konformation verändert, was zu weniger Verschlaufungen führt. Die Mobilität bei kleinem Molekulargewicht in den Poren zeigte keine Veränderung, wohingegen lange Ketten eine beschleunigte Bewegung aufweisen.

Um die Eigenschaften von Kunststoffen an begrenzenden Wänden und die damit entstehende Interphasen besser verstehen zu können wurde 2009 ein Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter dem Titel „SPP 1369 - Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases“ ins Leben gerufen. Als Teil dieses Schwerpunktprogramms sind im Rahmen dieser Arbeit die Änderungen der Polymerdynamik in Gegenwart einer Begrenzung mit Hilfe von Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht worden. Das verwendete Modellsystem bildeten nanoporöse anodische Aluminium-Oxidmembranen (AAO) [Masuda and Fukuda, 1995], in welche Polymerschmelzen (vornehmlich 1,4-Poly(butadien)) infiltriert wurden.

Die NMR bietet den großen Vorteil, dass mit dieser nicht invasiven Technik Messungen der Dynamik und der Struktur zugleich möglich sind. Neben Probenqualität (Verunreinigungen, etc.) lassen sich auch Oberflächenmodifizierungen der AAO Membranen untersuchen, sowie selbstverständlich die Dynamik der Polymere temperaturabhängig auf verschiedenen Zeitskalen.

Nanoporöses Aluminiumoxid weist eine sehr homogene Morphologie auf. Die zylindrischen Poren, welche parallel zueinander ausgerichtet sind und eine enge Verteilung an Durchmessern von einigen Nanometern besitzen, sind ideal geeignet, um die Effekte der Begrenzung auf die Polymerdynamik zu studieren [Wu et al., 2007, Kriha et al., 2007, Jessensky et al., 1998].

Kooperationen mit anderen Mitgliedern des Schwerpunktprogramms 1369 brachten umfangreiche Erkenntnisse, die zum Verständnis der Physik der Polymerinterphasen beitragen. Die für viele Partner benötigten AAO Nanoporen wurden an der Universität Osnabrück von der Steinhart-Gruppe bereitgestellt. In Bayreuth wurden von der Rössler-Gruppe selbige Poren, gefüllt mit PB mit Hilfe von Field Cycling NMR untersucht [Hofmann et al., 2011]. Die Ergebnisse zeigten, dass die begrenzenden Wände die Polymerdynamik in Doi-Edwards-Regime 0 und I nicht beeinflussen, ebenso wenig wie die Glasdynamik. Lediglich die Rouse-Dynamik verlangsamt sich in den einschränkenden Poren. In der Gruppe um Dieter Richter aus Jülich wurden Neutronenstreuxperimente an AAO Nanoporen, infiltriert mit Poly(dimethylsiloxan) und Poly(ethylen-alt-propylen) durchgeführt. Es zeigten sich ähnlich dicke Interphasen mit vergleichbaren Eigenschaften, wie in der vorliegenden Arbeit dargestellt. Auch die bereits erwähnten Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie der Kremer-Gruppe aus Leipzig wurde im Rahmen des SPP 1369 gefördert.

Neueste Untersuchungen von Nano-Materialien konzentrieren sich auf die Morphologie von semikristallinen und amorphen Homo- und Copolymeren, biologische Anwendungsbereiche für Polymer Nanostäbe (engl. *nanorods*), sowie intrinsische Reaktivität in eindimensionalen Nanoröhren, wie AAO [Wu et al., 2007, Zhao et al., 2008, Xiong et al., 2004, Mark et al., 2008].

## 1.2 ZIELE DER ARBEIT

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Dynamik von 1,4-Poly(butadien) (PB) in AAO Nanoporen zu untersuchen. Hierzu wurden AAO Template oberflächlich mit PB benetzt und dadurch infiltriert.

Neben kurzen Erläuterungen zu dem recht komplizierten Prozess der Infiltration soll das Hauptaugenmerk auf der Messung der Autokorrelationsfunktion der Segmentorientierung liegen. Diese wird durch Untersuchungen der dipolaren Kopplungsstärke zwischen den Protonen des Polymers möglich und erlaubt Aussagen über die veränderte Kettendynamik innerhalb der einschränkenden Poren. Experimente an nicht infiltrierten Proben ermöglichen den direkten Vergleich der beobachteten Effekte. Durch diese Experimente erschließen sich die Regime II bis IV der Doi-Edwards-Theorie für Polymerdynamik [Doi and Edwards, 1988]. Derartige Messungen im Confinement erfolgten sowohl als isotropes Pulver, als auch in orientierter Form für einen großen Bereich an Molekulargewichten und verschiedenen Porendurchmessern über einen großen Temperaturbereich.

NMR Diffusionsmessungen erlauben zudem zuverlässige Aussagen über die Beeinflussung der Langzeitdynamik und Abschätzungen über die Entfernungen, die ein Polymersegment innerhalb einer bestimmten Zeit zurückgelegt hat (Schwerpunktdiffusion der gesamten Kette). Dies ist besonders für eine eingeschränkte Geometrie von entscheidender Bedeutung.

Im Bereich der Modellbildung soll mit Hilfe einer Computersimulation einer reptierenden Polymerkette die beobachteten Phänomene und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen gestützt werden. Da sich die beobachteten Effekte, wie oben bereits erwähnt, auf den Zeitbereich der Reptation und Diffusion beschränken, wird bei der Simulation absichtlich auf korrekte Beschreibung von Subsegmentbewegungen und Rousemoden (Doi-Edwards-Regime 0 und I) verzichtet.



## Teil II

### GRUNDLAGEN

Im Folgenden sollen die Grundlagen dieser Arbeit aus dem Gebiet der Kernspinresonanzspektroskopie und der Polymerphysik dargelegt werden.



## 2.1 MODELL DER IDEALEN KETTE

Die  $n$  Bindungsvektoren  $\vec{r}_i$  zwischen den Monomeren eines Polymers bilden in ihrer Summe den End-zu-End Vektor der Kette:

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (1)$$

Einzelne Ketten haben verschiedene Bindungswinkel und daher auch verschiedene End-zu-End Vektoren. Die Mittelung über alle Konformationen an isotropen Ketten des Systems ist gleich null,

$$\langle \vec{R}_n \rangle = 0 \quad (2)$$

wohingegen der mittlere quadratische End-zu-End Abstand ungleich null ist:

$$\langle R^2 \rangle = \langle \vec{R}_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \quad (3)$$

Im einfachsten Modell der frei verbundenen Kette (engl: *freely jointed chain*) wird eine konstante Bindungslänge  $l = |\vec{r}_i|$  und keine Korrelation zwischen verschiedenen Bindungsvektoren  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$  angenommen. Der mittlere End-zu-End Abstand ergibt sich dabei zu [Rubinstein and Colby, 2003]:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \quad (4)$$

Lineare flexible Polymere in der Schmelze, deren gemittelte Konformation als Random Walk beschrieben werden kann, unterliegen der Gauß-Statistik. Der Quotient aus dem mittleren quadratischen End-zu-End Abstand  $\langle R^2 \rangle$  und der molaren Masse  $M$ , welcher die Größe der Polymerkette bestimmt, ist für große  $M$  als Konsequenz eine Konstante. In Realität zeigt dieses Verhältnis in der Schmelze jedoch eine leichte Temperaturabhängigkeit, die wiederum die Temperaturabhängigkeit anderer Größen, die aus diesem Verhältnis berechnet werden, begründet [Mark, 2007].

Befinden sich alle Torsionswinkel der Verbindungsvektoren im *trans*-Zustand hat die Kette den größtmöglichen Wert ihres End-zu-End Abstandes,  $R_{\max}$ . Diese wird definiert aus dem Produkt der Anzahl an Segmenten und deren auf die Kontur projizierte Länge  $l \cos(\theta/2)$ :

$$R_{\max} = nl \cos(\theta/2) \quad (5)$$

In einem typischen Polymer besteht eine Korrelation zwischen den Bindungsvektoren, d. h.,  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle \neq 0$ . Jedoch existiert in einer idealen Kette keine Interaktion zwischen Monomeren, welche durch eine große Entfernung entlang der Kontur voneinander separiert sind. Dies bedeutet gleichzeitig, dass keine Korrelation in Richtung entfernter Bindungsvektoren besteht und gezeigt werden kann, dass für einen beliebigen Vektor  $i$  die Summe über alle anderen Vektoren  $j$  eine endliche Zahl ergibt [Rubinstein and Colby, 2003]. Den Mittelwert dieser Zahlen definierte Flory [Flory, 1975] als das charakteristische Verhältnis  $C_\infty$  des ungestörten End-zu-End Abstandes und dem der frei verbundenen Kette, welcher bei großen Molekulargewicht eine Polymer-spezifische Konstante ist [Mark, 2007].

$$C_\infty = \frac{\langle R^2 \rangle}{nl^2} \quad (6)$$

Im Modell der äquivalenten Kette besitzt diese denselben End-zu-End Abstand  $\langle R^2 \rangle$  und die gleiche komplett gestreckte Länge  $R_{\max}$ , jedoch  $N$  frei verbundene effektive Bindungen der Länge  $b$ , der Kuhn-Länge:

$$b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{\max}} = \frac{C_\infty nl^2}{R_{\max}} \quad (7)$$

Die äquivalente frei verbundene Kette hat damit eine Konturlänge  $R_{\max} = N \cdot b$  und einen mittleren End-zu-End Abstand von

$$\langle R^2 \rangle = N \cdot b^2 = b \cdot R_{\max} = C_\infty nl^2. \quad (8)$$

Es existieren  $N$  Kuhn-Monomere der Länge  $b$ , welche gleichzeitig die Steifigkeit der Kette charakterisiert. Je größer die Kuhn-Länge, desto steifer ist die Polymerkette. Im Grenzfall einer komplett steifen Kette ist  $b$  identisch zur Konturlänge [Strobl, 1997].

$$N = \frac{R_{\max}^2}{C_\infty nl^2} \quad (9)$$

Die Größe linearer Ketten wird hinreichend durch den mittleren End-zu-End Abstand definiert. Für stark verzweigte oder ringförmige Polymere reicht diese Größe zur Charakterisierung nicht aus. Gleiches gilt für verschlaufte Polymere in eingeschränkter Geometrie. Abhilfe schafft hier der (quadratische) Gyrationradius, der definiert ist als die mittlere quadratische Entfernung zwischen Monomeren einer gegebenen Konformation und dem Schwerpunkt der Polymerkette [Rubinstein and Colby, 2003]:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \vec{R}_i - \vec{R}_{SP} \right)^2 \quad (10)$$

Dabei beschreibt  $R_g$  den Radius der, durch die statistische Konformation als zufällige Knäule, ausgefülltem Volumens gebildeten Sphäre. Diese ist dabei nur zu einem geringen Teil mit der sie definierenden Kette ausgefüllt. Das verbleibende, freie Volumen wird zeitweise durch einen Überlapp anderer Ketten okkupiert, woraus jedoch keine zusätzlichen Expansionskräfte entstehen [Flory, 1953]. Für eine ideale lineare Kette ergibt sich für den mittleren quadratischen Gyrationradius:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad (11)$$

Jede mögliche Konformation der Kette kann als Random Walk beschrieben werden. Dabei ist die Länge eines Schrittes konstant, die Richtung unabhängig von allen Vorherigen. Die dadurch erzeugte Trajektorie ist eine Konformation der aus Kuhn-Elementen bestehenden Kette, welche vernachlässigt, dass sich eine Kette nicht zweimal am identischen Ort befinden kann. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den End-zu-End Vektor  $\vec{R}$  einer idealen, linearen Kette von  $N$  Monomeren ist gaussförmig:

$$P_{3D}(N, \vec{R}) = \left( \frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3\vec{R}^2}{2N b^2} \right) \quad (12)$$

Diese Annäherung ist nur dann gültig, wenn die End-zu-End Vektoren viel kürzer als die Konturlänge der Kette ist ( $|\vec{R}| \ll R_{\max}$ ). Für  $|\vec{R}| > R_{\max}$  bedingt Gleichung 12 eine endliche Wahrscheinlichkeit, die jedoch physikalisch unbegründet ist [Rubinstein and Colby, 2003].

## 2.2 ORIENTIERUNGS-AUTOKORRELATIONS-FUNKTION

Eine Möglichkeit die Orientierungsdynamik der Kettensegmente (bzw. Kuhn-Segmente) und deren zeitliche Entwicklung relativ zu einer Referenzrichtung zu beschreiben bietet die zeitabhängige Segmentorientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t)$ .

$$C(t) = 5 \langle P_2(\cos \theta(t)) P_2(\cos \theta(0)) \rangle_{\theta, t, N} \quad (13)$$

Dabei ist der Winkel  $\theta$  definiert als die Orientierung des Segmentvektors relativ zur Referenz (z. B.  $z$  in kartesischen Koordinaten). Dieser ist aufgrund der thermischen Bewegung der Kette zeitabhängig. Die Definition ist motiviert durch die NMR-Observable der dipolaren Kopplung, welche ebenfalls vom zweiten Legendre Polynom des Winkelkosinus zur Referenzrichtung abhängig ist.  $C(t)$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ein Segment mit derselben Orientierung zum Zeitpunkt  $t$  zu finden, welche es zum Zeitpunkt  $0$  hatte und bietet somit eine Möglichkeit die Dynamik eines Polymersegments zu beschreiben [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011a]. Die Mittelung erfolgt dabei sowohl über die Zeit als auch über die Anzahl an

Kuhn-Segmenten und die Anzahl an Ketten [Chasse, 2013]. Im Gegensatz zu Streuexperimenten, welche die Orts-Orts-Korrelation untersucht, wird hier die, in Form des zweiten Legendre Polynom des Winkelkosinus kodierte, Winkel-Winkel-Korrelation der Orientierung eines Segments betrachtet.

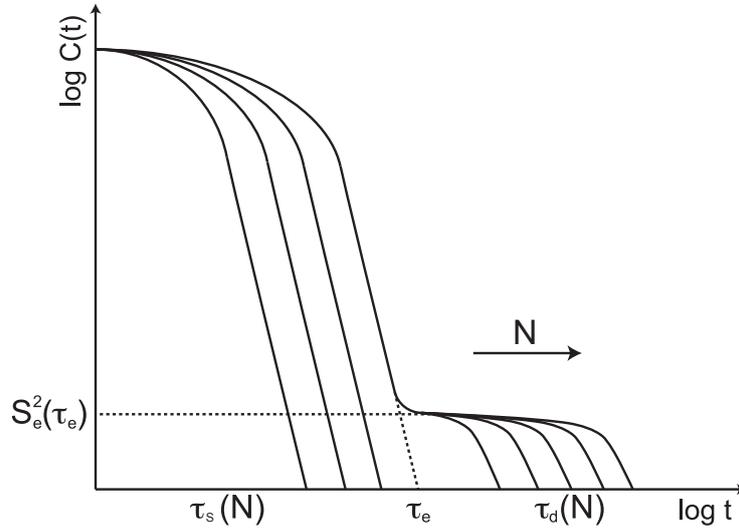


Abbildung 2: Zeitabhängige Segmentorientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t)$  für verschiedene Kettenlängen  $N$ .

Grundlegend kann die Mobilität in der Schmelze, welche, induziert von thermischen Fluktuationen, einen kontinuierlichen Verlust an Korrelation der Segmente erfährt, in zwei Zeitbereiche geteilt werden. Durch schnelle, lokale Bewegungen kommt es zu einem starken Abfall der Autokorrelationsfunktion im Piko- bis Nanosekundenbereich. Dieser wird durch Reorientierung der Monomere innerhalb eines Kuhn Segments hervorgerufen. Daher ist die zeitabhängige Orientierung selbiger bereits teilweise vorgemittelt. Zu späteren Zeiten beschreibt  $C(t)$  die langsamen kooperativen Bewegungen der Schmelze in Form eines langsamen Abfalls [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b, Chasse, 2013].

Abbildung 2 zeigt skizzenhaft den Verlauf der Korrelationsfunktion für eine Polymerschmelze mit verschiedenen Kettenlängen  $N$ . Für hinreichend lange Ketten ergibt sich ein Plateau zu großen Zeiten, da die Bewegung durch die Bildung von Verschlaufungen eingeschränkt wird. Unterhalb der Zeit  $\tau_e$  (wird im folgenden Kapitel näher erklärt) bilden sich aufgrund der Kürze der Polymerketten keine Verschlaufungen. Der Wert von  $C(t)$  im Plateaubereich entspricht dem Quadrat des Ordnungsparameters  $S_e$  [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b].

$$S_e = \sqrt{C(\tau_e)} \approx \frac{3}{5N_e} \quad (14)$$

Dieser beschreibt die in einer verschlauften Schmelze verbleibende Restordnung, hervorgerufen durch die nicht mehr isotrope Zeitmittelung der Kettenorientierungen, wenn dabei nur ein Kettenabschnitt zwischen zwei

Verschlaufungen betrachtet wird. In dem Fall kann sich die Gaußkette nur um ihre mittlere Position im Raum bewegen und die isotrope Verteilung der Ketten ist nicht mehr gegeben [Graf et al., 1998, Cohen-Addad, 1976]. Die Größe von  $S_e$  ist charakteristisch für verschiedene Polymere.

2.3 THEORIEN ZUR POLYMERDYNAMIK

In Abbildung 3 sind die verschiedenen Regime der Polymerdynamik nach Doi und Edwards [Doi and Edwards, 1988] dargestellt. Sowohl die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$  als auch die Autokorrelationsfunktion  $C(t)$  zeigen auf unterschiedlichen Zeitabschnitten verschiedene Skalengesetze. Die Unterteilung in verschiedene Regime resultiert aus dem sich ändernden Bewegungstyp innerhalb der durch charakteristische Zeiten definierten Bereiche.

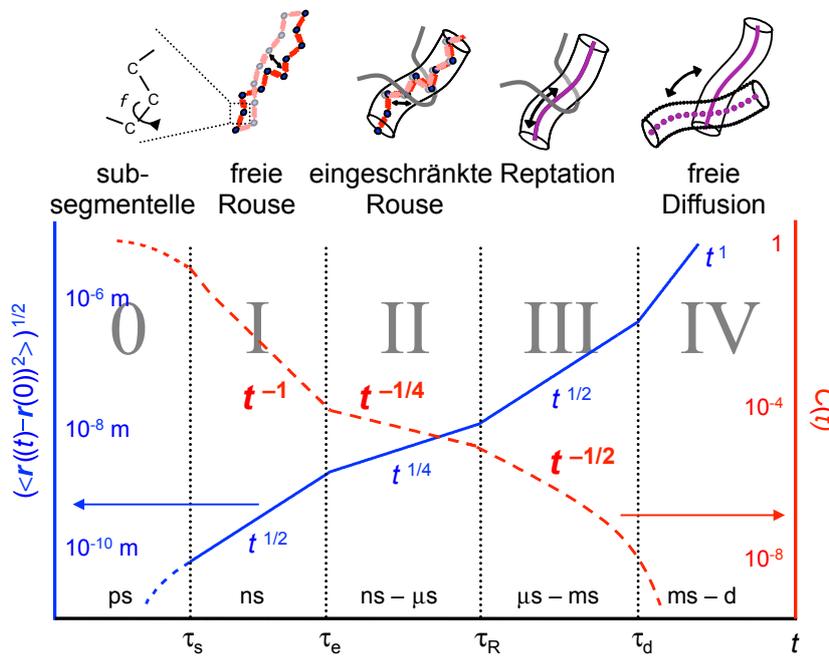


Abbildung 3: Darstellung der Regime der Polymerdynamik nach Doi Edwards [Doi and Edwards, 1988]. Rot eingezeichnet ist der theoretische Verlauf der Autokorrelationsfunktion  $C(t)$ . Die blaue Kurve stellt die mittlere quadratische Verschiebung für die verschiedenen Regime dar. Grafik nach [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b].

Im Pikosekundenbereich findet die schnellste Bewegung der Kette in Form von Drehungen um freie Bindungen des Polymerrückgrades oder von Seitenketten in subsegmenteller Größenordnung statt. Dies führt auf logarithmischen Skalen zu einem sehr geringen Verlust an Korrelation.

Das Rouse-Modell [Rouse, 1953, McLeish, 2002] beschreibt die Bewegung im Bereich einiger Nanosekunden und gilt als eines der ersten molekularen Modelle zur Beschreibung der Polymerdynamik. Die Kette wird dabei als Kombination von  $N$  Kugeln, die mit Federn verbunden sind, beschrie-

ben. Die Federn bilden dabei die Segmente und setzen sich aus mehreren Monomeren zusammen. Die Kugeln interagieren nur durch die Federn miteinander, von denen jede eine unabhängige Federkonstante besitzt. Das System ist überdämpft und somit muss als Newtonsche Bewegungsgleichung die Langevin-Gleichung gelöst werden muss. Es lassen sich Schwingungsmoden (Modennummern  $p = 0, 1, 2, \dots, N_R - 1$ ) definieren, welche von der Zahl an schwingungsfähigen Elementen abhängen [Strobl, 1997]. Jede Mode besitzt eine verschiedene Relaxationszeit  $\tau_p$ :

$$\tau_p = \frac{\xi(T) N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \quad p = 1, 2, 3, \dots, N_R - 1 \quad (15)$$

mit dem temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten  $\xi(T)$ , welcher aus der Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung berechnet werden kann:

$$\xi(T) = \xi_0 \exp\left(\frac{1}{\alpha(T - T_{VF})}\right) \quad (16)$$

Im konkreten Beispiel ergeben sich für 1,4-Poly(butadien) folgende Werte [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b]:

$$\begin{aligned} \xi_0 &= 1,26 \cdot 10^{-14} \text{Nsm}^{-1} \\ \alpha &= 7,12 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1} \\ T_{VF} &= T_g - 50\text{K} = 114\text{K} \end{aligned} \quad (17)$$

Der Beginn des Rouse-Regimes wird durch die kürzeste Rouse Zeit  $\tau_s$  bestimmt. Dabei ist die Modennummer  $p$  gleich der Anzahl an Kuhn-Segmenten  $N$ . Damit wird diese Zeit unabhängig von der Kettenlänge. Dies ist anschaulich klar, da  $\tau_s$  die Relaxationszeit von nur einem (Kuhn) Segment ist:

$$\tau_s = \frac{\xi(T) b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (18)$$

Überschreitet die Kette eine gewisse Länge bilden sich Verschlaufungen (engl: *entanglements*), deren Anzahl mit steigender Kettenlänge wächst. Dabei können sich selbige nicht mehr unabhängig bewegen.  $\tau_e$  definiert die Zeit, ab der die Kettendynamik von diesem Effekt beeinflusst wird. Die Anzahl an statistischen Kuhn Segmenten  $N_e$  bestimmt dabei die Anzahl an Segmenten zwischen den Verschlaufungen:

$$\tau_e = \frac{\xi(T) N_e^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (19)$$

Die rouseartige Bewegung findet man hier nur noch zwischen zwei Verschlaufungen. Dies schwächt den Verlust an Orientierungskorrelation etwas ab, sodass der Anstieg von  $C(t)$  in doppelt logarithmischer Darstellung von  $-1$  auf  $-1/4$  abfällt. Allerdings haben Vaca Chavez et al. [Vaca Chávez and

Saalwächter, 2011b] gezeigt, dass dieser Exponent nur für die Näherung unendlich langer Ketten gilt. Für kürzere Polymere werden experimentell kleinere Werte gefunden. Die charakteristischen Zeiten, welche die Regime voneinander abgrenzen, lassen sich mit dem Rousemodell bestimmen.

Das Einsetzen der topologischen Begrenzung der Dynamik ist klar im Verhalten der Viskosität  $\eta$  der Schmelze zu erkennen. Wohingegen im unverschlaufem Zustand eine lineare Abhängigkeit zur Kettenlänge  $N$  gegeben ist, skaliert  $\eta$  ab dem Einsetzen von Verschlaufungen proportional zu  $N^{3,4}$  (experimentell bestimmt). Die Möglichkeit der Bewegung eines Segments wird durch Verschlaufungspunkte drastisch reduziert.

Auf Zeiten größer als  $\tau_e$  wird die Kettendynamik mit dem Röhrenmodell von Edwards beschrieben. Die Polymerkette bewegt sich dabei durch eine sich nicht selbstbewegende Röhre, gebildet von den Nachbarketten. In Doi-Edwards-Regime II wird die Rousedynamik innerhalb der Röhre begrenzt. Diese räumliche Einschränkung führt zu einem weniger starken Verlust an Korrelation, welches sich in der Zeitabhängigkeit von  $C(t)$  widerspiegelt, die in dem Bereich mit  $t^{-1/4}$  skaliert. Der Übergang in den Bereich der Reptation findet zur Zeit  $\tau_R$  statt, welches die längste Relaxationszeit im Rouse-Modell für  $p = 1$  ist.

$$\tau_R = \frac{\xi(T) N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (20)$$

Kettensegmente, welche  $N/p$  Monomere besitzen, bewegen sich entlang einer Strecke der Größe  $b(N/p)^{1/2}$  während der Modenrelaxationszeit  $\tau_p$ . Die mittlere quadratische Verschiebung eines Monomers während dieser Zeit ist in der Größenordnung der mittleren quadratischen Größe der an der Bewegung beteiligten Segmente [Rubinstein and Colby, 2003, IFF, 2011]:

$$\langle (\vec{r}(\tau_p) - \vec{r}(0))^2 \rangle \approx b^2 \frac{N}{p} \approx b^2 \left( \frac{\tau_p}{\tau_0} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Daraus ergibt sich im Zeitintervall  $\tau_e < t < \tau_R$  eine allgemeine Abhängigkeit der mittleren quadratischen Verschiebung zu:

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \propto t^{1/4} \quad (22)$$

Für eine rein diffusive Bewegung muss dieses jedoch linear von der Zeit abhängen. Da die Zeitabhängigkeit einen Exponenten kleiner als 1 aufweist, spricht man von einer subdiffusiven Bewegung.

In Edwards Modell bewegt sich die Kette im Zeitregime der Reptation entlang der Kontur innerhalb der Röhre (der primitive Pfad). Dies geschieht in Form einer eindimensionalen Diffusion. Die Verschiebung der Monomere rechtwinklig zur Kontur wird durch die umgebenden Ketten in einer mittleren Entfernung  $a$ , dem Röhrendurchmesser, begrenzt. Die Anzahl an Kuhn-Monomeren in einem Strang, dessen Größe äquivalent zur Amplitude der

transversalen Fluktuation ist, ist  $N_e$ . Damit ergibt sich für die Größe des Röhrendurchmessers:

$$a \approx b\sqrt{N_e} \quad (23)$$

Die mittlere Konturlänge  $\langle L \rangle$  des primitiven Pfades ist das Produkt des verschlauften Stranges  $a$  und der mittleren Anzahl an verschlauften Strängen pro Kette  $N/N_e$ :

$$\langle L \rangle \approx a \frac{N}{N_e} \approx \frac{b^2 N}{a} \approx \frac{bN}{\sqrt{N_e}} \quad (24)$$

Die Röhre besteht aus  $N/N_e$  Stücken der Größe  $a$  mit  $N_e$  Monomeren. Die Kette selbst kann als Random Walk von verschlauften Kettensträngen dieser Ausdehnung oder als Random Walk von  $N$  Monomeren der Größe  $b$  aufgefasst werden [Rubinstein and Colby, 2003]. Dieses auf den ersten Blick als Vielkörper-Problem erscheinende Konzept wurde von de Gennes auf die Bewegung einer einzelnen, in einer Röhre (gebildet durch die umgebenden Nachbarketten) eingeschlossenen Kette reduziert. Das einfachste dieser Modelle ist das Reptationsmodell.

Darin wird die Diffusion einer Kette als kleine schleifenförmige Bewegung entlang der Kontur des primitiven Pfades beschrieben. Die Bewegung unterliegt dabei den topologischen Beschränkungen, welche durch die Nachbarketten gebildet werden und wird durch den Reibungskoeffizienten des Rouse Modells beschrieben. Der Diffusionskoeffizient dieser Bewegung ist daher:

$$D_{pp} = \frac{k_B T}{N \xi} \quad (25)$$

Die Zeit  $\tau_d$ , welche den Übergang von Doi-Edwards Regime III zu IV charakterisiert, benötigt eine Kette, um aus ihrer ursprünglichen Röhre von mittlerer Länge  $\langle L \rangle$  heraus zu diffundieren. Sie wird im Englischen als *disentanglement time* bezeichnet.

$$\tau_d \approx \frac{\langle L \rangle^2}{D_{pp}} \approx \frac{\xi b^2 N^3}{k_B T N_e} = \frac{\xi b^2}{k_B T} N_e^2 \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (26)$$

Während die Theorie eine Proportionalität von  $\tau_d$  mit  $M^3$  vorhersagt, wird experimentell eine Abhängigkeit von  $M^{3,4}$  gefunden, die sich möglicherweise aus Röhrenlängenfluktuationen begründen. Ebenso zeigen sich Abweichungen des Diffusionskoeffizienten einer verschlauften Schmelze, welcher laut der Theorie mit inversen Quadrat der molaren Masse skalieren sollte. Experimentell wird jedoch eine Abhängigkeit von  $M^{-2,3}$  gefunden [Rubinstein and Colby, 2003].

Während allen zuvor definierten Relaxationszeiten eine dreidimensionale Bewegung zugrunde liegen wird die Entschlaufungszeit  $\tau_d$  über eine ein-dimensionale Diffusion definiert. Aus diesem Grund ergeben sich folgende Abhängigkeiten zu  $\tau_0$ ,  $\tau_e$  und  $\tau_R$ :

$$\tau_d = 3\tau_0 \frac{N^3}{N_e} = 3\tau_e \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 = 3\tau_R \frac{N}{N_e} \quad (27)$$

## 2.4 EFFEKTE AN GRENZFLÄCHEN

### 2.4.1 Verschlaufungseffekte

Schon seit langer Zeit stehen die sich ändernden Eigenschaften von Polymeren in der Nähe einer Grenzfläche im Fokus des Interesses. Wird die Größenordnung der untersuchten Probenmenge auf nanometrische Größe reduziert, erreicht diese irgendwann den Gyrationradius oder unterschreitet diesen sogar. Als Konsequenz daraus muss sich die Kettenkonformation ändern, um sich an die eingeschränkte Umgebung anzupassen. Diese Deformation führt zu elastischen Rückstellkräften. Mit kleiner werdender Menge wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer, was der Interphase mehr und mehr Bedeutung zuträgt. Da sich Polymere nicht verdichten lassen ist die Information, wie sich die Konformation der Schmelze durch die langen Ketten verändert, deren Größe kleiner oder gleich dem Gyrationradius sind, von großer Bedeutung. Dabei ist es essentiell zu wissen, wie das Vorhandensein einer Interphase die Konfiguration und die Dynamik des Polymers beeinflusst [Russell, 2013].

Paeng et al. [Paeng et al., 2011] haben dünne Poly(styrol) Filme untersucht und fanden dabei heraus, dass es abhängig von der Beobachtungszeit Mobilitätsveränderungen in derartigen Systemen gibt. In der Nähe einer freien Oberfläche (Interphasendicke = 7 nm bei  $T = T_g$ ) findet man eine erhöhte Mobilität, wohingegen in einer weiteren Entfernung von der Oberfläche die Dynamik äquivalent zu reinen Schmelze ist. Die Dicke der Interphase ist nur abhängig von der Temperatur, jedoch nicht von der Filmdicke, dem Molekulargewicht des Polymers oder anderen Parametern.

Barbero und Steiner [Barbero and Steiner, 2009] untersuchten in ihrer Arbeit von 2009 Nichtgleichgewichtsrheologie in via *spin casting* hergestellten Filmen. Sie fanden heraus, dass diese Filme eine im Vergleich zur Schmelze um mehrere Größenordnungen reduzierte Viskosität aufweisen, die abhängig vom Molekulargewicht ist. Beide argumentieren, dass die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels während des *spin casting* die Polymerketten daran hindert die größte Gleichgewichtsverschlaufungsdichte auszubilden. Dies führt zu einer erhöhten Mobilität der Ketten und einer weniger verschlaufenen Schmelze. Lange *annealing*-Zeiten sind notwendig, um die Eigenschaften der Schmelze wiederherzustellen. Damit zeigen diese Ergebnisse eine mögliche Gefahr für Experimente und Anwendung von dünnen Polymerfilmen.

Ergebnisse von McGraw et al. [McGraw et al., 2013] stützen die Befunde von Barbero und Steiner. Die Ketten der durch *spin casting* hergestellten Filme weisen eine stark gestreckte Konformation auf im Gegensatz zur Gaußkonfiguration im Gleichgewicht. Verschlaufte Schmelzen äquilibrieren auf einer Zeitskala vergleichbar mit der der Reptationszeit des Polymers.

Shin et al. [Shin et al., 2007] veröffentlichten 2007 Ergebnisse über die erhöhte Mobilität von verschlauftem Poly(styrol) in AAO Nanoporen. Der gewählte Porenradius unterschreitet dabei den Gyrationradius. Aus ihren Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten schlussfolgerten sie, dass das Polymer in den Poren fließt, dabei aber die Anzahl an Ketten pro Volumen kleiner als in der Schmelze ist. Daher bilden sich weniger Verschlaufungen mit den Nachbarketten und die Kettenkonformation wird senkrecht zum Fluss verändert. Die Dynamik langer Polymerketten ist erhöht, während die von kurzen Ketten kaum beeinflusst scheint.

Einen theoretischen Ansatz für den Befund erhöhter Mobilität in kleinen Poren liefern Lee et al. [Lee et al., 2011]. Hier wird dieses Verhalten durch die Streckung der Kettenkonformation und die damit verbundene Reduzierung der Wahrscheinlichkeit von Verschlaufungen untersucht. Durch eine partielle Kettensegregation wird dies zusätzlich begünstigt.

Ein ebenso bemerkenswertes Ergebnis haben Bisbee et al. 2011 publiziert [Bisbee et al., 2011]. Sie konnten mit Hilfe der Simulation und Mittelung vieler Kettentrajektorien einer Polymerschmelze die Reptationsröhre untersuchen. Es zeigte sich ein gleichmäßiger primitiver Pfad, gebildet von der mittleren Monomerposition verschiedener Trajektorien. Die gewonnenen Größen für Röhrendurchmesser und Schrittlänge des primitiven Pfades decken sich mit den erwarteten Größen des Doi-Edwards Modell. In der Nähe einer freien Wand zeigen die Röhrendurchmesser eine Vergrößerung um etwa 25 % und tendieren stark dazu sich parallel zur Oberfläche anzuordnen. Dies wurde mit Hilfe der Orientierungsverteilung der Röhrensegmente herausgefunden, ähnlich zu der in Kapitel 2.2 vorgestellten Segmentorientierungsautokorrelationsfunktion.

Erst kürzlich haben Krutyeva et al. [Krutyeva et al., 2013] Poly(dimethylsiloxan) in AAO Nanoporen mit Hilfe von Neutronenstreuung untersucht. Als polares Polymer erwartet man bei PDMS eine glasartigen Oberflächenschicht. Jedoch zeigen die Resultate kein derartiges Zwei-Phasen-Modell (Glasartiger Layer und von der Begrenzung nicht beeinflusste Schmelze). Die Dynamik in den Poren ist grundlegend verlangsamt. Die effektive von der begrenzenden Wand beeinflusste Dicke der Interphase lässt sich mit Hilfe der Anzahl unterdrückter Rousemoden bestimmen und ergibt einen Wert von 3,4 nm. Durch eingeschlossene Verschlaufungen wird effektiv eine Schichtdicke von 6,5 nm von der Porenwand beeinflusst.

### 2.4.2 Lokale Effekte

In seiner erst kürzlich publizierten Arbeit untersuchten Tress et al. [Tress et al., 2013] winzige Mengen Polymer oder sogar einzelne Ketten mit Hilfe von Breitband Dielektischer Spektroskopie unter Zuhilfenahme einer Nanoelektrode. Damit konnte gezeigt werden, dass die Glasdynamik einer isolierten Polymerkette identisch zur Schmelze ist. Dieses bemerkenswerte Ergebnis unterstreicht die von Clough et al. und Tress et al. [Clough et al., 2011, Tress et al., 2010] vertretene Auffassung, dass die Glasübergangstemperatur  $T_g$  unabhängig von der Dicke eines Polymerfilms und dessen Molekulargewicht ist (siehe auch [Mapesa et al., 2013]). Verdeutlicht wird dies durch die Längenskala, auf der die  $\alpha$ -Relaxation stattfindet, die mit  $\approx 0,5$  nm klein im Vergleich zur Größe der Kette ist. Gleichzeitig wird aber auch eine Reduzierung der Dynamik an der Substratinterphase beobachtet, welche etwa 25 % des Volumens einnimmt.

Mit Hilfe von Deuterium NMR untersuchten Zeghal et al. und Rivillon et al. [Zeghal et al., 1995, Rivillon et al., 2000] dünne Poly(dimethylsiloxan) Filme. Dabei fanden sie heraus, dass die Dicke der von der Begrenzung erzeugten Interphase mit der Anzahl an Segmenten skaliert, die im Kontakt mit der Oberfläche stehen. Die Segmente orientieren sich in der Größenordnung einiger Monomere parallel im Abstand zur Wand. In der Interphase zeigt sich eine anisotrope Dynamik, welche mit einer uniaxialen Reorientierung der Segmente um die Normale zur Oberfläche einhergeht. Gleichzeitig wird eine charakteristische mittlere Länge eingeführt, welche mit dem Diffusionskoeffizient des Polymers skaliert. Für Filmdicken, welche kleiner als diese Länge sind, ist die Dynamik begrenzt auf Kettenrekonfigurationen, hervorgerufen durch die lokale Segmentdiffusion und damit unabhängig vom Molekulargewicht. Für Filmdicken größer als die mittlere Länge können die meisten der verschlauften Segmente nicht durch den Film diffundieren. Die anisotrope, von der Oberfläche induzierte, Dynamik war nicht mehr als Aufspaltung im Spektrum zu sehen.

Batistakis et al. [Batistakis et al., 2012] haben mit Hilfe von MD Simulationen von Polymerfilmen zwischen zwei attraktiven Lennard-Jones Substraten herausgefunden, dass sich die Polymersegmente in der Nähe des Substrats parallel zu dessen Oberfläche legen und eine Art schichtweise Orientierung stattfindet. Die Segmentdynamik in dickeren Filmen ( $6,6 \cdot R_g$ ) zeigte einen Mobilitätsgradienten und ist in der Interphase stark verlangsamt. In dünnen Filmen ( $2,2 \cdot R_g$ ), gab es keinen derartigen Gradienten und die Gesamtmobilität war stark erhöht.

2004 publizierten Fatkullin et al. [Fatkullin et al., 2004a] zum ersten Mal ein sehr umstrittenes Paper über den von ihnen gefundenen *Corset Effect*. Mit Hilfe von Field-Cycling NMR wurde Poly(ethylenoxid) in Nanoporen von 9 nm bis 57 nm Durchmesser untersucht. Dabei zeigte sich ab einer Frequenz oberhalb von 300 kHz der  $T_1$ -Dispersionskurve ein Skalengesetz, welches so von de Gennes nur für die Reptation vorhergesagt ist ( $T_1 \propto \nu^{3/4}$ ), jedoch weit unterhalb von  $\tau_R$ . Die Fluktuationen der Kettenmoden wird durch einen effektiven Röhrendurchmesser von 0,5 nm Größe begrenzt. Das Auftreten dieses

Effekts wird laut Fatkullin et al. vom Verhältnis des Porendurchmessers und dem Flory Radius bestimmt. Erreicht die Pore dabei einen Durchmesser, der in etwa zehnmal dem Flory-Radius entspricht, tritt die veränderte Kettendynamik nicht mehr auf [Fatkullin et al., 2004a, Fatkullin et al., 2004b, Kausik et al., 2006, Kimmich and Fatkullin, 2010]. Jedoch sind Kimmich und Fatkullin bisher die Einzigen, die je derartige Daten gemessen haben. Daher gibt es begründete Zweifel an der Existenz dieses Effekts.

Hofmann et al. [Hofmann et al., 2011] untersuchten die Mobilität von Poly(butadien) infiltriert in AAO Nanoporen in Doi-Edwards Regime 0 bis II mit Hilfe von Field-Cycling NMR. Sie fanden einen messbaren Effekt der eingeschränkten Geometrie, jedoch kein Anzeichen für den *Corset Effect*. Die Glasdynamik wird nicht von den Poren beeinflusst. Die Mobilität in Regime II zeigt eine deutliche Verlangsamung. Mit Hilfe von Frequenz-Zeit-Superposition lassen sich von gewonnenen Daten ebenso Masterkurven konstruieren, wie von den Ergebnissen der reinen Schmelze. Lediglich die apparenten Verschiebungsfaktoren sind bei hohen Temperaturen voneinander verschieden.

## GRUNDLAGEN DER KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE

### 3.1 ÜBERBLICK

Die maßgebliche Grundlage für die NMR ist die Existenz des Kernspins oder Kerndrehimpulses  $\vec{I}$ . Dieser ist eine gequantelte Größe:

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (28)$$

Dabei ist  $I$  die Spinquantenzahl und kann positive halb- und ganzzahlige Werte annehmen. Über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist der Kernspin mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{I} \quad (29)$$

Der Atomkern ist aus Protonen und Neutronen (Teilchen mit Spin = 1/2) aufgebaut. Der Kernspin ergibt sich aus dem Spin und dem Bahndrehimpuls der Kernbausteine. Da sich Protonen und Neutronen immer zu Paaren mit antiparallelem Spin ausrichten und der Bahndrehimpuls immer ganzzahlig ist, haben Kerne mit gleicher Anzahl beider Bausteine einen Kernspin von 0. Diese Atomkerne eignen sich also nicht für die NMR, da sie nicht nachweisbar sind. Kerne mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl haben damit einen nicht verschwindenden Kernspin und erzeugen ein magnetisches Dipolmoment. Ohne äußeres Magnetfeld sind die magnetischen Momente der Atomkerne willkürlich orientiert. Es stellt sich keine makroskopische Magnetisierung ein. Durch Anlegen eines äußeren, magnetischen Feldes  $\vec{B}_0$  ändert sich dies.

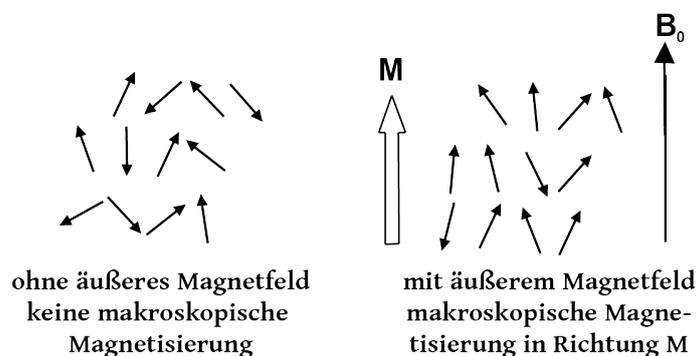


Abbildung 4: Klassisches Modell zum Entstehen der makroskopischen Magnetisierung für Spin-1/2-Teilchen.

Die Komponente des Kernspins entlang des anliegenden Magnetfeldes (z-Komponente) ist gequantelt, wobei die Einstellmöglichkeiten durch die magnetische Quantenzahl  $m$  charakterisiert werden.

$$m = I, I - 1, \dots - I \quad (30)$$

Somit ergeben sich  $(2I - 1)$  Einstellmöglichkeiten entlang des Feldes. Das magnetische Moment in z-Richtung ist dadurch ebenfalls eine gequantelte Größe:

$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (31)$$

Isotope, die einen Spin  $= 1/2$  besitzen (wie  $^1\text{H}$  oder  $^{13}\text{C}$ ) haben somit genau zwei Möglichkeiten, wie sich die z-Komponente des magnetischen Moments zum Magnetfeld orientiert. Dadurch kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus (Zeeman-Effekt):

$$\Delta E = -\mu_z B_0 \quad (32)$$

Die Besetzung der Energieniveaus wird durch die Boltzmann-Statistik beschrieben und kann für hohe Temperaturen ( $k_B T \gg -\mu_z B_0$ ) in eine Taylorreihe entwickelt werden (Hochtemperaturnäherung). Bei einem Spin-1/2 entstehen zwei Zustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$ . Wenn  $|\alpha\rangle$  der energieärmere Zustand ist (parallele Ausrichtung des magnetischen Moments zum äußeren Feld) und  $|\beta\rangle$  der energiereichere Zustand (antiparallele Ausrichtung zum Magnetfeld), ist das Besetzungszahlverhältnis der Kerne in den Zuständen wie folgt definiert:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T} \quad (33)$$

Die Anzahl der Kerne im Zustand  $|\alpha\rangle$  ist geringfügig höher als die Anzahl derer im Zustand  $|\beta\rangle$ . Der Unterschied zwischen den Niveaus liegt daher typischerweise im 0,1 %-Bereich. Genau dieser Besetzungsunterschied ruft eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$  hervor:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (34)$$

Erfüllt eine elektromagnetische Welle mit ihrem oszillierendes magnetisches Feld gerade die Bedingung

$$E = \hbar\omega \quad (35)$$

so werden Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus angeregt. Dieses magnetische Feld kann als Vektor aufgefasst werden, der als Summe von zwei

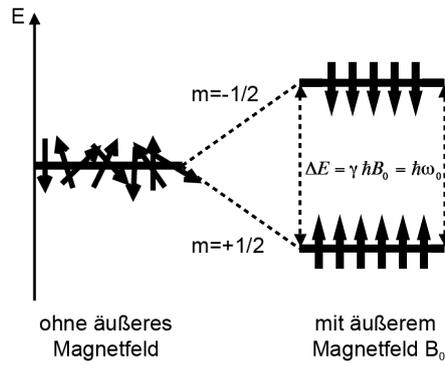


Abbildung 5: Zeemann-Niveaus ( $m$  ist die magnetische Quantenzahl).

Komponenten, die um  $\vec{B}_0$  rotieren, geschrieben werden kann. Die Frequenz dieser Komponenten ( $\pm\omega_{rf}$ ) ist die des eingestrahlten Radiofrequenz-Pulses. Dieser erzeugt ein weiteres Feld  $\vec{B}_1$  in transversaler Richtung.

Die Komponente von  $\vec{B}_1$ , die in gleicher Weise um  $\vec{B}_0$  rotiert, wie die Präzession von  $\vec{M}$ , hat signifikanten Einfluss auf selbiges. Transformiert man das Problem in ein rotierendes Koordinatensystem, welches mit  $\omega_{rf}$  um  $\vec{B}_0$  rotiert, verhält sich  $\vec{B}_1$  statisch (ist zeitunabhängig). Ist der eingestrahlte Puls *on resonance*, d. h.  $\omega_0 = \omega_{rf}$ , dann ist im rotierenden Koordinatensystem stationär und  $\vec{B}_0$  somit beseitigt. Die zeitliche Änderung von  $\vec{M}$  wird durch die Bloch'schen Gleichungen beschrieben (hier im rotierenden Koordinatensystem):

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \\ \frac{dM_{xy}}{dt} &= -\frac{M_{xy}}{T_2} \end{aligned} \quad (36)$$

Die Präzession der Magnetisierung in der x/y-Ebene unterliegt zum einen der Spin-Gitter-Relaxation ( $T_1$ -Relaxation) welche dazu führt, dass  $\vec{M}$  wieder in den Gleichgewichtszustand  $M_0$  relaxiert.  $T_2$  ergibt sich aus einer energierhaltenden Dephasierung von  $\vec{M}$ . Detektiert wird bei einem NMR-Experiment der zeitliche Verlauf der Quermagnetisierung  $M_{xy}$ , die Komponente von  $\vec{M}$  in der x/y-Ebene. Dieser wird als freier Induktionszerfall (kurz: FID) bezeichnet.

$$\begin{aligned} M_{xy}(t) &= \exp(i(\omega_0 - \omega_{rf})t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ M_{xy}(t) &= (\cos((\omega_0 - \omega_{rf})t) + i \sin((\omega_0 - \omega_{rf})t)) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \end{aligned} \quad (37)$$

Dieses so erhaltene Zeitsignal wird mittels Fourier-Transformation in den Frequenzraum überführt und liefert damit wichtige Informationen über die

Zusammensetzung und die Struktur der Probe. Jeder Kern, abhängig von seiner Position im Molekül, befindet sich in einer anderen chemischen Umgebung. Bedingt von der Elektronenwolke, die jeden Kern umgibt, bewegen sich die Elektronen um den Kern und induzieren somit einen Kreisstrom. Damit rufen sie nach der Lenz'schen Regel ein lokales, schwaches Magnetfeld hervor, welches dem äußeren Feld  $B_0$  entgegen wirkt. Der so durch die Elektronen abgeschirmte Kern unterliegt daher nicht  $B_0$ , sondern einem veränderten lokalem Feld  $B_{\text{eff}}$  mit der Abschirmkonstante  $\sigma$ :

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \quad (38)$$

Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung (CS) bezeichnet und ergibt eine lokale Resonanzfrequenz:

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma (1 - \sigma) B_0 \quad (39)$$

Dies führt dazu, dass Kerne, die chemisch nicht identisch sind, in verschiedenem Maße abgeschirmt werden, was zu einzelnen Peaks im Spektrum führt. Der Tensor der chemischen Verschiebung beschreibt die Abhängigkeit der Abschirmung zur Orientierung des Kerns im Magnetfeld [Schmidt-Rohr and Spiess, 1994, Abragam, 1961, Callaghan, 1993].

### 3.2 DIPOLARE KOPPLUNG

Unter dipolarer Kopplung versteht man die Wechselwirkung magnetischer Momente durch den Raum. Sie kann zwischen Spins eines Moleküls (intramolekular), als auch zwischen Spins benachbarter Moleküle (intermolekular) wirken. Während diese Kopplung in der Flüssigkeits-NMR durch die thermische Bewegung der Teilchen komplett ausgemittelt wird, steht er in der Festkörper-NMR die dipolare Kopplungsfrequenz  $\omega_D$  als wichtige Größe zur Untersuchung molekularer Eigenschaften zur Verfügung:

$$\omega_D^{(ij)} = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \times \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} = D^{(ij)} \times P_2(\cos \theta) \quad (40)$$

Im Folgenden soll nur der Fall homonuklearer Kopplung betrachtet werden. Hier ergibt sich für  $\omega_{D_{\text{homo}}}$  ein zusätzlicher Faktor von  $3/2$ , der aus den Evolutionsgleichungen erwächst:

$$\omega_{D_{\text{homo}}} = \frac{3}{2} \frac{\mu_0 \hbar \gamma_H^2}{4\pi r^3} \times \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} = \frac{3}{2} D^{(ij)} \times P_2(\cos \theta) \quad (41)$$

Die dipolare Kopplungsstärke  $D^{(ij)}$  enthält Informationen über den Abstand  $r_{ij}$  der beiden koppelnden Spins und ist zudem vom gyromagnetischen Verhältnis beider Kerne abhängig. Im statischen Pulverspektrum führt die dipolare Kopplung zu einer Aufspaltung, deren Stärke vom Winkel  $\theta$

(dem Winkel zwischen der Hauptachse des Dipoltensors  $D_{zz}$  und dem externen Magnetfeld) abhängig ist, welcher durch das zweite Legendre Polynom moduliert wird. Man erhält das typische *Pake*-Spektrum. Die Winkelabhängigkeit erschließt die Möglichkeit Aussagen über molekulare Orientierungen zu machen.

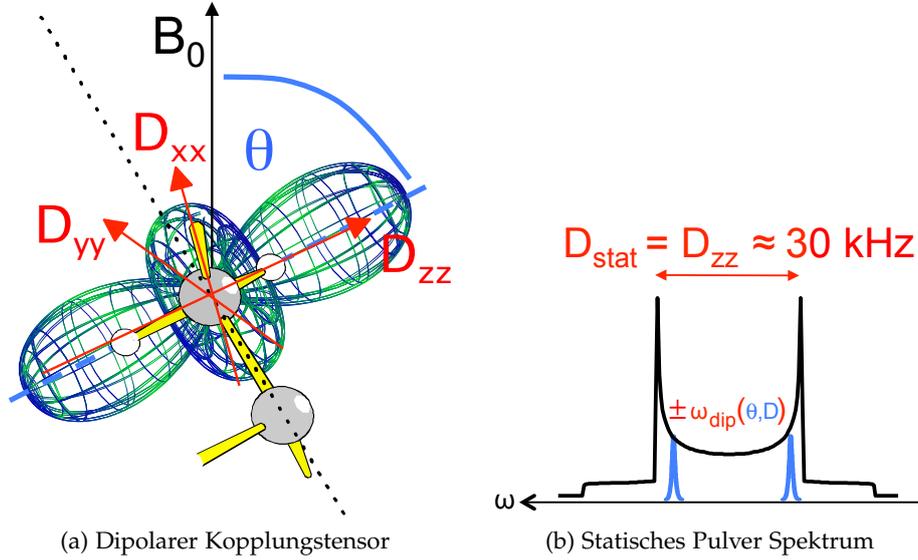


Abbildung 6: (a) Dipolarer Kopplungstensor. Der Winkel  $\theta$  legt die Orientierung der Hauptachse des Tensors relativ zum Magnetfeld  $\vec{B}_0$  fest. (b) Statisches Pulverspektrum eines dipolar gekoppelten Spin-1/2-Paares. Es zeigt sich die typische *Pake*-Form (Dublett), welche sich aus der gespiegelten Überlagerung zweier Pulverspektren ergibt. Die Größe der Aufspaltung ist eine Funktion des Winkels  $\theta$  und der Kopplungsstärke  $D$ .

Das *Pake*-Spektrum  $S(\omega)$  setzt sich aus einer Summe von Delta-Funktionen zusammen, welche über alle Orientierungen aufsummiert werden (Pulvermittel, gewichtet mit  $\sin \theta$ ):

$$S(\omega) = \int_{\theta} \delta \left( \omega - \frac{3}{2} D^{(ij)} P_2(\cos \theta) \right) \sin \theta d\theta \tag{42}$$

Die Fourier-Transformation liefert das Zeitsignal, den dipolaren FID, welcher als über alle Orientierungen  $\theta$  gemittelte Kosinusfunktion mit einer dipolaren Phase  $\phi_{dip}$  zusammengefasst werden kann.

$$S(\omega) = FT \left\{ \int_{\theta} \cos \left( \frac{3}{2} D^{(ij)} P_2(\cos \theta) \times t \right) \sin \theta d\theta \right\} = FT \langle \cos \phi_{dip} \rangle_{\theta} \tag{43}$$

Für ein isoliertes Zwei-Spin-System lässt sich die dipolare Entwicklung eindeutig beschreiben. Die Analyse in Form einer Viel-Spin-Wechselwirkung ist nicht analytisch sonder nur näherungsweise möglich. In diesem Fall lässt sich durch eine Entwicklung zu kurzen Zeiten in Form des zweiten Moments

eine von der Spingeometrie nahezu unabhängigen Form der Evolution beschreiben.

Das n-te Moment des Spektrums ist grundlegend definiert als:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n S(\omega) d\omega \quad (44)$$

Einsetzen von Gleichung 42 für  $n = 2$  und eine Summe von  $\delta$ -Funktionen liefert für Protonen:

$$M_2 = \frac{3}{4} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_H^4 h^2 I(I+1) \left\langle \sum_j \frac{\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)^2}{r_{ij}^6} \right\rangle_i \quad (45)$$

Die Mitteilung von  $(P_2(\cos \theta))^2$  liefert einen Wert von  $2/5$ . Für  $I = 1/2$  vereinfacht sich Gleichung 45 zu:

$$M_2 = \frac{9}{20} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_H^4 h^2 \left\langle \sum_j \frac{1}{r_{ij}^6} \right\rangle_i = \frac{9}{20} \left\langle \sum_j D_{ij}^2 \right\rangle_i = \frac{9}{20} (D_{\text{stat}})^2 \quad (46)$$

mit  $D_{\text{stat}}$ , dipolaren Kopplungskonstante im statischen Limit.

In einem Polymernetzwerk oder einer verhakten, langkettigen Polymer-schmelze weit oberhalb  $T_g$  fluktuieren die Segmente schnell, aber anisotrop, so dass aus der dann unvollständigen dynamischen Mittelung über  $P_2(\cos \theta(t))$  eine reduzierte apparente Spin-Paar-Restkopplung  $D_{\text{res}}$  resultiert. Diese beschreibt dabei die Amplitude der Bewegung, wobei für deren Absolutwert der Winkel  $\beta$  zwischen dem Verbindungsvektor zweier Spins und der Symmetrieachse der Bewegung eine Rolle spielt [Saalwächter, 2013]. Daraus resultiert ein Faktor  $k$ , welcher die Mittelung durch schnelle Bewegungen und Konformationsänderungen innerhalb der Segmente beschreibt. Das Verhältnis  $D_{\text{stat}}/k$  beschreibt somit die apparente Multispinkopplungskonstante in einem Kuhnsegment, bei eingefrorener Rückgraddynamik und zugelassenen lokalen Bindungsfluktuationen.

$$D_{\text{res}} = \frac{D_{\text{stat}}}{k} S_e \quad (47)$$

Im Limit schneller Bewegung tastet die Polymerkette ihren zur Verfügung stehenden Konformationsraum ab, der durch die Beschränkungen der permanenten Netzpunkten bzw. Verschlaufungen eingeschränkt ist. Es lässt sich daher ein Ordnungsparameter des Rückgrades definieren, der in einer Polymerschmelze dem aus den Verschlaufungen resultierenden Ordnungsparameter  $S_e$  (Gleichung 14) entspricht. Er ergibt sich formal als zeitliches Mittel

$$S_e = \langle P_2(\cos(\theta)(t)) \rangle_t, \quad (48)$$

wobei sich die zeitabhängige Segmentorientierung  $\langle \theta \rangle(t)$  von der Orientierung einzelner H-H Kopplungstensors  $\theta$  um den oben genannten Winkel  $\beta$  unterscheidet.

Für das zweite Moment ergibt sich entsprechend:

$$M_{2\text{res}} = \frac{9}{20} D_{\text{res}}^2 \quad (49)$$

Die Verknüpfung zum Ordnungsparameter  $S_e$  der Orientierungautokorrelationsfunktion ist damit durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$S_e^2 = \left( k \frac{D_{\text{res}}}{D_{\text{stat}}} \right)^2 = \frac{M_{2\text{res}}}{M_{2\text{eff}}} \quad (50)$$

$M_{2\text{eff}}$  ist demnach das effektive zweite Moment, welches die vorgemittelte Reorientierung durch lokale Umordnung berücksichtigt [Saalwächter, 2007, Saalwächter, 2013].

$$M_{2\text{eff}} = \frac{9}{20} \left( \frac{D_{\text{stat}}}{k} \right)^2 \quad (51)$$

Der dipolare FID (Gleichung 43) kann z. B. in einem Hahn-Echo Experiment detektiert werden. Die Intensität  $I_{\text{echo}}$  kodiert dabei den Phasenfaktor  $\phi_{\text{echo}}$  in folgender Form:

$$I_{\text{echo}}(\tau_{\text{echo}}) = \langle \cos \phi_{\text{echo}}(\tau_{\text{echo}}) \rangle \quad (52)$$

mit dem zeitabhängigen Phasenfaktor  $\phi_{\text{echo}}$  bei einer rein dipolaren zeitlichen Entwicklung:

$$\phi_{\text{echo}}(\tau_{\text{echo}}) = \frac{3}{2} D_{\text{eff}} \int_0^{\tau_{\text{echo}}} P_2(\cos\langle\theta\rangle(t)) dt \quad (53)$$

Die Zeitabhängigkeit von  $\langle\theta\rangle(t)$  umfasst hier sämtliche Dynamik, angefangen bei Orientierungsfluktuationen der Kuhn Segmente bis hin zu kooperativen Prozessen auf großer Zeitskala. In einem permanenten Netzwerk, bei dem alle Moden bis zur Längenskala der topologisch bedingten Begrenzung als schnell angenommen werden („schnelles Limit“), vereinfacht sich das Integral aus Gleichung 53 zu  $S_e$ . In der Praxis vor allem in Polymerschmelzen zeigen sich aber immer Anteile molekularer Bewegung auf der Zeitskala des Experiments. Daraus ergibt sich die explizite zeitliche Abhängigkeit von  $\langle\theta\rangle(t)$ , welche im Spektrum eine Verbreiterung, bzw. im FID eine Dämpfung hervorruft.

Das Hahn-Echo ist nicht in der Lage dipolare Kopplung zu refokussieren. Im statischen Fall ergibt sich so eine kosinusmodulierte Intensität. Ist zusätzlich Molekularbewegung vorhanden, führt dies zu Relaxation. Mit dem Spinecho lassen sich beide Anteile (also Struktur und Dynamik) nicht voneinander trennen. [Saalwächter, 2007]. Dies ermöglicht nur die Multiquanten-NMR.

Unter der Annahme einer Gaußschen Frequenzverteilung kann eine zweite Moment Entwicklung dazu genutzt werden, um Gleichung 52 in

$$I_{\text{echo}}(\tau_{\text{echo}}) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\langle\phi_{\text{echo}}^2\rangle\right) \quad (54)$$

zu entwickeln [Kimmich, 1997]. Im quasi-statischen (schnell vorgemittelten Grenzfall) ergibt sich:

$$I_{\text{echo}}(\tau_{\text{echo}}) \approx \exp\left(-\frac{9}{40}D_{\text{eff}}^2\tau_{\text{echo}}^2\right) = \exp\left(-\frac{1}{2}M_{\text{zeff}}\tau_{\text{echo}}^2\right) \quad (55)$$

Der Anderson-Weiss-Ansatz [Kimmich, 1997] beschreibt dann die mathematische Umformung der quadratgemittelten Phase  $\langle\phi_{\text{echo}}^2\rangle$  in ein Integral über die Orientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t)$  [Kimmich, 1997, Saalwächter, 2004, Saalwächter and Heuer, 2006]:

$$\langle\phi_{\text{echo}}^2\rangle = M_{\text{zeff}} \int_0^{\tau_{\text{echo}}} \int_0^{\tau_{\text{echo}}} C(|t_a - t_b|) dt_a dt_b \quad (56)$$

Die Korrelationsfunktion hängt nur von positiven Zeitdifferenzen  $|t_a - t_b|$  ab.

### 3.3 $^1\text{H}$ -MULTIQUANTEN NMR

Die Protonen-Multiquanten NMR stellt eine quantitative Methode zur Bestimmung von dipolaren Restkopplungskonstanten dar. Grundlegend wirkt während solch einer Sequenz ein Hamiltonoperator, dessen Spinanteil auf  $H_{\text{dip}}$  basiert und mit Hilfe der Average-Hamiltonian-Theorie [Haeberlen and Waugh, 1968] zu  $\bar{H}_{\text{DQ}}$  berechnet werden kann. Der dipolare Hamilton-Operator  $H_{\text{D}}$  lässt sich über Drehimpuls- oder sphärische Tensoroperatoren darstellen [Saalwächter, 2013]:

$$H_{\text{dip}} = \omega_{\text{eff}}^{(ij)} \left( 2\hat{I}_z^{(i)}\hat{I}_z^{(j)} - \hat{I}_+^{(i)}\hat{I}_-^{(j)} - \hat{I}_-^{(i)}\hat{I}_+^{(j)} \right) = \sqrt{6}\omega_{\text{D}}^{(ij)}\hat{T}_{2,0} \quad (57)$$

$\omega_{\text{eff}}$  ist dabei die dipolare Evolutionsfrequenz bei vorhandener Bewegung, welche die residuale Kopplungskonstante und die Winkelabhängigkeit enthält.

Die Average-Hamiltonian-Theorie ist ein mathematischer Formalismus, der genutzt wird um Pulssequenzen mit mehreren rf-Pulsen durch einen zeitlich gemittelten Hamiltonoperator zu beschreiben.

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\text{DQ}} &= \omega_{\text{eff}}^{(ij)} \left( \hat{I}_x^{(i)}\hat{I}_x^{(j)} - \hat{I}_y^{(i)}\hat{I}_y^{(j)} \right) \\ &= \omega_{\text{eff}}^{(ij)} \left( \hat{I}_+^{(i)}\hat{I}_+^{(j)} + \hat{I}_-^{(i)}\hat{I}_-^{(j)} \right) \\ &= \omega_{\text{eff}}^{(ij)} \left( \hat{T}_{2,2}^{(i)} - \hat{T}_{2,-2}^{(i)} \right) \end{aligned} \quad (58)$$

Für die Berechnung der Entwicklung des Spinsystems unter dem Wirken eines Doppelquantenhamiltonians lässt sich der dipolare Phasenfaktor  $\phi_{DQ}$  definieren:

$$\phi_{DQ} = \phi(0, \tau_{DQ}) = \frac{2}{3} \phi_{\text{echo}} = \int_0^{\tau_{DQ}} \omega_{\text{eff}}(t) dt \stackrel{\omega_{\text{eff}} \neq f(t)}{\approx} \tau_{DQ} \times \omega_{\text{eff}} \quad (59)$$

Dieser ist bis auf den Vorfaktor von  $3/2$ , der aus einem Skalierungsfaktor Average-Hamiltonian erwächst, identisch zum Phasenfaktor  $\phi_{\text{echo}}$  aus Gleichung 53.

Wirkt der dipolare Hamiltonian auf zwei Spins in  $x$ -Richtung, so bleibt die  $x$ -Magnetisierung erhalten und wird mit  $\cos \phi$  dephasiert, was zu einem FID in der Zeitdomäne führt. Gleichzeitig kommt es zur Bildung von Antiphasenmagnetisierung, ausgedrückt über den sphärischen Tensoroperator  $\hat{T}_{2,0}$ , welcher nicht detektierbar ist, da er eine höhere Kohärenzordnung als eins hat.

$$\hat{I}_x^{(i)} + \hat{I}_x^{(j)} \xrightarrow{\bar{H}_D t} \hat{I}_x \cos \phi + \hat{T}_{2,\pm 1} \sin \phi \quad (60)$$

$\hat{I}_x$ ,  $\hat{T}_{2,\pm 1}$  und  $\hat{T}_{2,0}$  bilden dabei einen Unterraum zyklisch vertauschbarer, untereinander orthogonaler Operatoren analog den Komponenten des Drehimpulsoperators.

Der Doppelquantenhamiltonian wirkt üblicherweise auf  $z$ -Magnetisierung während des gesamten Pulsblocks und überführt diese in einen Kosinusmodulierten Teil, der die longitudinale Magnetisierung (also die 0-Quanten-Kohärenzen) enthält und einen Doppelquantenterm, der mit  $\sin \phi_{DQ}$  moduliert wird. Da nur 1-Quanten-Kohärenzen gemessen werden können muss der Hamiltonian ein zweites Mal auf das Spinsystem wirken (idealerweise mit der gleichen Zeitlänge  $\tau_{DQ}$ ).

Analog zum dipolaren Hamiltonian bilden  $\hat{I}_z$ , der Doppelquantenanteil und der phasenverschobene Doppelquantenhamiltonian einen Unterraum an zyklisch vertauschbaren, untereinander orthogonalen Operatoren. Damit ergibt sich beim erneuten Wirken von  $\bar{H}_{DQ}^{(ij)} \tau_{DQ}$  auf das Spinsystem folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} \hat{I}_z^{(i)} + \hat{I}_z^{(j)} \xrightarrow{\bar{H}_{DQ}^{(ij)} \tau_{DQ}} & \left( \hat{I}_z^{(i)} \hat{I}_z^{(j)} \right) \cos \phi_{DQ} - i \left( 2\hat{I}_+^{(i)} \hat{I}_+^{(j)} - 2\hat{I}_-^{(j)} \hat{I}_-^{(i)} \right) \sin \phi_{DQ} \\ & \mp \bar{H}_{DQ}^{(ij)} \tau_{DQ} \left( \hat{I}_z^{(i)} \hat{I}_z^{(j)} \right) \left( \cos^2 \phi_{DQ} \pm \sin^2 \phi_{DQ} \right) \end{aligned} \quad (61)$$

Ernst's Phasenregel [Gemperle et al., 1990] besagt, dass eine Gesamtphasenverschiebung in einer Pulssequenz mit einem wohldefinierten  $n$ -Quanten-Hamiltonoperator eine Phasenverschiebung des selbigem um  $n \times \phi$  benötigt. Der Phasenzyklus der Doppelquantenselektion bestellt formal aus vier Schritten. Für die Kompensation von CSA-Effekten wird innerhalb dessen ein Inversionsschritt durchführt. Er besteht damit aus einer Rotation der

Anregungs- oder Rückwandlungsbasisphase in  $90^\circ$  Schritten und eine Variation des Receivers um  $\pm 180^\circ$  für das Doppelquantensignal. Selbiges beinhaltet dabei alle  $4n + 2$  Quantenordnungen, das Referenzexperiment alle  $4n$  Quantenordnungen (vgl. Abbildung 7).

$\varphi$	DQ	Referenz
$90^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
$180^\circ$	$180^\circ$	$0^\circ$
$270^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
$0^\circ$	$180^\circ$	$0^\circ$

Tabelle 1: Basiszyklus der Receiverphase der Baum-Pines-Sequenz.

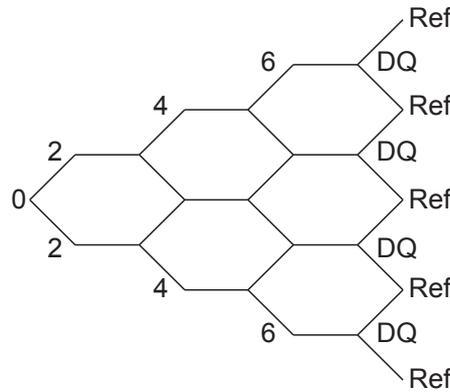


Abbildung 7: Das Doppelquantenexperiment beinhaltet alle  $4n + 2$  Quantenordnungen, das Referenzexperiment alle  $4n$  Quantenordnungen. Somit beinhaltet das Summensignal die gesamte Magnetisierung

Somit erhält man durch die richtige Wahl der Receiverphase zwei verschiedene Signalfunktionen - DQ und Referenz.  $I_{DQ}$  enthält dabei das komplette Doppelquantensignal. Die Referenz hat zusätzliche Anteile der ungekoppelten Spins, welche durch einen *tail-fit*, aufgrund der langsamen Relaxation dieser Fraktion, bestimmt und vom Signal abgezogen werden können [Graf et al., 1998, Saalwächter, 2007].

$$I_{DQ} = \langle \sin^2 \phi_{DQ} \rangle_{\theta} \cdot R_{DQ}(\tau_{DQ}) \quad (62a)$$

$$I_{Ref} = \langle \cos^2 \phi_{DQ} \rangle_{\theta} \cdot R_{Ref}(\tau_{DQ}) + I_{ungekoppelt} \quad (62b)$$

Die Summe aus beiden Funktionen stellt damit ein volles dipolares und chemisches Verschiebungs-Echo dar und besitzt den Charakter einer reinen Relaxationsfunktion.

$$I_{\Sigma MQ} = (\langle \sin^2 \phi_{DQ} \rangle_{\theta} + \langle \cos^2 \phi_{DQ} \rangle_{\theta}) \cdot R_{\Sigma MQ}(\tau_{DQ}) \quad (63)$$

Daher kann  $S_{\Sigma MQ}$  zur Normalisierung des Doppelquantensignals genutzt werden. Die normalisierte Doppelquantenaufbaukurve wird damit in erster Näherung unabhängig von der Spin-Spin Relaxation.

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}} = \langle \sin^2 \phi_{DQ} \rangle \quad (64)$$

Dieser Ansatz wurde in statischer <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie hinreichend an Polymernetzwerken ( $R_{DQ} = R_{\Sigma MQ}$ ) getestet, welche, wie einleitend beschrieben, eine wohldefinierte Proton-Proton-Restkopplung  $\bar{D} = D_{res}$  aufweisen, die den Charakter eines zweiten Moments ( $= \sum_{ij} (D_{res}^{(ij)})^2$ ) besitzt und damit alle effektiven, zeitlich gemittelten Kopplungen der Protonen in einem Multispinsystem enthält [Saalwächter, 2013].

Eine einfache Anpassungsfunktion für  $I_{nDQ}$  kann durch eine zweite Moment Entwicklung gewonnen werden (unter Vernachlässigung von Intensitätsrelaxation und der Annahme einer Gauss- anstelle einer *pake* Frequenzverteilung) [Kimmich, 1997]:

$$I_{nDQ} = \langle \sin^2 \phi_{DQ} \rangle \approx \frac{1}{2} (1 - \exp(-2\langle \phi_{DQ}^2 \rangle)) \quad (65)$$

Unter Zuhilfenahme von Gleichung 56 kann man so direkt den Zusammenhang zur Orientierungsautokorrelationsfunktion (OAKF) erkennen. Während in einer Schmelze die normalisierte Intensität  $I_{nDQ}$  eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, welche die Reptationsdynamik widerspiegelt und damit  $I_{nDQ}$  nicht unabhängig von der Spin-Spin-Relaxation ist ( $R_{DQ} \neq R_{\Sigma MQ}$ ), erscheint  $I_{nDQ}$  in Netzwerken nahezu temperaturinvariant, hervorgerufen durch die permanenten Vernetzungspunkte und zeigt, dass es keinerlei Langzeitrelaxation in diesen Systemen gibt, verbunden mit einem Langzeitplateau in der OAKF  $C(t)$  [Saalwächter and Heuer, 2006, Saalwächter, 2007].

Anschaulich klar wird dies für die Berechnung des Pulvermittels des Quadrats der dipolaren Phase für den quasi statischen, schnell vorgemittelten Fall (Polymernetzwerk) ausgehend von Gleichung 65:

$$\langle \phi_{DQ}^2 \rangle = D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \frac{1}{2} \int_0^\pi P_2(\cos(\theta))^2 \sin \theta = \frac{1}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \quad (66)$$

Abbildung 8 zeigt den typischen Signalverlauf der drei, durch das MQ Experiment, gewonnenen Kurven.

Für  $I_{\Sigma MQ}$  und  $I_{DQ}$  gibt es ebenfalls eine Anderson-Weiss-Näherung [Anderson and Weiss, 1953]. Damit haben Graf et al., Dollase et al. und Vaca Chavez et al. [Graf et al., 1998, Dollase et al., 2001, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b] für Polymere gezeigt, dass für kurze Zeiten  $\tau_{DQ}$  die Intensität der normalisierten Doppelquantenaufbaukurven  $I_{nDQ}$  proportional zur OAKF ist:

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) \propto C(\tau_{DQ}) \times \tau_{DQ}^2 \quad (67)$$

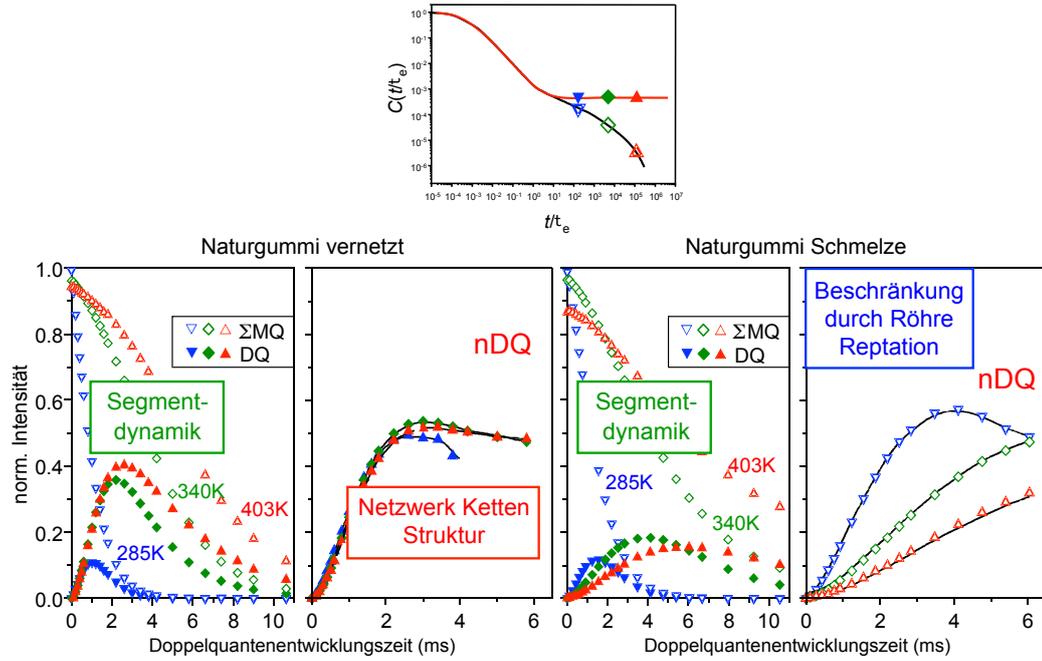


Abbildung 8: Vergleich von  $I_{DQ}$ ,  $I_{\Sigma MQ}$  und  $I_{nDQ}$  für vernetztes Naturgummi und die unvernetzte Schmelze. Grafik von K. Saalwächter, Daten entkommen aus [Saalwächter and Heuer, 2006]

und sich selbige bei klarer Zeitskalenseparation faktorisieren lässt:

$$C(t > \tau_e) = C(\tau_e) \times C_e(t > \tau_e) \quad \text{mit} \quad C(t \leq \tau_e) = 1 \quad (68)$$

Um kleine Abschnitte von  $C_e(\tau_{DQ})$  direkt von der normalisierten DQ Intensität zu erhalten kann folgender Ausdruck verwendet werden:

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ} > \tau_e) = AS_e^2 \tau_{DQ}^2 C_e(\tau_{DQ}) \quad (69)$$

wobei  $C_e(\tau_{DQ})$  durch  $\tau_{DQ}^2 \cdot S_e = (C(\tau_e))^{1/2} \cdot 3/(5N_e)$  geteilt wird.  $S_e$  ist dabei der verschlaufungsinduzierte lokal dynamische Ordnungsparameter, der von der Anzahl an Kuhn-Segmenten zwischen zwei Verschlaufungen abhängt ( $N_e$ ).  $A$  ist ein numerischer Faktor [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b].

Der Absolutwert von  $C(\tau_{DQ}) = S_e^2 C_e(\tau_{DQ}) = (D_{res}k/D_{stat})^2$  kann durch das Verhältnis aus der apparenten Restkopplung  $D_{res}$  und dem Referenzwert  $D_{stat}/k$  bei keiner Bewegung des Polymerrückgrades und bereits ausgemittelter Bewegung der Seitengruppen gewonnen werden.

Analog zu [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010] kann  $C(t/\tau_e) \propto I_{nDQ}/\tau_{DQ}^2$  durch Zeit-Temperatur-Superposition konstruiert werden. Hierzu werden Da-

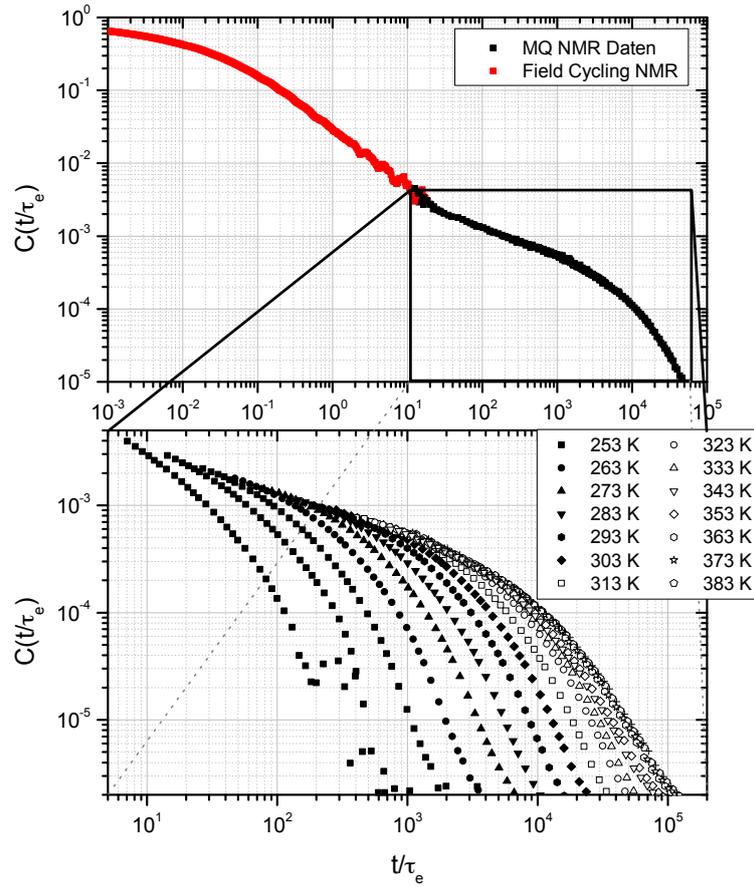


Abbildung 9: Masterkurve für die Orientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t/\tau_e)$  für PB mit einem Molekulargewicht von 87 kDa. Die in rot dargestellten Werte sind mittels Field Cycling NMR gewonnen und entstammen [Hofmann et al., 2011]. Mittels Zeit-Temperatur-Superposition lässt sich  $C(t)$  unter Zuhilfenahme von Gleichung 70 für kurze Zeiten aus normalisierten Doppelquantendaten konstruieren.

tensets, gemessen bei verschiedenen Temperaturen, durch Referenzierung der Zeitachse anhand von  $\tau_e$  kombiniert:

$$\tau_e \simeq \frac{\xi(T) b^2 N_e^2}{\kappa k_B T} = \tau_s(T) N_e^2 \quad (70)$$

mit  $\xi(T) = \xi_0 \exp\{[\alpha(T - T_{VF})]^{-1}\}$ , dem Reibungskoeffizient der Monomere,  $b$  der Kuhn-Segmentlänge und  $T_{VF}$  der Vogel-Fulcher Temperatur, welche ca. 50 K unterhalb  $T_g$  liegt. Auf diese Weise lässt sich die Zeitachse durch Division von  $\tau_{DQ}$  durch  $\tau_e(T)$  bestimmen und  $C(t)$  konstruieren.

Da der für die Messungen zur Verfügung stehende Temperaturbereich die Dynamik von Doi-Edwards Regime II bis IV zugänglich macht, wird zur vollständigen Bestimmung der OAKF Messungen der schnellen Prozesse von Regime 0 und I benötigt. Diese sind jedoch mittels Field-Cycling NMR messbar. Abbildung 9 zeigt die Konstruktion einer OAKF für PB mit einem Moleku-

largewicht von 87 kDa inkl. der von Hofmann et al. [Hofmann et al., 2011] gemessenen Autokorrelationsfunktion an einer identischen Probe.

### 3.3.1 Magnetisierungs-selektive Filtersequenzen

Für die phasenspezifische Selektion von Magnetisierung in Mehrkomponentensystemen eignen sich magnetisierungsselektive Filtersequenzen. Sie basieren auf Unterschieden verschiedener NMR-Eigenschaften der Komponenten (z. B.  $T_1$ ,  $T_2$ , dipolare Kopplung, chemische Verschiebung, usw.).

Dipolare Filter basieren auf Unterschieden der dipolaren Kopplungsstärke verschiedener Signalanteile. Das *Magic and Polarization Echo* (kurz MAPE) [Mauri et al., 2008] nutzt dabei eine unvollständige Mitteilung der dipolaren Kopplungen bei langer Sequenzzeit aus, um die Filterung zu erzeugen [Schäler, 2012]. Dabei werden die Signalanteile mit starker Dipolkopplung herausgefiltert. Die Refokussierungseffizienz des MAPE-Filter reduziert sich beim Vorhandensein starker, dipolarer Kopplungen. Die Gesamtfilterzeit sollte dabei stets deutlich kleiner sein als die inverse Kopplung  $\omega_D^{-1}$ .

Der sogenannte Hahn Echo (oder  $T_2$ -) Filter [Hahn, 1950, Kumashiro et al., 1998] beruht auf verschiedenen  $T_2$ -Relaxationszeiten der Komponenten eines Systems und selektiert die mobile Phase indem Signalanteile mit kurzem  $T_2$  herausgefiltert werden. Grundlegend ähnelt der Aufbau des Filters der normalen Hahn Echo Sequenz. Durch einen  $90^\circ$  Puls wird die Magnetisierung in die x/y-Ebene geklappt. Während der Wartezeit  $\tau_d/2$  wird die Magnetisierung mit langem  $T_2$  ausgewählt. Ein  $180^\circ$  Puls refokussiert die chemische Verschiebung und Feldinhomogenitäten. Ein weiterer  $90^\circ$  Puls nach  $\tau_d/2$  klappt die selektierte Magnetisierung zurück in z. Somit tragen Komponenten des Spinsystems mit kurzer  $T_2$  Relaxationszeit nicht mehr zum Ausgangssignal der nachgeschalteten Sequenz bei.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerschmelzen in AAO Nanoporen lassen durch vorgeschaltete Filtersequenzen Verunreinigungen und Restwasser in den Poren, welche ebenfalls ein Protonensignal in den NMR Experimenten erzeugen, unterdrücken.  $T_2$ - und MAPE-Filter haben grundlegend einen ähnlichen Effekt auf das Spinsystem. Ihrer Filterwirkung auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben werden in Kapitel 6 verglichen.

## 3.4 HOCHAUFLÖSENDE FESTKÖRPER-NMR

### 3.4.1 Probenrotation unter dem Magischen Winkel

Eine Standardtechnik in der Festkörper-NMR um Effekte der Anisotropie der chemischen Verschiebung, sowie dipolare Kopplungen zu unterdrücken ist die Probenrotation unter dem Magischen Winkel (engl: *Magic Angle Spinning*, kurz MAS). Eine mögliche Linienverbreiterung wie in Flüssigkeiten gibt es aufgrund der molekularen Bewegung und der damit verbundenen Ausmittelung der dipolaren Kopplung nicht. MAS ermöglicht dies auch bei Festkörpern.

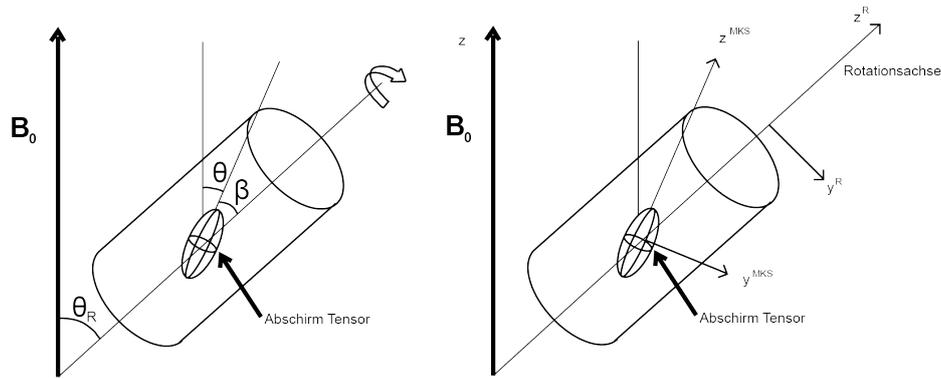


Abbildung 10: MAS Experiment; links:  $\theta_R$  ist der Winkel zwischen Rotationsachse und  $B_0$ ,  $\theta$  ist der Winkel zwischen Hauptachse des Abschirmtensors in Z-Richtung und  $B_0$ ,  $\beta$  ist der Winkel zwischen der Z-Achse des Abschirmtensors und der Rotationsachse des Zylinders; rechts: Unterschied zwischen Molekülkoordinatensystem und Rotorkoordinatensystem

Sowohl CSA, als auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen besitzen in ihrer mathematischen Beschreibung das zweite Legendre Polynom über Kosinus des Winkels  $\theta$ . In einer Pulverprobe nimmt  $\theta$  alle möglichen Werte an, da dieser Winkel fix mit der Position des Abschirmtensors (CSA oder dipolare Kopplung) relativ zur Molekülorientierung gebunden ist. Rotiert man die Probe um einen Winkel  $\theta_R$  zum äußeren Magnetfeld, so verändert sich  $\theta$  zeitlich, da sich das jeweilige Molekül mit dem Rotor bewegt. Die mittlere Orientierungsabhängigkeit ( $\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$ ) beträgt unter diesen Voraussetzungen:

$$\left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta_R - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (71)$$

Der Winkel  $\beta$  ist augenscheinlich fix für einen gegebenen Kern und nimmt, genau wie  $\theta$ , jeden möglichen Wert an. Er kann experimentell nicht verändert werden. Der Winkel  $\theta_R$  steht jedoch unter Kontrolle des Experiments und mittelt bei einem Wert von  $\arccos \sqrt{\frac{1}{3}}$  ( $\theta_R = 54,74^\circ$ ) die Anisotropie heraus, welche mit jeglicher Interaktion verbunden ist, die eine Verschiebung der Zeemann-Niveaus hervorruft (CSA, dipolare und Quadrupolkopplung).

Um das ohne MAS üblicherweise im Spektrum zu sehende *powder pattern* auf eine scharfe Linie zu reduzieren, muss die Rotation um den Faktor drei bis vier mal größer sein, als die Anisotropie. Andernfalls zeigen sich im Spektrum Rotationsseitenbänder im Abstand der Rotationsfrequenz neben der eigentlichen Linie der isotropen chemischen Verschiebung. Dabei muss der isotrope Peak nicht maximale Intensität besitzen. Er ist der Einzige, der sich bei Änderung der Rotationsfrequenz nicht verschiebt.

Um nun den FID zu berechnen gilt:

$$M_{xy}(t) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left(i \int_0^t \omega(\alpha, \beta, \gamma, t) dt\right) \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma \quad (72)$$

Dabei summieren die Integrale über die drei Eulerwinkel der FIDs von allen Molekülorientierungen innerhalb der Pulverprobe.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  definieren die Orientierung des fixen Molekülkoordinatensystem relativ zum Rotorkoordinatensystem (vgl. Abbildung 10).

### 3.4.2 Doppelquanten-Pulsfolge unter Rotation (BaBa)

Da MAS die dipolare Kopplung ausmittelt muss diese für eine Messung unter hoher spektraler Auflösung wieder eingekoppelt werden. So lassen sich bei den untersuchten AAO Nanoporen spektrale Anteile von Hintergrundsignalen entschlüsseln und die Kopplung von Substanzen an die Oberfläche der Poren zu deren Modifizierung analysieren.

Dies kann mit Hilfe der BaBa Pulssequenz realisiert werden. Sie wurde erstmals 1996 von Feike et al. [Feike et al., 1996] als einfache Breitband Pulssequenz zur Anregung von Multiquantenkohärenzen unter MAS vorgestellt. Dabei werden  $90^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$  Pulspaare *back-to-back* (daher der Name BaBa) über die Dauer zweier Rotorperioden appliziert.

Saalwächter et al. [Saalwächter et al., 2011] erweiterten die Sequenz durch mehrfache Verbindung des Originals, welche durch die schnelle Abfolge von  $90^\circ$  Pulsen virtuelle  $180^\circ$  Pulse erzeugen, kombiniert mit einem anderen Phasenzklus. Dadurch wird diese Sequenz breitbandig, relativ robust und insensitive gegenüber isotroper chemischer Verschiebung und gegenüber der Anisotropie der chemischer Verschiebung. Grundlegend wirkt während der Sequenz ein Doppelquanten Hamiltonoperator auf das Spinsystem. Man erhält eine DQ Aufbaukurve analog zur Baum-Pines-Sequenz, welche die dipolare Kopplung jedoch auf andere Art und Weise skaliert.

Der *average* DQ Hamiltonian kann grundlegend in folgender Form dargestellt werden (vgl. Gleichung 58):

$$\bar{H}_{\text{DQ}} = \sum_{j < i}^{\text{alleSpins}} \omega^{ij} \left( \hat{T}_{2,2}^{(i)} - \hat{T}_{2,-2}^{(i)} \right) \quad (73)$$

Für ein isoliertes Spinpaar ist der Vorfaktor  $\omega$  im statischen Fall (Baum-Pines-Sequenz) analog zu Gleichung 41 definiert. In der BaBa-DQ-MAS-Sequenz ergibt sich  $\omega$  zu:

$$\omega_{\text{BaBa}} = \left( \frac{3}{\pi\sqrt{2}} \right) D \sin 2\beta \sin \gamma \quad (74)$$

mit den Euler-Winkeln  $\beta$  und  $\gamma$ , welche das Spinpaar im Rotorsystem beschreiben. Die Signalfunktionen  $I_{\text{DQ}}$  und  $I_{\text{Ref}}$  lassen sich analog der Gleichung 59 berechnen. Auch wenn  $\omega(t)$  als Vorfaktor definiert ist, der einen über eine MAS-Rotationsperiode gemittelten Hamiltonoperator charakterisiert, so kann er durch molekulare Bewegung zu langen Zeiten zeitabhängig sein.

Ausgehend von Gleichung 65 wird das Pulvermittel über das Quadrat der dipolaren Phase gebildet. Es ergibt sich so:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\text{DQ}}^2 \rangle_{\text{BaBa}} &= \frac{9}{2\pi^2} D^2 \tau_{\text{DQ}}^2 \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 2\beta \sin^2 \gamma \sin \beta \, d\beta \, d\gamma \\ &= \frac{9}{2\pi^2} D^2 \tau_{\text{DQ}}^2 \frac{4}{15} = \frac{6}{5\pi^2} D^2 \tau_{\text{DQ}}^2 \end{aligned} \quad (75)$$

bei der  $\tau_{\text{DQ}}$  nur über das Vielfache einer Rotorperiode inkrementiert werden kann. Die Approximation von Gleichung 65 erzielt eine gute Beschreibung bis zu einer Intensität von  $I_{\text{nDQ}} = 0,3$ . Vergleicht man Gleichung 66 und 75 so erkennt man, dass BaBa nur geringfügig (Faktor  $\sqrt{6/\pi^2}$ ) ineffizienter ist, als die statische Baum-Pines-Sequenz [Saalwächter et al., 2011].

### 3.5 DIFFUSIONSMESSUNGEN (PFG-NMR)

Mit Hilfe gepulster Feldgradienten-NMR lässt sich die Diffusion innerhalb einer Probe messen. Dies geschieht meist unter Zuhilfenahme eines Spin-Echos. Die Dephasierung der makroskopischen Magnetisierung wird dabei durch einen  $180^\circ$ -Puls zur Zeit  $t = \tau$  teilweise rückgängig gemacht, da die Phase eines jeden Spins invertiert wird (siehe [Abragam, 1961, Hahn, 1950]). Die Magnetisierung wird dabei zur Zeit  $t = 2\tau$  rephasiert und ein Echo entsteht [Galvosas, 2003].

Stejskal und Tanner [Stejskal and Tanner, 1965] verwendeten erstmals zwei gepulste magnetische Feldgradienten für derartige Experimente (vgl. Abbildung 11). Durch den ersten Feldgradienten wird die Larmorfrequenz  $\omega$  linear vom Ort  $z$  abhängig. Es ergibt sich eine ortsabhängige Phasenmarkierung der spintragenden Teilchen durch die Dephasierung, welche von der Dauer  $\delta$  und der Amplitude  $g_z$  des Gradientenpulses abhängt. Der Zweite Feldgradient rephasiert nun die Magnetsierung, welche durch den  $\pi$ -Puls invertiert wurde. Hat während der Zeit  $\Delta$  ein diffusiver Prozess stattgefunden ist die Rephasierung unvollständig und das aufgenommene Signal daher kleiner. Die Dämpfung ist daher ein Maß für Diffusion der Teilchen.

Natürlich wäre es auch möglich anstelle eines Spin-Echos ein Gradientenecho zu verwenden (durch Weglassen des  $\pi$ -Pulses und Invertierung der Polarität des zweiten Gradientenpulses relativ zum Ersten). Dies wird jedoch nicht getan, da der  $\pi$ -Puls neben der Refokussierung der Dephasierung ebenso chemische Verschiebungen, Frequenzverteilungen durch  $B_0$  Inhomogenitäten und Suszeptibilitätseffekte in heterogenen Proben refokussiert. Ein Gradientenecho refokussiert nur die Phasendispersion der Gradientenpulse [Price, 1997].

Selbstverständlich findet während der Messung auch Relaxation statt. Ohne Diffusion und/oder eingeschaltete Gradienten ergibt sich bei  $t = 2\tau$  folgendes Signal:

$$S(2\tau)_{g=0} = S(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (76)$$

$S(0)$  ist dabei das Signal nach einer normalen  $90^\circ$  Anregung des Spinsystems. Zudem wird hier die Annahme gemacht, dass die Intensität von einer einzelnen Spezies mit einer Relaxationszeit stammt. In Gegenwart von Diffusion und Vorhandensein der Gradientenpulse sind die Dämpfung durch Relaxation und Diffusion voneinander unabhängig.

$$S(2\tau) = S(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \cdot f(\delta, g, \Delta, D) \quad (77)$$

Die Funktion  $f(\delta, g, \Delta, D)$  beschreibt dabei die durch die Diffusion hervorgerufene Dämpfung. Lässt man die PFG Messungen bei konstanten  $\tau$  ablaufen kann man beide Anteile voneinander separieren und durch Quotientenbildung normalisieren.

$$E = \frac{S(2\tau)}{S(2\tau)_{g=0}} = f(\delta, g, \Delta, D) \quad (78)$$

Wohingegen in Experimenten mit statischen Gradienten nur  $g$  unabhängig von  $\tau$  verändert werden kann, lassen sich in PFG Messungen  $\delta$ ,  $\Delta$  oder  $g$  unabhängig von  $\tau$  variieren. Mit Hilfe von Gleichung 79 lässt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen [Price, 1997].

$$\ln(E) = -\frac{\gamma^2 g^2 D \delta^2 (\Delta - \delta)}{3} \quad (79)$$

In Systemen mit kurzer  $T_2$ -Relaxationszeit (z. B. bei Polymeren) dominiert der Relaxationsterm und führt dazu, dass die Intensität innerhalb kürzester Zeit abfällt. Daher verwendet man für derartige Proben ein stimuliertes Echo (vgl. Abbildung 19). Dabei wirkt die  $T_2$ -Zeit so kurz wie möglich während der Kodierungs- / Dekodierungsintervalle und innerhalb der Diffusionszeit unterliegt das System der wesentlich längeren  $T_1$ -Relaxation.

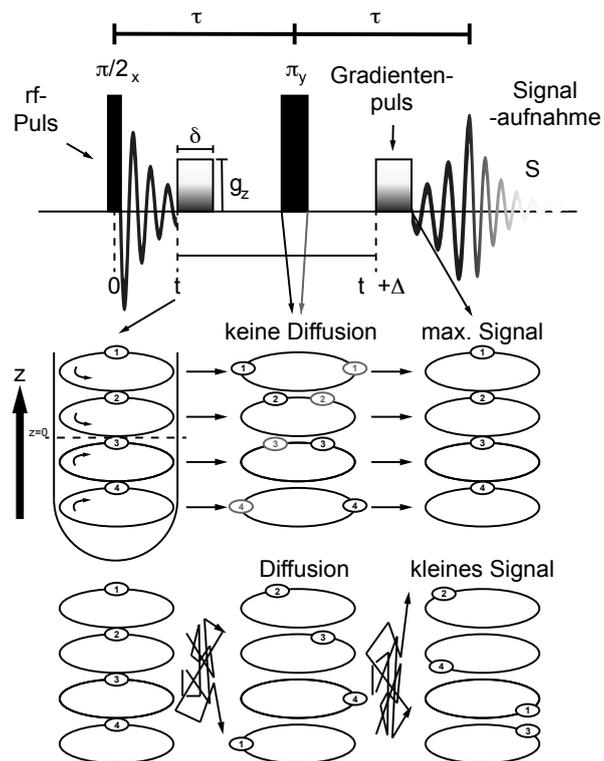


Abbildung 11: Schematische Darstellung, der PFG NMR Pulssequenz. Grafik nach [Price, 1997].



## Teil III

### METHODEN

Neben der Herstellung der Nanoporen in Aluminiumoxid Membranen wird in diesem Teil auch auf die Infiltration von Polymeren in selbige Nanoporen genauer eingegangen, sowie die finale Herstellung der für die NMR Messung benötigten Proben.

Im zweiten Teil werden die für die Messung genutzten Instrumente und Pulsprogramme kurz beschrieben.



## PROBENPRÄPARATION

---

### 4.1 HERSTELLUNG DER ALUMINIUMOXID-MEMBRANEN

Hoch geordnetes nanoporöses Aluminiumoxid wurde in der Gruppe von Martin Steinhart entsprechend der aus der Literatur bekannten Prozedur von Masuda und Fukada hergestellt [Masuda and Fukuda, 1995]. Die Poren mit 20 nm und 60 nm Durchmesser werden in einer Zwei-Schritt-Anodisationsreaktion mit Schwefel- bzw. Oxalsäure erzeugt. Die Porenlänge beträgt 100  $\mu\text{m}$ .

Die hydroxylterminierten Porenwände formen eine feste Begrenzung mit wohl definierter Geometrie. Nach der Präparation wurde das AAO bei 250 °C unter Vakuum getrocknet, um verbleibendes Wasser aus den Poren zu beseitigen.

#### 4.1.1 Verunreinigungen

Durch die Anodisierung der Aluminiumoxid Membranen kommen diese unter anderem mit Wasser in Kontakt. Auch ein Ausheizen bei hohen Temperaturen für längere Zeiten kann nicht verhindern, dass oberflächlich gebundene -OH-Gruppen oder Restwasser in den Poren verbleiben oder durch die bestehende Luftfeuchtigkeit wieder in die Poren gelangt.

Im Kapitel 6 werden daher Wege dargestellt, wie man diese Verunreinigungen charakterisieren, aber auch gleichzeitig für die Messung der Dynamik unterdrücken kann, um sicher zu stellen, dass man nur das Polymer selbst anregt.

#### 4.1.2 Oberflächenmodifizierung

Um den Einfluss der chemischen Natur der AAO Porenwände auf die Polymerdynamik mittels MQ-NMR untersuchen zu können wurde nach Möglichkeiten gesucht selbige mit Silan- und Phosphatverbindungen, welche Alkylketten besitzen, zu modifizieren. Bei bekannter Oberflächenchemie der Membranen kann die Interphase dazu genutzt werden die geänderte Dynamik des infiltrierten Polymers über eine gewisse Entfernung zur Begrenzung hin zu charakterisieren.

Für Experimente zur Oberflächenmodifizierung der AAO Membranen mit Phosphatverbindungen wurden von Salim Ok aus der Steinhart-Gruppe Octadecylphosphonsäure (ODPA -  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}$ ) verwendet. ODPA adsorbiert an der Oberfläche der AAO Nanoporen und formt eine stabile monolamellare Schicht, welche eine niedrige Oberflächenenergie aufweist und hydrophob ist [Hoque et al., 2006, Thissen et al., 2010].

Die dafür verwendeten Membranen mit Poren von 60 nm Durchmesser und 100  $\mu\text{m}$  Länge wurden zwei Stunden in 30 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Lösung bei 45 °C

gelegt und danach für 15 Minuten bei 120 °C im Abzug getrocknet. Nun wurde Sie für 48 Stunden bei 25 °C in eine ODPA Lösung gelegt, deren Konzentration in einer 5 : 1 n-Heptan/Isopropanol-Lösung 4,2 mM beträgt. Danach wurde die Probe gründlich mit Isopropanol gespült und zwei Stunden lang unter kontinuierlicher Argonzufuhr getrocknet.

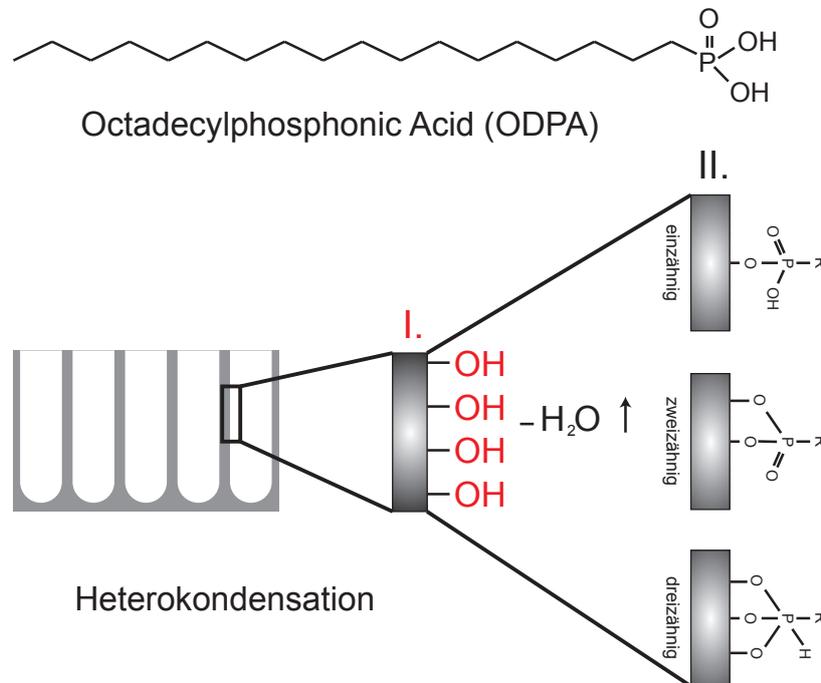


Abbildung 12: Oberflächenmodifizierung mit ODPA. Grafik nach [DeRose et al., 2008].

Die Verwendung von Silanverbindungen war zunächst erfolglos und machte deutlich, dass eine Modifizierung der AAO Membranen mit Porendurchmessern  $< 100$  nm sehr schwierig zu sein scheint. Mit Mono- und Trichlorsilan als Kontaktmittel wurden erste Versuche unternommen. Während sich Monochlorsilan als nicht reaktiv genug herausstellte, zeigte Trichlorsilan eine starke Tendenz zur Homokondensation, welche zur Bildung von multilamellaren Schichten führt, die die Poren verstopfen.

Schlussendlich wurde eine Silanisierung mit Trimethylchlorosilan (TMClSi -  $C_3H_9ClSi$ ) durchgeführt und dabei die AAO Membran auf gleiche Weise gesäubert und getrocknet, wie die ODPA-modifizierte.

#### 4.2 INFILTRATION EINES POLYMERS IN NANOPORÖSE TEMPLATE

AAO kann mit unpolaren Polymerschmelzen infiltriert werden, die dabei Nanometer große Stäbe (engl. nanorods) formen, die eine neutrale Interphase besitzen, welche nicht mit dem Aluminiumoxid interagiert [Zhang et al., 2006]. Lokal polare Polymere, wie z. B. PDMS [Cohen-Addad et al., 1985] oder PEO, formen feste Absorbtionsschichten im Nanometerbereich [Litvi-

nov and Zhdanov, 1987, Kirst et al., 1993, Sato et al., 2009] und damit netzwerkartige Restriktionen [Şerbescu and Saalwächter, 2009].

1,4-Poly(butadien) wurde bis zu einem Molekulargewicht von 87 kDa bei Raumtemperatur in die AAO Nanoporen infiltriert, welche noch mit dem Aluminiumsubstrat am Boden verbunden waren. Der Prozess fand unter Vakuum statt, um eine mögliche Oxidierung zu verhindern. Die 196 kDa Probe wurde bei 90 °C infiltriert, um den Prozess etwas zu beschleunigen. Das verwendete Molekulargewicht lag bei 2 kDa bis 196 kDa ( $M/M_e \approx 47$ ) bei einer Polydispersität von 1,05 und einem Gyrationradius von 17 nm (für  $M_w = 196$  kDa), welcher kleiner als der Porendurchmesser ist (Daten zur Berechnungsgrundlage aus [Mark, 2007]).

$$R_g = \sqrt{\frac{b_{\text{Kuhn}}^2 \cdot M}{6 \cdot M_{\text{Kuhn}}}} \quad (80)$$

$$\text{mit } b_{\text{Kuhn}} = 1 \text{ nm}, M_{\text{Kuhn}} = 112,5 \text{ g/mol}$$

Die AAO Membran wurde von oben mit dem zu infiltrierenden Polymer benetzt und dann entsprechend lange gewartet (siehe Kapitel Infiltrationskinetiken). Nach vollständiger Befüllung wurde die nicht infiltrierte Schmelze mit einem scharfen Klinge von der Probe gekratzt und die Massenzunahme mittels Waage kontrolliert. Danach wird der Boden der bis dato noch von unten verschlossenen Nanoporen mit einer  $\text{CuCl}_2$  / HCl-Lösung weggeätzt.

Bei der Infiltration werden zuerst die Porenwände mit Polymerschmelze benetzt. Dies geschieht, da die kohäsiven Triebkräfte viel schwächer sind, als die adhesiven Kräfte. Daher finden beiden Prozesse auf völlig verschiedenen Zeitskalen statt [Steinhart et al., 2002]. Ein ganz entscheidender Punkt ist die Polydispersität des zu infiltrierenden Stoffes. Für polydisperse Polymere wirken AAO Nanoporen wie ein Filter. Anteile mit niedrigem Molekulargewicht werden daher zuerst in die Poren infiltrieren und diese dann entsprechend füllen, sodass am Ende keine Aussage über das wahre Molekulargewicht des Polymers getroffen werden kann.

Um die Qualität einer jeweiligen Probe auf schnellem Weg grob verifizieren zu können kann die experimentelle Porosität herangezogen werden. Hierzu genügt eine simple Wägung des Templats vor und nach der Infiltration. Die Porosität ist definiert als das Verhältnis des Volumens der Nanoporen (Hohlräume) zum Volumen der gesamten Probe:

$$V_{\text{ges}} = \frac{1}{1-p} V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (81)$$

Durch Erweiterung der Gleichung kann diese auf messtechnisch zugängliche Größen umgeschrieben werden:

$$\frac{m_{\text{ges}} - m_{\text{poly}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = (1-p) \left( \frac{m_{\text{poly}}}{\rho_{\text{poly}}} + \frac{m_{\text{ges}} - m_{\text{poly}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \quad (82)$$

Für die Berechnung muss natürlich die Annahme gemacht werden, dass sich die gewogene Masse an Polymer komplett in den Nanoporen befindet. Die Dichte von Aluminiumoxid wird hier mit  $4 \text{ g/cm}^3$  angenommen und die Dichte des Polymers als organische Substanz mit  $1 \text{ g/cm}^3$ .

Entspricht die daraus berechnete Porosität dem Erwartungswert von 10 % bis 15 % für 20 nm Poren bzw. ca. 30 % für 60 nm Poren, wird mit der Probe fortgefahren. Ist der Wert zu niedrig, muss von einer unvollständigen Infiltration ausgegangen werden. Ist er zu hoch, können Polymerrückstände auf der Oberseite der Membran vorhanden sein, die das quantitative Signalverhältnis zwischen Interphase und Schmelze verfälschen.

#### 4.2.1 *Infiltrationskinetik*

Da die Infiltration eines Polymers in AAO Nanoporen ein recht komplizierter Prozess ist wurden in Osnabrück Infiltrationskinetiken für jede Variation von Porendurchmesser bzw. verwendetem Molekulargewicht der infiltrierten Schmelze erstellt. Proben, die unvollständig infiltriert sind zeigen ein nicht reproduzierbares Ergebnis in den Messungen der Dynamik. Daher muss in jeden Fall sicher gestellt werden, dass die Poren vollständig gefüllt sind.

Abbildung 13 zeigt exemplarisch eine Infiltrationskinetik für 1,4-Poly-(butadien) mit einem Molekulargewicht von 87 kDa in Poren von 60 nm Durchmesser. Man sieht klar, dass eine vollständige Füllung der Probe erst nach sehr langer Zeit erreicht ist. Für die Kinetik wurde das für die Infiltration zur Verfügung stehende Material auf dem Templat mit einem scharfen Messer heruntergekratzt und die AAO Scheibe gewogen. Danach wurde die Befüllung fortgesetzt. Bei PB mit 196 kDa dauert die Infiltration in eine Membran mit 20 nm Poren beispielsweise rund drei Wochen.

Um den komplizierten Prozess der Infiltration eines Polymers in AAO Nanoporen besser zu verstehen wurde als Teil des Projekts an der Uni Lübeck in situ Messungen mittels konfokaler Fluoreszenz-Mikroskopie (CFM) durchgeführt. Diese Arbeit stammt von Salim Ok und zeigt bisher unveröffentlichte Ergebnisse. Auch wenn diese Messungen nicht von mir persönlich durchgeführt wurden, sollen sie hier gezeigt werden, da sie zum allgemeinen Verständnis des Stoffkomplexes beitragen.

Das grundlegende Konzept der Rasterfluoreszenzmikroskopie in AAO-Membranen wurde von Hübner und Steinhart 2007 publiziert [Hohlbein et al., 2007]. Ausgehend davon wurde eine Methode entwickelt, um die Polymerinfiltration in situ zu beobachten.

Abbildung 14 zeigt das 2D Bild der Fluoreszenzintensität zu Beginn der Infiltration des Polymers, welches mit einem Farbstoff gemischt wurde. Die gelbe Fläche zeigt dabei das Reservoir an PB - das Bild steht sozusagen auf dem Kopf. Im Abtastmodus werden 2D Profile der der Fluoreszenzintensitätsverteilung parallel zu den Porenachsen zu verschiedenen Zeiten des Infiltrationsprozesses aufgenommen. Eine Bildanalyse erlaubt es zeitlaufgelöste gemittelte Fluoreszenzprofile entlang der Poren aufzunehmen (Abbildung 15).

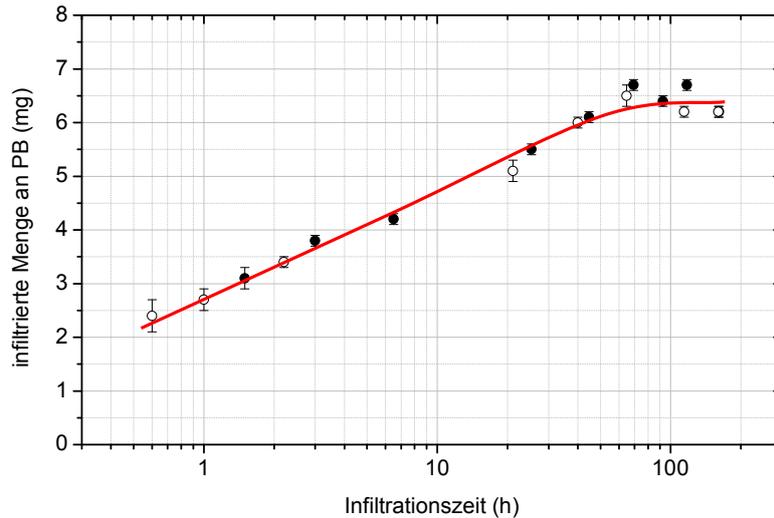


Abbildung 13: Infiltrationskinetik für PB ( $M_w = 87$  kDa) in 60 nm Poren - Gravimetrie (Probengewicht versus Infiltrationszeit) bei 298 K; Grafik veröffentlicht in [Ok et al., 2010]

Unter der Annahme, dass der Farbstoff homogen im Polymer verteilt ist, kann die gemessene Verteilung der Fluoreszenzintensität mit dem gemittelten Konzentrationsprofil des infiltrierten PB entlang der Pore korreliert werden. Die gemittelten Profile in Abbildung 15 zeigen, dass es eine Art Benetzungsfraction (engl. *precursor film - PF*) gibt, welche zuerst in die Poren mit 60 nm Durchmesser und 60  $\mu$ m Tiefe infiltriert. PF-Benetzung und kapillare Benetzung scheinen auf einer ähnlichen Zeitskala stattzufinden [Steinhart, 2008]. Bei einer rein kapillaren Benetzung wird die Bildung eines PF unterdrückt und die Infiltration in das Porenvolumen wird von klassischen Kapillarkräften beherrscht. Die starken adhesiven Kräfte zwischen Polymer und Porenwand sind nach wie vor präsent, aber nicht stark genug, um einzelne Moleküle aus dem Reservoir der Schmelze herauszulösen.

Das Entstehen derartiger Fraktionen wird durch die Cassie-Baxter-Theorie vorausgesagt [Cassie and Baxter, 1944, Bormashenko, 2008], welche die Benetzung von porösen Oberflächen beschreibt. In den Vertiefungen zwischen den Oberflächenstrukturen kommt es bei der heterogenen Benetzung zur Bildung von Lufteinschlüssen. Die Poren füllen sich daher durch das an den Wänden entlang fließende Polymer und der dadurch am Boden steigende Pegel der Schmelze.

Nach einer Infiltrationszeit von 6 Stunden zeigt sich ein kleiner Intensitätsschritt am Ende der Poren, auch wenn diese noch nicht komplett gefüllt sind. Es wurden auch Testexperimente durchgeführt, bei denen das mit Farbstoff versetzte PB vernetzt wurde und mit Kraft gegen die AAO Membranen gepresst wurde. Somit konnte sicher gestellt werden, dass nur der Farbstoff in die Poren gelangt, der tatsächlich in dem Polymer gelöst ist.

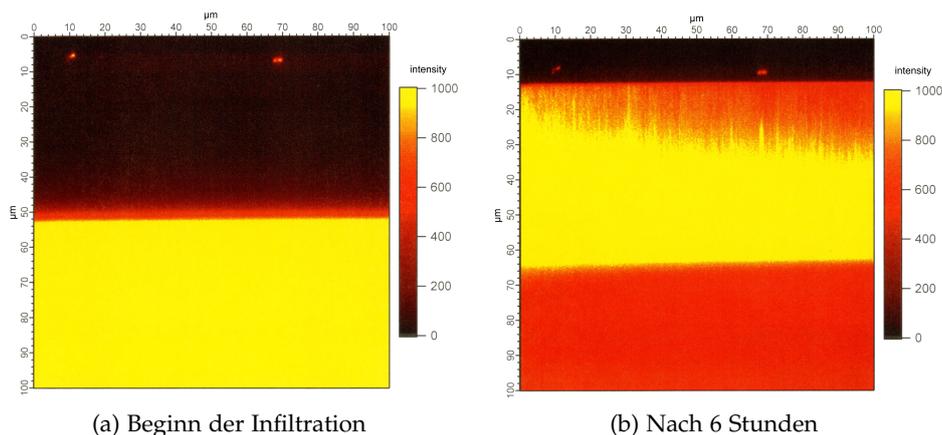


Abbildung 14: Fluoreszenz-Abbildung von nanoporösem AAO (Porendurchmesser 60 nm, Porenlänge 60  $\mu\text{m}$ ) infiltriert mit Perylene-Diimid-dotiertem PB ( $M_w = 24 \text{ kDa}$ ) bei Raumtemperatur. Die Abbildungsgröße beträgt  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Durch einen optischen Abbildungsfehler erscheint die Membran dünner.

#### 4.3 PRÄPARATION DER NMR-PROBEN

Die Herstellung der für die NMR-Messungen benötigten Proben wurde in Halle vorgenommen. Hierzu wurden von der universitären Glasbläserei spezielle, für den verwendeten Bruker Breitbandprobenkopf benötigte Glasröhrchen mit 5 mm Durchmesser gefertigt. Die Form der Röhrchen am oberen Ende war entsprechend angepasst, um vor dem eigentlichen Verschließen den Schlauch einer Vakuumpumpe anschließen zu können.

Die Aluminiumoxid-Scheiben wurden aufgebrochen und der verbleibende, äußere Aluminiumring entfernt. Für das Herstellen einer Pulverprobe wurden einzelne Stücke in einem Mörser fein zermahlen und dann in das Glasröhrchen gefüllt. Die Erzeugung der orientierten Proben hingegen war mit einigem Aufwand verbunden. Die Probenstücke der Template mussten relativ exakt in das Röhrchen passen. Zu kleine Teile bargen die Gefahr, dass diese beim Drehen des Röhrchens nicht parallel zu den verbleibenden Stücken orientiert waren. Um restliche Hohlräume aufzufüllen wurden zusätzlich Glasplättchen (Marienfeld „No. 0 Mikroskopie Deckgläser“ mit einer Stärke von 85 - 115  $\mu\text{m}$ ) entsprechend geschnitten und zwischen die Membranstücke platziert. Speziell angefertigte Keramikzylinder, die am Boden angebracht waren, verhindern, dass sich Teile der Probe außerhalb der RF-Spule befinden, da das Röhrchen an einer Seite in der Goniometereinheit des Probenkopfes befestigt werden musste.

Nachdem zwei Stunden Vakuum gezogen wurde, konnten die NMR-Röhrchen abgeschmolzen werden. Hierbei musste penibel darauf geachtet werden, dass die Probe im Inneren nicht überhitzt und dadurch Schaden nimmt. Ein entsprechendes Werkzeug zum Halten samt Lämpchen aus Asbest waren hierbei behilflich.

Für die MAS Proben wurden Rotoren mit einem Außendurchmesser von 2,5 mm verwendet. Die AAO Template mussten ebenso wie bei den stati-

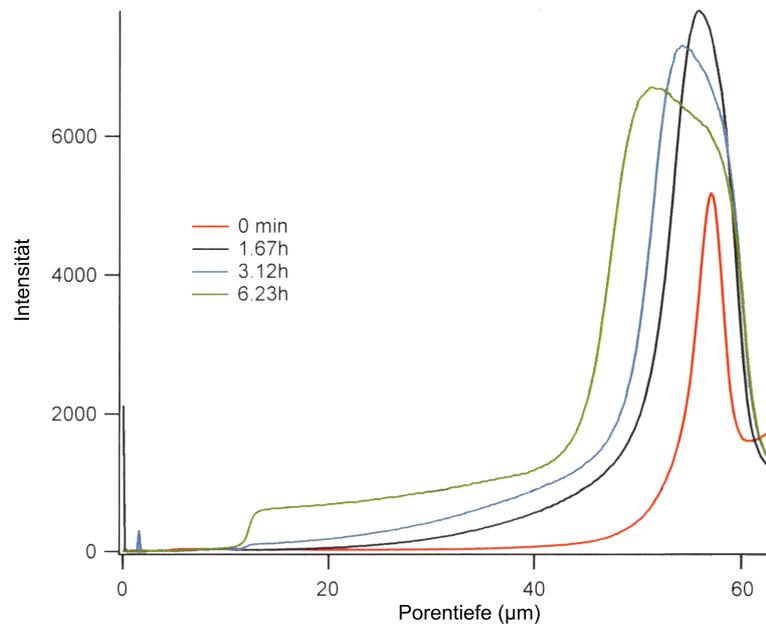


Abbildung 15: Intensitätsprofil versus Porentiefe

schon Pulverproben fein zermahlen werden und dann vorsichtig in den Rotor gefüllt werden. Das durchschnittliche Füllgewicht lag bei ca. 12 mg.



(a) Orientierte Probe für Diffusionsmessungen



(b) Pulverprobe



(c) Orientierte Probe für winkelabhängige MQ Messungen



(d) AAO Membran mit infiltriertem Polymer und weggeätztem Boden

Abbildung 16: NMR Proben

### 5.1 SPEKTROMETER

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurde an einem Bruker Avance II Spektrometer mit einer Protonen-Resonanzfrequenz von 400 MHz gemessen. Der Cryomagnet der Firma Jastec erzeugt ein Magnetfeld von 9,4 Tesla.

Der verwendete Breitbandprobenkopf mit einem Durchmesser von 89 mm hat einen Anschlusskanal für Protonen und einen Weiteren für verschiedenste Kerne. Die Spulennormale ist rechtwinklig zum Magnetfeld angeordnet und erlaubt die Aufnahme von Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser und ca. 3 cm Länge. Um die Proben in wohl definierter Form im Magneten orientieren zu können wurde der Probenkopf um eine Goniometereinheit erweitert. Diese erlaubt die Proben mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^\circ$  zu drehen, ohne sie dabei ausbauen zu müssen. Da sämtliche Messungen bei genau festgelegten Temperaturen durchgeführt wurden, barg diese Einheit zum einen eine große Zeitersparnis beim Experimentieren und zum anderen wäre eine genauere Positionierung der AAO Template auf anderem Weg nicht möglich gewesen. Die Einzelheiten zum Bau des Goniometers sind im Anhang aufgeführt.

Für die Anregung des Spinsystems wurde eine  $90^\circ$  Pulslänge von  $3 \mu\text{s}$  gewählt und die Leistung entsprechend angepasst. Der Temperaturbereich der Messungen lag bei 263 K bis 383 K. Um den von der Temperatureinheit angezeigten Wert entsprechend der Temperatur in der Probe zu korrigieren wurde eine Kalibrierung mit Methanol und Ethylenglycol durchgeführt. Beide Stoffe zeigen eine temperaturabhängige Differenz der chemischen Verschiebung der jeweiligen Resonanzen im Protonenspektrum, welche letztendlich in die wahre Temperatur innerhalb der Substanz rückgerechnet werden kann [Ammann et al., 1982].

Messungen der Diffusion mittels gepulster Feldgradienten NMR (PFG-NMR) wurden am selben Spektrometer mit Hilfe eines Bruker Diffusionsprobenkopfes mit Protonen-Einsatz durchgeführt. Die Gradientenspule erzeugt einen magnetischen Feldgradienten von ca. 30 T/m in z-Richtung. Die dafür benötigte Stromstärke lieferte ein GREAT<sub>1/60</sub> Verstärker bis zu einem Maximalwert von 50 A.

Hochaufgelöste Spektren wurden an einem 600 MHz Bruker Avance III Spektrometer mit einem 2,5 mm MAS Probenkopf aufgenommen. Dieser erlaubte Rotationsfrequenzen bis 30 kHz, was zu einer guten, chemischen Auflösung führt. Die Totzeit (Zeit zwischen dem Aussenden des letzten Pulses und der Aufnahme des Messsignals) lag bei allen Probenköpfen bei ca.  $6,5 \mu\text{s}$ .

## 5.2 PULSSEQUENZEN

### 5.2.1 Statisches Protonenspektrum

Ein statisches Protonenspektrum erhält man nach dem Aussenden eines  $90^\circ$  Pulses mit entsprechender Resonanzfrequenz. Dieses wurde zum Einstellen der Leistung bei festgesetzter Pulslänge genutzt, sowie dem Bestimmen der Wartezeit zwischen jeder einzelnen Messung (engl. recycle delay). Da das Aluminiumoxid, das durch den eingestrahlten Puls erzeugte  $B_1$ -Feld am Ort der Messung beeinflusst, war eine Bestimmung dieser Parameter an einer Referenzprobe (Adamantan oder Glycin), wie es üblicherweise in der NMR getan wird, nicht möglich.

### 5.2.2 Hahn-Echo

Um die transversale Relaxation  $T_2$  zu charakterisieren wurden Hahn-Echo-Experimente [Hahn, 1950] durchgeführt. Der Aufbau der Sequenz ist in Abbildung 17 dargestellt. Nachdem die Magnetisierung mit einem  $90^\circ$  Puls in die  $x/y$ -Ebene geklappt wurde, wird es nach einer Wartezeit  $\tau/2$  invertiert und nach einer weiteren Zeit  $\tau/2$  ausgelesen. Um die vollständige Relaxationskurve zu erhalten wird  $\tau$  durch eine Liste an Zeiten inkrementiert. Dies hat den Vorteil, dass man die Inkrementierung auch logarithmisch wählen kann. Wichtig hierbei ist eine exakte Referenzierung der gesamten Kurve auf einen einfachen FID. Dies lässt sich am einfachsten bewerkstelligen, indem man beim ersten Experiment beide Wartezeiten und den  $180^\circ$  Puls überspringt. Nur so kann man sicher sein, dass der erste Punkt nahezu vollständige Magnetisierung aufweist (abzüglich der in der Totzeit von ca.  $6,5 \mu\text{s}$  verloren gegangenen Signalintensität).

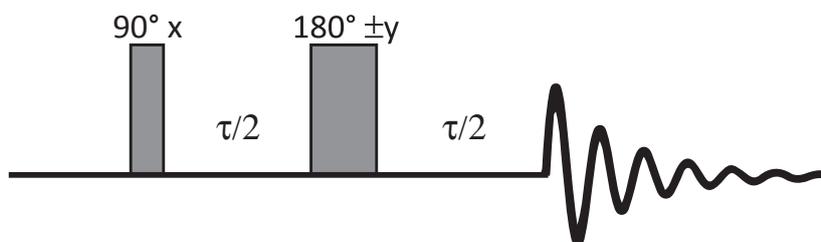


Abbildung 17: Hahn-Echo Pulssequenz

### 5.2.3 Doppelquanten-Pulssequenz nach Baum und Pines

Mit Hilfe der Doppelquanten-Pulssequenz nach Baum und Pines [Baum et al., 1985] werden Kohärenzen zwischen zwei oder mehreren dipolar gekoppelten Spins angeregt, wie in Abschnitt 3.1.1 hinreichend erläutert. Der erste Block der in Abbildung 18 dargestellten Pulsfolge regt diese Kohärenzen an und der zweite Block führt diese in messbare Magnetisierung zurück.

Die kürzeste im Experiment verwendete Anregungszeit  $\tau_{\text{Anr}}$  beträgt 200  $\mu\text{s}$ . An Hochfeldspektrometern wird in der Regel zur Messung die Anzahl an Pulsblöcken mehrfach wiederholt, da eine Verlängerung der Anregungs- bzw. Rückwandlungszeit zu Problemen durch die isotrope und anisotrope chemische Verschiebung führt. In Niederfeld NMR-Spektrometern ist dies aufgrund der kleineren chemischen Verschiebung kein Problem.

Um bei Systemen mit starker, dipolarer Kopplung dennoch eine Messkurve mit hoher Punktdichte zu erreichen besteht die Möglichkeit die Verlängerung der Blöcke mit der Wiederholung selbiger zu kombinieren. Wie dies bewerkstelligt wurde ist im Anhang C genau erläutert.

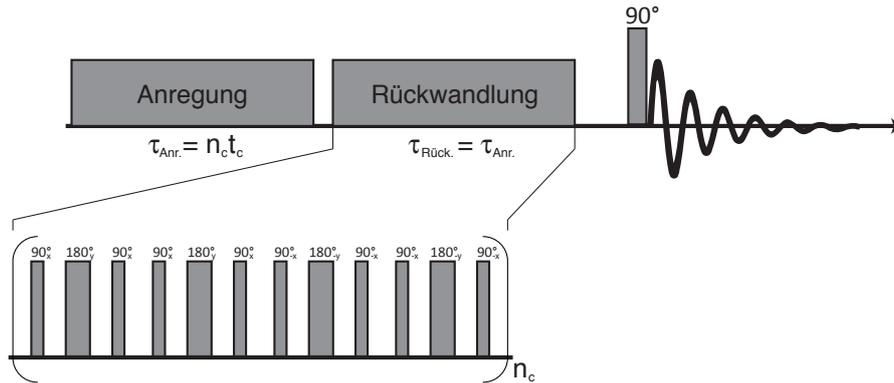


Abbildung 18: Doppelquanten-Pulssequenz nach Baum und Pines

#### 5.2.4 Gepulste Feldgradienten mit Stimuliertem Echo

Bei einem Diffusionsexperiment mittels gepulster Feldgradienten mit stimuliertem Echo (STE) wird ortssensitiv die Position eines Spins durch eine Dephasierung der Magnetisierung kodiert.

Der erste  $90^\circ$  Puls klappt die Magnetisierung in die  $x/y$ -Ebene. Der Gradientenpuls  $\delta$  dephasiert die transversale Magnetisierung und ein zweiter, folgender  $90^\circ$  Puls klappt einen Teil derselben zurück in  $z$ -Richtung. Die Anteile, die in der  $x/y$ -Ebene verbleiben werden durch den Spoiler-Gradienten ausgelöscht. Die in  $z$  kodierte Signalintensität unterliegt der Spin-Gitter-Relaxation  $T_1$ , welche wesentlich länger als  $T_2$  ist. Nach dem dritten  $90^\circ$  erzeugt der zweite Gradientenpuls schlussendlich die Information, ob sich die Position des Spins während der Diffusionszeit  $\Delta$  geändert hat.

Anders ausgedrückt überprüft die Pulssequenz die Korrelationsfunktion des Spins nach der Zeit  $\Delta$  an einer bestimmten Position relativ zur Position des Spins zur Zeit 0. Die Referenzierung der Messung erfolgt an einem Experiment mit einer Gradientenstärke  $g = 0$ .

Die Stärke der beiden Gradienten  $g$  wurde während eines Experiments variiert, während die Zeiten  $\Delta$  und  $\delta$  konstant gehalten wurden.  $\delta$  wurde zwischen 1 ms und 3 ms und  $\Delta$  zwischen 20 ms und 1000 ms in aufeinander folgenden Messungen gewählt.

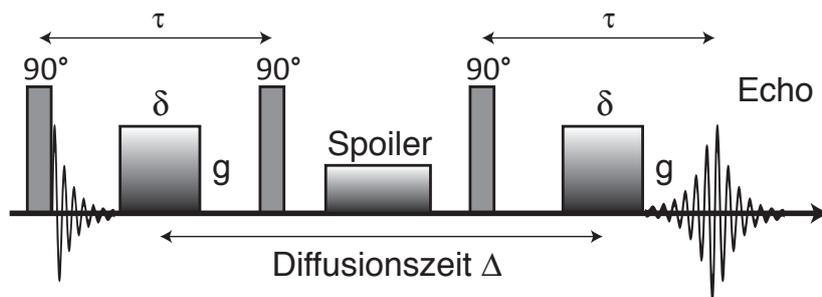


Abbildung 19: PFGSTE Pulssequenz

### 5.2.5 Doppelquanten-Pulsfolge unter MAS (BaBa)

BaBa ist eine Doppelquantensequenz unter MAS. Da die Rotation der Probe sämtliche anisotrope Wechselwirkung auslöscht muss die dipolare Kopplung durch eine entsprechende Pulssequenz wieder eingekoppelt werden. Somit kann auch auf diesem Weg die Stärke der dipolaren Wechselwirkung ermittelt werden mit dem großen Vorteil der spektralen Auflösung, welche im statischen Fall nicht ausreichend vorhanden ist.

Abbildung 20 zeigt den Basisblock der Pulssequenz für die kürzest mögliche Anregungszeit  $\tau_R$  (eine Rotorperiode). Für die in Kapitel 6 gezeigten dipolaren Spektren wurde eine Rotationsfrequenz von  $\nu_{\text{rot}}=30$  kHz gewählt. Dies war nur mit einem MAS Probenkopf möglich, der Rotoren von 2,5 mm Außendurchmesser fasst. Die kürzeste mögliche Anregungszeit beträgt damit  $\tau_R = 1/\nu_{\text{rot}}=33,33 \mu\text{s}$  und kann nur in Vielfachen von  $\tau_R$  variiert werden.

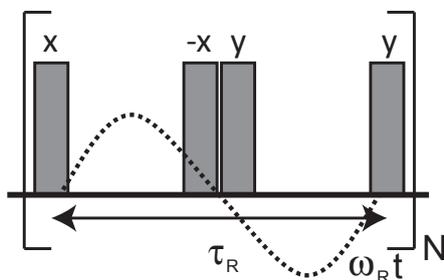


Abbildung 20: Basis Block des BaBa MAS Doppelquanten-Experiments

## Teil IV

# ERGEBNISSE UND DISKUSSION



## ERGEBNISSE

### 6.1 INFILTRATION

Wie bereits in Abbildung 13 gezeigt wurde konnte die Infiltrationszeit für jede Kombination aus Molekulargewicht und Porendurchmesser durch einfache Massenbestimmung der infiltrierten Membranen bestimmt werden. Während dieser Zeit durchlaufen die Proben ein recht komplexes Verhalten, welches die NMR Messungen in Abbildung 21 verdeutlichen.

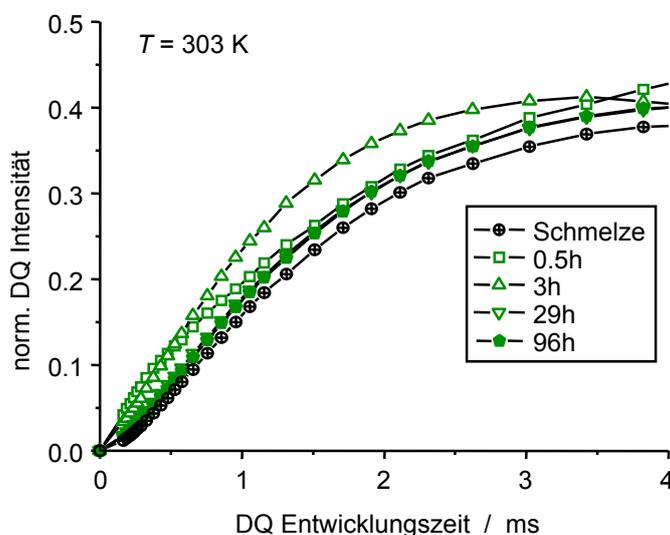


Abbildung 21: Normierte Doppelquantenaufbaukurven für verschiedene Infiltrationszeiten (PB 87 kDa in 60 nm Poren) bei 303 K; Grafik veröffentlicht in [Ok et al., 2010]

Bei niedrigem Füllgrad zeigt die normalisierte Doppelquantenaufbaukurve einen schnellen Anstieg zu Beginn, welche für eine die Oberfläche der Poren benetzende und zugleich stark begrenzte Fraktion spricht. Diese ist nach 24 Stunden verschwunden. Die Antwort nach 30 Minuten Infiltrationszeit erscheint wie eine Überlagerung verschiedener Mikro-Zustände [Ok et al., 2010].

Die Ergebnisse legen nahe, dass sich nach kurzer Zeit die Wände mit Schmelze benetzen und dann die Poren über einen längeren Zeitraum komplett gefüllt werden. Dies wird gestützt von den Resultaten der konfokalen Mikroskopie, welche einen Intensitätsverlauf zeigten, der einen schnell infiltrierende Fraktion zu Beginn (engl. *precursor film*) aufweist und auf längerer Zeitskala die völlige Füllung zeigt.

Alle mit Hilfe der Informationen der Infiltrationskinetiken vollständig gefüllten Proben zeigten auch über Monate hinweg stabiles Verhalten mit reproduzierbaren Messergebnissen.

## 6.2 VERUNREINIGUNGEN DER PROBEN

Die Qualität der Proben wurden mittels hochaufgelöste MAS Spektren (auch Doppelquanten gefiltert) untersucht. Unter statischen Bedingungen ist die chemische Auflösung unzureichend.

### 6.2.1 Hochaufgelöste Spektren

Abbildung 22 zeigt MAS Spektren von leeren 20 nm bzw. 60 nm Poren. Man erkennt ein deutliches, relativ breites Signal (ca. 12 kHz Halbwertsbreite), welches die von der Herstellung zurückgebliebene Verunreinigung charakterisiert. Einzelne Resonanzen sind deutlicher ausgeprägt, können aber keiner chemischen Gruppe genau zugeordnet werden. Die Referenzierung der ppm-Skala erfolgte extern mit Alanin. Da, wie bereits in Kapitel 5.2.1 erwähnt, das Aluminiumoxid das Magnetfeld am Ort der Messung beeinflusst ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. Es liegt nah diese gemessene Intensität dem in den Poren verbliebenem Wasser und oberflächlich gebundenen OH-Gruppen zuzuschreiben.

Die Ergebnisse zeigen aber rein qualitativ, dass es Verunreinigungen in den Proben gibt, die ebenfalls ein Protonensignal in der Messung liefern. Ebenso zeigen die Doppelquanten-gefilterten Spektren bei der kurzen Anregungszeit von  $2\tau_r = 2/\nu_{\text{rot}} = 66,67 \mu\text{s}$  eine gewisse Intensität, was auf eine sehr hohe residuale, dipolare Kopplung hinweist und die These der oberflächlich gebundenen OH-Gruppen stützt. Die Tatsache, dass bei so kurzen Zeiten ein messbares Doppelquantensignal erzeugt werden kann macht deutlich, dass derartige Signalanteile zwingend bei allen weiteren Messungen der Dynamik unterdrückt werden müssen.

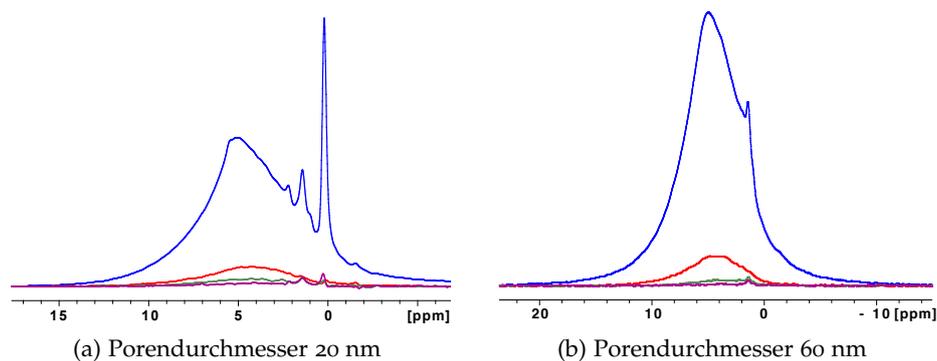


Abbildung 22: MAS Spektren (Rotation mit 30 kHz) einer leeren AAO Membran bei kurzen Anregungszeiten. Blau: normales Spektrum, rot: Doppelquanten gefiltertes Spektrum mit einer Anregungszeit von  $2\tau_r=66,67 \mu\text{s}$ , grün:  $4\tau_r=133,33 \mu\text{s}$ , violett:  $8\tau_r=266,66 \mu\text{s}$

Spektren von infiltrierten Proben unter statischen Bedingungen (Abbildung 23a) zeigen von dem Untergrundsignal der Poren nur wenig. Man erkennt bei 20 nm eine sehr breite Untergrundkomponente, welche aber aufgrund der Größe des Hauptsignals (PB) leicht übersehen werden kann.

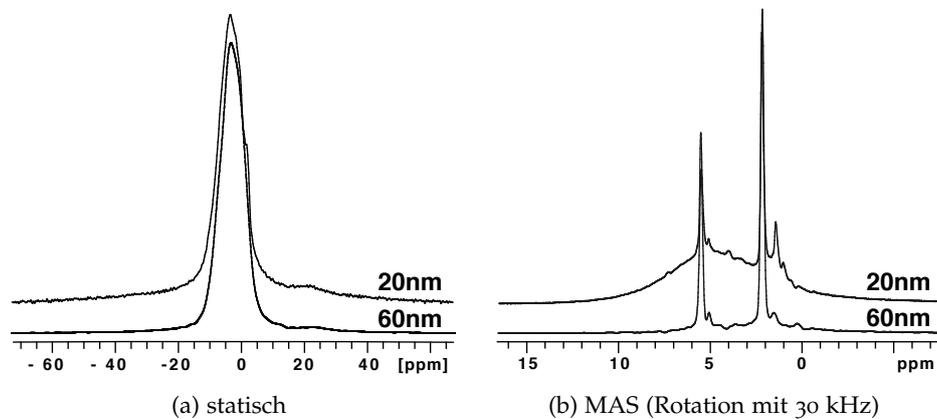


Abbildung 23: Spektren für PB 196 kDa in 20 nm und 60 nm Poren. Daten teilweise veröffentlicht in [Hofmann et al., 2011]

Anders sieht es unter MAS aus. Abbildung 23b zeigt deutlich wie groß der Anteil des Hintergrundsignals bei 20 nm und 60 nm Porendurchmesser variiert. Offensichtlich ist in den kleineren Poren das prozentuale Volumen von Restwasser und OH-Gruppen relativ zum Gesamtsignal weitaus größer. Dies kann zum einen an der geringeren Porosität der 20 nm Membranen liegen oder zum anderen an der größeren Kapillarität, welche invers proportional zum Porenradius ist.

Die in Abbildung 23a und 23b gezeigten Spektren von PB mit 196 kDa sind natürlich nur exemplarisch dargestellt. Selbige Messungen wurden mit nahezu allen verwendeten Molekulargewichten durchgeführt. Es zeigte sich überall das gleiche, porengrößenabhängige Bild.

Des Weiteren konnten die Messungen infiltrierter Membranen zur weiteren Qualitätssicherung der Proben genutzt werden. Durch eine genaue Referenzierung des Protonensignals mittels Referenzsubstanz (Alanin -  $C_3H_7NO_2$ ) und der bekannten Einwaage des vermessenen Rotors lässt sich die genaue Masse an Polymer in den AAO Membranen bestimmen. Hierfür ist zuerst die genaue Einwaage des Referenzrotors zu bestimmen. Im speziellen Fall lag diese bei 9,1 mg, was bei einer molaren Masse von 89,1 g/mol einer Protonenmasse von 0,715 mg entspricht. Diesem Wert wird ein spezifisch gemessener Integralwert zugeordnet.

Die Wiederholeinheit von PB hat eine molare Masse von 54 g/mol. Davon entfallen 6 g/mol auf die Protonen. Weiß man nun die genaue Einwaage des Rotors und erhält durch eine Messung das Integral des PB Spektrums kann man die Masse des Polymers ermitteln. Anhand von der in Kapitel 4.2. definierten Gleichung 82 lässt sich daraus die Porosität der Probe unter der Annahme vollständiger Füllung berechnen. Die erwarteten Werte liegen bei 10 % bis 15 % für 20 nm Poren bzw. ca. 30 % für 60 nm Poren und konnten in den meisten Fällen verifiziert werden. Sollte eine Probe von diesen Zah-

len abweichen wurde mit ihr nicht weiter experimentiert. Dies kam nur in vereinzelt Fällen vor und ist möglicherweise auf eine nicht vollständige Entfernung des Polymerreservoirs oberhalb der Poren zurückzuführen oder auf fehlerhafte Membranen mit verstopften Öffnungen.

Ganz entscheidend für diese quantitativen NMR Messungen sind, dass der  $90^\circ$ -Puls exakt bestimmt wurde, die Verstärkung des Empfängers (*Receiver Gain*) während allen Messungen konstant gehalten wurde und immer mit vollständiger Magnetisierung gemessen wurde (Wartezeit zwischen den Experimenten *recycle delay* sollte mindestens fünf Mal der  $T_1$ -Relaxationszeit entsprechen).

### 6.2.2 Anpassungen von geeigneten Filtersequenzen

Schlussfolgernd aus den Ergebnissen von Kapitel 6.2.1 muss zwingend ein Weg gefunden werden die Anteile des Hintergrundsignals bei den eigentlichen Messungen der Dynamik zu unterdrücken. Dies kann durch das Vorschalten geeigneter Filtersequenzen bewerkstelligt werden.

Um einen Referenz-Datensatz für die Qualität verschiedener Filter zu haben wurde ein  $T_2$  Hahn-Echo Experiment unter MAS bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz durchgeführt (PB 55 kDa in 20 nm Poren). Durch eine geeignete Zerlegung des Spektrums in Signalanteile der Verunreinigung und die des Polymers konnte die  $T_2$  Kurve einerseits für das komplette Protonensignal und andererseits für den Polymeranteil separiert werden (schwarze und rote Punkte in Abbildung 24).

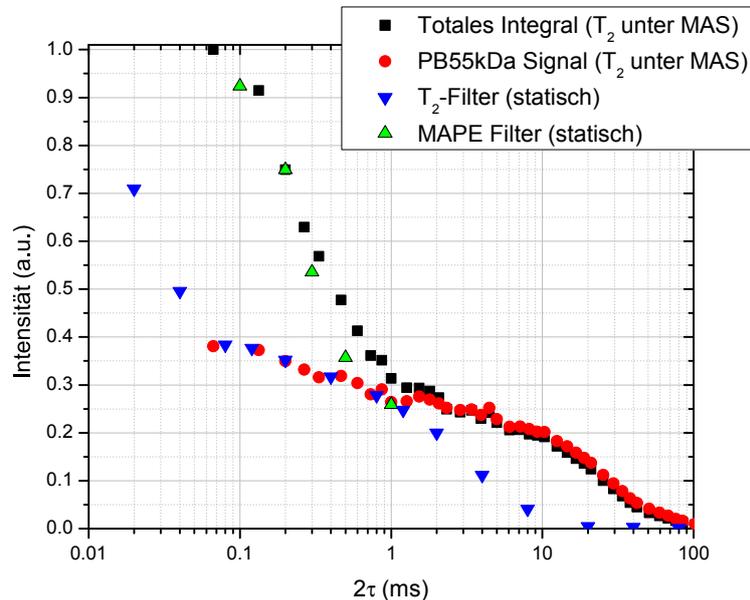


Abbildung 24:  $T_2$  Hahn-Echo Ergebnisse unter MAS im direkten Vergleich zum Signalabfall unter statischen Bedingungen für  $T_2$ - und MAPE Filter, dargestellt über eine äquivalente Zeitskala verdeutlichen den Signalverlust bei verschiedenen Filtersequenzen (PB 55 kDa in 20 nm Poren)

Es ist deutlich zu sehen, dass das eigentliche Polymersignal erst bei 40 % der Gesamtintensität beginnt. 60 % des Protonensignals sind also dem Hintergrund bzw. der Verunreinigung zuzuschreiben.

Um bei nachfolgenden Messungen nur das Polymer anzuregen eignen sich Magnetisierungsfiler, welche phasenspezifisch Magnetisierung in Mehrkomponentensystemen selektieren können. Das *Magic and Polarization Echo* (kurz MAPE) [Demco et al., 1995, Mauri et al., 2008] selektiert Komponenten mit schwacher Dipolkopplung basierend auf einem für stark gekoppelte Kerne nicht verschwindendem dipolaren Hamiltonian, welcher dephasierend wirkt. Für Filterzeiten innerhalb eines gewissen Zeitfensters werden Kerne mit sehr starker Kopplung nicht refokussiert und nur die Magnetisierung der schwach gekoppelten Anteile verbleibt.

Die grünen Symbole in Abbildung 24 zeigen den Intensitätsverlauf für Filterzeiten entsprechend der  $T_2$ -Zeitachse. Bei Zeiten größer 1 ms bricht der MAPE-Filter zusammen und für das Spektrum konnte keine Phasenkorrektur mehr durchgeführt werden. Der Intensitätsverlauf der  $T_2$ -Kurve des Gesamtsignals zeigt, dass erst in diesem Zeitbereich die Hintergrundkomponente ausreichend unterdrückt wird, um nur das Polymer anzuregen. Folglich konnte dieser Filter also nicht verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit der Filterung bietet der  $T_2$ -Filter [Hahn, 1950, Werkhoven et al., 2003, Huster et al., 2002]. Dieser selektiert die Komponenten des Signals mit schwacher Kopplung (und langem  $T_2$ ). Fest gebundene Anteile, welche eine geringe Mobilität und daher eine starke dipolare Restkopplung zeigen gehen somit verloren und nur die Fraktion des mobilen Spin-Signals wird refokussiert.

In Abbildung 24 zeigen die blauen Symbole den Signalverlauf des  $T_2$ -Filters in einer statischen Messung gegenüber der eingestellten Filterzeit. Man erkennt, dass sich das Hintergrundsignal der Poren bereits nach einer sehr kurzen Zeit von 40  $\mu$ s nahezu vollständig unterdrücken lässt und der Filter auch bei längeren Zeiten nicht zusammenbricht. Die Sequenz erfüllt demnach die nötigen Voraussetzungen um sie bei allen weiteren Messungen anzuwenden.

Um eine geeignete Filterzeit herauszufinden wurden für alle vermessenen Proben eine  $T_2$ -Kurve aufgenommen. Abbildung 25 zeigt exemplarisch den Verlauf für PB 87 kDa in 60 nm Poren und 55 kDa in 20 nm Poren. Grau eingefärbt ist der zur Verfügung stehende Filter-Zeitraum. Grundlegend zeigte sich für beide Porengrößen bei sämtlichen Proben das gleiche Bild. In den 60 nm Poren beträgt der Anteil des Hintergrundsignals rund 20 %, während er bei den 20 nm Poren bei gut 60 % liegt. Um diese Komponente zuverlässig zu unterdrücken wurde für weitere Messungen eine Filterzeit von 200  $\mu$ s gewählt. Damit wurde sicher gestellt, dass die in statischen  $^1\text{H}$  gemessene dipolare Restkopplung tatsächlich nur von der Signalintensität des Polymers stammt.

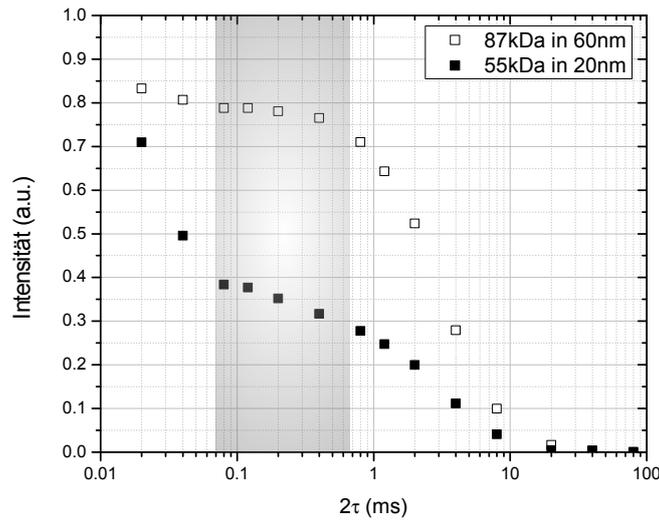


Abbildung 25:  $T_2$  Hahn-Echo Ergebnisse für die Auswahl passender Filterzeiten

### 6.2.3 Oberflächenmodifizierung der AAO Template

Die Untersuchung der Bindung von ODPa an den Aluminiumoxid Membranen und der Grad der Modifizierung erfolgte mittels hochauflösender MAS NMR. Die aliphatischen ODPa-Resonanzen sind von denen des Polymers und des breiten Hintergrundsignals der AAO Membranen gut zu unterscheiden (Abbildung 26).

Da auch das Spektrum der nicht modifizierten 60 nm x 100 µm Membran gemessen wurde, konnte der spektrale Anteil des Modifizierers separiert und mittels absoluter Kalibrierung (analog der Beschreibung in Kapitel 6.2.1) die Oberflächen-Schichtdicke von ODPa auf 1 nm bestimmt werden. Diese stimmt mit der ausgestreckten Länge einer Octadecyl-Kette überein und lässt auf eine dichte Benetzung schließen. Die gleiche Methode wurde genutzt, um den Füllgrad der modifizierten Probe zu bestimmen. Es zeigt sich, dass eine komplette Füllung nicht erzielt werden konnte, was im Spektrum anhand der im Vergleich zur unmodifizierten Probe niedrigen Intensität der PB Resonanzen offensichtlich ist. Offenbar kommt es zu verstopften Poren, welche eine Infiltration behindern.

Die verhältnismäßig starke, dipolare Kopplung der relativ breiten ODPa Resonanzen wird unter anderem durch auftretende Rotationsseitenbänder (nicht gezeigt) bestätigt. Zudem zeigen Doppelquanten-gefilterte MAS Spektren für kurze Anregungszeiten ein Signal im Spektrum, was diese Aussage stützt. Bei statischen Messungen könnte das ODPa Signal daher mit einem dipolaren Filter unterdrückt werden und nur das PB selektiv angeregt werden. Dies wurde aber bisher nicht weiter verfolgt. Ebenso könnte die Oberflächenschicht mit kurzer Doppelquantenkohärenzselektion als Polarisationsquelle für Spindiffusionsexperimente dienen, um Eigenschaftsgradienten zu untersuchen.

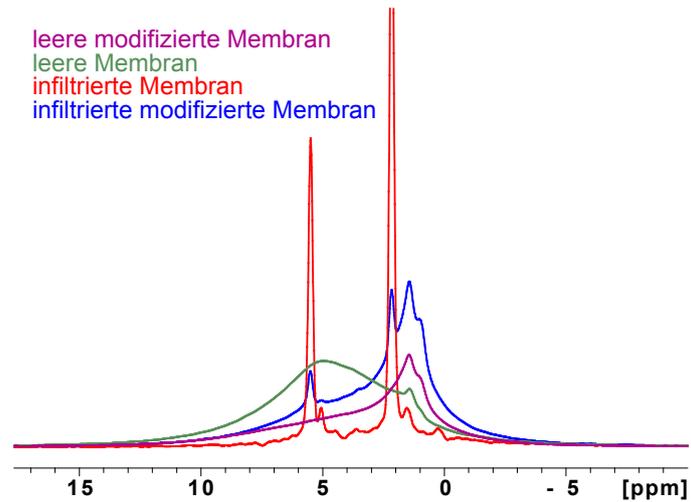


Abbildung 26: Hochaufgelöste MAS Spektren (Rotation 30 kHz) von leeren und mit PB 87 kDa infiltrierten ODP A modifizierten Membranen mit 60 nm Durchmesser. Das Spektrum der infiltrierten und nicht modifizierten Membran ist auf 10 % der Intensität herunterskaliert.

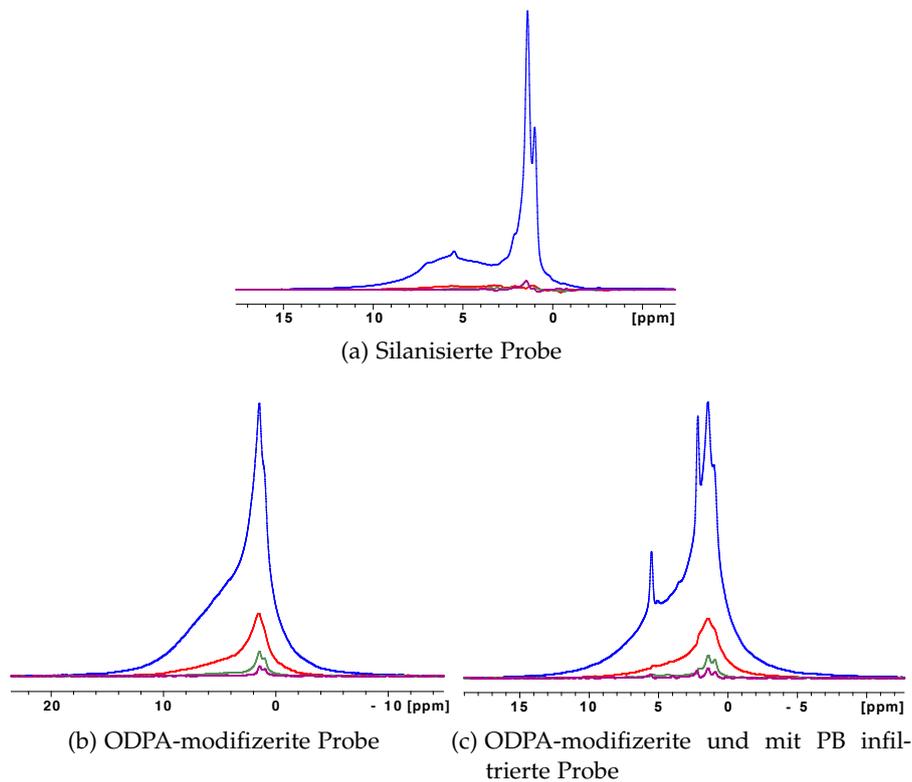


Abbildung 27: MAS Spektren (Rotation mit 30 kHz) von oberflächenmodifizierten, ungefüllten Proben mit einem Durchmesser von 60 nm bei kurzen Anregungszeiten. Blau: normales Spektrum, rot: Doppelquanten gefiltertes Spektrum mit einer Anregungszeit von  $2\tau_r=66,67 \mu\text{s}$ , grün:  $4\tau_r=133,33 \mu\text{s}$ , violett:  $8\tau_r=266,66 \mu\text{s}$

## 6.3 DIFFUSIONSMESSUNGEN

Um zu überprüfen, ob die Polymerketten in den Nanoporen sich tatsächlich frei bewegen können, nicht alle an der Oberfläche haften und theoretisch ein thermiales Relaxationsverhalten zeigen können ist es von essenzieller Bedeutung die Bewegung auf großen Zeitskalen (Diffusion) zu untersuchen. Dies kann mit Hilfe von NMR Diffusionsexperimenten überprüft werden, welche Aussagen über die Diffusion auf Längenskalen weniger Mikrometer erlaubt. Die erwarteten Effekte sind im Vergleich zur Schmelze aber eher klein.

Für diese Messungen (durchgeführt mit Hilfe von Patrick Judeinstein und Frank Lange) mussten perfekt orientierte Stapel an AAO Membranen in ein NMR Röhrchen gepackt werden, da nur die Bewegung entlang der Pore gemessen werden kann. Die isotrope Diffusion der Schmelze wird durch die Porenwände begrenzt. Daher ist die mittlere quadratische Verschiebung rechtwinklig zur Pore limitiert durch deren Durchmesser. Dies führt in PFG-NMR-Experimenten zu Beugungsmustern in der Echo-Dämpfungskurve [Söderman and Jönsson, 1995, Price, 1997]. Die Experimente sind schwierig, nicht nur wegen der aufwendigen Probenpräparation. Durch die relativ kurze  $T_2$ -Zeit der Polymerketten in den Poren wird das Signal-zu-Rauschverhältnis stark herabgesetzt, gleichzeitig begrenzt es die Gradienten En- und Dekodierungszeit und die Gradientenstärke ist für derart kleine Diffusionskoeffizienten nicht ausreichend. Daher war es nur möglich die in Tabelle 2 aufgelisteten Proben zu vermessen.

Probe/Temp.	Schmelze	60 nm Poren	20 nm Poren
2 kDa / 303 K	$24 \pm 1$	$29 \pm 2$	$12,6 \pm 0,1$
2 kDa / 343 K	$125 \pm 7$	$100 \pm 20$	$50 \pm 1$
4,2 kDa / 303 K	$7,40 \pm 0,04$	$7,4 \pm 0,5$	–
4,2 kDa / 343 K	$34,1 \pm 0,5$	$27 \pm 5$	$4,8 \pm 1$
11,4 kDa / 303 K	$0,86 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,05$	–
11,4 kDa / 343 K	$3,67 \pm 0,15$	$2,8 \pm 0,2$	$1,95 \pm 0,2$
24,3 kDa / 343 K	$0,45 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,02$	–
196 kDa / 343 K	$0,023 \pm 0,003$	–	–

Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten von PB in der Schmelze und in AAO Membranen gemessen bei PFG NMR. Die Einheit von D ist  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Auf der Zeitskala des Experiments kann das Polymer nicht durch die ganze Pore diffundieren (Vergleich PB 2 kDa Schmelze, 343 K - Tabelle 2,  $\Delta = 100 \text{ ms}$ ,  $\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 1.6 \mu\text{m}$  im Vergleich zu einer Porenlänge von  $100 \mu\text{m}$ ). Man sieht, dass die Diffusion von 1,4-Poly(butadien) in AAO Nanoporen verlang-

samt ist. Relativ zur Schmelze ist sie mit statistischer Signifikanz um 30 % bis 50 % in den kleinsten Poren reduziert.

Während eine Kette von der Mitte der Pore zur Oberfläche diffundiert wird diese temporär an der Wand festgehalten. Daher ist die Mobilität in z-Richtung (entlang der Pore) behindert. Die Stärke dieser Interaktion, welche durch die begrenzenden Wände hervorgerufen wird, ist proportional zur zeitlich gemittelten Anzahl an Oberflächenkontakten.

Es gibt keine Anzeichen von permanent unbeweglichen oder absorbierten Ketten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Polymerketten aller Proben, die nachfolgend mit MQ NMR untersucht wurden, frei sind und über große Wegstrecken ungehindert diffundieren können.

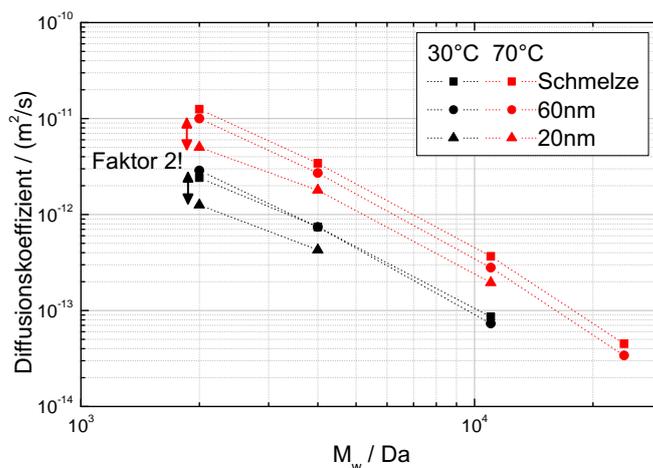


Abbildung 28: Ergebnisse der PFG NMR Messungen

Um die Grenze von 24 kDa zu überwinden (oberhalb dieses Molekulargewichts wird die Diffusion für den maximal verfügbare Gradientenstrom zu langsam) werden derzeit Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Wiederaufbau nach Photobleichung (FRAP) als Kollaboration der Uni Osnabrück und der Uni Lübeck durchgeführt. Dabei werden AAO Nanoporen mit Farbstoff markiertem PB infiltriert und dieser an einer Stelle ausgebleicht. Die Wiederkehr der Fluoreszenzintensität gibt dann Aufschluss über die Materialdiffusion in den Nanoporen.

## 6.4 ERGEBNISSE DER DOPPELQUANTEN-EXPERIMENTE

### 6.4.1 Pulverproben

Nachdem nun alle Vorbetrachtungen zur Probencharakterisierung abgeschlossen sind und die Langzeitdynamik mit Hilfe der PFG NMR untersucht wurden sollen hier die Ergebnisse der Multiquanten-Experimente dargelegt werden.

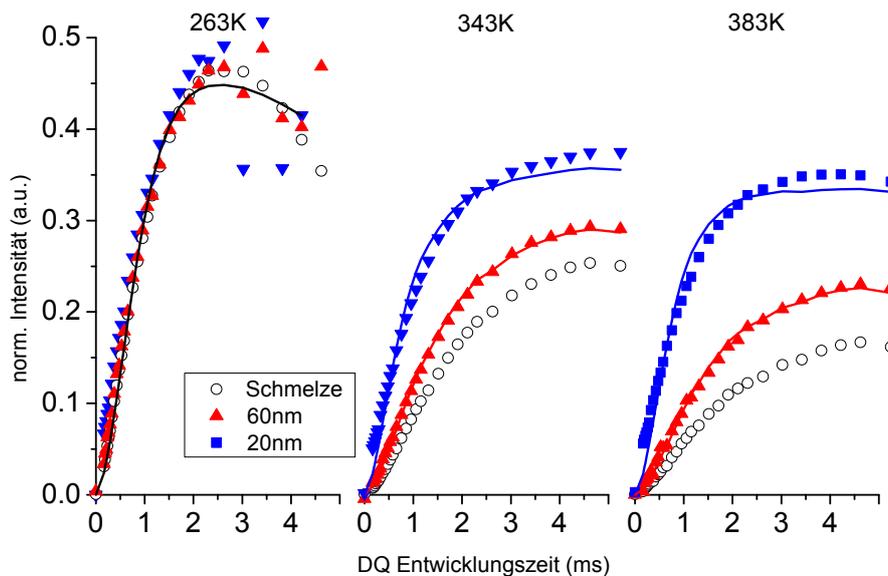


Abbildung 29: Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven für PB mit einem Molekulargewicht von 87 kDa in 20 nm und 60 nm im Vergleich zur Schmelze bei verschiedenen Temperaturen; Grafik veröffentlicht in [Ok et al., 2010].

Erste Ergebnisse an PB mit einem Molekulargewicht von 87 kDa sind in Abbildung 29 dargestellt. Sie zeigen normalisierte Doppelquantenaufbaukurven in Poren von 20 nm und 60 nm Durchmesser für verschiedene Temperaturen. Bei 263 K (ca. 90 K über der Glasübergangstemperatur) zeigen sich nur minimale Effekte durch die Nanoporen [Ok et al., 2010].

Der Kurvenverlauf ähnelt dem eines Polymer-Netzwerks, welches durch ein Intensitätsplateau bei 50 % charakterisiert wird. Die apparente, dipolare Restkopplung kann hier mit einem Wert von  $D_{\text{res}}/2\pi = 180 \text{ Hz}$  angepasst werden, entsprechend einer lokalen Ordnung, die mit dem Verschlaufungsabstand ab abwesender Reptation konsistent ist [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010].

Bei höheren Temperaturen wird die lokale Ordnung in der Schmelze durch die Reptation der Ketten verringert. Der weitaus steilere Anstieg der normalisierten DQ-Intensität in den Poren spiegelt direkt die zusätzliche Interphaseninduzierte Anisotropie der Mobilität in den Nanoporen wieder [Ok et al., 2010].

Abbildung 30 vervollständigt die Abbildung 29 um den gesamt gemessenen Temperaturbereich und zeigt zusätzlich Ergebnisse in Poren mit 255 nm Durchmesser. Man erkennt, dass ein deutlich messbarer Effekt erst bei höheren Temperaturen auftritt. Je kleiner der Porendurchmesser, desto steiler ist der Kurvenverlauf. Bemerkenswert ist auch, dass selbst in Poren von 255 nm Durchmesser ein messbarer Effekt zu sehen ist.

In den 2011 veröffentlichten Publikationen von Fabian Vaca Chavez und Kay Saalwächter [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011a] wurde gezeigt, wie sich die Orientierungsautokorrela-

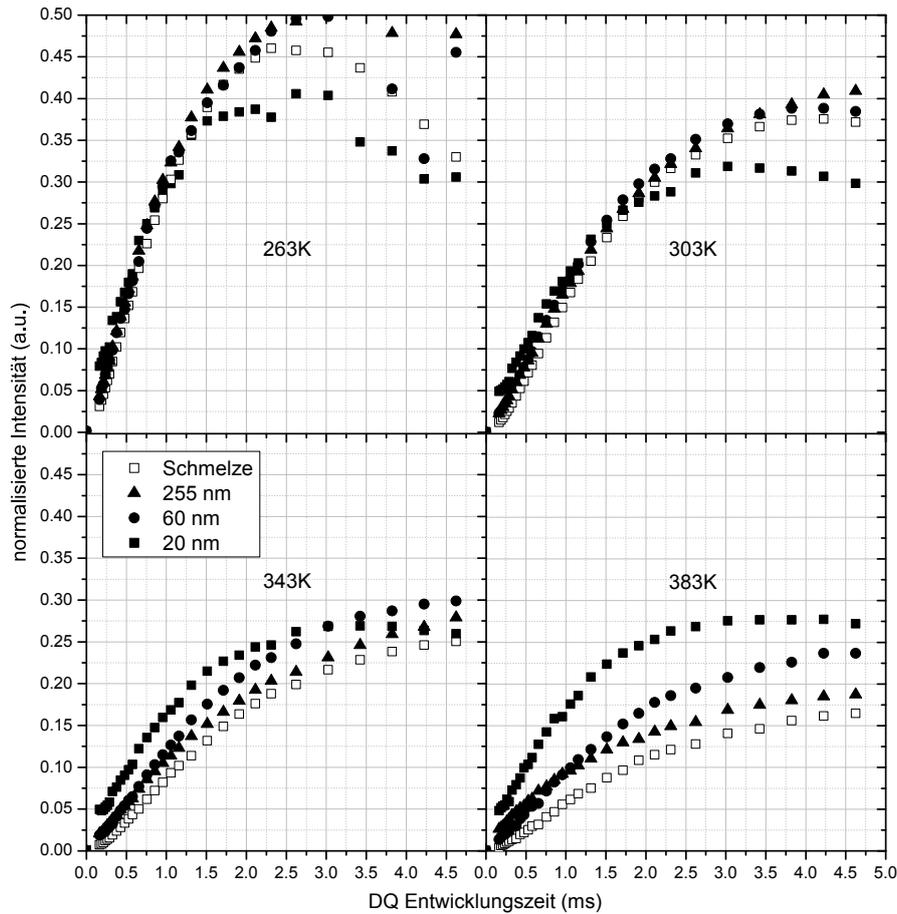


Abbildung 30: Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven für PB mit einem Molekulargewicht von 87 kDa in 20 nm, 60 nm und 255 nm Poren im Vergleich zur Schmelze bei verschiedenen Temperaturen. Der leicht andere Kurvenverlauf im Vergleich zu Abbildung 29 bei einer Temperatur von 343 K ergibt sich aus einer neu hergestellten Probe.

tionsfunktion  $C(t/\tau_e)$  mit Hilfe der gemessenen normierten Doppelquantenaufbaukurven bei verschiedenen Temperaturen durch Anwendung von Zeit-Temperatur-Superposition über viele Dekaden auf der Zeitachse ermitteln lässt. Dies macht deutlich, dass Messungen bei verschiedenen Temperaturen die Dynamik in verschiedenen Zeitbereichen widerspiegelt. In [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b], Abbildung 3(a) sind Ergebnisse für PB mit identischem Molekulargewicht, wie in der hier gezeigten Abbildung 30. Man erkennt, dass die Ergebnisse bei 263 K dem Übergang von Doi-Edwards-Regime I zu II zuzuordnen sind. Messungen bei höheren Temperaturen liegen im Regime III. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Dynamik der Polymerschmelze erst im Bereich der Reptation von den begrenzenden Nanoporen beeinflusst wird. Im *constrained Rouse* Regime zeigen sich bis auf die bereits erwähnten, kleinen Effekte (stärkere Verschlaufungsinduzierte Anisotropie der Kettendynamik in den kleinsten Poren) keine Veränderungen.

Hofmann et al. [Hofmann et al., 2011] untersuchten dieselben Proben (PB mit  $M_w = 87$  kDa in Poren von 20 nm und 60 nm Durchmesser) mittels Field-Cycling-NMR. Durch Messung der longitudinalen Relaxationszeit als Funktion der Larmorfrequenz ist es möglich die Orientierungsautokorrelationsfunktion in Doi-Edwards-Regime 0 und I zu erhalten. Dabei zeigte sich, dass die Glasdynamik nicht von den begrenzenden Poren beeinflusst wird, jedoch die Mobilität in Regime II im Vergleich zur Schmelze deutlich verlangsamt ist.

Eine Zeit-Temperatur-Superposition der in den Nanoporen gemessenen Daten zu  $C(t/\tau_e)$  ist nicht möglich, was auf deutlich hervorgetretene Inhomogenitäten zurückzuführen ist, welche die Form der gemessenen  $I_{nDQ}(\tau_{DQ})$  bei kurzen Zeiten beeinflussen und damit die Näherung  $I_{nDQ} \sim C(t/\tau_e)\tau_{DQ}^2$  hinfällig machen. Die 20 nm Poren zeigen ein nahezu temperaturinvariantes Verhalten, welche auf ein netzwerkartiges Plateau in  $C(t/\tau_e)$  deutet [Ok et al., 2010].

Eine erste halb-quantitative Analyse der Daten konnte unter der Vereinfachung getätigt werden, dass die Schmelze in der Mitte der Pore nicht von der begrenzenden Pore beeinflusst wird und es eine netzwerkartige Komponente in der Interphase mit einer gegebenen Restkopplungskonstante und keiner Langzeitrelaxation gibt. Diese Komponente erreicht ein Langzeitplateau von 50 % Intensität in der normalisierten Doppelquantenintensität (vgl. Abbildung 29, 263 K). Der Anteil der unveränderten Schmelze kann numerisch anhand gemessener Daten interpoliert werden.

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}, D_{res}) = f \cdot \frac{1}{2} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{2}{5} (D_{res} 2\pi)^2 \tau_{DQ}^2 \right\} \right) + (1 - f) I_{nDQ-Schmelze} \quad (83)$$

Die gestrichelten Linien in Abbildung 29 zeigen die Anpassung (Gleichung 83, skaliert auf gemessene Daten der reinen Schmelze), welche den Anteil an begrenzender Fraktion  $f$  auf  $15 \% \pm 2 \%$  für 60 nm Poren und  $45 \% \pm 5 \%$  für 20 nm Poren bestimmt. Dies kann mittels Gleichung 84 auf eine Schichtdicke  $d$  von ca. 2,5 nm zurückgeführt werden, welche signifikant kleiner als der Gyrationradius des Polymers ist.

$$\begin{aligned} V_{au\ddot{a}u\ddot{a}en} - V_{innen} &= A_{Kreistring} \cdot h \\ \pi r^2 h - \pi r^2 h \cdot (1 - f) &= (2r - d) d \pi \cdot h \\ d &= r \pm \sqrt{r^2 (1 - f)} \end{aligned} \quad (84)$$

Chassé et al. [Chasse et al., 2011] und Lange et al. [Lange et al., 2011] etablierten einen neuen Weg, um dipolare Kopplungskonstanten durch gleichzeitiges Anpassen der Doppelquantenaufbaukurve und des Summensignals  $I_{\Sigma MQ}$  zu bestimmen. Damit werden beide Funktionen in einen Struktur- und in einen Relaxationsterm aufgeteilt (analog zu Gleichung 62). Der Relaxationsanteil wird mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst. Lange et al. fanden empirisch heraus, dass sich diese Funktion besser zur Anpassung eignet. Der Strukturterm setzt ein Polymernetzwerk voraus, was als Modell für die Interphase einen guten Kompromiss darstellt. Modifiziert man

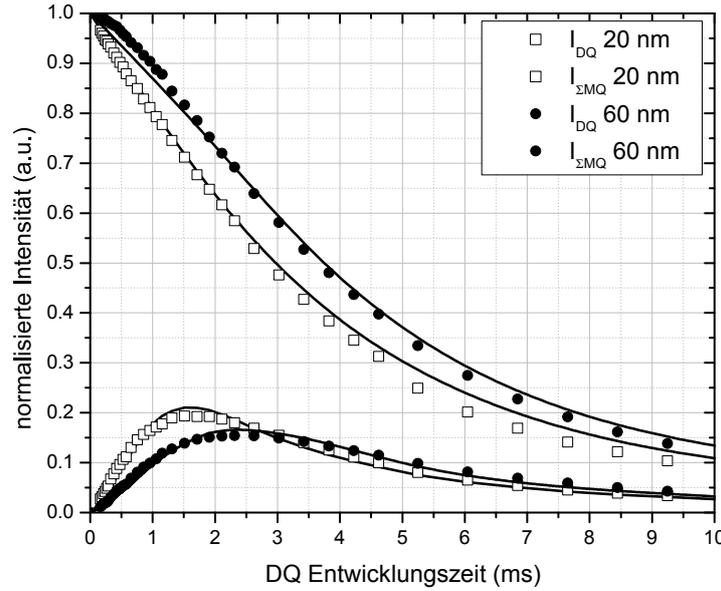


Abbildung 31: Bimodale Anpassung von Doppelquantenaufbau und Summensignal von PB mit einem Molekulargewicht von 87 kDa in Poren mit 20 nm und 60 nm Durchmesser. Für die Anpassung wurde Gleichung 85 und 86 verwendet, sowie das separat gemessene Signal der reinen Schmelze.

diese Funktion, indem die gemessene Fraktion der Schmelze mit in die Gleichungen 85 und 86 einbezieht, kann man wesentlich präzisere Werte für die Kopplungskonstanten erhalten und die Daten über einen großen Zeitbereich anpassen.

$$I_{DQ}(\tau_{DQ}) = f \cdot \left[ 1 - \exp\left(- (0.378 \cdot 2\pi D_{res} \tau_{DQ})^{1.5}\right) \cdot \cos(0.583 \cdot 2\pi D_{res} \tau_{DQ}) \right] \cdot \exp\left[- (\tau_{DQ}/\tau)^\beta\right] + (1 - f) I_{DQ_{Schmelze}} \quad (85)$$

$$I_{\Sigma MQ}(\tau_{DQ}) = f \cdot \exp\left[- (\tau_{DQ}/\tau)^\beta\right] + (1 - f) I_{\Sigma MQ_{Schmelze}} \quad (86)$$

Grundlage bildet dieselbe Annahme wie bei der ersten Methode. Die Schmelze im Inneren der Pore wird nicht von der begrenzenden Wand beeinflusst und kann in den Gleichungen durch interpolierte, gemessene Daten beschrieben werden, welche durch die Interphase fraktioniert werden. Die Größe der Interphasenfraktion  $f$  kann ebenfalls auf eine Schichtdicke  $d$  umgerechnet werden unter der Annahme, dass das gemessene Protonensignal ausschließlich von PB herrührt, welches sich innerhalb der Poren befindet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst und zeigen hinsichtlich der Schichtdicke einen konsistenten, Porengrößen- und Molekulargewichtsunabhängigen Wert von ca. 3 nm. Dies kann als gute Übereinstimmung mit den

zuvor ermittelten Zahlen angesehen werden. Die zeitgleich angepasste apparente, dipolare Kopplungsstärke  $D_{\text{res}}$  der Randschicht liegt Bereich von wenigen hundert Hertz, was auf einen höheren Grad an Restordnung, als in der Schmelze hinweist.

Probe/Porendurchmesser	f / %	d / nm	$D_{\text{res}}$ / Hz
196 kDa / 60 nm	$0,287 \pm 0,006$	$4,7 \pm 0,2$	$194 \pm 5$
196 kDa / 20 nm	$0,441 \pm 0,008$	$2,5 \pm 0,1$	$304 \pm 8$
87 kDa / 60 nm	$0,189 \pm 0,007$	$3,0 \pm 0,2$	$123 \pm 5$
87 kDa / 20 nm	$0,518 \pm 0,014$	$3,1 \pm 0,2$	$200 \pm 10$
55 kDa / 60 nm	*	*	*
55 kDa / 20 nm	$0,500 \pm 0,010$	$2,9 \pm 0,2$	$62 \pm 21$

Tabelle 3: Anpassungsergebnisse der Multiquanten-Messungen mit Hilfe von Gleichung 85 und 86; Restkopplungskonstanten ( $D_{\text{res}}$ ) und Oberflächenschichtdicke (d) für verschiedene Proben. \* Keine stabile Anpassung möglich.

An diesem Punkt kann die Hypothese formuliert werden, dass die Längenskala, der durch die Begrenzung hervorgerufene Anisotropie der Segmentbewegung, abhängig vom Verschlaufungsabstand ist und nicht vom Gyrationradius abhängt. Dies wird gestützt durch Ergebnisse an PDMS Proben in Emulsion [Ok et al., 2010], welche Begrenzungseffekte auf größeren Längenskalen ( $M_e \approx 12$  kDa) zeigten. Die Tatsache, dass der Grad der Anisotropie der Polymerdynamik in Doi-Edwards Regime II und III von der Verschlaufungsdichte abhängt, unterstreicht diese These. Lokale, schnelle Bewegungen sind räumlich durch die Verschlaufungen begrenzt und werden bei der NMR Messung ausgemittelt. Gleichzeitig könnten sie möglicherweise den Effekt der Wand-induzierten Anisotropie auf dieser Längenskala limitieren.

Krutyeva et. al [Krutyeva et al., 2013] haben kürzlich Ergebnisse bezüglich der Dynamik (gemessen mit Neutronenstreuung) von PDMS in AAO Nanoporen veröffentlicht. Da dieses Polymer an den Wänden der Poren haftet (Adsorption), erwartete man Resultate, die sich mit denen von PB nicht zwangsläufig decken müssen. Jedoch zeigte sich, dass die Begrenzung zu einer immobilisierten Randschicht von 3 bis 4 nm Dicke führt. Dies widerspricht der Theorie der Längenskalierung der anisotropen Interphase bezüglich dem Verschlaufungsabstand (= Röhrensegmentlänge des Tube-Reptation Modells [de Gennes, 1971]), welcher bei PDMS ca. 7 nm beträgt [Mark, 2007]. Gleichzeitig erwähnen Krutyeva et. al jedoch künstliche, Wand-induzierte Verschlaufungen, welche die Dynamik auf einer Schichtdicke von 6,5 nm verringern. Die Schmelze im Zentrum der Pore wird von den Porenwänden nicht beeinflusst.

Betrachtet man den normalisierten Doppelquantenaufbau für beide Porengrößen, für verschiedene Molekulargewichte, bei einer festen Temperatur

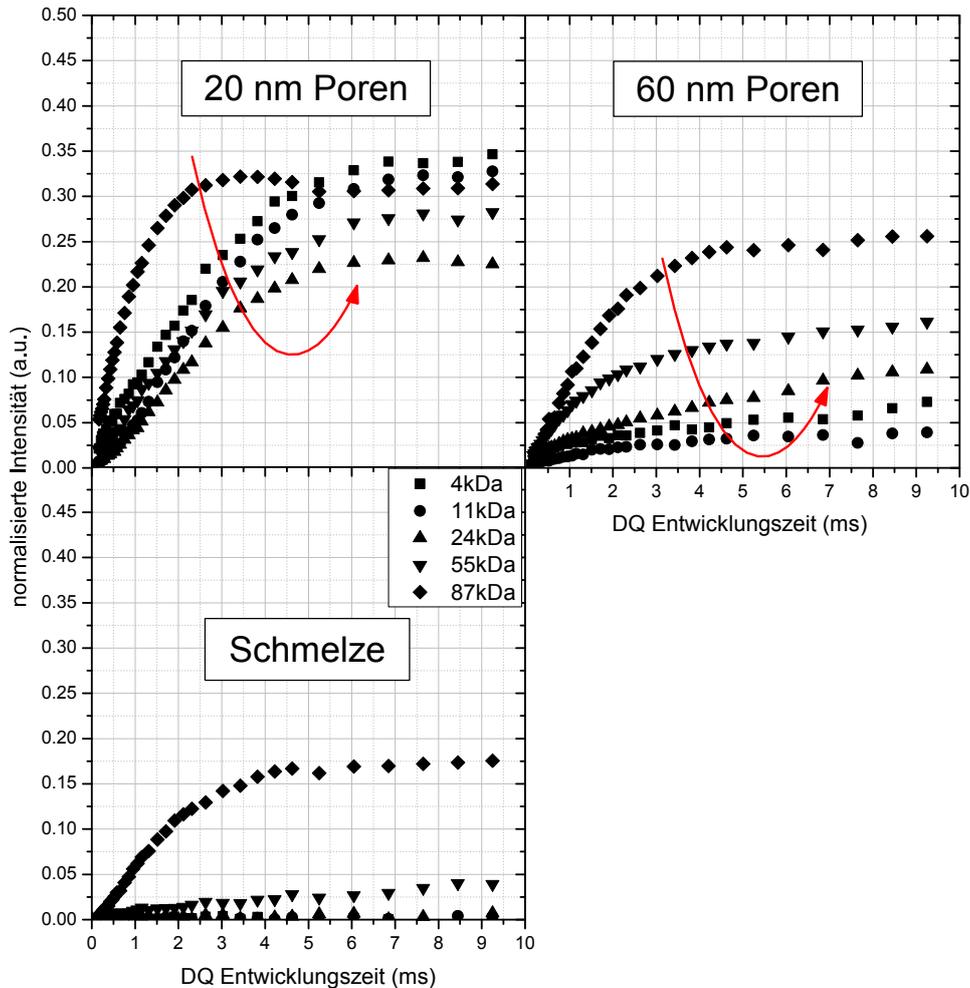


Abbildung 32: Normalisierte Doppelquantenintensität für verschiedene Molekulargewichte von PB in 20 nm und 60 nm Poren, sowie in der Schmelze bei einer Temperatur von 383 K. Die AAO Membranen wurden zu einem Pulver zerkleinert.

von 383 K, um sicher zu stellen, dass man sich im Reptationsregime befindet, ergibt sich ein interessanter Verlauf (Abbildung 32). Während die Schmelze, wie zu erwarten, unterhalb eines Molekulargewichts von 55 kDa kaum noch Intensität liefert, zeigen die Messungen in den Nanoporen selbst bei kleinen Molekulargewichten nah dem Verschlaufungsmolekulargewicht  $M_e$  ein deutliches Signal. Betrachtet man den Intensitätsverlauf für eine feste Entwicklungszeit  $\tau_{DQ}$  im Anfangsbereich, so findet man ein ausgeprägtes Minimum bei 24 kDa in den Poren mit 20 nm und bei 11 kDa in den Poren mit 60 nm Durchmesser. Eine grobe Abschätzung des in einer für die Doppelquantensequenz charakteristischen Zeit von 1 ms zurückgelegten Weges eines Polymersegments unter Zuhilfenahme der in Tabelle 2 aufgeführten Diffusionskoeffizienten ( $D \sim \langle r^2 \rangle / (6t)$ ) zeigt, dass diese bei einem Molekulargewicht von 24 kDa gerade 17 nm beträgt und damit ungefähr mit dem Durchmesser der Pore übereinstimmt. Bei  $M_w = 11$  kDa beträgt die Entfer-

nung etwa 47 nm und liegt auch hier im Bereich des Porendurchmessers. Dieser Effekt wird später noch genauer erklärt.

#### 6.4.2 Orientierungsabhängige Messungen

Um den Grad der Anisotropie und die Modellvorstellung der wandinduzierten Ordnung genauer untersuchen zu können wurden nun orientierungsabhängige Messungen der AAO Membranen durchgeführt. Hierfür wurden die Probenstücke im NMR Röhrchen in identischer Richtung gestapelt und anschließend in verschiedenen Orientierungen relativ zum externen Magnetfeld untersucht. Der bisher verwendete statische Breitband-NMR-Probenkopf wurde deshalb um eine Goniometereinheit erweitert, welche es erlaubt die Probe innerhalb des Magneten in wohl definierter Richtung anzuordnen.

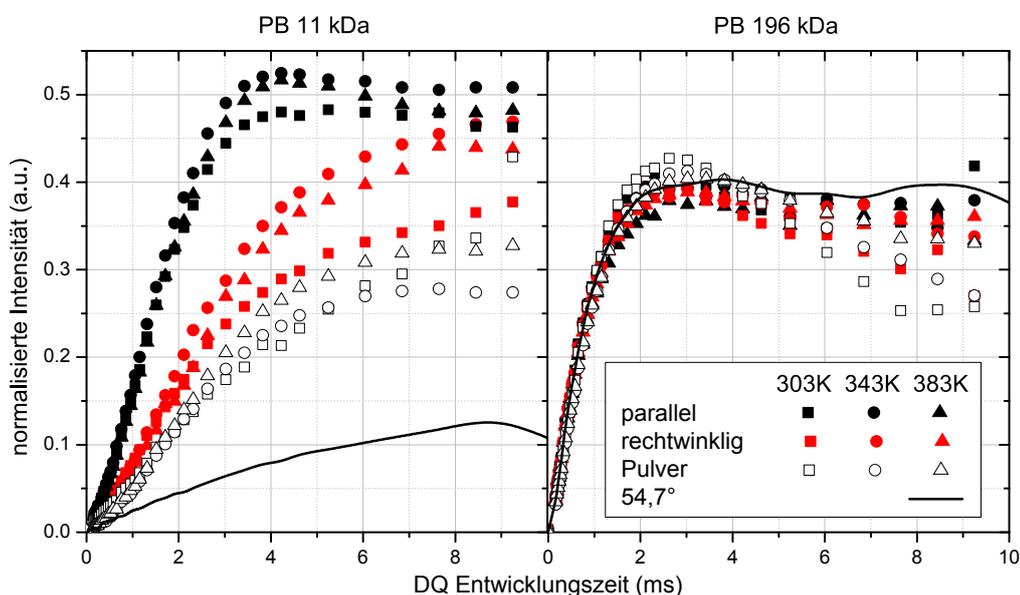


Abbildung 33: Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven in Poren mit 20 nm Durchmesser für niedriges und hohes Molekulargewicht, verschiedene Orientierungen der Poren längsachsen zum externen Magnetfeld und verschiedene Temperaturen. Das nicht verschwindende Signal unter dem Magischen Winkel von  $54,7^\circ$  bei 11 kDa stammt von Probenstücken, die nicht sauber orientiert waren.

Abbildung 33 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für ein niedriges (11 kDa) und hohes Molekulargewicht (196 kDa). Im niedermolekularen Fall zeigt sich eine deutliche Orientierungsabhängigkeit des Anstieges der normalisierten Aufbaukurven, welche zudem nahezu temperaturunabhängig sind. Eine Anpassung der 11 kDa Probe analog der in Abbildung 29 verwendeten Gleichung 83 lieferte apparente, dipolare Restkopplungskonstanten von 184 Hz für die parallele Anordnung der Nanoporen längsachse zum externen Magnetfeld, 88 Hz für eine rechtwinklige Orientierung und 81 Hz für die Pul-

verprobe. Wie dieser Unterschied zustande kommt, lässt sich anhand einiger Modellrechnungen erklären.

Wie im Grundlagenteil dieser Arbeit bereits beschrieben, setzt sich das Doppelquantensignal aus zwei sinusmodulierten Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  zusammen, gemittelt über alle Orientierungen (Pulvermittel, vgl. Gleichung 62).

$$I_{\text{nDQ}} = \langle \sin \phi_1 \sin \phi_2 \rangle \approx \langle \sin^2 \phi_{\text{DQ}} \rangle \quad (87)$$

Im schnellen Limit kann das Integral aus Gleichung 53 aufgelöst werden und stattdessen mit der verbleibenden Restkopplung  $D_{\text{res}}$  und der gemittelten Segmentorientierung  $\langle \theta \rangle$  gerechnet werden.

$$\phi_{\text{DQ}} = D_{\text{res}} \cdot P_2(\cos \langle \theta \rangle) \cdot \tau_{\text{DQ}} \quad (88)$$

Für kurze Zeiten  $t$  lässt sich die Funktion  $I_{\text{nDQ}}$  wie folgt annähern:

$$\sin^2(\omega_{\text{res}} \tau_{\text{DQ}}) \approx \omega_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2 \quad (89a)$$

$$I_{\text{DQ}} \propto \langle \sin^2(\omega_{\text{res}} \tau_{\text{DQ}}) \rangle \approx \langle \omega_{\text{res}}^2 \rangle \tau_{\text{DQ}}^2 \quad (89b)$$

Bei einem Zwei-Spin-Paar ist die dipolare Frequenz  $\omega_{\text{res}}$  selbstverständlich ebenfalls vom Winkel  $\langle \theta \rangle$  abhängig (bei vorhandener Bewegung):

$$\omega_{\text{res}} = \frac{3}{2} D_{\text{res}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \langle \theta \rangle - \frac{1}{2} \right) \quad (90)$$

Ausgehend von Gleichung 89 genügt es also über  $\omega_{\text{res}}^2$  zu mitteln, was der Definition des zweiten Moments entspricht:

$$M_{2\text{res}} = \langle \omega_{\text{res}}^2 \rangle = \frac{9}{4} D_{\text{res}}^2 \left\langle \frac{9}{4} \cos^4 \langle \theta \rangle - \frac{3}{2} \cos^2 \langle \theta \rangle + \frac{1}{4} \right\rangle \quad (91)$$

Das Pulvermittel einer Variable  $A$  berechnet sich über die Raumwinkelintegration über  $\sin \theta d\theta$ :

$$\langle A \rangle_{\text{p}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi A(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 A(\theta) d(\cos \theta) \quad (92)$$

Für die in Gleichung 91 gezeigten, von  $\theta$  abhängigen Anteile ergeben sich so schlussendlich folgende Werte:

$$\langle \cos^4 \langle \theta \rangle \rangle_{\text{p}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos^4 \langle \theta \rangle \sin \theta d\langle \theta \rangle = \int_0^1 \cos^4 \langle \theta \rangle d(\cos \langle \theta \rangle) = \frac{1}{5} \quad (93)$$

$$\langle \cos^2 \langle \theta \rangle \rangle_{\text{p}} = \frac{1}{3} \quad (94)$$

und  $M_{2\text{res}}$  erhält den Vorfaktor  $1/5$ .

$$\langle \omega_{\text{res}}^2 \rangle = M_{2\text{res}} = \frac{1}{5} \cdot \frac{9}{4} D_{\text{res}}^2 \quad (95)$$

Für eine Orientierung des Winkels  $\langle \theta \rangle$  auf einen fixen Wert von  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  ergeben sich folgende Vorfaktoren für  $M_{2\text{res}}$ :

$$\langle \theta \rangle = 0^\circ \Rightarrow M_{2\text{res}} = \frac{9}{4} D_{\text{res}}^2 \quad (96a)$$

$$\langle \theta \rangle = 90^\circ \Rightarrow M_{2\text{res}} = \frac{9}{4} \cdot \frac{D_{\text{res}}^2}{4} \quad (96b)$$

Vergleicht man nun beide Orientierungen miteinander, so zeigt sich, dass der Quotient aus paralleler und rechtwinkliger Anordnung maximal den Wert 4 annehmen kann (für isolierte Spinpaare). Beim Vorhandensein vieler weit entfernter Protonen, welche als isotrop angenommener „Untergrund“ (Drehung ruft immer wieder ähnliche Konstellationen hervor) aufgefasst werden können gibt es einen zusätzlichen Beitrag zu  $M_{2\text{res}}$ , welcher das Verhältnis beider Orientierungen verringert:

$$\frac{M_{2\parallel}}{M_{2\perp}} = \frac{1 + M_{2\text{andereProtonen}}}{\frac{1}{4} + M_{2\text{andereProtonen}}} < 4 \quad (97)$$

Für den Vergleich von Pulver und rechtwinkliger Orientierung ergibt sich ein Faktor von 0,8.

$$\frac{M_{2\text{Pulver}}}{M_{2\perp}} = \frac{\frac{1}{5} + M_{2\text{andereProtonen}}}{\frac{1}{4} + M_{2\text{andereProtonen}}} < 0,8 \quad (98)$$

Diese Ergebnisse spiegeln erstaunlich gut das gemessene Verhalten wider ( $184 \text{ Hz} / 88 \text{ Hz} \approx \sqrt{4}$  bzw.  $81 \text{ Hz} / 88 \text{ Hz} \approx \sqrt{0,8}$ ). Hieraus kann also geschlossen werden, dass es im niedermolekularen Fall zu einer geometrieinduzierten Ordnung kommt, welche zu einem dipolaren Tensor führt, dessen Hauptachse entlang der Porenlängsachse ausgerichtet ist. Auch der Vergleich der Pulverprobe mit der rechtwinkligen Orientierung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Betrachtung mit den gemessenen Daten.

Gestützt wird diese Schlussfolgerung durch die Tatsache, dass man bei einer Messung unter dem Magischen Winkel kaum Intensität erhält (Vergleich auch [Golitsyn, 2012], Abbildung 5.4). Das in Abbildung 33 zu sehende Signal stammt vermutlich von Probenstücken, die nicht sauber im Röhrchen orientiert waren. Zudem war eine derart genaue Einstellung des Winkels bedingt durch die Ungenauigkeit der Goniometereinheit nicht möglich. Um zu verdeutlichen, wie sich eine Winkelverteilung auf den Kurvenverlauf von  $P_2(\cos \theta)$  auswirkt, kann man diese Funktion mit einer Normalverteilung für  $\theta$  falten und für verschiedene Verteilungsbreiten  $s$  betrachten (Abbildung 34).

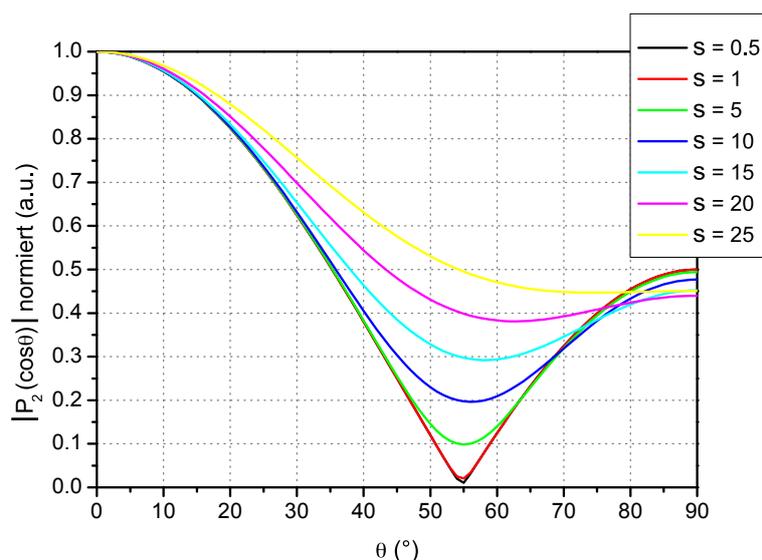


Abbildung 34: Normalisiertes, zweites Legende-Polynom für normalverteilte Winkel  $\theta$  mit verschiedenen Verteilungsbreiten  $s$  in  $^\circ$ . Grafik von Yury Golitsyn.

Man erkennt, dass jede andere Anordnung des Winkels  $\theta$  zu einem kleineren Verhältnis der gemessenen Kopplungsstärke führen würde und das ausgeprägte Minimum nur bei einer sehr scharfen Verteilung der Winkel zu sehen ist. Da die Genauigkeit der Winkeleinstellung des Probenkopfes bei mindestens  $\pm 5^\circ$  lag, war eine gewisse Ungenauigkeit immer präsent. Als Hilfe wurden dipolare Spektren neigungsabhängig aufgenommen und dabei das Minimum der Intensität gesucht. In Anhang D ist zusätzlich eine Modellrechnung gezeigt, die belegt, dass das Verhältnis des zweiten Moments von paralleler zu rechtwinkliger Orientierung nur dann den Wert 4 annehmen kann, wenn die Winkelverteilung eine  $\delta$ -Form besitzt.

Dieses Ergebnis wird ebenfalls gestützt von Messungen an kleinen Molekülen in identischen AAO Nanoporen, durchgeführt von Yury Golitsyn in der Fachgruppe NMR Halle [Golitsyn, 2012]. Dabei wurde unter anderem *n*-Oktan ( $C_8H_{18}$ ) und in späteren Arbeiten auch Dichlormethan ( $CH_2Cl_2$ ) in 20 nm und 60 nm Poren vermessen.

Beide Substanzen würden ohne die begrenzenden Wände keinerlei Intensität in den Multiquantenexperimenten zeigen, da sämtliche Dynamik in diesem Zeitfenster bereits isotrop ausgemittelt wäre und keine messbare Restordnung im System verbleiben würde. Es zeigt sich aber ein deutliches Doppelquantsignal, welches bei Dichlormethan, dass nur ein Dipolmoment besitzt, einer ungemittelten Sinus-Quadrat-Funktion entspricht. Abbildung 36 veranschaulicht den Unterschied zwischen dem Signalverlauf bei einer festen Orientierung und einem Pulvermittel (jeweils nur bei einem Spinpaar). Bei *n*-Oktan mitteln sich die einzelnen Signalanteile durch Kopplung zu anderen Protonen im Molekül aus (Multispinkopplung). Das gleiche Phänomen führt in orientierten PB-Proben zu der Tatsache, dass man ebenfalls nur einen

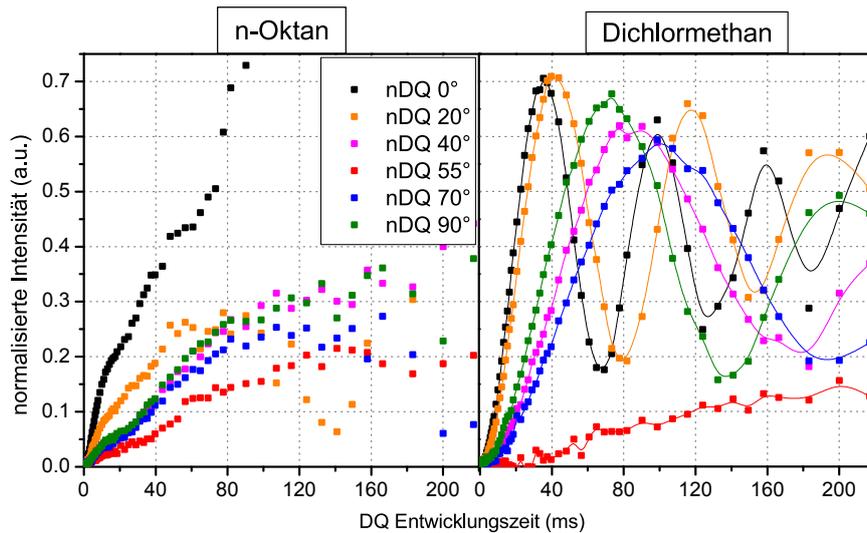


Abbildung 35: Normalisierte Doppelquantenaufbaukurven von n-Oktan und Dichlormethan in AAO Nanoporen mit einem Porendurchmesser von 60 nm, orientierungsabhängig vermessen. Bei n-Oktan erkennt man den gleichen Effekt, wie bei PB. Dichlormethan hat nur eine Dipolkopplung und zeigt daher nahezu ein Sinus-Quadrat-Verhalten. Grafik von Yury Golitsyn.

gemittelten Sinus-Quadrat misst. Qualitativ zeigen beide Effekte (Multispinkopplung und Pulvermittel) eine ähnliche Auswirkung auf den Signalverlauf von  $I_{nDQ}$ . Golitsyns Ergebnisse stützen die obige Aussage, dass die begrenzenden Wände bei niedermolekularen Stoffen eine Restordnung im System erzeugen, dessen verbleibendes Dipolmoment entlang der Längsachse der Poren ausgerichtet ist und bestätigen das Modell.

Bei höheren Molekulargewichten zeigen sich bei Abbildung 33 keinerlei orientierungsabhängige Effekte. Weder eine parallele, noch eine rechtwinklige Anordnung der Poren zum Magnetfeld ändert den Anstieg der normalisierten Doppelquantenaufbaukurve. Auch unter dem Magischen Winkel oder als Pulverprobe gibt es identische Kurvenverläufe. Simulationen der Reptationsröhre durch Mitteilung über viele Polymerkettentrajektorien von Bisbee et al. [Bisbee et al., 2011] haben gezeigt, dass die Röhre in der Nähe einer Begrenzung um etwa 25 % vergrößert ist, gefolgt von einer anisotropen Orientierung der Segmente, welche stark dazu tendieren sich parallel zur Wand anzuordnen.  $^2\text{H}$  NMR Experimente von Rivillon [Rivillon et al., 2000] von PDMS an einer nicht adsorbierenden Oberfläche zeigen, dass die Dicke der Interphase der freien Ketten mit der Fraktion an Segmenten, welche in Kontakt mit der Oberfläche stehen, skaliert (siehe auch X. Zheng et al. [Zheng et al., 1995]). Die Mobilität in der Interphase ist anisotrop, verursacht durch eine uniaxiale Reorientierung der Kettensegmente um die Normale zur Oberfläche. Folglich lassen sich auch für die Interphase Modellrechnungen bzgl. dem Unterschied der Restkopplungskonstante bei verschiedenen Orientierungen durchführen.

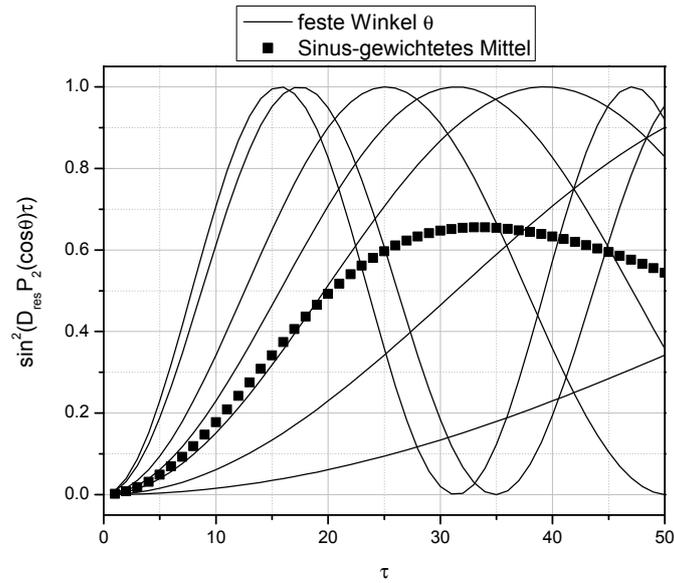


Abbildung 36: Verlauf der Doppelquantenintensität für verschieden Winkel  $\theta$  und die Sinus-gewichtete Mittellung über alle Intensitätsverläufe.

Grundlage bildet hier kein isotropes Pulvermittel, sondern ein planares Pulver in der Ebene, dessen Normale rechtwinklig zum externen Magnetfeld ist. Eine solche Verteilung sorgt dafür, dass die Dipolmomente alle senkrecht zur Porenwand angeordnet sind - analog zu den Resultaten von Rivillon et al. Für solch ein azimuthales Mittel entfällt der Term  $\sin \theta$ :

$$\langle A \rangle_a = \frac{1}{2} \int_0^\pi A(\theta) d\theta \quad (99)$$

Für die Kosinusanteile ergeben sich folgende Werte:

$$\langle \cos^4 \langle \theta \rangle \rangle_a = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos^4 \langle \theta \rangle d\langle \theta \rangle = \frac{3}{8} \quad (100)$$

$$\langle \cos^2 \langle \theta \rangle \rangle_a = \frac{1}{2} \quad (101)$$

Damit erhält  $M_{2\text{res}}$  den zusätzlichen Vorfaktor  $11/32$ .

$$M_{2\text{res}} = \left( \frac{9}{4} \cdot \frac{3}{8} - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right) D_{\text{res}}^2 = \frac{9}{4} \cdot \frac{11}{32} D_{\text{res}}^2 \quad (102)$$

Dreht man die Probe um  $90^\circ$  stehen alle Dipolmomente senkrecht zu  $B_0$ . Vergleicht man nun das zweite Moment zwischen planarem Pulver und senkrechter Orientierung ergibt sich ein Wert von etwa 1,4.

$$\frac{M_{2\text{planar}}}{M_{2\perp}} = \frac{\frac{11}{32} + M_{2\text{andereProtonen}}}{\frac{1}{4} + M_{2\text{andereProtonen}}} < 1,39 \quad (103)$$

Diesen Unterschied, der sich im Anstieg der Doppelquantenaufbaukurven widerspiegeln müsste, beobachtet man nicht. Da es sich hierbei aber nur um den Effekt in der Interphase handelt, diese nur zu 30 % bis 50 % (Vergleich Fraktion  $f$  in Tabelle 3) zum Gesamtsignal beiträgt und die Schmelze im Inneren der Pore ebenfalls Doppelquantenintensität liefert, verringert sich der Unterschied auf 0,97 zu 1. Derart kleine Effekte sind im Rahmen der Messunsicherheit nicht zu entschlüsseln.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse für alle untersuchten Molekulargewichte in rechtwinkliger und paralleler Anordnung zum externen Magnetfeld bei einer Temperatur von 383 K und einem Porendurchmesser von 20 nm zusammengefasst. Man erkennt oberhalb von 34 kDa nahezu identische Kurvenverläufe für beide Orientierungen.

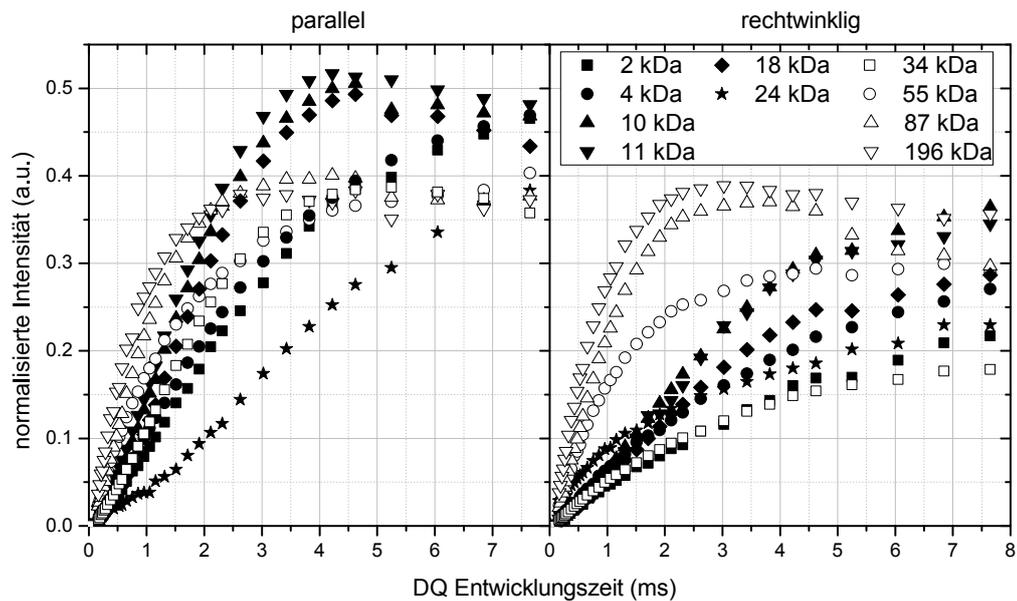


Abbildung 37: Normalisierte Doppelquantenintensität für verschiedene Molekulargewichte von PB, gemessen bei einer Temperatur von 383 K. Die Poren mit einem Durchmesser von 20 nm waren mit ihrer Längsachse parallel (linkes Bild) bzw. rechtwinklig (rechtes Bild) zu Magnetfeld  $B_0$  orientiert.

Das normalisierte Doppelquantensignal besteht aus der ca. 3 nm dicken, anisotropen Interphase, bei der die Dipole als planares Pulver in der Ebene, dessen Normale parallel zur Längsachse der Poren verläuft und dem isotropen Anteil der nicht von der Begrenzung beeinflussten Schmelze im Inneren.

Im Bereich des niedrigen Molekulargewichts ( $\leq 11$  kDa) existiert nur noch ein Dipolmoment, welches entlang der Längsachse der Poren ausgerichtet ist. Dies führt zu einem maximalen Grad an Anisotropie, welcher sich durch den Faktor 2 im Anstieg der Kurven zwischen beiden Orientierungen ausdrückt und dem Minimum im Magischen Winkel.

Zwischen 11 kDa und 34 kDa findet sich ein ausgeprägtes Minimum in den Intensitätsverläufen. Dieser Bereich charakterisiert den Übergang zwischen beiden zuvor beschriebenen Effekten. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 38. Hier sind die normalisierten Doppelquantenintensitäten für eine feste Entwicklungszeit  $\tau_{DQ} = 0,5 \text{ ms}$  über das Molekulargewicht aufgetragen. Mit einer Abschätzung des in einer für die DQ-Sequenz charakteristischen Zeit von 1 ms zurückgelegten Weg (Wurzel aus der mittleren quadratischen Verschiebung) des Polymers ausgehend von den Ergebnissen der Diffusions-NMR Messungen (Tabelle 2) kann man erkennen, dass das Minimum bei einem Molekulargewicht auftaucht, dessen zurückgelegter Weg in dieser Zeit in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt (24 kDa  $\rightarrow \sqrt{\langle r^2(0,5 \text{ ms}) \rangle} \approx 12 \text{ nm}$ ). Rivillon [Rivillon et al., 2000] definierte ein ähnliches Konzept als charakteristische Länge.

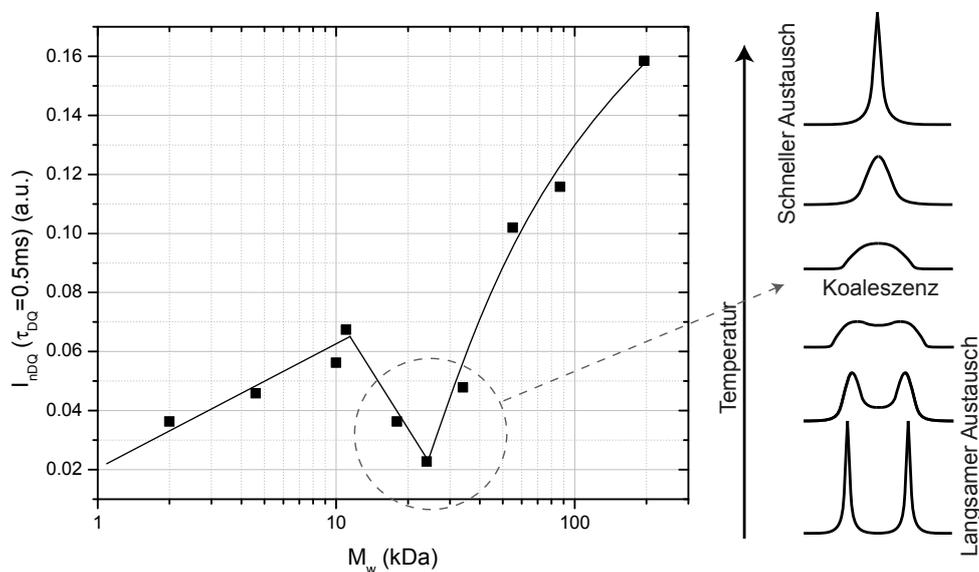


Abbildung 38: (links) Normalisierte Doppelquantenintensität für eine feste Doppelquantenaufbauzeit  $\tau_{DQ} = 0,5 \text{ ms}$  versus Molekulargewicht. Die Poren mit einem Durchmesser von 20 nm waren mit ihrer Längsachse parallel zu Magnetfeld  $B_0$  orientiert. (rechts) Koaleszenzphänomen bei chemischem Austausch. Bei einer langsamen Austauschrate bzw. niedriger Temperatur erhält man zwei Signalanteile im Spektrum. Bei sehr schnellem Austausch bzw. hoher Temperatur mitteln sich beide Anteile zu einer Resonanz. Der Übergang wird Koaleszenz genannt und geht mit einem Minimum im  $T_2$ -Abfall einher.

Es zeigt sich hier ein  $T_2$ -Effekt (Minimum in der Relaxationszeit), welcher sich wohl am besten als dipolare Koaleszenz betiteln lässt - analog der aus der NMR in Lösung bekannten Koaleszenz bei chemischem Austausch (vgl. Abbildung 38). Aus einer apparenten, dipolaren Restkopplung im niedermolekularen Fall und damit verbundener schneller Dynamik des Polymersystems werden im hochmolekularen Fall zwei Fraktionen (Schmelze und Interphase), die einen kontinuierlichen, aber langsamen Austausch mitein-

ander vollführen. Abbildung 39 veranschaulicht das Modell und die damit verbunden Orientierung der Dipolmomente.

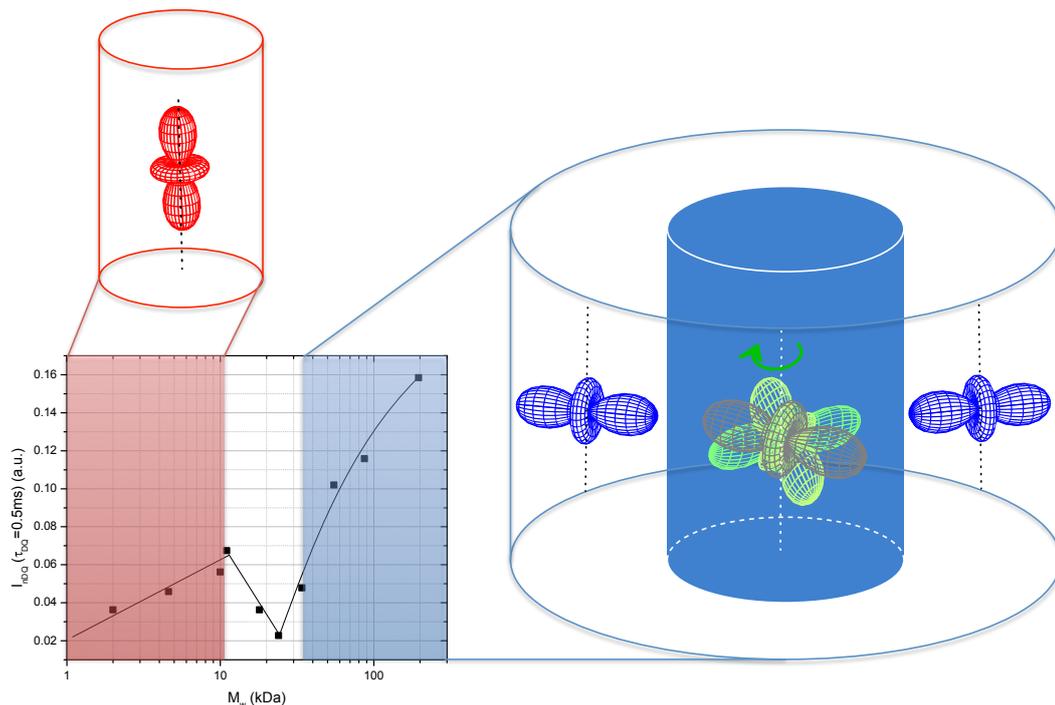


Abbildung 39: Interpretation der in Abbildung 38 dargestellten Daten. Die Dipolkopplungen sind im Bereich von 2 kDa bis 11 kDa dynamisch gemittelt und damit entlang der Längsachse der Nanoporen ausgerichtet. Oberhalb von 34 kDa ist die Reptationsdynamik zu langsam und es gibt eine Fraktion der von der Begrenzung nicht beeinflussten Schmelze und damit verbunder isotroper Verteilung der Dipolkopplungen. Durch die Verschlaufungen im Polymersystem verbleibt eine detektierbare Restordnung im System erhalten. Zusätzlich gibt es eine Interphasenfraction von ca. 3 nm Dicke, bei denen die Kopplungen als planares Pulver in der Ebene vorliegen, dessen Normale rechtwinklig zum externen Feld steht.

Rivillons Ergebnisse [Rivillon et al., 2000] (vgl. Kapitel 2.4.2) liefern zum einen eine Erklärung für die Orientierungsverteilung der Dipolmomente in der Interphase bei höherem Molekulargewicht, zum anderen ist aber der Effekt in dünnen, mäßig verschlauftten PDMS Filmen weniger stark ausgeprägt, als die Ergebnisse in den Nanoporen. Rivillon et al. finden keine Begrenzungseffekte in Filmen, welche dicker als 25 nm sind. In dünneren Filmen kann das gemessene Resultat als geometrisch induzierte Segmentanisotropie in Kombination mit einer diffusiven Mittellung interpretiert werden und scheint einen ähnlichen Ursprung, wie die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu besitzen.

Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit dem von Kimmich und Fatkullin postulierten *Corset Effect* [Fatkullin et al., 2004a, Mattea et al., 2004, Fatkullin et al., 2004b, Kausik et al., 2006, Kimmich and Fatkullin, 2010] in Form von starken, frequenzabhängigen Änderungen der NMR  $T_1$ -Relaxationszeiten ist

schwer, da es kein molekulares Modell gibt, welches begrenzungsinduzierte Veränderungen der dipolaren Orientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t)$  vorhersagt [Ok et al., 2010]. Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen eine Vergrößerung des nicht ausgemittelten Teil des dipolaren Tensors dar, was einer (wenn auch sehr kleinen) Erhöhung des Absolutwertes auf der Zeitskala der Reptation von  $C(t)$  entspricht [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010].  $T_1$  ist aber ebenfalls sensitiv gegenüber schneller Dynamik bis auf die Zeitskala der Segmentbewegungen, also dem Abfall von  $C(t)$  in Richtung des Zeitbereichs der MQ NMR. Die beiden Methoden ergänzen sich somit [Ok et al., 2010]. Ergebnisse von Hofmann et al. [Hofmann et al., 2011] zeigen jedoch keinerlei Indiz für das Auftreten des *Corset Effects* bei dem Vermessen identischer PB Proben in 20 nm und 60 nm Poren.

Kimmich und Fatkullin berichten zudem jedoch auch von einem homogenen Auftreten des Effekts in den untersuchten Proben, bewiesen durch monoexponentielle  $T_1$ -Relaxationskurven, wohingegen die Ergebnisse der Doppelquantenmessungen dieser Arbeit ein inhomogenes Szenario als Schlussfolgerung der Dynamik in den Nanoporen begründen. Jedoch ist die  $T_1$ -Messzeitskala im Vergleich zur MQ-NMR wesentlich länger. In dem Fall wäre eine inhomogene Dynamik wieder gemittelt und erscheint homogen. Dies ließe die Möglichkeit offen, dass beide Effekte doch selben Ursprungs sein könnten.

Inelastische Neutronenstreuung an PEO in AAO Nanoporen [Krutyeva et al., 2009] zeigten bis auf die erwartete feste Absorptionsschicht keinen Effekt der Begrenzung auf die translatorische Diffusion. Zudem konnten die Ergebnisse nur mit Röhrendurchmessern größer 1,5 nm erklärt werden, was der von Kimmich und Fatkullin berichteter Größe von 0,5 nm widerspricht. Nichts desto trotz kann dies, wie von Kimmich berichtet [Kimmich and Fatkullin, 2010] nicht als Argument gegen das Vorhandensein des *Corset Effects* gedeutet werden, da Neutronenstreu- und andere Experimente, die die translatorische Bewegung detektieren nicht sensitiv gegenüber Confinementeffekten sind, welche durch topologische Begrenzungen der Rotationsfluktuationen hervorgerufen werden. Der *Corset Effect* kann auf geometrischer Grundlage als Begrenzungsphänomen endlicher Größe erklärt werden.

#### 6.4.3 Infiltration anderer Polymere in AAO Nanoporen

Die Verifizierung der Hypothese, dass die Dicke der immobilisierten Randschicht mit der Größe des Röhrendurchmessers des Tube-Modells bzw. dem Abstand zwischen zwei Verschlaufungen skaliert, kann nur durch die Infiltration anderer Polymere in AAO Nanoporen erbracht werden. Dies gestaltete sich schwieriger als zuerst angenommen. Grundlegend musste es eine Substanz sein, welche unpolar ist und somit nicht an den Wänden klebt. Erste Versuche mit PIB (Poly(isobutylen)) brachten sehr widersprüchliche Resultate, die im Gegensatz zu allen an PB gemessenen standen. Eine GPC-Analyse (Gel-Permeations-Chromatographie) des infiltrierten Polymers zeigte jedoch, dass die Ketten kürzer waren, als bei der Infiltration. Somit war ein Vergleich zur Schmelze desselben Molekulargewichts selbstverständlich nicht möglich.

Offensichtlich gelangten einerseits bei geringfügig polydispersen Schmelzen nur die kurzen Ketten in die Poren und andererseits bauen die lange Ketten bei der Infiltration ab. Ebenso gab es Anzeichen von Kristallisation, welche die Unterscheidung zwischen derartigen Keimen, welche ebenfalls einen hohen Grad an Restordnung besitzen, und der Randschicht unmöglich machten. Gleichzeitig wurden bei diesen Untersuchungen auch ausgewählte PB Proben analysiert, welche keinerlei derartige Effekte zeigten.

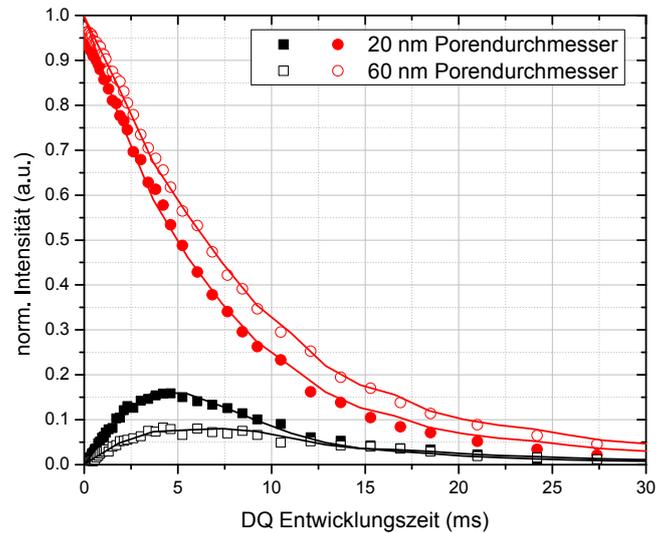


Abbildung 40:  $I_{DQ}$  und  $I_{nDQ}$  von Poly(isopren) mit einem Molekulargewicht von 85 kDa in AAO Nanoporen mit 20 nm und 60 nm Durchmesser bei einer Temperatur von 383 K.

Dennoch gibt es andere Proben, die ein qualitativ gleiches Verhalten wie PB aufweisen. Abbildung 40 zeigt Doppelquantenaufbaukurven und Summenabfälle für Poly(isopren) ( $M_w = 85$  kDa), gemessen bei einer Temperatur von 383 K. Die Anpassung mit Hilfe von Gleichung 85 und 86 lieferte für beide Porendurchmesser eine Schichtdicke von 3 nm. Auch die Messung einer 110 kDa PI-Probe in 60 nm Poren erbrachte dieses Ergebnis. Da PI eine höhere Glasübergangstemperatur als PB besitzt ( $T_{g-PB} = 174$  K,  $T_{g-PI} = 206$  K [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010]) wurden die Messungen bei 413 K wiederholt, mit gleichem Resultat.

Ausgehend vom Röhrendurchmesser von PI ( $\approx 6,2$  nm [Rubinstein and Colby, 2003]) erwartet man eine Dicke der Randschicht, die im Vergleich zu PB um 50 % größer ist. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Messungen an PEP (Poly(ethlen-alt-propylen) in 20 nm und 60 nm Poren zeigten ebenfalls eine 3 nm dicke Interphase, wobei PEP einen nahezu mit PB identischen Röhrendurchmesser von etwa 4 nm aufweist [Mark, 2007].

Es zeigt sich, dass die Dicke der anisotropen Randschicht unabhängig vom gewählten Polymer ist. Dies widerspricht der zuvor aufgestellten Hypothese der Skalierung dieser Größe mit dem Röhrendurchmesser als polymere Eigenschaft und erscheint als offenbar charakteristische Längenskala für die Beeinflussung der Kettendynamik in der Nähe einer begrenzenden Wand.

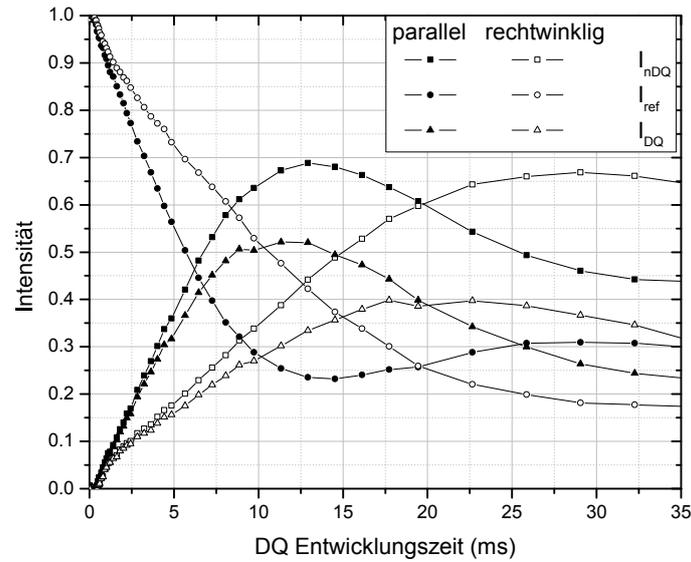


Abbildung 41:  $I_{DQ}$ ,  $I_{\Sigma DQ}$  und  $I_{nDQ}$  von deuteriertem PDMS mit einem Molekulargewicht von 21,2 kDa in AAO Nanoporen mit 26 nm Durchmesser bei einer Temperatur von 383 K und verschiedenen Porenorientierungen.

Auch die zuvor erwähnten Resultate von Krutyeva et al. [Krutyeva et al., 2013] widersprechen dieser Interphasendicke nicht. Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse einer  $^2\text{H}$ -DQ-Messung an der in [Krutyeva et al., 2013] dargestellten Probe (dPDMS) mit einem Molekulargewicht von 21,2 kDa in Poren mit 26 nm Durchmesser. Wie schon bei den niedermolekularen PB Proben unterscheidet sich der Anstieg von  $I_{nDQ}$  zwischen rechtwinkliger und paralleler Orientierung der Poren zum Magnetfeld in einem Faktor zwei. PDMS besitzt ein Verschlaufungsmolekulargewicht von  $M_e = 12$  kDa. Bei einem Molekulargewicht von 21,2 kDa sind daher sehr wenige Verhakungen vorhanden und das Polymer befindet sich im schnellen Limit bei einer Temperatur von 383 K. Dies unterstreicht die Ergebnisse der orientierten PB Proben. Zudem liefern  $^2\text{H}$ -DQ-Messungen Signalfunktionen, die nicht durch Multispinkopplung beeinträchtigt werden (da nur die Quadrupolkopplung in einem Einspinsystem betrachtet wird). Die weiterführende Untersuchung dieses Phänomens soll im folgenden mit Hilfe einer Computersimulation durchgeführt werden.



## MODELLBILDUNG - INTERPRETATION

### 7.1 MOTIVATION

Da es kein analytisches Modell gibt, welches das anisotrope Verhalten der Polymerketten in der eingeschränkten Geometrie einer Pore beschreibt, welches man zu einer genauen Analyse der DQ-Daten verwenden könnte, ist es notwendig das Modellsystem zu simulieren. Nur so können die bisher gewonnenen Resultate als Grundlage für die Simulation dienen und überprüft werden, ob die gemessenen Daten reproduziert werden können. Da die temperaturabhängigen Doppelquantenmessungen gezeigt haben, dass die Begrenzung nur Einfluss auf die Reptation und Diffusion ausübt, genügt ein Modell, welches bewusst auf die Doi-Edwards-Regime 0 und I verzichtet. Somit kann der Einfluss der Interphasendicke, Porendurchmesser, Temperatur, Größe der Restkopplung und der Kettenlänge auf den theoretischen Verlauf der Messkurven untersucht werden.

### 7.2 GRUNDLAGEN UND MODELLANNAHMEN

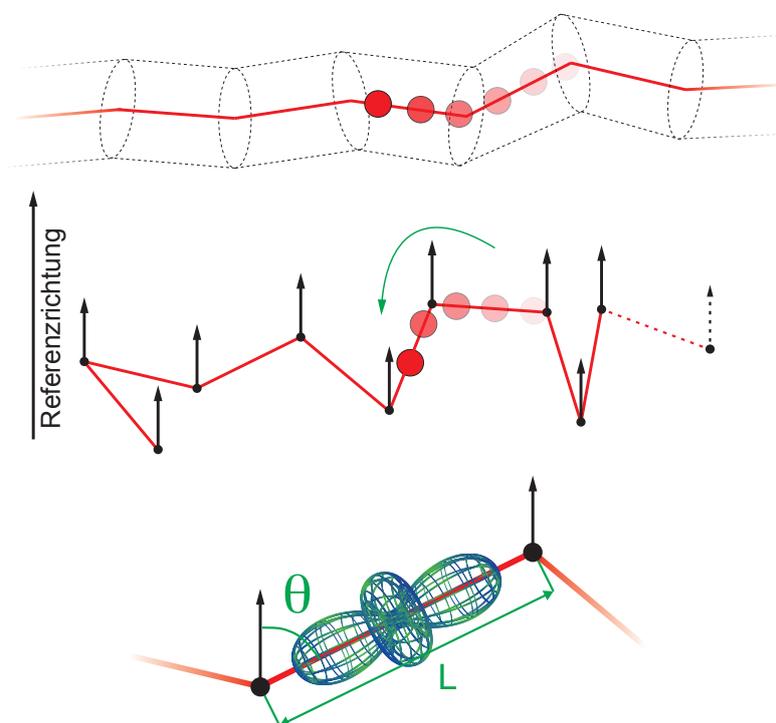


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Simulation

Die Grundlage der Simulation basiert auf dem Röhrenmodell von Edwards (vgl. Kapitel 2.3). Dabei bewegt sich die zu simulierende Polymerkette entlang fester Röhrenabschnitte der Länge  $L$  mit der Orientierung  $\theta$  relativ zum externen Magnetfeld  $\vec{B}_0$ . Die einzelnen Abschnitte  $n$  der Länge  $l$  können in Unterabschnitte beliebiger Anzahl, aber stets gleicher Länge geteilt werden, auf denen die Reptation in Sprüngen stattfindet. Dies stellt einen Kompromiss zu der in der Simulation fehlenden Rousedynamik innerhalb der Röhre (Doi-Edwards-Regime II) dar. Die Konsequenz aus dieser Vereinfachung wird später näher betrachtet. Ein primitives Pfad (pP) Element entspricht dem Verschlaufungsmolekulargewicht des zu simulierenden Polymers (ungefähr 2 kDa für PB).

Die angenommene schnelle Bewegung der Kette in der Röhre liefert einen dipolaren Tensor, dessen Hauptachse parallel zur Längsachse des betreffenden Röhrenabschnitts angeordnet ist. Die Orientierung der einzelnen Segmente ist solange fest, wie sich ein und dieselbe Kette in ihnen befindet. Findet eine Bewegung ins nächste Element statt verliert das letzte Segment in entgegengesetzter Richtung der zuvor gebildeten Struktur seine Orientierung und wird beim Zurückreptieren in das Ursprüngliche neu gebildet. Auf diese Weise geht auf lange Zeit die Korrelation verloren.

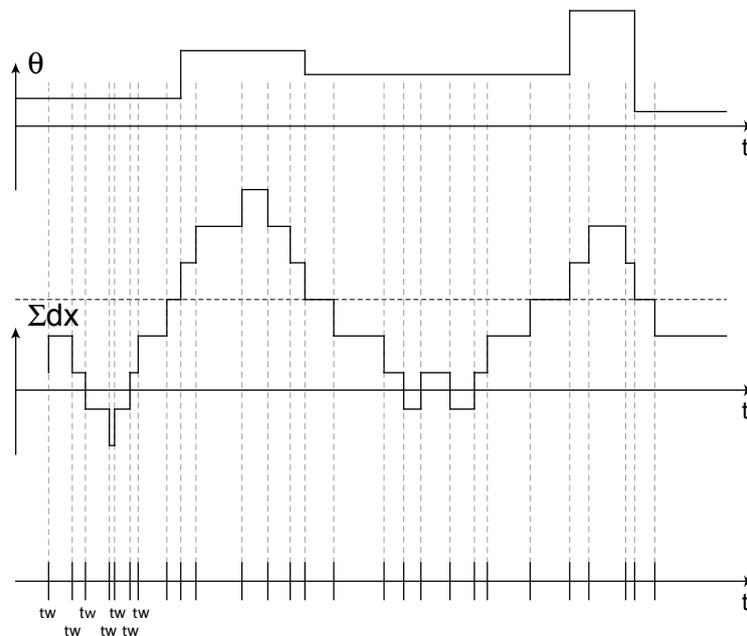


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Simulation

Die Anfangsposition auf dem pP wird dabei zufällig gewählt. Die simulierte Bewegung wird auf selbigem in Form eines eindimensionalen Random Walks projiziert. Die Zeitachse ergibt sich entsprechend Gleichung 104 [Sattig, 2012] (Herleitung der Sprungzeitverteilung siehe Kapitel A2). Diese erzeugt eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1.

$$t_w(z) = -\tau_j \ln(1-z) \quad (104)$$

Wird die Reptationsbewegung zusätzlich auf eine Pore beschränkt so muss der pP innerhalb selbiger liegen. Dies gilt ebenso bei der Neugenerierung eines Elements, wenn der Random-Walk dies bedingt (Neubildung eines Elements am Ende bzw. Anfang der Kette, wenn der Random-Walk ein Element innerhalb der Kette verlassen hat). Befindet sich das simulierte Element des Random Walks in der Interphase mit variabler Dicke wird die Orientierung  $\theta$  des Segments fix auf  $90^\circ$  zur Richtung von  $\vec{B}_0$  festgelegt. Eine Überlappung einzelner pP-Elemente ist möglich. Ausgeschlossenes Volumen wird in der Simulation nicht berücksichtigt.

### 7.3 GRENZEN UND MÖGLICHKEITEN

Die Simulation ermöglicht mit wenigen Eingabeparametern in relativ kurzer Zeit Korrelationsfunktionen für die Zeitbereiche Reptation und Diffusion für verschiedene Kettenlängen zu generieren.

Durch die einfache Unterteilung eines Elements des pP wird das Regime II der Doi-Edwards-Theorie selbstverständlich nicht richtig beschrieben. Daher lässt sich dieser Zeitbereich nicht korrekt simulieren bzw. wird der theoretisch zu erwartende Verlauf nie erreicht. Stattdessen startet die Korrelationsfunktion bei einem bestimmten Wert und nähert sich dann für lange Zeiten dem erwarteten Anstieg von  $-0,5$  an, jedoch in ihrer Gesamtheit mit einem stets größeren Absolutwert. Durch einen Vergleich mit real gemessenen Daten in der Schmelze und einer Anpassung der für die Simulation charakteristischen Zeitkonstante des auf den pP projizierten Random Walks lassen sich beide Zeitachsen in Einklang bringen und die charakteristischen Zeiten  $\tau_e$ ,  $\tau_R$  und  $\tau_d$  bestimmen.

Die Auswirkungen des Fehlers sind in Abbildung 44 dargestellt. Wie man sieht verläuft die simulierte Korrelationsfunktion „höher“ als erwartet. Daher ist damit zu rechnen, dass die simulierten Doppelquantenaufbaukurven ebenso für kurze Zeiten einen höheren Verlauf zeigen, als in realen Systemen erwartet.

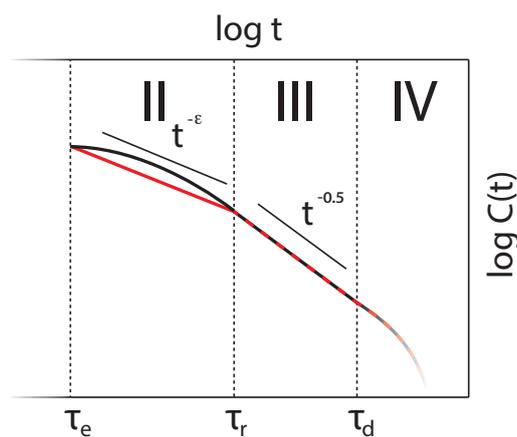


Abbildung 44: Fehler der Korrelationsfunktion (rot zeigt theoretischen Verlauf, schwarz das Ergebnis der Simulation)

Die eingeschränkte Geometrie könnte mit wenigen Handgriffen verändert und für andere Probleme angepasst werden. Die Auswirkung z. B. einer begrenzenden Sphäre oder anderen Randbedingungen wären so leicht zu realisieren.

#### 7.4 ERGEBNISSE

Zur Validierung der Simulation wurden als erster Schritt Korrelationsfunktionen der reinen Schmelze erzeugt. Danach muss das Mapping anhand experimenteller Daten der Schmelze entschlüsselt werden. Erst dann können Simulationen in einer Pore durchgeführt werden.

##### 7.4.1 Korrelationsfunktionen

Es wurden Korrelationsfunktionen für verschieden lange primitive Pfade (d.h. verschiedene Molekulargewichte) generiert. Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert benötigt eine Kette die Zeit  $\tau_d$ , um aus ihrer ursprünglichen Röhre der mittleren Länge  $\langle L \rangle$  heraus zu diffundieren. Dabei ist  $\tau_d$  invers proportional zum Diffusionskoeffizient des auf den pP projizierten Random Walks, welcher wiederum proportional zum Produkt aus der Anzahl an Monomeren und dem Reibungskoeffizienten der Monomere ist:

$$\tau_d \propto \frac{1}{D_{pP}} \propto N\xi(T) \quad (105)$$

Da  $\xi(T)$  nicht von der Kettenlänge abhängig ist, ist  $\tau_d$  direkt proportional zur Anzahl an pP-Elementen. Aus diesem Grund wurde die Skalierung der Zeitkonstante des Random Walks  $\tau_j$  ebenso linear mit der Kettenlänge bzw. dem Molekulargewicht durchgeführt. Nach Wahl eines passenden Verschiebungsfaktors für die Zeitachse (= 0,36 s / Monte Carlo Schritte) konnten die simulierten Kurven mit gemessenen Daten von Vaca Chavez [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b] in Übereinstimmung gebracht werden. Eine Skalierung der y-Achse war nicht nötig. Ein Test mit verschiedenen Unterschritten pro pP-Element zeigt, dass dieser Parameter äquivalent zu  $\tau_j$  die Zeitskala der Simulation bzw. die Temperatur variiert. Genauere Beschreibungen dazu folgen im Kapitel 7.4.2.

Für die Berechnung der Korrelationsfunktion wurde die „kontinuierliche“ Zeitskala, berechnet mit Hilfe von Gleichung 104 in eine Diskrete überführt. Dadurch erhält man  $P_{2_i}$  von 0 bis  $N - 1$ , also  $N$  Werte zu äquidistanten Zeitpunkten und addiert entsprechend nachstehender Formel die Wertepaare:

$$C(t = n \cdot i) = \sum_{j=0}^{9/10 \cdot (N-1)} P_{2_j} \cdot P_{2_{j+i}} \quad (106)$$

In Abbildung 45 sind die Korrelationsfunktionen für drei Molekulargewichte zusammen mit experimentell gewonnenen Daten zusammengefasst.

Die simulierten Daten entsprechen je einem pP von 28 Elementen und  $\tau_j = 2,8$  ( $\hat{=}$  56 kDa), 44 Elementen und  $\tau_j = 4,4$  ( $\hat{=}$  88 kDa) bzw. 98 Elementen und  $\tau_j = 9,8$  ( $\hat{=}$  196 kDa).

Wie man sieht, lassen sich die Kurvenverläufe für verschiedene pP Unterteilungsschritte durch geeignete Skalierung der Zeitachse übereinander schieben. Dabei entspricht der Verschiebungsfaktor gerade dem Quadrat des Quotienten aus der Anzahl der Unterschritte zueinander und spiegelt demnach die simulierte, eindimensionale Diffusion auf dem pP wieder. Im konkreten Beispiel wurden Korrelationsfunktionen mit zwei und 20 Schritten pro pP-Element relativ zu Einer mit 10 Schritten verschoben. Für zwei Schritte musste die x-Achse mit  $(10/2)^2 = 25$ , im anderen Fall mit  $(10/20)^2 = 0,25$  geshiftet werden.

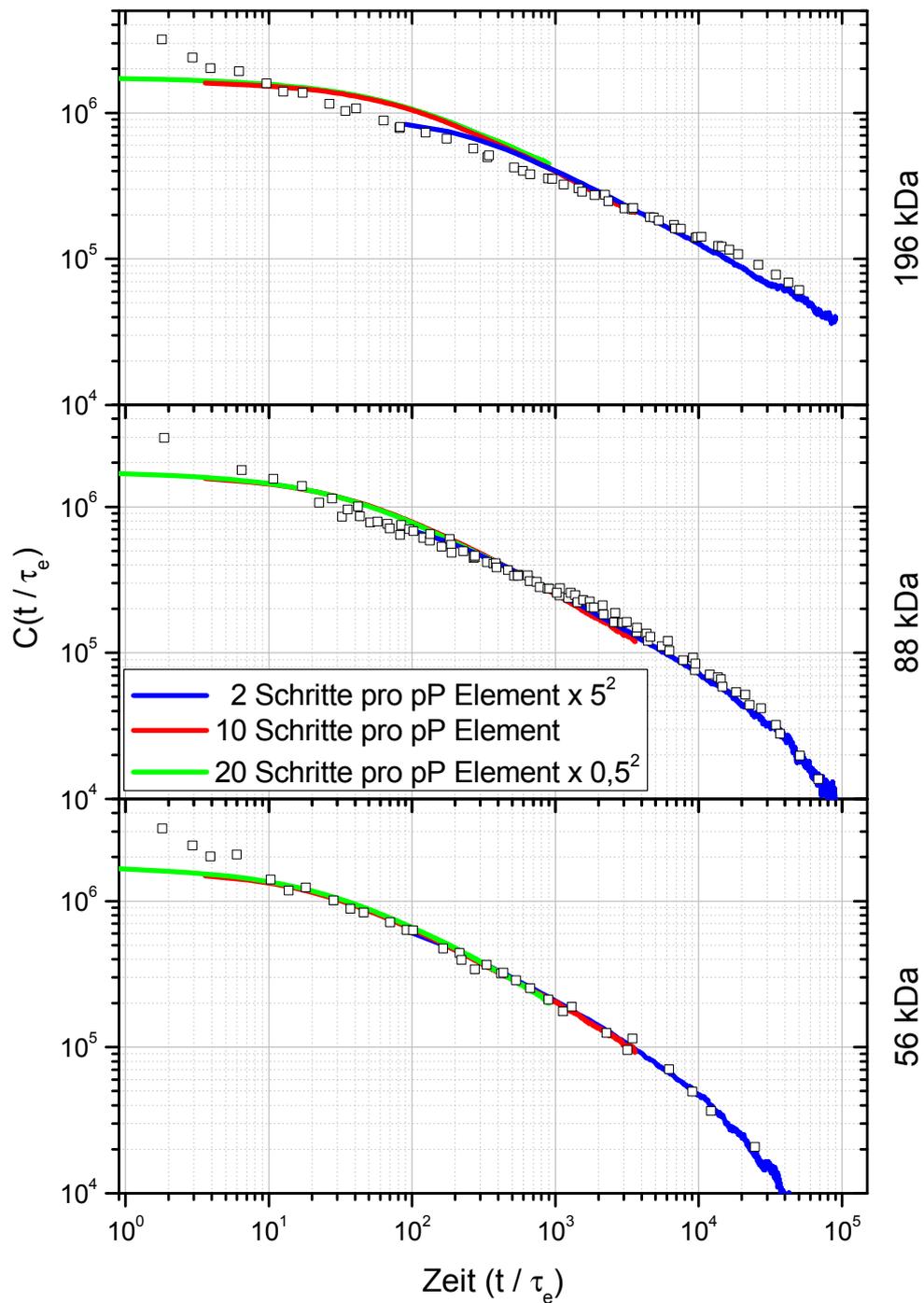


Abbildung 45: Mapping der simulierten Korrelationsfunktionen als reine Schmelze ohne begrenzende Pore ( $\tau_j$  linear skaliert mit Länge des pP - entspricht jeweils einer Temperatur von 303K im Referenzexperiment von 10 Schritten pro pP-Element, 1000 Teilchen, 1000 Punkte von  $C(t)$ ). Die Quadrate zeigen gemessene Daten von PB mit vergleichbarem Molekulargewicht von Vaca Chavez [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010, Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b].

## 7.4.2 Mapping von Simulation und Experimentellen Daten in der Schmelze

Die Abhängigkeit der Entschlaufungszeit (engl. *disentanglement time*)  $\tau_d$  wurde für verschiedene Kettenlängen bzw. Molekulargewichte bestimmt und ist in Abbildung 46 dargestellt. Dabei wurde die Zeitkonstante der Verweildauerstatistik  $\tau_j$  (Gleichung 104) linear mit der Länge des pP skaliert. Wie von der Theorie vorhergesagt ergibt sich in doppelt-logarithmischer Darstellung ein Anstieg von ungefähr 3, was den Erwartungen entspricht, da die Simulation direkt auf dem Röhrenmodell von deGennes beruht und keine abweichenden Annahmen gemacht wurden.

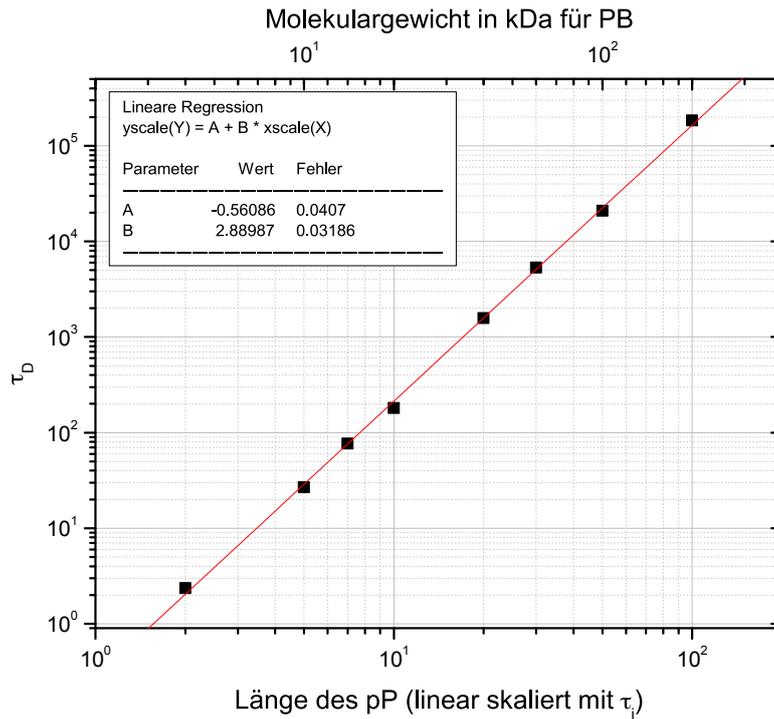


Abbildung 46: Simulation der Molekulargewichtsabhängigkeit der Entschlaufungszeit  $\tau_d$

In der Realität misst man allerdings einen Anstieg von 3,4. Diese Abweichung hat zu verschiedenen Modellen geführt, mit deren Hilfe dieses Verhalten erklärt werden soll. So geht man beim Modell der Konturlängenfluktuation (engl: *contour-length-fluctuations (CLF)*) davon aus, die Länge des pP der Röhre fluktuiert dass sich die Enden der Kette frei bewegen können [Zamponi et al., 2005]. *Constraint-Release (CR)* geht davon aus, dass sich die Röhre mit der Zeit verändert. Wird die Röhre von der gleichen Kette gebildet, welche sich in ihr bewegt kann diese nicht fest sein. Die Relaxation der Kette kann auch durch eine Auflösung der Röhre durch Diffusion hervorgerufen werden und wird dadurch zugleich beschleunigt (*tube renewal*) [McLeish, 2002].

Bei niedrigem Molekulargewicht ist der Anstieg  $\epsilon$  der Korrelationsfunktion im Regime II (Abbildung 44) weitaus kleiner, als der von der Theorie vorhergesagte mit  $-0,25$ . Zudem reptieren die Ketten schneller aufgrund des Skalengesetzes von  $M^{3,4}$ . Daher liegt es nahe, die Zeitkonstante des ein-

dimensionalen Random Walks entsprechend der Abweichung dieses Skalierung anzupassen, um die schnellere Reptation zu berücksichtigen. Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, welches in Kapitel 3 vorgestellt wurde, wird genutzt, um aus normalisierten Doppelquantenaufbaukurven die Orientierungsautokorrelationsfunktion über einen großen Zeitbereich zu konstruieren. Demnach kann  $\tau_e$  für die Simulation in umgekehrter Weise genutzt werden. Skaliert man die Zeitkonstante des eindimensionalen Random Walks  $\tau_j$  in Relation zu  $\tau_e$  so ergibt sich eine Temperaturvariation. Somit muss  $\tau_j$  relativ zu einem Referenzdatensatz anhand folgender Gleichung variiert werden:

$$\frac{\tau_{j1}}{\tau_{j2}} = \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{0,4} \cdot \frac{\tau_e(T_1)}{\tau_e(T_2)} \quad (107)$$

Die Absolutskalierung wurde anhand des größten, gemessenen Molekulargewichts bei der größten, gemessenen Temperatur durchgeführt (PB mit  $M_w=196$  kDa bei  $T=383$  K). Da bei einem derart großen Molekulargewicht verläuft die Korrelationsfunktion in Regime II am „flachsten“ ( $\epsilon$  ist am kleinsten). Gleichzeitig sorgt die hohe Temperatur dafür, dass die Referenzdaten aus Regime III stammen. Alle weiteren Datensätze wurden hierauf skaliert.

Die Veränderung von  $\tau_j$  ist äquivalent zur Variation der Unterschritte innerhalb eines Elements des pP. Für alle im folgenden dargestellten Doppelquantendaten wurde diese Zahl auf 10 festgelegt.

Molekulargewicht	303 K	343 K	383 K	$D_{res}$
196 kDa	9,800	1,997	0,652	0,0010
88 kDa	3,193	0,898	0,213	0,0009
56 kDa	1,685	0,540	0,176	0,0008
34 kDa	-	-	0,056	-
24 kDa	-	-	0,035	-
10 kDa	-	-	0,010	-
4 kDa	-	-	0,003	-

Tabelle 4: Werte für die Zeitkonstante  $\tau_j$  des eindimensionalen Random Walks und  $D_{res}$ .

Wie in [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b], Abbildung 7 (b) zu erkennen ist zeigt nur ein sehr hochmolekulares Polymer ( $M_w=2000$  kDa) ein Regime II mit  $\epsilon \approx 0,25$ . Die niedrigeren Molekulargewichte besitzen einen geringeren Anstieg in  $C(t)$  im gleichen Regime, was im Zeitverlauf zu einer geringeren Absolutintensität führt. Um diesen Umstand zu kompensieren macht es durchaus Sinn die Restkopplung  $D_{res}$  anhand der geringeren Absolutintensität von  $C(t)$  mit dem Molekulargewicht zu skalieren. Diese kleine Korrektur führt bei kurzen Ketten und gleichzeitig hoher Temperatur zu einer besseren

Übereinstimmung der Simulation mit gemessenen Daten. Es ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengefassten Eingabeparameter für  $\tau_j$  für verschiedene Molekulargewichte und Temperaturen.

### 7.4.3 Doppelquantenaufbaukurven

Für die Berechnung von Doppelquantenaufbaukurven benötigt man die in Kapitel 3.3 definierten dipolaren Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$ . Diese können direkt auf der „kontinuierliche“ Zeitskala berechnet werden. Neben den Werten von  $P_{2k}$  zu allen Zeiten  $t_{w_k}$  muss ebenso der Wert von  $D_{\text{res}_k}$  bekannt sein:

$$\begin{aligned} \phi_1(t) &= \sum_{k=0}^j D_{\text{res}_k} \cdot P_{2k} \cdot \Delta t_{w_k} & \text{mit} & & t &= \sum_{i=0}^j \Delta t_{w_i} \\ \phi_2(t) &= \sum_{k=j}^l D_{\text{res}_k} \cdot P_{2k} \cdot \Delta t_{w_k} & & & 2t &= \sum_{i=0}^l \Delta t_{w_i} \end{aligned} \quad (108)$$

Die dipolare Phase  $\phi_1$  wird 0 bis zur Zeit  $t$  und  $\phi_2$  von  $t$  bis  $2t$  auf der „kontinuierliche“ Zeitachse aufsummiert. Über die Summierung der Wartezeiten  $t_w$  wird der Summationsindex  $j$  und  $l$  hierfür bestimmt. Die Zeitpunkte  $t$  bzw.  $2t$  liegen in der Regel nicht genau auf einem Sprungpunkt. Entsprechende Korrekturterme werden bei der Berechnung berücksichtigt.  $I_{\text{DQ}}$  berechnet sich dann analog als das Produkt des Sinus beider Phasen gemittelt über alle Teilchen auf äquidistanter Zeitskala. Die Referenz ist das Produkt des Kosinus von  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , auf gleiche Weise gemittelt. Die normalisierte Aufbaukurve  $I_{\text{nDQ}}$  ergibt sich aus dem Quotienten aus  $I_{\text{DQ}}$  und der Summe von  $I_{\text{DQ}}$  und  $I_{\text{Ref}}$ .

In Abbildung 47 ist das Mapping der simulierten Doppelquantendaten in der Schmelze (ohne begrenzende Pore) zusammengefasst. Wie bereits eingehend beschrieben zeigt sich, dass gemessene Daten von  $C(t)$  sich am besten bei großem Molekulargewicht und zugleich hoher Temperatur in Einklang mit der Simulation bringen lassen. Da jeweils nur der Anfangsverlauf der MQ-Kurven im Zentrum des Interesses stehen sind Abweichungen zu größeren Zeiten zu erwarten aber zugleich vernachlässigbar. Bei kürzeren Ketten und zugleich tiefen Temperaturen zeigen sich bessere Übereinstimmungen von Simulation und Messung. Bei höheren Temperaturen lassen sich derart gute Ergebnisse nur durch die bereits erwähnte Korrektur der Restkopplungskonstante erzeugen (in Abbildung 47 als grau gestrichelte Linie eingezeichnet). Der Korrekturfaktor wurde empirisch bestimmt und liegt in etwa in der Größenordnung des Verhältnisses der Absolutwerte der Orientierungsautokorrelationsfunktion für das jeweilige Molekulargewicht im Bezug auf eine sehr lange Kette ( $M_w = 2000$  kDa). Da  $C(t)$  in Regime II für kürzere Ketten schneller abfällt wird die Korrektur bei geringer werdendem Molekulargewicht zunehmend größer. In jedem Fall zeigt sich eine gute Übereinstimmung der erzeugten Daten mit den vermessenen Proben.

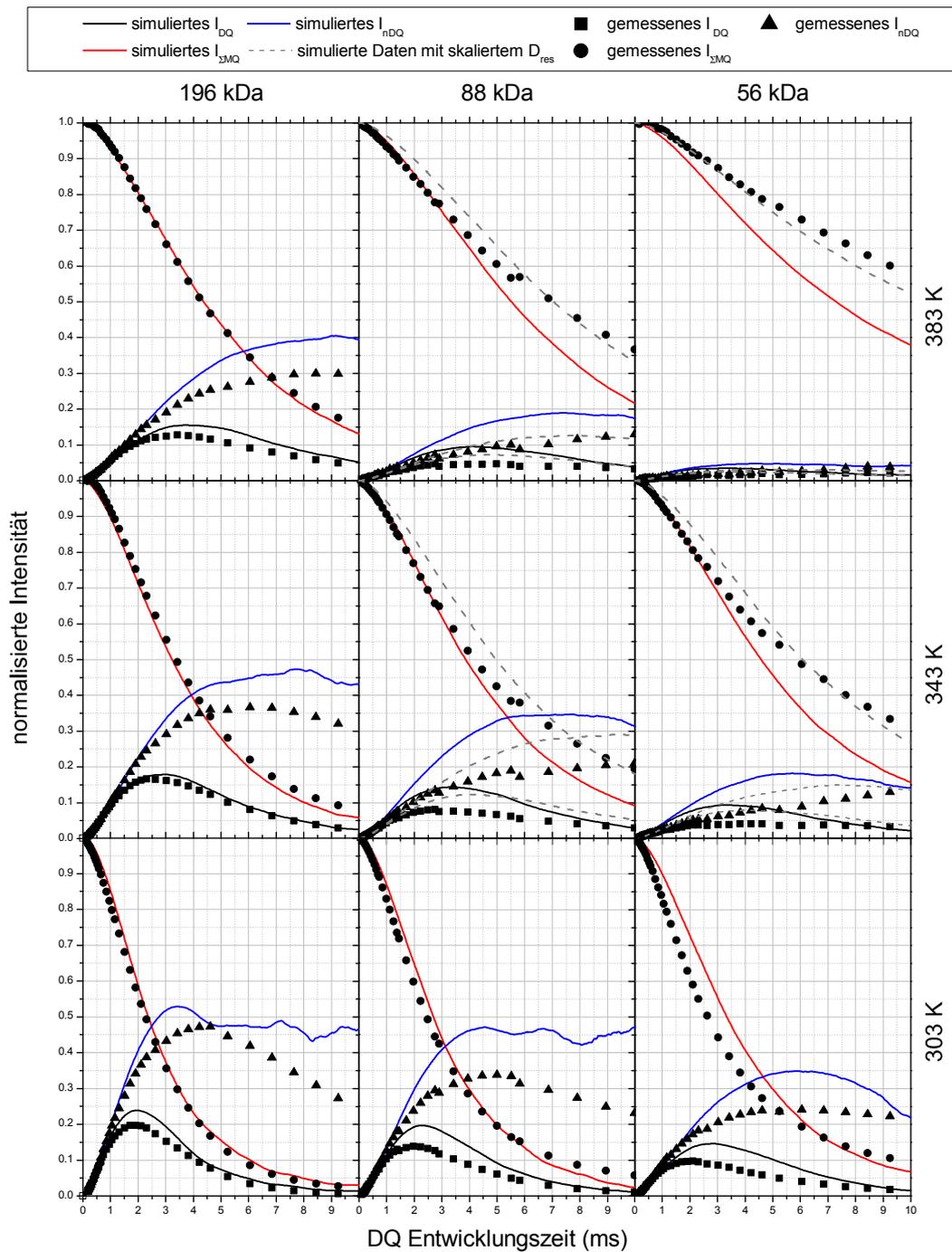


Abbildung 47: Mapping der simulierten DQ Daten als reine Schmelze ohne begrenzte Pore ( $\tau_j$  aus Tabelle 4, 5000 Teilchen, 10 Schritte pro pP-Element, 500 äquidistante Zeitschritte,  $D_{res}=0,001$ ). Basis für die Absolutskalierung von  $\tau_j$  bildete der Datensatz bei 196 kDa und einer Temperatur von 383 K. Bei kürzeren Ketten gibt es Abweichungen von den gemessenen Daten. Grau eingezeichnet sind daher weitere Simulationen, bei denen  $D_{res}$  anhand der Werte aus Tabelle 4 skaliert wurde.

7.4.4 *Simulation in einer Pore*

Ein derartiges Mapping wie bei der reinen Schmelze muss ebenso mit der Porengeometrie bzgl. der Länge eines pP-Elements durchgeführt werden. Die Basis der Anpassung bildet der End-zu-End Abstand des verhakten Segments bzw. der Röhrendurchmesser ( $a = N_e \cdot b^2 = 4,1 \text{ nm}$  für PB, [Mark, 2007]). Weitere Absolutgrößen, wie der Porendurchmesser und die Interphasendicke wurden zu der in der Simulation gesetzten Länge eines pP-Elements in Relation gesetzt. Im konkreten Fall wurde der Dicke der Randschicht ein Wert von  $0,601$  ( $\hat{=} 2,5 \text{ nm}$ ) vorgegeben bei einem Porenradius von  $2,439$  ( $\hat{=} 20 \text{ nm}$ ) bzw.  $7,317$  ( $\hat{=} 60 \text{ nm}$ ).

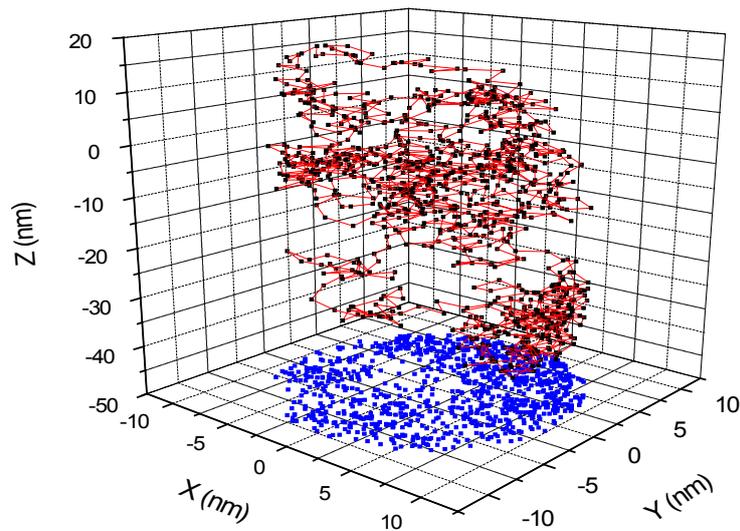


Abbildung 48: Darstellung der Orientierung des primitiven Pfades (1000 Elemente) innerhalb einer Pore mit 20 nm Durchmesser.

Zur Überprüfung der Absolutorientierung jedes einzelnen pP-Elements lässt sich selbige in kartesischen Koordinaten ausgeben und visualisieren. Abbildung 48 zeigt den pP einer Kette bestehend aus 1000 Elementen innerhalb einer 20 nm großen Pore. Da die z-Koordinate aufgrund der Länge der Pore, welche den Porendurchmesser um mehrere Größenordnungen überschreitet, nur für die korrekte dreidimensionale Entfernung von einem Elementanfang zu dessen Ende von Bedeutung ist kann ihr Startwert für den pP auf 0 gesetzt werden. x und y werden selbstverständlich zufällig innerhalb der Pore gewählt.

Die Simulation betrachtete grundlegend nur isolierte Spinpaare und berücksichtigt keine Multispinkopplungen. In der Interphase wird der Wert der dipolaren Phase  $\phi_{DQ}$  bestimmt durch eine festgelegte Orientierung des Dipolmomentes analog dem bereits beschriebenen Modell auf Grundlage von [Bisbee et al., 2011, Rivillon et al., 2000, Zheng et al., 1995]. Der Winkel  $\theta$  ist dabei fest auf  $90^\circ$  relativ zur Porenlängsachse gewählt (planares Pulver in der Ebene, deren Normale parallel zur Porenlängsachse verläuft) und die

Restkopplungskonstante erhält einen von der Schmelze verschiedenen Wert  $D_{\text{res}2}$ .

Die Messungen von Goltsyn im schnellen Limit, in dem es kein Pulvermittel mehr gibt, haben aber gezeigt (vgl. Abbildung 35), dass für diesen Fall die Antwortfunktion  $I_{\text{nDQ}}$  einer nahezu ungemittelten Sinus-Quadrat Funktion gleicht. In einem Vielspinsystem ergibt sich jedoch aufgrund der vielen Kopplungen ein gemittelter Sinus-Quadrat. Die einfachste Möglichkeit dies in der Simulation zu implementieren ist eine weitere Sinus gewichtete Mittelung über sämtliche Porenorientierungen relativ zur Referenzrichtung. Somit gleicht gerade bei kurzen Ketten, in denen das Signal der Interphase dominiert, die Simulation eines Pulvers der Realität eines Pulvers in größerem Maße.

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse für drei verschiedene Kettenlängen ( $\hat{=}$  PB mit 196 kDa, 88 kDa und 56 kDa) in 20 nm und 60 nm Poren bei einer Temperatur von 383 K zusammengefasst. Die Porenausrichtung wurde hier über alle Orientierungen gemittelt. Die gemessenen Daten sind stammen ebenfalls von Pulverproben. Wie man anhand der eingezeichneten Messdaten sehen kann zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung. Zum direkten Vergleich wurden die gemessenen Daten der reinen Schmelze daneben geplottet. Diese gute Wiedergabe der NMR-Resultate konnte nur mit einer Interphasendicke von etwa 2,5 nm und einer Restkopplungskonstante der Interphase  $D_{\text{res}2}$ , welche doppelt so groß wie die der Schmelze war, erreicht werden. Größere Dicken, ebenso wie ein größeres  $D_{\text{res}2}$  führten zu einen von dieser Phase dominierten Signal, welches schon bei höherem Molekulargewicht ein annähernd Kettenlängen unabhängiges Antwortsignal lieferte. Eine sehr viel kleinere Interphase hingegen erzeugte Daten, die denen der reinen Schmelze ähnelten. Nur mit dem hier vorgestellten Verhältnis ließen sich die NMR-Ergebnisse aus Kapitel 6.4.2 reproduzieren.

Ohne Pulvermittel über sämtliche Porenorientierungen zeigt sich ein Bild ähnlich der Ergebnisse von Goltsyn (Abbildung 35). Mit kleiner werdendem Molekulargewicht wird das Signal zunehmend von dem in der Interphase festgelegten Wert des zweiten Legendre Polynoms dominiert. Daher ergibt sich für  $I_{\text{nDQ}}$  bei kurzen Ketten eine ungemittelte Sinus-Quadrat-Funktion. In Abbildung 50 sind die Resultate für Poren mit 20 nm Durchmesser dargestellt.

Mit Hilfe der von der Simulation erzeugten Datensätze aus Abbildung 50 konnte eine Anpassung mit Hilfe von Gleichung 85 und 86 durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst und zeigen, dass die Restkopplungskonstante in annähernd gleicher Größenordnung liegt, im Vergleich zu den gemessenen Proben. Mit fallendem Molekulargewicht wurde die Anpassung zunehmen schlechter, was die stark schwankenden Werte für  $D_{\text{res}}$  und  $f$  erklärt. Die der Simulation zugrunde liegende Restkopplung der Interphase wurde doppelt so groß gewählt, wie die der reinen Schmelze. Im Rahmen der Messunsicherheit deckt sich dies relativ gut mit den aus der Anpassung gewonnen Werten.

Für die Simulation von Abbildung 38 war anfänglich geplant komplette Datensätze bis hin zu einem primitiven Pfad, welcher nur aus einem Element

Probe	$f_{\text{gem}} / \%$	$D_{\text{gem}} / \text{kHz}$	$f_{\text{sim}} / \%$	$D_{\text{sim}} / \text{kHz}$
196 kDa / 60 nm	$0,287 \pm 0,006$	$194 \pm 5$	$0,446 \pm 0,002$	$107 \pm 5$
196 kDa / 20 nm	$0,441 \pm 0,008$	$304 \pm 8$	$0,484 \pm 0,005$	$207 \pm 6$
87 kDa / 60 nm	$0,189 \pm 0,007$	$123 \pm 5$	*	*
87 kDa / 20 nm	$0,518 \pm 0,014$	$200 \pm 10$	$0,348 \pm 0,005$	$236 \pm 5$
55 kDa / 60 nm	*	*	$0,719 \pm 0,004$	$49 \pm 10$
55 kDa / 20 nm	$0,50 \pm 0,01$	$62 \pm 21$	$0,673 \pm 0,005$	$170 \pm 13$

Tabelle 5: Anpassungsergebnisse der Simulationsdaten mit Hilfe von Gleichung 85 und 86 im direkten Vergleich zu den Daten aus Tabelle 3. \* Keine stabile Anpassung möglich.

( $\cong 2$  kDa) besteht, zu generieren. Mit fallendem Molekulargewicht wird aber auch  $\tau_j$  immer kleiner, was dazu führt, dass zur Generierung der Zeitachse einer Trajektorie sehr viele Zeitschritte zufällig generiert werden müssen. So zeigte sich, dass beispielsweise die Rechenzeit für zwei pP-Elemente und nur einer einzigen Trajektorie etwa 12 Minuten beträgt. Hierfür werden  $3,7 \cdot 10^6$  Schritte auf der Zeitachse generiert. Für eine saubere Statistik sind 50000 Teilchentrajektorien notwendig, die dann jedoch etwa 417 Tage uneingeschränkte Rechenzeit voraussetzen würde.

Daher war es weit aus effizienter nur bis zu einer Zeit für die verschiedenen Kettenlängen zu simulieren und diese Werte auszugeben. Die Zeit  $\tau_{\text{DQ}}$  wurde dabei identisch zur Abbildung 38 auf 0,5 ms festgelegt. Da für jede Kettenlänge  $\tau_j$  neu berechnet werden muss, lag es nah, eine analytische Formel in Abhängigkeit der pP Länge zu erzeugen. Mit Hilfe einer Anpassung eines Polynoms zweiten Grades konnte dies hinreichend gut bewerkstelligt werden (vgl. Abbildung 49).

Das Ergebnis für eine Pore mit 20 nm Durchmesser ist im direkten Vergleich mit den Messergebnissen in Abbildung 52 dargestellt. Im hohen Molekulargewichtsbereich zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten, wenn auch die Absolutwerte der relativen Intensitäten mit kleiner werdenden Kettenlänge stärker voneinander variieren. Es ergibt sich ebenso ein ausgeprägtes Minimum im Bereich um etwa 30 kDa. Unterhalb dieses Molekulargewichts steigt die Intensität wieder an. Ein lokales Maximum im Bereich von 10 kDa wie im Experiment ergibt sich jedoch nicht. Hier zeigt sich ganz offen die Grenze des Modells, da derart kurze Ketten in der Schmelze kaum reptieren (vgl. Abbildung 2). Diese Abweichung beider Kurven sind demnach modellbedingt zu erwarten, machen aber auch deutlich, dass es im niedermolekularen Fall andere, die Kettendynamik beeinflussende, Effekte in Nanoporen geben muss. Dennoch zeigt sich rein qualitativ eine bemerkenswert gute Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Daten.

Ausgehend von Abbildung 32, den Diffusionsergebnissen und dem in Kapitel 6.4.2 aufgestelltem Modell zur Ausbildung des Koaleszenz bedingten Minimums würde man selbiges in einer Pore mit 60 nm Durchmesser bei ei-

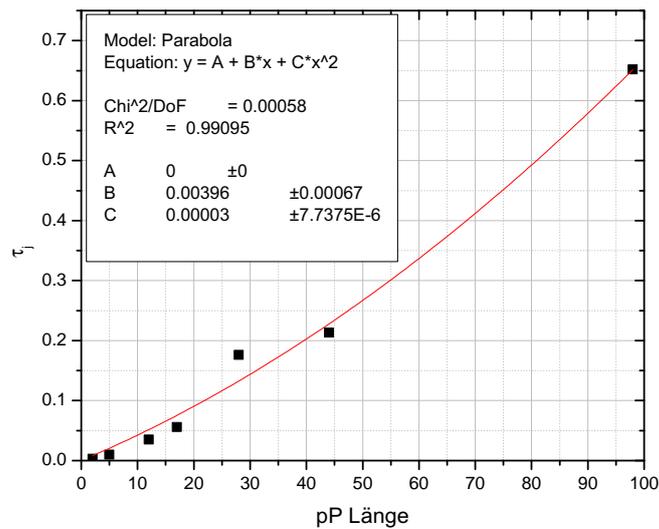


Abbildung 49: Parabolische Anpassung von  $\tau_j$  als Funktion der pP Länge.

nem Molekulargewicht von etwa 11 kDa erwarten. Es lässt sich zwar ein sehr schwach ausgeprägtes Minimum im Bereich um 8 kDa finden, jedoch zeigt Abbildung 52, dass dies außerhalb des Vertrauensbereichs des der Simulation zugrundeliegenden Modells liegt.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit Hilfe der hier vorgestellten Simulation sich die Reptations- und Diffusionsdynamik einer Polymerschmelze mit und ohne einschränkende Pore sehr gut beschreiben lässt. Wie bei jedem derartigem Computermodell ist die Wahl der korrekten Eingabeparameter bzw. die Variation selbiger mit Hilfe polymerphysikalischer Größen der kritische Punkt. Mit Hilfe einer Absolutskalierung an einer gemessenen Probe kann so die Simulation zur Validierung real gemessener Daten verwendet werden.

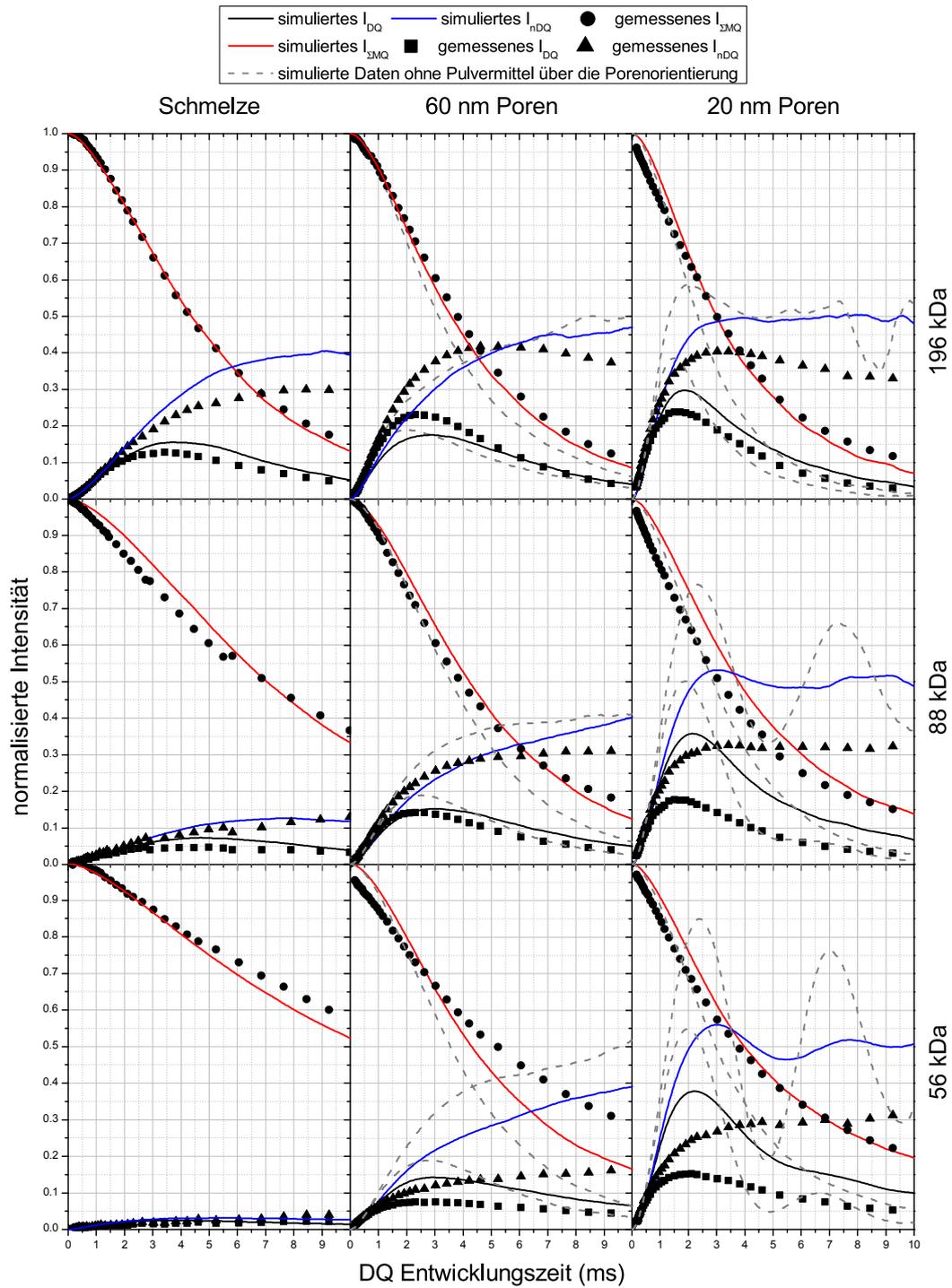


Abbildung 50: Mapping der simulierten DQ Daten in 20 nm und 60 nm Poren gemittelt über sämtliche Porenorientierungen ( $\tau_j$  aus Tabelle 4 bei  $T=383$  K, 50000 Teilchen, 10 Schritte pro pP-Element, 500 äquidistante Zeitschritte,  $D_{res1}=0,001$ ,  $D_{res2}=0,002$ ). Wie schon bei der Schmelze zeigen sich bei kürzeren Ketten eine größere Abweichungen von den gemessenen Daten. Die linke Seite zeigt zum Vergleich die gemessenen und simulierten Daten der reinen Schmelze.

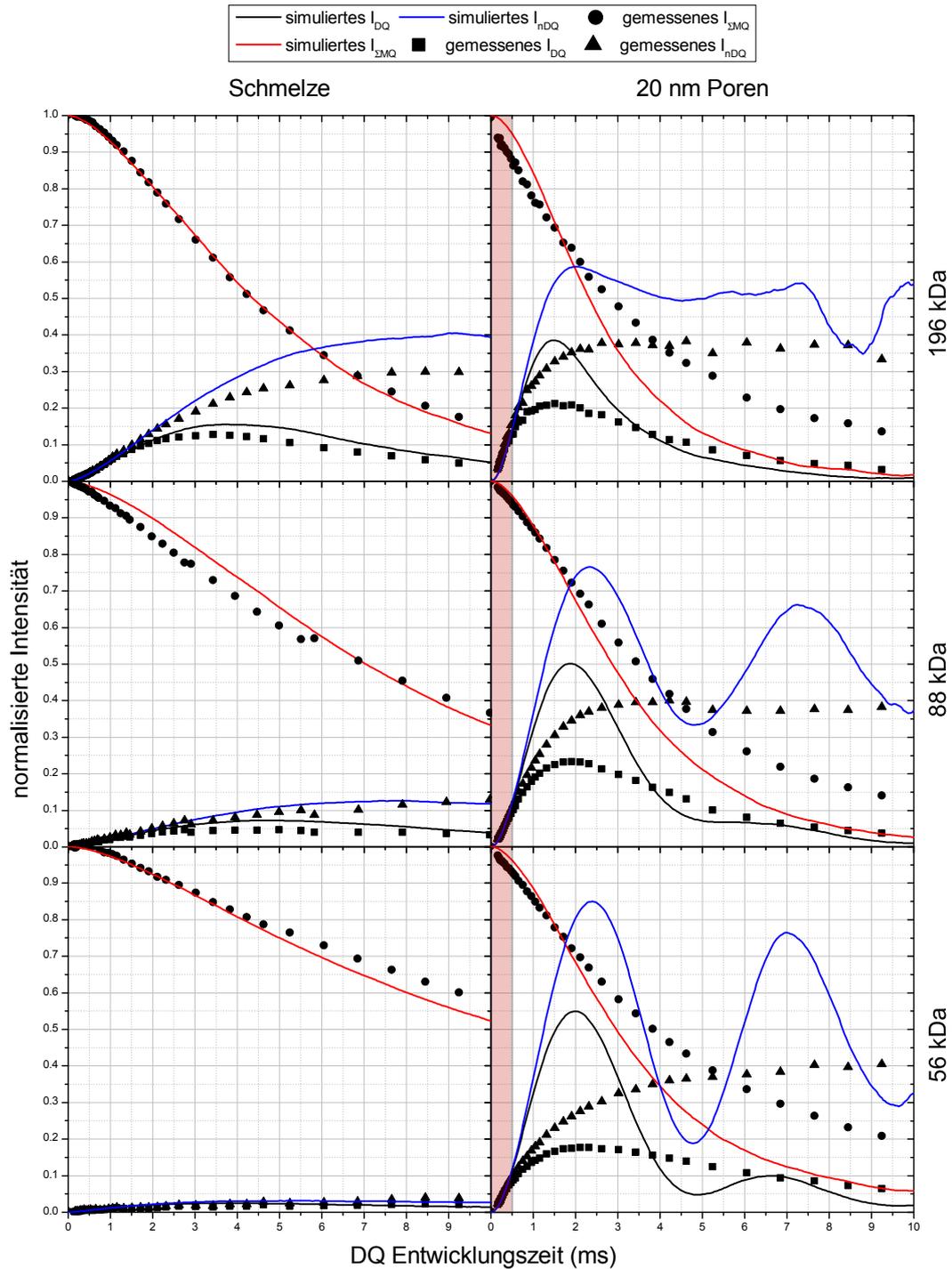


Abbildung 51: Mapping der simulierten DQ Daten in 20 nm Poren mit fester Porenorientierung parallel zur Referenzrichtung ( $\tau_j$  aus Tabelle 4 bei  $T=383$  K, 50000 Teilchen, 10 Schritte pro pP-Element, 500 äquidistante Zeitschritte,  $D_{res1}=0,001$ ,  $D_{res2}=0,002$ ). Man erkennt gut die Abweichung von der Messdaten aufgrund der Vernachlässigung der Multipinkopplung. Dennoch zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Anfangsbereich.

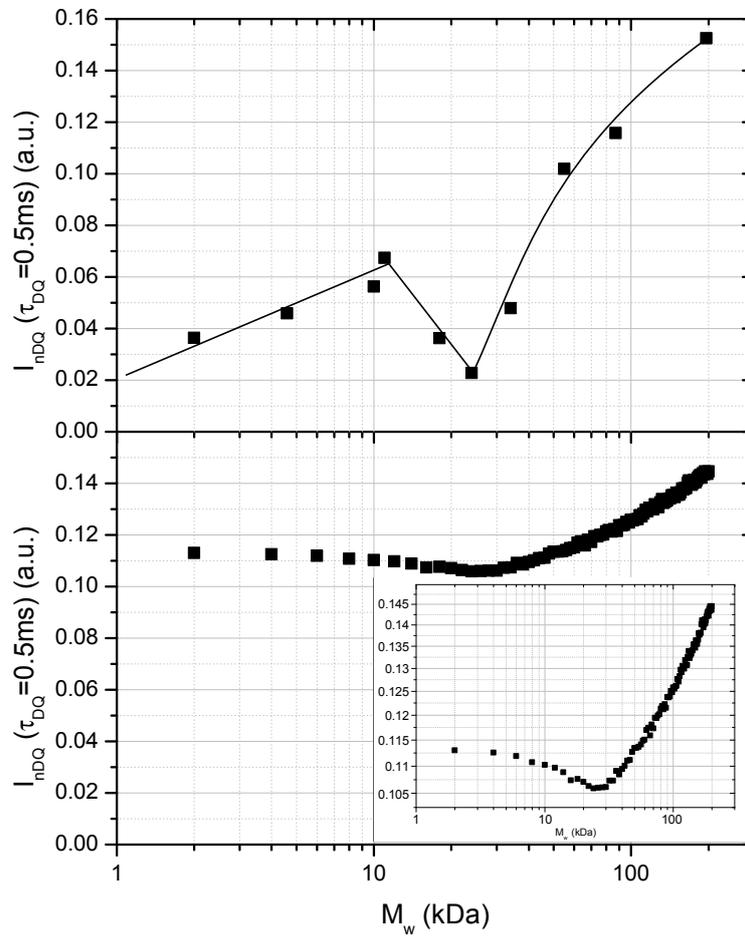


Abbildung 52: Abhängigkeit der normalisierten Doppelquantenintensität  $I_{NDQ}$  für eine feste Anregungszeit  $\tau_{DQ}=0,5$  ms von der Kettenlänge in einer 20 nm Pore ( $\tau_j$  wird iterativ aus einer polynominalen Anpassung der Werte aus Tabelle 4 für jede Kettenlänge angepasst entsprechend einer Temperatur von 383 K, 50000 Teilchen, 10 Schritte pro pP-Element,  $D_{res}=0,001$ ,  $D_{res2} = 0,002$ ). Im Vergleich zum gemessenen Verlauf zeigt sich ebenso ein Minimum bei  $M_w \approx 30$  kDa. Die Abweichungen im niedermolekularen Bereich waren aufgrund des Modells zu erwarten.



ZUSAMMENFASSUNG

---

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine räumliche Begrenzung einer Polymerschmelze einen Einfluss auf deren Mobilität hat und auf einer Zeitskala größer der Verschlaufungszeit  $\tau_e$  zu einer signifikant größeren, anisotropen Kettenbewegung führt, als vom Tube-Modell vorhergesagt. Dabei zeigt sich bei hohen Verschlaufungsgraden ( $M/M_e > 20$ ) ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten, welches von einer netzwerkartigen Segmentanisotropie in einer 2-3 nm dicken Oberflächenschicht herrührt. Die Dicke dieser Schicht ist unabhängig vom gewählten Porendurchmesser und vom untersuchten Polymer und scheint eine charakteristische Längenskala für die Dicke der Interphase einer Polymerschmelze festzulegen.

Die Ketten in der Interphase tendieren dazu, sich parallel zur Wand zu orientieren. Die Dynamik der Schmelze im Inneren wird durch die Porenwände nicht beeinflusst. Es zeigt sich ein Zwei-Phasen-Modell, bei dem beide Fraktionen einen kontinuierlichen, aber zugleich auch langsamen Austausch miteinander vollziehen. Die verbleibende Ordnung des Systems in der Interphase ist im Vergleich zur Schmelze quantitativ um einen Faktor anderthalb bis zwei erhöht.

Bei kurzen Ketten ( $M/M_e < 7$ ) befindet man sich im Grenzfall schneller Bewegung. Hier wird die verbleibende gemittelte Orientierung durch die hohe Mobilität der Ketten vorgemittelt und beschreibt daher die makroskopische Orientierung der Nanoporen. Es zeigt sich ein maximaler Grad der Anisotropie in Form vollständiger Orientierung der verbleibenden apparenten Dipolrestkopplung entlang der Porenlängsachse. Dieser Effekt zeigt sich auch bei sehr kurzen Molekülen (wie n-Oktan oder Dichlormethan) in AAO Nanoporen.

Der Übergang beider Molekulargewichtsbereiche charakterisiert den Wechsel zwischen beiden dynamischen Regimen und geht einher mit einem Minimum der  $T_2$ -Relaxationszeit. Der Bereich kann durch die PFG-NMR Ergebnisse bestätigt werden, indem man die Verschiebung der Polymerkette auf der für die MQ-NMR-Messung charakteristischen Zeit abschätzt, welche in dem Fall etwa dem Porendurchmesser entspricht. Ferner zeigen die Diffusionsexperimente, dass der Selbstdiffusionskoeffizient leicht verringert ist und es daher nur kleine Veränderungen der Langzeitdynamik gibt. Es gibt keine Indizien, dass das Polymer länger an der begrenzenden Wand klebt und sich daher nicht frei bewegen könnte. Diffusionsmessungen von Ketten mit höheren Verschlaufungsgraden sollen in absehbarer Zeit mit Hilfe von FRAP an der Uni Lübeck durchgeführt werden.

Die Dynamik in Doi-Edwards-Regime 0 und I werden durch die Begrenzung nicht beeinflusst. In Regime II findet eine deutliche Verlangsamung der Dynamik statt [Hofmann et al., 2011]. Es gibt keine Indizien für das Auftreten des *Corset Effect*, weder durch Field-Cycling-NMR Ergebnisse der

Rössler-Gruppe aus Bayreuth an identischen Nanoporen, als auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen. Hinzu kommt, dass die hier dargestellten Resultate ein inhomogenes Szenario der Mobilität zeigen. Der *Corset Effect* wird aber als in den Poren homogen auftretender Effekt aufgefasst.

Grundlegend kann gesagt werden, dass sich AAO Nanoporen hervorragend für Studien der Polymerdynamik an Grenzflächen eignen. Hierbei muss aber ganz klar darauf hingewiesen werden, dass es Verunreinigungen in den Poren gibt, die zu Zusatzsignal führen, welches sich jedoch durch geeignete Experimente unterdrücken lässt. Die Qualität der Proben kann zudem mittels hochauflösender MAS-NMR untersucht werden und die Porosität ermittelt werden. Zudem lassen sich die chemischen Eigenschaften der Porenwände mit geeigneten Verfahrensweisen modifizieren, jedoch verstopft ein derartiger Modifizierer auch teilweise die Kanäle, was eine weiterführende Untersuchung mit infiltriertem Polymer erheblich erschwert. Um direkte Vergleiche zu einer nicht räumlich begrenzten Schmelze machen zu können, muss diese eine sehr scharfe Molekulargewichtsverteilung haben, da sonst nur kurze Ketten infiltrieren und qualitative Aussagen damit unmöglich sind.

Die Computersimulation konnte das in dieser Arbeit vorgestellte Modell bestätigen. Nur durch die Wahl einer 2,5 nm dicken Interphase und einer erhöhten Restkopplungskonstante in selbiger waren die NMR Messergebnisse reproduzierbar. Die Größe der Restkopplungskonstante entsprach hierbei etwa dem anderthalb bis zweifachen des Absolutwerts der Schmelze, was sich in etwa mit den Eingabeparameter deckt. Das Auftreten des durch die Koaleszenz bedingten Minimums im Übergangsbereich zwischen der anisotropen Dipolrestkopplung im schnellen Limit der Bewegung und dem Zwei-Phasen-Modell mit unbeeinflusster Schmelze im Inneren der Pore und planarer Mitteilung der Dipolmomente in der Interphase konnte ebenso mit Hilfe der Simulation gezeigt werden. Es zeigte sich eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den, anhand des in dieser Arbeit vorgestellten Modells, simulierten Daten.

Teil V

ANHANG



## SIMULATION EINES REPTIERENDEN POLYMERS

## A.1 THEORETISCHE BERECHNUNG VON KORRELATIONSFUNKTIONEN

Zur Validierung der Simulation für gegebene Spezialfälle kann das Langzeitverhalten der Orientierungsautokorrelationsfunktion  $C(t)$  analytisch berechnet werden. Die in diesem Abschnitt zusammengefassten Gleichungen stammen von Dr. Günter Hempel, der diese freundlicherweise für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Die Messgröße

$$C(t) = \langle \sin(D_0 P_2(\cos \theta_0) t_D) \sin(D_0 P_2(\cos \theta(t)) t_D) \rangle_{\cos \theta_0; \cos \theta(t)} \quad (109)$$

lässt sich für kleine Zeiten  $D_0 t_D \ll 1$  wie folgt annähern:

$$C(t) \approx D_0^2 t_D^2 \langle P_2(\cos \theta_0) P_2(\cos \theta(t)) \rangle_{\cos \theta_0; \cos \theta(t)} \quad (110)$$

$C(t)$  lässt sich unter den angegebenen Modellannahmen berechnen. Die eingeführte Wahrscheinlichkeit  $p_n(t)$  ist ein Maß dafür, dass der betrachtete Kettenpunkt zum Zeitpunkt  $t$  im Röhrenabschnitt  $n$  ist. Dadurch wird die Mitteilung bzgl.  $\cos \theta(t)$  zu einer über die einzelnen  $\theta_n$ , wobei  $p_n$  als statistische Gewichte eingehen:

$$C(t) \approx D_0^2 t_D^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle P_2(\cos \theta_0) P_2(\cos \theta_n) \rangle_{\cos \theta_0; \cos \theta_n} \quad (111)$$

Die Summanden sind aber im allgemeinen nicht symmetrisch bzgl. eines Vorzeichenwechsels von  $n$ , es sei denn der betrachtete Punkt liegt in der Mitte der Kette. Andernfalls geht die Korrelation auf der Seite des kürzeren Kettenendes schneller verloren.

## A.1.1 Spezialfall 1: Disentanglement Langzeitlimit

In diesem Fall (Sprunglänge =  $L$ , Kettenlänge =  $L$ ) besteht keine Korrelation zwischen der Orientierung zeitlich aufeinanderfolgender Röhrenabschnitte, auch dann nicht, wenn der Random Walk zurück in ein bereits „besuchtes“ Element wandert. Hier vereinfacht sich die Mitteilung über die Produkte des zweiten Legendre Polynoms in das Produkt der  $P_2$ -Mittelwerte, außer für  $n = 0$ .

$$C(t) \approx D_0^2 t_D^2 \left[ p_0(t) \langle P_2^2(\cos \theta_0) \rangle_{\cos \theta_0} \langle P_2(\cos \theta_0) \rangle_{\cos \theta_0} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} p_n \langle P_2(\cos \theta_n) \rangle_{\cos \theta_n} \right]$$

(112)

Hier führt jeder Sprung zum Verlust der Erinnerung an die vorhergehende Orientierung. Aus diesem Grund ist  $p_0(t)$  die Wahrscheinlichkeit, dass die Kette noch keinen Sprung durchgeführt hat (Herleitung in Kapitel A.1.3.):

$$p_0(t) = e^{-\omega t} \quad (113)$$

Für eine isotrope Kettenorientierung folgt mit

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \alpha \rangle_{\cos \alpha} &= \frac{1}{3} \\ \langle \cos^4 \alpha \rangle_{\cos \alpha} &= \frac{1}{5} \\ \langle P_2(\cos^2 \theta_n) \rangle_{\cos \theta_n} &= 0 \\ \langle P_2^2(\cos^2 \theta_0) \rangle_{\cos \theta_0} &= \frac{1}{5} \end{aligned} \quad (114)$$

$$C(t) \approx \frac{D_0^2 t_D^2}{5} e^{-\omega t} \quad (115)$$

Ist die Orientierung planar in der Ebene verteilt, die auch  $B_0$  enthält, ist die Verteilung nicht mehr isotrop, sondern muss so gemittelt werden, dass die Winkel selbst, statt deren Kosinus gleichverteilt ist (mit  $\langle \cos^2 \alpha \rangle_\alpha = \frac{1}{2}$  und  $\langle \cos^4 \alpha \rangle_\alpha = \frac{3}{8}$  folgt  $\langle P_2(\cos^2 \theta_n) \rangle_{\theta_n} = \frac{1}{4}$  und  $\langle P_2^2(\cos^2 \theta_0) \rangle_{\theta_0} = \frac{11}{32}$ ):

$$C(t) \approx D_0^2 t_D^2 \left( \frac{11}{32} e^{-\omega t} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} \frac{p_n}{4} \right) \quad (116)$$

Durch die Bedingung

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} p_n = 1 \Rightarrow \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} p_n = 1 - p_0 \quad (117)$$

ergibt sich schlussendlich:

$$C(t) = D_0^2 t_D^2 \left( \frac{9}{32} e^{-\omega t} + \frac{1}{16} \right) \quad (118)$$

Die  $P_2$ -Korrelationsfunktion klingt wegen der Anisotropie der Orientierungsverteilung, wie zu erwarten, nicht auf null ab.

A.1.2 *Spezialfall 2: Reptation ohne Disentanglement*

Grundlage bildet in diesem Fall (Sprunglänge = L, Kettenlänge  $\rightarrow \infty$ ) ebenfalls Gleichung 112, jedoch beschreibt  $p_0$  in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das betrachtete Element zum Zeitpunkt t im Anfangs-Röhrenabschnitt befindet, unter der Berücksichtigung wieder zurückkehrender Elemente. Nach einer geraden Anzahl 2n an Sprüngen besteht die Möglichkeit, dass das betrachtete Element wieder am Ausgangsort ankommt. Die Wahrscheinlichkeit dafür beträgt:

$$p_n = \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} \tag{119}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zu t genau 2n Sprünge stattgefunden haben seit  $q_{2n}(t)$ . Daraus ergibt sich:

$$p_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} q_{2n}(t) \tag{120}$$

$q_n(t)$  erhält man durch Integration der Wahrscheinlichkeitsdichte für alle  $t'$  von 0 bis t für den Fall, dass der n-te Sprung zur Zeit  $t_w$  stattfindet und diese mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert, dass bis t kein weiterer Sprung stattfindet ( $q_0(t - t_w)$ ):

$$q_n(t) = \int_0^t r_n(t_w) q_0(t - t_w) dt_w \tag{121}$$

Die Sprungzeitverteilung für n Sprünge ( $n \geq 1$ ) lautet:

$$r_n(t_w) = \frac{w}{(n-1)!} (wt_w)^{n-1} e^{-wt_w} \tag{122}$$

Die Ausführung der Integration liefert:

$$q_n(t) = \frac{w^n}{(n-1)!} e^{-wt} \int_0^t t_w^{n-1} dt_w = \frac{(wt)^n}{n!} e^{-wt} \tag{123}$$

Einsetzen in Gleichung 120:

$$p_0(t) = e^{-wt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} \frac{(wt)^{2n}}{(2n)!} = e^{-wt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n!)^2} \left(\frac{wt}{2}\right)^{2n} = e^{-wt} I_0(wt) \tag{124}$$

$I_0(x)$  ist die modifizierte Besselfunktion erster Art, nullter Ordnung. Damit ergibt sich:

$$C(t) \approx \frac{D_0^2 t_D^2}{5} e^{-wt} I_0(wt) \tag{125}$$

Für große  $x$  lässt sich  $I_0(x)$  wie folgt annähern:

$$I_0(x) \approx \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left( 1 + \frac{1}{8x} + \frac{9}{128x^2} + \frac{75}{1024x^3} + \dots \right) \quad (126)$$

Damit verläuft die Korrelationsfunktion für große Zeiten proportional zu  $t^{-0,5}$ :

$$C(t) \approx \frac{D_0^2 t_D^2}{5} \frac{1}{\sqrt{2\pi w t}} \quad (127)$$

## A.2 ERZEUGUNG DER SPRUNGZEITVERTEILUNG DES RANDOM WALKS

Die Voraussetzung bildet die konstante, differenzielle Sprungzeitwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit:

$$\omega = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{p(t) - p(0)}{t} = - \frac{dp}{dt} \quad (128)$$

Dabei ist  $p(t)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Sprung noch nicht erfolgt ist und  $p(0) - p(t)$  dass im Intervall  $[0, t]$  ein Sprung stattfindet. Die Lösung der Differentialgleichung lautet dann:

$$p = p_0 e^{-\omega t} = e^{-\omega t} \quad (129)$$

mit der Bedingung  $p_0 = 1$ , da am Anfang mit der Sicherheit noch kein Sprung stattgefunden hat. Die Wahrscheinlichkeit  $p(t_w) - p(t_w + \tau)$ , dass im Intervall  $[t_w, t_w + \tau]$  ein Sprung stattfindet lautet in differenzieller Schreibweise:

$$- \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{p(t_w + \tau) - p(t_w)}{\tau} = - \frac{dp}{dt_w} = P(t_w) = \omega e^{-\omega t_w} \quad (130)$$

Um die Verteilung  $P(t_w)$  für die Simulation aus der in C verfügbaren Gleichverteilung  $P_g(z)$  an Zufallszahlen  $z$  im Intervall  $[0, 1]$  zu erzeugen sind weitere Schritte nötig.  $P_g(z) dz$  ist dabei die normierte Wahrscheinlichkeit um eine Zufallszahl im Intervall  $[z, z + dz]$  zu erhalten. Der Übergang beider Verteilungsfunktionen wird wie folgt berechnet:

$$P_g(z) dz = P(t_w) dt_w \quad (131)$$

Das Einsetzen der Gleichungen und die benötigten Anfangsbedingungen (für  $z = 0$  ist  $t_w = 0$  und für  $z = 1$  geht  $t_w \rightarrow \infty$ ) liefern schlussendlich (vgl. [Sattig, 2012]):

$$z(t_w) = - \exp \frac{-t_w}{\tau_j} + 1 \quad (132)$$

$$t_w(z) = -\tau_j \ln(1 - z) \quad (133)$$

## A.3 QUELLCODE

Im Folgenden soll der Quelltext des in C geschriebenen Programmes abschnittsweise erläutert werden.

```

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <errno.h>
5 #include <string.h>
#include <time.h>
#include <stdlib.h>
#include <assert.h>

10 void * xmalloc(size_t size) {
    register void *value = malloc(size);
    assert(value != 0);
    return value;
}
15 void * xrealloc(void *ptr, size_t size) {
    register void *value = realloc(ptr, size);
    assert(value != 0);
    return value;
}

```

Die Speicherreservierung für einzelne Unterprozesse muss iterativ erfolgen, da z. B. bei der zufälligen Berechnung eines Sprungs auf dem generierten primitivem Pfad (pP) in der Gesamtheit nicht vorher genau gesagt werden kann, wie viele Zeitsprünge bis zum Erreichen der Maximalzeit notwendig sind. Die „memory allocation functions“ verhindern daher ein „Überlaufen“ einzelner Datenlisten.

```

20 // Zufallszahl zwischen 0 und 1
double get_rand1() {
    return ((double) rand()) / ((double)RAND_MAX + 1);
}

25 // Zufallszahl zwischen -1 und 1
double get_rand2() {
    return get_rand1()*2 - 1;
}

```

Da der Zufallszahlengenerator in C eine ganzzahlige Zufallszahl im Bereich von 0 bis  $2^{32} - 1$  liefert, müssen hier Hilfsfunktionen für Zufallszahlen zwischen 0 und 1, sowie zwischen  $-1$  und 1 definiert werden.

```

30 int pp_length = 44;
#define STEPS_PER_PP_ELEMENT 10
#define PORE_RADIUS 2.43
#define PORE_RADIUS_SQUARED (PORE_RADIUS * PORE_RADIUS)
#define USE_PORE
#define USE_INTERPHASE

```

```

35 #define INTERPHASE_THICKNESS 0.6097
   #define BULK_RADIUS (PORE_RADIUS - INTERPHASE_THICKNESS)
   #define BULK_RADIUS_SQUARED (BULK_RADIUS * BULK_RADIUS)
   #define NUMTEILCHEN 50000
   #define TIME_LENGTH 40000
40 #define EQUIDISTANT_TIME_PTS 500
   #define TAUJ 0.2126
   #define DRES1 0.001// Bulk
   #define DRES2 0.002 // Interphase
   #define PORE_POWDERAVG
45 #define PORE_THETA 90
   #undef VARIABLE_PP_LENGTH
   #define USE_CLF

```

An dieser Stelle werden die Eingabeparameter für das Programm definiert. *pp\_length* bestimmt die Länge des pP fest. Dabei entspricht ein Element gerade dem Verschlaufungsmolekulargewicht (beispielsweise rund 2 kDa für 1,4-Poly(butadien)). *STEPS\_PER\_PP\_ELEMENT* legt die Unterschritte innerhalb eines Elements des pP fest. Dieser wird dabei in Schritte derselben Länge geteilt. *USE\_PORE* und *USE\_INTERPHASE* schalten die begrenzende Geometrie zu bzw. ab.

*INTERPHASE\_THICKNESS* bezeichnet die Dicke der Interphase. Dies ist, genau wie der Porenradius auf ein Element des pP der Länge 1 definiert. Daher muss für eine korrekte Skalierung die Länge eines pP Elements von PB (= 4,11 nm [Mark, 2007]) bekannt sein. Für eine 2,5 nm dicke Interphase ergibt sich somit dann ein Wert von 0.6097. *NUM\_TEILCHEN* legt die Anzahl an zu simulierenden Polymerketten für das Pulvermittel fest. *TIME\_LENGTH* bestimmt die maximale Länge der zufällig generierten Zeitachse des eindimensionalen Random-Walks auf dem primitiven Pfad, legt aber nicht fest wie viele Zeitschritte bis dorthin benötigt werden. Die equidistante Zeitachse wird bis *TIME\_LENGTH* in gleich großen Schritten der Anzahl *EQUIDISTANT\_TIME\_PTS*, welches immer durch 10 teilbar sein muss, gebildet. *TAUJ* bestimmt die Verweildauerstatistik des Random-Walks und skaliert linear mit der Anzahl an Elementen des pP. *DRES1* legt die dipolare Kopplungsstärke der berechneten Doppelquantetenkurven in der Schmelze und *DRES2* in der Interphase fest. *PORE\_POWDERAVG* mittelt die Porenorientierung relativ zur Referenzrichtung, welcher über den Sinus des Winkels gewichtet wird. Wenn diese Variable nicht definiert wird bestimmt *PORE\_THETA* den Winkel der Segmentorientierung in der Interphase. *VARIABLE\_PP\_LENGTH* bietet die Möglichkeit je einen Punkt einer Doppelquantenaufbaukurven für eine feste Zeit *TIME\_LENGTH* / 2 und variable pP Länge aufzunehmen. Selbige wird am Ende des Programmes inkrementiert. *USE\_CLF* schaltet die Konturlängenfluktuation der Kettenenden zu.

```

50 struct cartesian_position {
   double x, y, z;
};
struct pp_element {
   // Kugelkoordinaten bzgl. Startpunkt des Elements
   double r;

```

```

55     double theta;
       double phi;
       // 2. Legendrepolynom
       double P2;
       // kartesische Absolutkoordinaten
       double startx, starty, startz;
60     double endx, endy, endz;
       // absolute Zylinderkoordinaten
       double startrho_squared;
       double endrho_squared;
   };
65
   void pp_init_element(struct pp_element *pp, int index) {
       double costheta;
       pp[index].r = 1;
       pp[index].theta = acos(get_rand2());
70     pp[index].phi = get_rand1() * 2 * M_PI;
       costheta = cos(pp[index].theta);
       pp[index].P2 = 0.5 * (3 * costheta * costheta - 1);
   }

```

Um das zu simulierende Problem mathematisch zu vereinfachen müssen einerseits die Kugelkoordinaten eines jeden Elements bzgl. seinem Vorgänger gespeichert werden, ebenso wie absolute kartesische und Zylinderkoordinaten. Zudem wird hier die Winkelverteilung für die zufällige Generierung eines Elements des pP definiert und das zweite Legendre Polynom für jedes Element direkt berechnet.

```

75     void pp_set_coordinates_forward(struct pp_element *pp, int index) {
       pp[index].startx = pp[index - 1].endx;
       pp[index].starty = pp[index - 1].endy;
       pp[index].startz = pp[index - 1].endz;
       pp[index].endx = pp[index].startx + pp[index].r * sin(pp[index].▷
           theta) * cos(pp[index].phi);
       pp[index].endy = pp[index].starty + pp[index].r * sin(pp[index].▷
           theta) * sin(pp[index].phi);
80     pp[index].endz = pp[index].startz + pp[index].r * cos(pp[index].▷
           theta);
       pp[index].startrho_squared = pp[index].startx * pp[index].startx + ▷
           pp[index].starty * pp[index].starty;
       pp[index].endrho_squared = pp[index].endx * pp[index].endx + pp[▷
           index].endy * pp[index].endy;
   }

85     void pp_set_coordinates_backward(struct pp_element *pp, int index) {
       pp[index].endx = pp[index + 1].startx;
       pp[index].endy = pp[index + 1].starty;
       pp[index].endz = pp[index + 1].startz;
       pp[index].startx = pp[index].endx - pp[index].r * sin(pp[index].▷
           theta) * cos(pp[index].phi);
90     pp[index].starty = pp[index].endy - pp[index].r * sin(pp[index].▷
           theta) * sin(pp[index].phi);
   }

```

```

pp[index].startz = pp[index].endz - pp[index].r * cos(pp[index].▷
    theta);
pp[index].startrho_squared = pp[index].startx * pp[index].startx + ▷
    pp[index].starty * pp[index].starty;
pp[index].endrho_squared = pp[index].endx * pp[index].endx + pp[▷
    index].endy * pp[index].endy;
}

```

Diese Funktionen *pp\_set\_coordinates\_forward* bzw. *\_backward* berechnen die neuen Koordinaten bei einem Sprung vor- oder rückwärts entlang des pP. Der folgende Endpunkt wird dabei zufällig auf einer Kugeloberfläche mit vom Radius 1 relativ zum vorherigem Element gesucht.

```

95 int pp_is_in_pore(struct pp_element pp) {
    #ifdef USE_PORE
    if ((pp.startrho_squared >= PORE_RADIUS_SQUARED) || (pp.▷
        endrho_squared >= PORE_RADIUS_SQUARED)) return 0;
    #endif
    return 1;
100 }

int is_in_pore(double x, double y) {
    #ifdef USE_PORE
    if (x * x + y * y >= PORE_RADIUS_SQUARED) return 0;
105 #endif
    return 1;
}

int is_in_interphase(double x, double y) {
110 #if (defined USE_PORE && defined USE_INTERPHASE)
    if (x * x + y * y > BULK_RADIUS_SQUARED) return 1;
    #endif
    return 0;
}

115 int is_chain_end(int pp_segment) {
    #if (defined USE_CLF)
    if ((pp_segment == 0) || (pp_segment == pp_length - 1)) return 1;
    #endif
120 return 0;
}

```

Die Randbedingungen der eingeschränkten Geometrie werden hier durch Unterfunktionen definiert und liefern jeweils den Wert 1, wenn ein zufällig gewürfeltes Element sich innerhalb von Pore bzw. Interphase befindet. Auf diese Weise können spätere Zuweisungen von bestimmten Parametern in definierten räumlichen Gebieten leichter erfolgen.

```

void pp_init(struct pp_element *pp) {
    int i;
    while (1) {
125 pp[0].startx = get_rand2() * PORE_RADIUS;
        pp[0].starty = get_rand2() * PORE_RADIUS;
    }
}

```

```

    pp[0].startz = 0;
    if (is_in_pore(pp[0].startx, pp[0].starty)) break;
}
130 pp[0].startrho_squared = pp[0].startx * pp[0].startx + pp[0].starty *
    * pp[0].starty;

while (1) {
    pp_init_element(pp, 0);
    pp[0].endx = pp[0].startx + pp[0].r * sin(pp[0].theta) * cos(pp[0].phi);
135 pp[0].endy = pp[0].starty + pp[0].r * sin(pp[0].theta) * sin(pp[0].phi);
    pp[0].endz = pp[0].startz + pp[0].r * cos(pp[0].theta);
    pp[0].endrho_squared = pp[0].endx * pp[0].endx + pp[0].endy * pp[0].endy;
    if (pp_is_in_pore(pp[0])) break;
}
140

for (i = 1; i < pp_length; i++) {
    while (1) {
        pp_init_element(pp, i);
        pp_set_coordinates_forward(pp, i);
145         if (pp_is_in_pore(pp[i])) break;
    }
}
}

```

In diesem Abschnitt erfolgt die Initialisierung des Random Walks für das erste Element des pP und nachfolgend für weitere Elemente.

```

void pp_forward(struct pp_element *pp) {
150     if (pp_length == 1) {
        struct pp_element oldpp = pp[0];
        pp[0].startx = oldpp.endx;
        pp[0].starty = oldpp.endy;
        pp[0].startz = oldpp.endz;
155         while (1) {
            pp_init_element(pp, 0);
            pp[0].endx = pp[0].startx + pp[0].r * sin(pp[0].theta) * cos(pp[0].phi);
            pp[0].endy = pp[0].starty + pp[0].r * sin(pp[0].theta) * sin(pp[0].phi);
            pp[0].endz = pp[0].startz + pp[0].r * cos(pp[0].theta);
160             pp[0].startrho_squared = pp[0].startx * pp[0].startx + pp[0].starty * pp[0].starty;
            pp[0].endrho_squared = pp[0].endx * pp[0].endx + pp[0].endy * pp[0].endy;
            if (pp_is_in_pore(pp[0])) break;
        }
    } else {
165         int i;
        for (i = 0; i < pp_length - 1; i++) {
            pp[i] = pp[i + 1];
        }
    }
}

```

```

170     while (1) {
        pp_init_element(pp, pp_length - 1);
        pp_set_coordinates_forward(pp, pp_length - 1);
        if (pp_is_in_pore(pp[pp_length - 1])) break;
    }
175 }

void pp_backward(struct pp_element *pp) {
    if (pp_length == 1) {
        struct pp_element oldpp = pp[0];
180     pp[0].endx = oldpp.startx;
        pp[0].endy = oldpp.starty;
        pp[0].endz = oldpp.startz;
        while (1) {
185     pp_init_element(pp, 0);
        pp[0].startx = pp[0].endx - pp[0].r * sin(pp[0].theta) *
            cos(pp[0].phi);
        pp[0].starty = pp[0].endy - pp[0].r * sin(pp[0].theta) *
            sin(pp[0].phi);
        pp[0].startz = pp[0].endz - pp[0].r * cos(pp[0].theta);
        pp[0].startrho_squared = pp[0].startx * pp[0].startx + pp[0].starty * pp[0].starty;
        pp[0].endrho_squared = pp[0].endx * pp[0].endx + pp[0].endy * pp[0].endy;
190     if (pp_is_in_pore(pp[0])) break;
        }
    } else {
        int i;
        for (i = pp_length - 1; i > 0; i--) {
195     pp[i] = pp[i - 1];
        }
        while (1) {
            pp_init_element(pp, 0);
            pp_set_coordinates_backward(pp, 0);
200     if (pp_is_in_pore(pp[0])) break;
        }
    }
}

```

Wenn ein neues Element des pP gebildet wird muss die Nummerierung der einzelnen Abschnitte jedes Mal neu gebildet werden. Hier rückt bei einem Schritt rückwärts die Nomenklatur eines jeden Röhrensegments um eins nach vorne und ein neues erstes Element angefügt. Bewegt sich der Random Walk vorwärts wird dementsprechend am Ende eine neue Nummer angehängt.

```

205 void do_simulation() {
    int i, j, k, n, l, m, teilchen;
    double a, mean, threshold, u;

    double equidistant_delta_t = TIME_LENGTH / ((double)
        EQUIDISTANT_TIME_PTS);

```

```

210 double equidistant_time[EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1];
int index_jump2equi_time[EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1];
double *time_jumps = NULL;
double time1;
int timepts_jumps;
int last_index;
215 double *position = NULL;
double *theta = NULL;
double *P2 = NULL;
double *dres = NULL;
struct cartesian_position *absolute_position = NULL;
220 double *corr;
corr = xmalloc(sizeof(double) * (EQUIDISTANT_TIME_PTS / 10 + 1));
double *r2;
r2 = xmalloc(sizeof(double) * (EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1));
double *dq_buildup;
225 dq_buildup = xmalloc(sizeof(double) * (EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2 + 1));
double *dq_ref;
dq_ref = xmalloc(sizeof(double) * (EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2 + 1));

struct pp_element *pp = NULL;
230 pp = xmalloc(sizeof(struct pp_element) * pp_length);
int pp_segment;

for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1; i++) {
235 equidistant_time[i] = i * equidistant_delta_t;
}
for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 10 + 1; i++) {
corr[i] = 0;
}
240 for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1; i++) {
r2[i] = 0;
}
for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2 + 1; i++) {
245 dq_buildup[i] = 0;
dq_ref[i] = 0;
}
for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 10 + 1; i++) {
interphase_corr[i] = 0;
}

```

Hier werden nun alle weiteren Parameter initialisiert und der dafür benötigte Speicherplatz reserviert.

```

250 threshold = STEPS_PER_PP_ELEMENT;
for (teilchen = 0; teilchen < NUMTEILCHEN; teilchen++) { // >
Mittelung über viele Teilchen
#ifdef PORE_POWDERAVG
pore_orientation_theta = acos(get_rand2());
costheta = cos(pore_orientation_theta);
#endif
255 pp_init(pp);

```

```

a = get_rand1() * PP_LENGTH * STEPS_PER_PP_ELEMENT; // >
    Startpunkt auf dem primitive path
pp_segment = a / STEPS_PER_PP_ELEMENT;

// Zeitachse berechnen
260 timepts_jumps = 0;
time1 = 0;
while (1) {
    timepts_jumps++;
    time_jumps = xrealloc(time_jumps, timepts_jumps * sizeof(
        double));
265 time_jumps[timepts_jumps - 1] = time1;
    if (time1 >= TIME_LENGTH) break;
    #ifndef VARIABLE_PP_LENGTH
    time1 += -TAUJ * log(1 - get_rand1());
    #endif
270 #ifdef VARIABLE_PP_LENGTH
    time1 += -(pp_length * 0.00396 + pp_length * pp_length * >
        0.00003) * log(1 - get_rand1());
    #endif
}

275 last_index = 0;
for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1; i++) {
    for (l = last_index; l < timepts_jumps; l++) {
        if (equidistant_time[i] <= time_jumps[l]) break;
    }
280 last_index = l;
    index_jump2equi_time[i] = l;
}

```

Der Parameter *threshold* legt fest, wie viele Unterschritte sich innerhalb eines pP-Elements befinden. Danach beginnt die Mitteilung über viele Teilchen, direkt gefolgt vom zufälligen Generieren des Startpunktes des Random Walks und der zufälligen Wahl der Porenorientierung, sofern dies definiert ist. Die zufällige Zeitachse wird gemäß der Herleitung in Abschnitt A.1.1 berechnet. *TAUJ* wird normalerweise als Compiler-Variable eingegeben und erlaubt dadurch die Variation der Temperatur. Dabei skaliert *TAUJ* mit der Verschlaufungszeit  $\tau_e$  des Polymers. Für eine Simulation einer DQ Aufbaukurve zu einer festen Zeit  $\tau_{DQ}$  muss *TAUJ* entsprechend Gleichung 107 angepasst werden. Dies kann am einfachsten durch ein Polynom zweiten Grades bewerkstelligt werden. Hierfür wurden die  $\tau_j$  über dem Molekulargewicht aufgetragen und eine polynomiale Anpassung vorgenommen.

```

285 position = xmalloc(sizeof(double) * (timepts_jumps + 1));
theta = xmalloc(sizeof(double) * timepts_jumps);
P2 = xmalloc(sizeof(double) * timepts_jumps);
dres = xmalloc(sizeof(double) * timepts_jumps);
absolute_position = xmalloc(sizeof(struct cartesian_position) * >
    timepts_jumps);

for (i = 0; i < timepts_jumps + 1; i++) { //Random Walk

```

```

290     position[i] = a;
        if (rand() > 0.5*RAND_MAX) a += 1;
        else a -= 1;
    }

```

Neben einigen Speicherplatzreservierungen wird hier der eindimensionale Random Walk auf dem pP festgelegt.

```

295     for (i = 0; i < timepts_jumps; i++) {
        if (((position[i] - fmod(position[i], threshold)) > ( >
            position[i + 1] - fmod(position[i + 1], threshold))) || >
            ((position[i] >= 0) && (position[i + 1] < 0))) {
            pp_backward(pp);
        }
        else if (((position[i] - fmod(position[i], threshold)) < ( >
            position[i + 1] - fmod(position[i + 1], threshold))) || >
            ((position[i] < 0) && (position[i + 1] >= 0))) {
            pp_forward(pp);
        }
300     }

```

Ein weiteres Element des pP wird beim Überschreiten des Wertes *threshold* am Ende oder Anfang zufällig neu gewählt. Die Röhre bildet sich also an den Enden in Abhängigkeit des Random Walks neu und verliert so auf lange Sicht die Orientierungskorrelation. Da die Programmiersprache C die Berechnung des Ganzzahlquotienten für eine Division zweier reeller Zahlen nicht implementiert hat, muss hier eine einfache Division durchgeführt werden, von der der Rest (Modulofunktion) abgezogen wird.

```

        u = fmod(position[i], threshold) / STEPS_PER_PP_ELEMENT;
        absolute_position[i].x = u * pp[pp_segment].endx + (1 - u) >
            * pp[pp_segment].startx;
        absolute_position[i].y = u * pp[pp_segment].endy + (1 - u) >
            * pp[pp_segment].starty;
        absolute_position[i].z = u * pp[pp_segment].endz + (1 - u) >
            * pp[pp_segment].startz;
305     if (!is_in_interphase(absolute_position[i].x, >
        absolute_position[i].y)) {
        theta[i] = pp[pp_segment].theta;
        P2[i] = pp[pp_segment].P2;
        dres[i] = DRES1;
    } else {
310     theta[i] = pore_orientation_theta;
        P2[i] = 0.5 * (3 * costheta * costheta - 1);
        dres[i] = DRES2;
    }
    if (is_chain_end(pp_segment)) dres[i] = 0;
315 }

```

Sofern mehrere Schritte innerhalb eines pP Elements gemacht werden muss die absolute Position mittels linearer Gleichung berechnet werden. Der Parameter *u* gibt in dem Fall an, an welcher Stelle sich der Random Walk innerhalb eines Röhrenabschnittes befindet.

Ausgehend von der Modellvorstellung, dass der Dipoltensor in der Interphase immer  $90^\circ$  zur Längsachse der Pore orientiert ist, wird in diesem Abschnitt der Winkel  $\theta$  auf diesen Wert gesetzt. Befindet sich der Random Walk nicht in der Interphase wird  $\theta$  gleich der Ausrichtung des pP Abschnitts relativ zur Bezugsrichtung gewählt.

```

double phi1, phi2;
int i1, i2;
dq_buildup[0] = 0;
dq_ref[0]++;
320 for (k = 1; k < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2 + 1; k++) {
    #ifdef VARIABLE_PP_LENGTH
    if (k < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2) continue;
    #endif
    i1 = index_jump2equi_time[k];
325 i2 = index_jump2equi_time[2 * k];

    phi1 = 0;
    phi2 = 0;

330 for (i = 1; i <= i1; i++) {
        phi1 += dres[i - 1] * P2[i - 1] * (time_jumps[i] -
            time_jumps[i - 1]);
    }
    phi1 -= dres[i1 - 1] * P2[i1 - 1] * (time_jumps[i1] -
        equidistant_time[k]);

335 phi2 += dres[i1 - 1] * P2[i1 - 1] * (time_jumps[i1] -
        equidistant_time[k]);
    for (i = i1 + 1; i < i2; i++) {
        phi2 += dres[i - 1] * P2[i - 1] * (time_jumps[i] -
            time_jumps[i - 1]);
    }
    phi2 += dres[i2 - 1] * P2[i2 - 1] * (equidistant_time[2 * k]
340 ] - time_jumps[i2 - 1]);
    dq_buildup[k] += sin(phi1) * sin(phi2);
    dq_ref[k] += cos(phi1) * cos(phi2);
}

```

An dieser Stelle werden die beiden Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  für die Doppelquantenanregung und Rückführung in messbare Magnetisierung berechnet. Da die zugrunde liegenden Werte von  $P_2(\cos \theta)$  auf der zufälligen Zeitachse berechnet wurden, die beiden Phasen aber auf der equidistanten Zeitachse aufaddiert werden, müssen entsprechende Korrekturterme eingeführt werden. Schlussendlich werden sowohl Doppelquantenaufbau, als auch Referenzkurve berechnet. Im Fall der variablen pP Länge wird lediglich das letzte Element zum Zeitpunkt  $EQUIDISTANT\_TIMEPTS / 2$  berechnet.

```

// R^2 fuer Absolutkoordinate des Random Walkers
345 for (m = 0; m < EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1; m++) {
    i = index_jump2equi_time[m];

```

```

        r2[m] += (absolute_position[i].x - absolute_position[0].x) >
        * (absolute_position[i].x - absolute_position[0].x) +
        (absolute_position[i].y - absolute_position[0].y) * ( >
        absolute_position[i].y - absolute_position[0].y) +
        (absolute_position[i].z - absolute_position[0].z) * ( >
        absolute_position[i].z - absolute_position[0].z);
    }

```

Als mögliche Option kann hier die mittlere quadratische Verschiebung zum Ausgangszustand berechnet werden.

```

350     for (k = 0; k < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 10 + 1; k++) { // >
        Korrelationsfunktion berechnen
        i = index_jump2equi_time[k];
        for (n = 0; n < EQUIDISTANT_TIME_PTS * 9 / 10; n++) {
            j = index_jump2equi_time[n];
            corr[k] += P2[j] * P2[j + i];
355     }
    }

```

Als eine mögliche Ausgabe des Programms wird hier die Korrelationsfunktion berechnet. Auf der equidistanten Zeitachse werden dafür 10% der Gesamtanzahl an verfügbaren Punkten gegeneinander verschoben.

```

        free(time_jumps);
        time_jumps = NULL;
        free(position);
360     position = NULL;
        free(theta);
        theta = NULL;
        free(P2);
        P2 = NULL;
365     free(absolute_position);
        absolute_position = NULL;
    } // for teilchen ... Teilchenschleife

```

Der zuvor reservierte Speicherplatz muss am Ende der Pulvermittelschleife wieder frei gegeben werden, um beim Durchlauf für das nächste Teilchen keine Probleme mit der Größe der einzelnen Variablen zu bekommen. Da beim weiteren Durchlauf die Zeitachse wieder zufällig gebildet wird kann der zu reservierende Speicher größer oder kleiner ausfallen.

```

// Ausgabe Korrelationsfunktion
370     for (k = 0; k < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 10 + 1; k++) {
        printf("%12.6g %12.6g\n", equidistant_time[k], corr[k]);
    }
// Ausgabe R2
    for (i = 0; i < EQUIDISTANT_TIME_PTS + 1; i++) {
        printf("%i %12.6g %12.6g\n", i, equidistant_time[i], r2[i]);
375     }
// Ausgabe DQ Kurve
#ifdef VARIABLE_PP_LENGTH
    for (k = 0; k < EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2 + 1; k++) {

```

```

    printf("%12.6g %12.6g %12.6g\n", equidistant_time[k], >
           dq_buildup[k] / NUMTEILCHEN, dq_ref[k] / NUMTEILCHEN);
380 }
    #endif
    #ifdef VARIABLE_PP_LENGTH
    printf("%i %12.6g %12.6g %12.6g %12.6g\n", pp_length, >
           equidistant_time[EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2], dq_buildup[>
           EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2] / NUMTEILCHEN, dq_ref[>
           EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2] / NUMTEILCHEN, dq_buildup[>
           EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2] / (dq_buildup[EQUIDISTANT_TIME_PTS / >
           2] + dq_ref[EQUIDISTANT_TIME_PTS / 2]));
    #endif

```

Schlussendlich werden entweder Korrelationsfunktion,  $R^2$  oder die Doppelquantenaufbaukurve ausgegeben.

```

385 free(corr);
    corr = NULL;
    free(r2);
    r2 = NULL;
    free(dq_buildup);
390 dq_buildup = NULL;
    free(dq_ref);
    dq_ref = NULL;
    free(pp);
    pp = NULL;
395 }

```

Nun müssen auch die letzten Speicherplatzreservierungen wieder frei gegeben werden.

```

int main() {
    srand(time(0));
    #ifndef VARIABLE_PP_LENGTH
    do_simulation();
400 #endif
    #ifdef VARIABLE_PP_LENGTH
    int i;
    for (i = 1; i <= 100; i++) {
        pp_length = i;
405 do_simulation();
    }
    #endif
    return 0;
}

```

Zu guter Letzt wird die eigentliche Simulation entweder mit variabler pP Länge oder einer fixen Länge gestartet.

Um die Proben in wohl definierter Richtung im Magnetfeld zu orientieren, war es notwendig, den bis dato verwendeten Breitbandprobenkopf um eine Goniometereinheit zu erweitern. Diese erlaubt bei eingebautem Probenkopf die Probe innerhalb der rf-Spule mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^\circ$  zu drehen.

Für den Einbau durften selbstverständlich bestehende Komponenten des Gerätes nicht beeinflusst oder gar beeinträchtigt werden. Die Auswahl der geeigneten Materialien, die das Magnetfeld am Messort nicht oder nur sehr wenig verändern war sehr wichtig. Für einen ersten Test wurden Probekörper aus Messing, Edelstahl und Aluminium in die Nähe der Spule gebracht und mit einer Referenzprobe gemessen. Waren für einen normalen FID bei gleicher Pulslänge eine höhere Leistung nötig, konnte der getestete Stoff nicht verwendet werden. Schlussendlich zeigte sich, dass Messing die beste Wahl darstellte. Daher wurden viele Komponenten in Messortnähe aus diesem Material gefertigt.

Der Antrieb der Dreheinheit musste bauartbedingt an den Boden des Probenkopfes gelegt werden. Glücklicherweise befinden sich im Inneren drei Messingplatten in verschiedenen Höhen, die als eine Art Zwischenboden angesehen werden können und die Lagerung der einzelnen Wellen unterstützen. Da hier nicht alle vorhandenen Bohrungen belegt sind, eigneten sich diese hervorragend, um die Welle für die Goniometereinheit durchzulegen, ohne dabei größere Elemente zerlegen zu müssen. Um schließlich die Antriebsachse in die Flucht der Spulennormalen zu bringen wurden Stirnzahnräder aus Messing mit einer 1 zu 1 Übersetzung und geeigneter Größe verwendet.

Da die Spulennormale rechtwinklig zur Magnetfeldrichtung angeordnet ist musste die Dreheinheit ebenso diesen Winkel durchlaufen. Hier wurden zwei Kegelräder eingebaut, die ebenfalls aus Messing bestehen. Die Halterung der Probe wurde aus Teflon gefertigt und klemmt das Ende des Glasröhrchens hinreichend gut, um ein Verrutschen zu vermeiden.

Die Spule und der Temperaturfühler des Probenkopfes sitzen an einem komplexen Bauteil aus Teflon, welches durch eine Möglichkeit der Lagerung der Kegelräder erweitert werden musste. Dies stellte sich als sehr schwierig heraus, was schlussendlich zu einer Neuplanung der gesamten Komponente geführt hat. Es ist in Abbildung 54 in allen Einzelheiten dargestellt. Nach dem Umbau mussten selbstverständlich eine neue Temperaturkalibrierung erstellt werden, sowie der Shim überprüft werden.

An dem zu drehenden Ende der Einheit wurde eine Skala eingearbeitet, die alle  $5^\circ$  einen kurzen Strich und alle  $45^\circ$  einen langen Strich enthält. Selbstverständlich war es auf diese Weise nicht möglich exakt den Magischen Winkel von  $54,7^\circ$  einzustellen. Hierfür wurden andere Hilfsmitteln verwendet, die in dem entsprechenden Kapitel dargestellt sind.

Teil Nr.	Bezeichnung	Anzahl	Material	Rohrmaß
1	Drehknopf	1	Ms58	Ø20 x 20
2	Befestigungsteil	1	Ms58	Ø60 x 20
3	Teil vom Goniometer			
4	Teflonscheibe	1	Teflon	Ø13,7 x Ø6x1
5	Feststeller	1	Ms58	Ø15 x 15
6	Durchführung	2	Ms58	Ø15 x 20
7	Teil vom Goniometer			
8	GFK Welle	1	GFK	Ø6
9	Teil vom Goniometer			
10	Zylinderkopfschraube	1	Stahl (unmagnet.)	M 2,5 x 8
11	Unterlegscheibe	1	Ms58	
12	Stiftschraube	4	Stahl (unmagnet.)	M2 x 3
13	Stirnzahnrad	2	Ms58	
14	Welle	1	Ms58	Ø10 x 70
15	Teil von Goniometer			
16	Führungsbuchse	1	Teflon	Ø11 x Ø10
17	Sechskantmutter flach	1	Ms58	M10 x 1
18	Anschlaghülse	1	Ms58	Ø12 x 25
19	Kegelrad	2	Ms58	
20	Zylinderstift	1	Bronze	Ø1 x 6
21	Teflonteil	1	Teflon	Ø67 x 55
22	Buchse	1	Teflon	Ø11 x 10
23	Probe			
24	Federbuchse	1	Teflon	Ø11 x 10
25	Federring	1	Bronze	A Ø7 x 1
26	Zylinderstift	1	Bronze	Ø1 x 7
27	Abschlusskappe	1	Teflon	Ø50 x Ø20
28	Zylinderkopfschraube	2	Ms58	M5 x 20
29	Stiftschraube	2	Stahl (unmagnet.)	M3 x 4

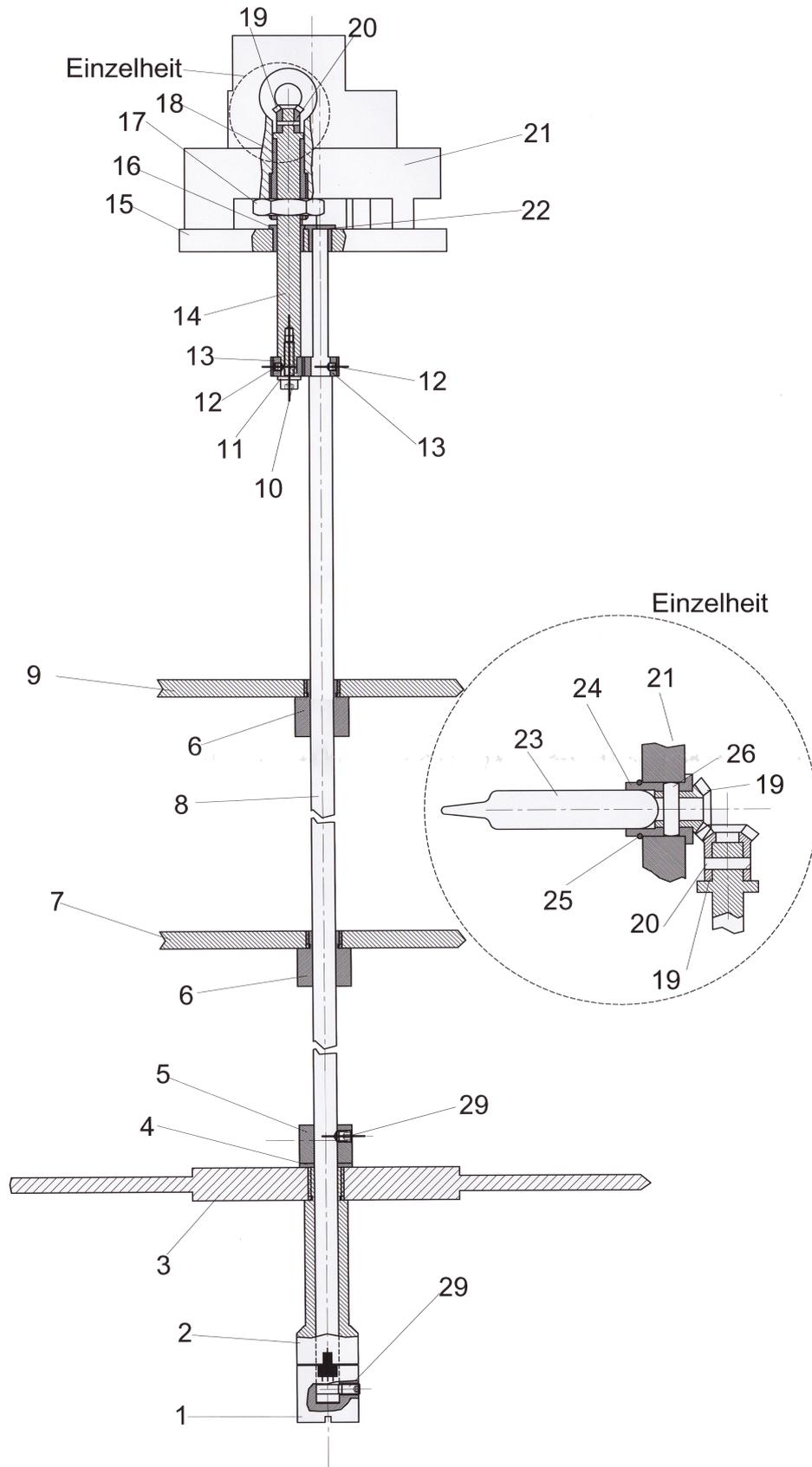


Abbildung 53: Goniometereinheit für einen 5mm Breitbandprobenkopf der Firma Bruker

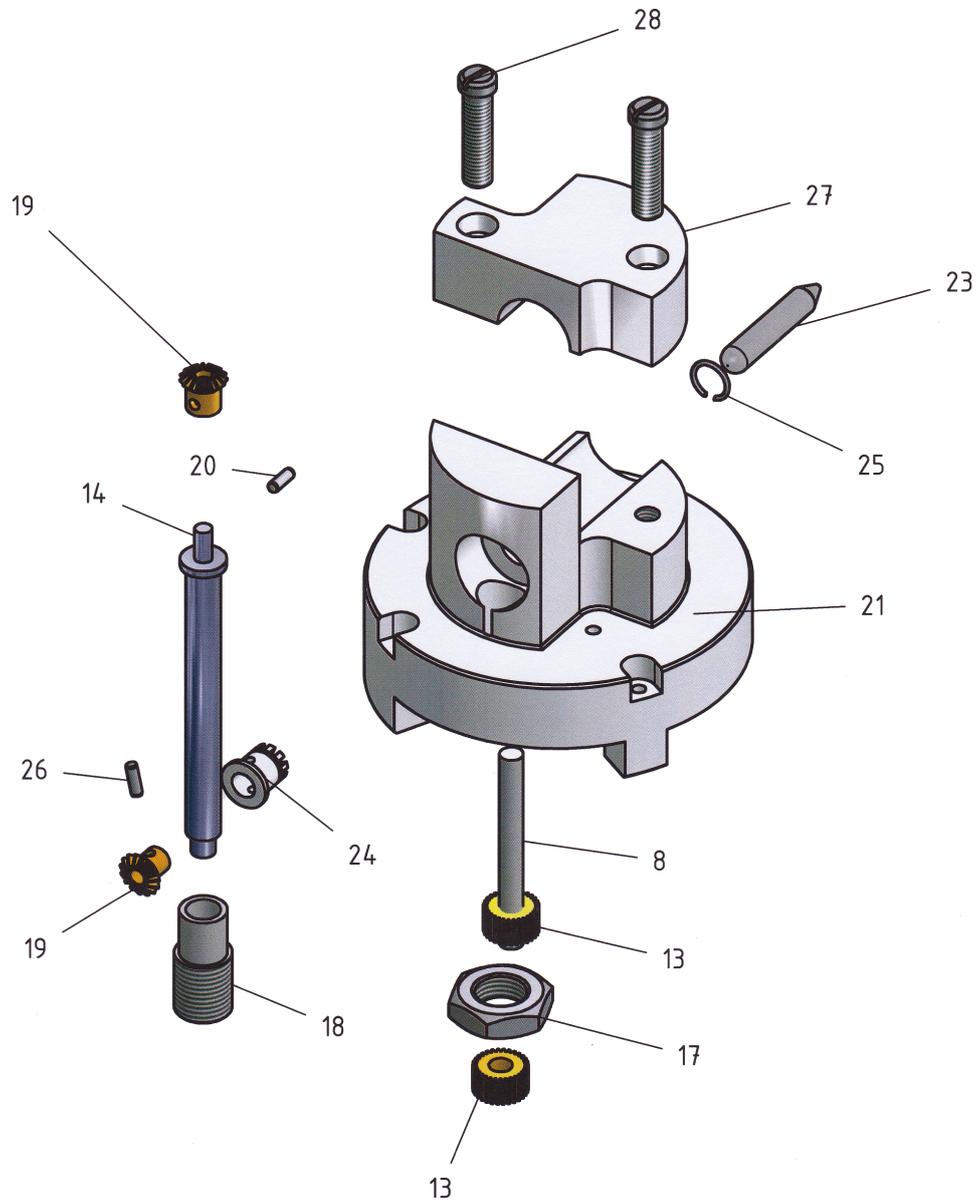


Abbildung 54: Sitz von Probe bzw. Spule

## ERWEITERUNG DER BAUM-PINES SEQUENZ FÜR HOHE PUNKTDICHTE

---

In diesem Kapitel soll die Erweiterung der Baum-Pines Sequenz [Baum et al., 1985] dargestellt werden, welche zu einer erheblich höheren Punktdichte in der aufgenommenen Doppelquantenaufbau- und Referenzkurve führt. Üblicherweise wird für die Pulsfolge eine feste Anregungs- bzw. Rückführungszeit  $\tau$  angenommen, welche für den jeweiligen Block konstant ist. Für weitere Punkte auf der Messkurve werden die Blöcke mehrfach appliziert. Für  $\tau$  sind jedoch bedingt durch die Spektrometerelektronik untere Grenzen gesetzt. Bei gegebener Pulslänge von  $3 \mu\text{s}$  hat sich experimentell ergeben, dass  $\tau$  nicht kleiner als  $120 \mu\text{s}$  gewählt werden sollte, da sonst die Phasen der Einzelpulse nicht sauber geschaltet werden können.

Die maßgebliche Information der Messung ist im Anfangsverlauf der Doppelquantenkurve kodiert. Bei Systemen mit starker dipolarer Kopplung kann der Anstieg am Beginn der Kurve so groß sein, dass das Maximum bereits nach wenigen Punkten erreicht ist und dadurch die Auswertung schwer bis unmöglich ist.

In Niederfeld NMR-Spektrometern wird aufgrund der geringen Feldstärke und der daraus resultierenden kleineren Anisotropie der chemischen Verschiebung (je länger die Wartezeiten zwischen den Pulsen gewählt werden, desto schlechter werden diese Effekte kompensiert) ein anderer Weg der Messaufnahme gewählt. Anstatt die Anzahl der applizierten Pulsblöcke zu vergrößern, wird die Länge des jeweiligen Blockes verändert. Testmessungen am Hochfeld haben gezeigt, dass dies auch dort für kleine Zeitbereiche möglich ist, solange man mit der jeweiligen Resonanzfrequenz einstrahlt („on-resonant“). Daher lag es nah, beide Möglichkeiten miteinander zu verbinden, um eine größtmögliche Punktdichte zu erhalten.

Der grundlegende Aufbau der Sequenz gestaltet sich folgendermaßen: Es werden immer Doppelquanten- und Referenzsignal im Wechsel für einen Punkt auf der Zeitachse aufgenommen. Die Intensitätsreferenzierung erfolgt auf einen FID nach  $90^\circ$  Anregung. Die Länge der Pulsblöcke  $\tau$  wird dann eine zuvor festgelegte Anzahl gleichmäßig vergrößert. Wird die Anzahl überschritten, erhält  $\tau$  seinen ursprünglichen Wert und die Anzahl der Blöcke wird erhöht. Die Inkrementierung von der Blocklänge erfolgt dabei in gleich großen Schritten zwischen  $\tau$  und  $2\tau$ .

Im Nachfolgenden soll die Pulssequenz Schrittweise erläutert werden. Sie ist für Bruker Topspin ab Version 1.3 geschrieben. Aufgrund der beschränkten Möglichkeiten der Programmiersprache mussten Teile des Codes relativ umständlich angegangen werden.

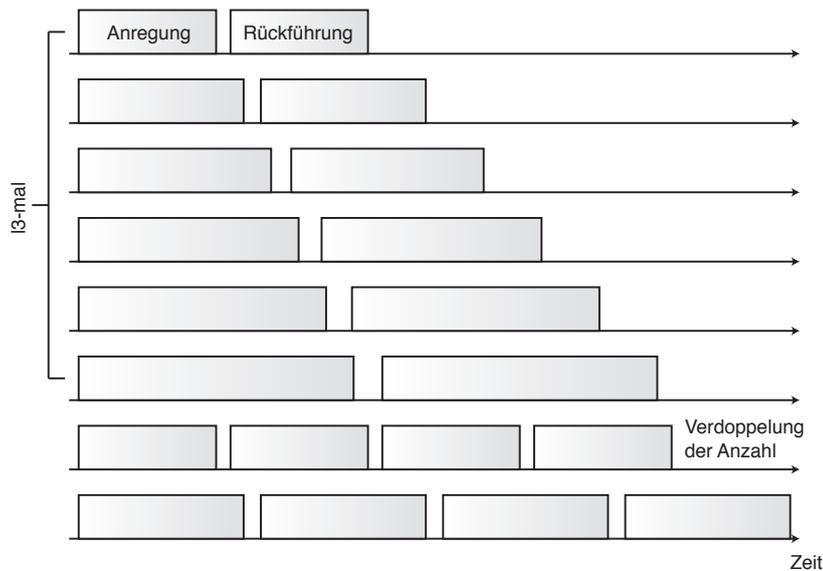


Abbildung 55: Schema der Pulsblockverlängerung

```

#include <Avance.incl>

"p2 = 2 * p1"
"l1 = 0"
5 "l2 = 0"
"l11 = td1 / 2"
"l16 = 0"
"d2 = d4 / 24 - 0.5 * p1"
"d3 = d4 / 12 - 1.5 * p1"
10 "in2 = d4 / (24 * (l3 + 2))"
"in3 = d4 / (12 * (l3 + 2))"
"d16 = 0.5 * d6 - 1.5 * p1"

```

Zu Beginn des Programms werden verschiedene Parameter definiert. Hierbei werden einige von ihnen fest auf einen bestimmten Wert gesetzt und andere während der Pulsprogrammes verändert.  $p_1$  ist dabei ein  $90^\circ$  Puls,  $p_2$  dementsprechend ein  $180^\circ$  Puls. Alle mit  $l$  beginnenden Variablen sind Zähler.  $l_1$  bestimmt die Anzahl der Blockwiederholungen von Anregung und Rückführung.  $l_2$  schaltet zwischen Doppelquanten- und Referenzexperiment hin und her.  $l_3$  setzt die Anzahl an Pulsblockverlängerungen fest. Hier hat sich experimentell ein Wert von 6 als sinnvoll gezeigt.  $l_{11}$  bestimmt die Zahl der Zeitpunkte auf beiden Kurven und wird festgelegt auf die Hälfte der Punkte in der indirekten Dimension der Messung.  $l_{16}$  ist eine lineare Zählvariable, die die Nummer des Experiments speichert.

Die Wartezeiten  $d_2$  und  $d_3$  werden zwischen den Pulsen der Anregung und Rückführung gesetzt und berechnen sich aus dem Eingabeparameter  $d_4$ , der Länge des Pulsblocks  $\tau$ .  $in_2$  und  $in_3$  setzen die Größe der Zeitinkrementierung von  $d_2$  und  $d_3$  für die Blockverlängerung fest.  $d_{16}$  ist die Wartezeit zwischen den beiden  $90^\circ$  Pulsen und dem  $180^\circ$  Puls des vorgeschalteten  $T_2$ -Filters mit der Länge  $d_6$ .

```

1 ze
2 10u
15 d1

   p1 ph7 ; T2 filter
   d16
   p2 ph8
20 d16
   p1 ph9
   d5

```

Zeile 17 bis 21 definieren den vorgeschalteten  $T_2$ -Filter, der dafür sorgt, dass Signalanteile mit sehr kurzer transversaler Relaxation (Restwasser, oberflächliche OH-Gruppen) nicht zum eigentlichen Doppelquantensignal beitragen. Gleichzeitig erzeugt er eine Spin-Temperatur-Inversion durch einen geeigneten Phasenzyklus. Diese sorgt dafür, dass die Magnetisierung abwechselnd in  $\pm z$  gespeichert wird und damit der  $T_1$ -Signalverlust bei langen Anregungszeiten kompensiert wird. Bei einem ungefilterten Experiment wird dies durch einen Kompositpuls erzeugt, der aus vier  $90^\circ$  Pulsen besteht, die entweder einer Drehung um  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  entsprechen.

```

3 EXCITATION BLOCK
  lo to 3 times l1
25
4 RECONVERSION BLOCK
  lo to 4 times l1

```

Die Anregung und Rückführung soll hier nur kurz erwähnt werden. Sie entsprechen dem in der schematischen Darstellung gezeigten Pulsfolge in Kapitel 5, Abbildung 18. Die Blöcke werden  $l_1$ -mal wiederholt.

```

100u
p1 ph29
30 if "l2 > 0" goto 5
   go = 2 ph30
   goto 6
5 go = 2 ph31
6 30m wr #0 if #0 zd
35 iu2
   lo to 2 times 2
   du2
   du2
   if "l16 > 0" goto 7
40 "l1 = 1"
   goto 9
7 lu id2
   lu id3
   if "l16 % l3 != 0" goto 9
45 "l1 = 2 * l1"
8 lu rd2
   lu rd3
9 lu iu16
   lo to 2 times l11
50 exit

```

An dieser Stelle beginnt der eigentlich komplizierte Part der Sequenz.  $ph_{29}$  definiert den Auslesepuls, der nach einer Wartezeit von  $100\ \mu\text{s}$  gesetzt wird. Da  $l_2$  zu Beginn der Sequenz auf 0 festgesetzt wurde wird Zeile 30 übersprungen und mit Zeile 31 fortgefahren, welche das Messsignal mit der Receiverphase  $ph_{30}$  - der Phase für die Referenz - aufzeichnet. Im weiteren Verlauf wird durch  $iu_2$   $l_2$  um 1 erhöht und daher das Doppelquantensignal mit Phase  $ph_{31}$  aufgenommen.  $l_2$  wird danach durch  $du_2$  zweimal um 1 auf seinen ursprünglichen Wert verringert und der Zyklus beginnt von Neuem.

Zeile 40 aktiviert nach dem ersten Referenzsignal den Zähler für das Durchlaufen von Anregung und Rückwandlung. Beim ersten Experiment wird so nur der Auslesepuls mit  $ph_{29}$  geschaltet.  $l_{16}$  wird im weiteren Verlauf linear vergrößert und dient, wie bereits erwähnt, als Zählvariable der Experimentnummer.

In Zeile 42 und 43 wird die Länge von Anregung und Rückwandlung entsprechend der Größe  $in_2$  bzw.  $in_3$  vergrößert. Dies geschieht genau  $l_3$ -mal. Dann ist die Bedingung  $l_{16}$  modulo  $l_3$  gleich 0 erfüllt, die Zählvariable  $l_1$  wird verdoppelt und die zuvor vergrößerten Zeiten  $d_2$  und  $d_3$  werden auf ihre ursprünglichen Werte, die zu Beginn der Sequenz festgelegt wurden, zurückgesetzt.

```

ph0 = 0 1 2 3
ph1 = 1 2 3 0
ph2 = 2 3 0 1
ph3 = 3 0 1 2
55 ph7 = {0} * 8
   ph8 = {0} * 8
   ph9 = {2} * 8 {0} * 8
   ph10 = 0
   ph11 = 1
60 ph12 = 2
   ph13 = 3
   ph29 = 0 0 0 0 2 2 2 2
   ph30 = 0 0 0 0 2 2 2 2 2 2 2 2 0 0 0 0
   ph31 = 0 2 0 2 2 0 2 0 2 0 2 0 0 2 0 2

```

Der Phasenzyklus umfasst nur einen halben CYCLOPS, um die minimale Anzahl an Experimenten auf 16 zu begrenzen. Phase 0 bis 4 bzw. 10 bis 13 sind für Doppelquantenanregung notwendig. CYCLOPS (*Cyclically Ordered Phase Sequence*) ist ein Phasenzyklus, der Receiverfehler und damit Artefakte vom Frequenzspektrum unterdrückt, indem es die Phasen für den letzten Puls in der Form  $x$ ,  $y$ ,  $-x$ ,  $-y$  durch schaltet und den Receiver gleichsam variiert [Reichert and Hempel, 2002]. Nummer 7 bis 9 sind die Phasen für den  $T_2$ -Filter, welcher zugleich das Signal aller 8 Messungen invertiert. Demnach müssen auch die Receiverphasen  $ph_{30}$  für den Kosinusanteil des Signals - die Referenz und  $ph_{31}$ , der Sinusanteil - die Doppelquantenaufbaukurve nach 8 Durchläufen umgedreht werden.

Um die durch das Experiment erhaltenen Daten über einer korrekten Zeitachse darzustellen bedarf es einer Berechnung selbiger nach dem gleichen Algorithmus, wie im Pulsprogramm. Dies lies sich am einfachsten mit einem Origin Worksheet Script bewerkstelligen. Die benötigten Eingabeparameter

sind  $p_1$  - die Länge des  $90^\circ$  Pulses in Millisekunden,  $l_{11}$  - die Anzahl an Experimenten,  $d_4$  - die Länge der Pulsblöcke von Anregung oder Rückwandlung in Millisekunden und  $l_3$  - die Anzahl an Pulsblockverlängerungen.

```
l1 = 0;
p1 = 0.003;
l11 = 64;
d4 = 0.2;
5 l3 = 6;
d5 = d4;
for(l16 = 0; l16 < l11; l16++){
    type "exp$(l16): l1=$(l1), d5=$(d5), tot=$(d5*l1*(1-12*p1/d5))" >
    ;
    Data1_B[l16+1] = d5 * l1 * (1 - 12 * p1 / d5);
10    if(l16>0){
        d2 = (d4*(1+mod(l16,l3)/(l3+2)) )/24-0.5*p1;
        d3 = (d4*(1+mod(l16,l3)/(l3+2)) )/12-1.5*p1;
        d5 = d4*(1+mod(l16,l3)/(l3+2));
        if(mod(l16,l3) == 0) if(l16>0) l1=l1*2;
15    }
    else l1 = 1;
};
```



## ORIENTIERUNGSVERTEILUNGEN BEI VERSCHIEDENEN PROBENAUSRICHTUNGEN

---

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass bei einer gegebenen, axialsymmetrisch orientierten Probe, deren gemessene zweite Momente für parallel und senkrechte Ausrichtung ( $M_{2\parallel}$  und  $M_{2\perp}$ ) ein Verhältnis  $M_{2\parallel}/M_{2\perp} = 4$  aufweisen, zwingend folgt, dass die Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) sehr schmal ist bzw. sogar einer  $\delta$ -Funktion gleicht. Die hier vorgestellten Rechnungen stammen von Dr. Günter Hempel, dem hiermit herzlich für die Bereitstellung gedankt sei.

Wenn die OVF deutlich von der  $\delta$ -Form abweicht wird  $M_{2\parallel}$  dadurch gegenüber dem Maximalwert verkleinert, dass auch Spinpaare beitragen, deren Verbindungsvektor abweichend orientiert ist. Damit wird  $P_2$  kleiner als 1. Gleichzeitig passiert aber Ähnliches bei der  $\perp$ -Ausrichtung, da auch hier ein lokales Maximum bei genau senkrechter Orientierung vorliegt, Beiträge abweichender Orientierung daher  $M_{2\perp}$  verkleinern. Die Auswirkungen auf den Quotienten beider Momente sind nicht unmittelbar abschätzbar. Ebenfalls ist nicht sofort ersichtlich, dass mögliche andere OVF ebenfalls zu einem Verhältnis von 4 führen können.

### D.1 MODELLANNAHMEN

Das Modell setzt eine axialsymmetrische OVF von Dipol-Dipol-Vektoren voraus. Diese können statisch, wie auch als Produkt einer thermischen Mittelung bestehen. Im letzteren Fall ist die mittlere Richtung bei reduzierter Kopplungsstärke von Belang. Bei einer allgemeinen axialsymmetrischen OVF wird nur die Komponente betrachtet, die spiegelsymmetrisch zur Ebene senkrecht zu  $\vec{B}_0$  ist, da die anti-spiegelsymmetrische Komponente nicht mittels dipolarer Wechselwirkung erfasst werden kann. Mathematisch betrachtet können aufgrund der Kosinus-Quadrat-Abhängigkeit  $\cos \theta$  und  $-\cos \theta$  bzw.  $\theta$  und  $180^\circ - \theta$  nicht unterschieden werden.

### D.2 DEFINITIONEN UND MATHEMATISCHE HILFSMITTEL

Orientierung bezieht sich hier auf die Richtung von individuellen Spin-Spin-Verbindungsvektoren (bzw. deren zeitlich gemittelte Richtung) relativ zum Probendirektor (die Symmetrieachse der axialsymmetrischen OVF). Die Ausrichtung beschreibt die Richtung  $\alpha$  des Probendirektors in Bezug auf das statische Magnetfeld. OVFe lassen sich allgemein in 1D und 2D definieren:

$${}_{1D}: U(\cos \theta) \quad \text{mit} \quad \int_0^1 U(\cos \theta) d(\cos \theta) = 1 \quad (\cos \theta \equiv c) \quad (134)$$

$$2D: V(c, \varphi) \quad \text{mit} \quad \int_0^{2\pi} V(c, \varphi) d\varphi = U(c) \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 dc V(c, \varphi) = 1 \quad (135)$$

Die Mittelung über alle statistischen oder zeitlich gemittelten Orientierungen mit dem Gewicht  $U(c)$  definiert sich wie folgt (Index am Mittelungssymbol ist die Mittelungsvariable):

$$\langle A(c) \rangle_c = \int_0^1 A(c') U(c') dc' \quad \text{also z.B.} \quad \langle P_2 \rangle_c = \int_0^1 P_2(c') U(c') dc' \quad (136)$$

$\langle P_2 \rangle$  sollte hier nicht mit dem nematischen Ordnungsparameter  $S$  verwechselt werden, da letzterer durch räumliche Mittelung definiert ist, und wird hier vielmehr als Orientierungsgrad bezeichnet. Die Entwicklung einer axialsymmetrischen OVF erfolgt wegen der oben genannten Spiegelsymmetrie nur in geradzahlige Polynome:

$$U(c) = \sum_{n=0}^{\infty} u_{2n} P_{2n}(c) \quad \text{mit} \quad u_{2n} = (4n+1) \int_0^1 U(c') P_{2n}(c') dc' = (4n+1) \langle P_{2n} \rangle_c \\ = 1 + 5 \langle P_2 \rangle_c \cdot P_2(c) + 9 \langle P_4 \rangle_c \cdot P_4(c) + \dots \quad (137)$$

Wegen der Normierungsbedingung (Gleichung 134 bzw. 135) ist  $u_0$  stets gleich 1.

$$P_2(c) = \frac{3}{2}c^2 - \frac{1}{2} \quad ; \quad P_4(c) = \frac{35}{8}c^4 - \frac{15}{4}c^2 + \frac{3}{8} \quad (138)$$

Die Abgeschlossenheitsrelation besagt: Sind  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Seiten eines sphärischen Dreiecks und  $\gamma$  der von  $a$  und  $b$  eingeschlossene Winkel, gilt:

$$P_n(\cos c) = \sum_{k=0}^n a_n^{(k)} P_n^{(k)}(\cos a) P_n^{(k)}(\cos b) \cos k\gamma \quad (139)$$

dabei sind  $P_n^{(k)}$  die zugeordneten Legendreschen Polynome;  $P_n^{(0)} = P_n$ .

### D.3 DURCHFÜHRUNG DER RECHNUNG

$$M_2 = \langle \overline{D_{\text{res}}}^2 \rangle_c = K \langle (P_2(c))^2 \rangle_c \quad (140)$$

#### D.3.1 Ermittlung von $M_2(\alpha)$

Die Abbildung 56 veranschaulicht die beiden Verteilungsfunktionen bei unterschiedlicher Probenorientierung. Wird die Probe um einen Winkel  $\alpha$  gedreht, ist die OVF  $U(c')$  in Bezug auf den Probendirektor axialsymmetrisch

und muss zweidimensional als  $\tilde{V}(c, \varphi)$  dargestellt werden. Bezieht man die Orientierungsgerade weiterhin auf den Probedirektor (also ersetzt  $c$  durch  $c'$ ) bleibt diese konstant ( $\langle P_n \rangle_c \rightarrow \langle P_n \rangle_{c'}$ ). Hingegen ist der neue Wert für  $\langle P_n \rangle_c$  nach der Drehung verändert.

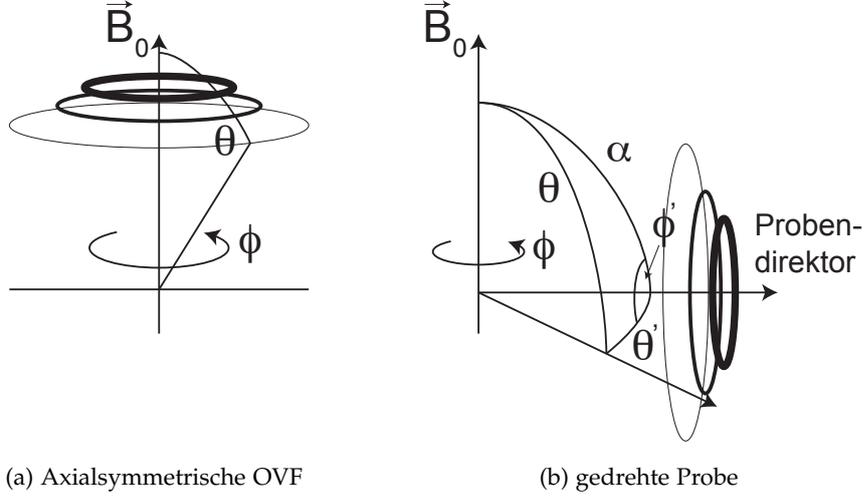


Abbildung 56: (a) axialsymmetrische Orientierungsverteilungsfunktion. Die Dicke der Linien repräsentiert die Häufigkeit, mit der einzelne Vektoren in diese Richtung zeigen. (b) Die OVF ist bzgl.  $\vec{B}_0$  nicht mehr axialsymmetrisch, jedoch bzgl. dem Probedirektor.

Ebenso verändert sich das zweite Moment  $\langle (P_2)^2 \rangle_c$ . Die Abgeschlossenheitsrelation beschreibt die Änderung der Legendreschen Polynome in linearer Form bei Rotation. Daher wird zunächst  $P_2^2$  entwickelt (z. B. mit Hilfe von Gleichung 137):

$$\left( P_2(c)^2 \right) = \frac{18}{35} P_4(c) + \frac{2}{7} P_2(c) + \frac{1}{5} \tag{141}$$

Die notwendige Orientierungs-Mittelung muss nun mit einer zweidimensionalen OVF durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \langle (P_2)^2 \rangle_c &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 dc \left( \frac{18}{35} P_4(c) + \frac{2}{7} P_2(c) + \frac{1}{5} \right) \cdot \tilde{V}(c, \varphi) \\ &= \frac{18}{35} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 dc P_4(c) \cdot \tilde{V}(c, \varphi) + \frac{2}{7} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 dc P_2(c) \cdot \tilde{V}(c, \varphi) + \frac{1}{5} \end{aligned} \tag{142}$$

Um die  $\vec{B}_0$ -relevanten Orientierungsgrade durch die Probenrelevanten (d. h. auf den Probedirektor bezogen) zu ersetzen muss folgende Umformung vorgenommen werden:

$$\begin{aligned} \{c, \varphi\} &\rightarrow \{\alpha, c', \varphi'\} ; \tilde{V}(c, \varphi) \rightarrow \tilde{V}(c', \varphi') \\ dc d\varphi &\rightarrow dc' d\varphi' , \text{ weil } \frac{\partial(c, \varphi)}{\partial(c', \varphi')} = 1 \end{aligned} \tag{143}$$

Ersetzt man  $P_2(c)$  und  $P_4(c)$  durch die Abgeschlossenheitsrelation und führt die Integration aus ergibt sich:

$$\begin{aligned}\langle P_n \rangle_c &= \int_0^2 d\varphi' \int_0^1 dc' \tilde{V}(c', \varphi') \sum_{k=0}^n a_n^{(k)} P_n^{(k)}(\cos \alpha) P_n^{(k)}(\cos \theta') \varphi' \\ &= \int_0^1 dc' U(c') \cdot P_n(\cos \alpha) \cdot P_n(c') \\ &= P_n(\cos \alpha) \cdot \langle P_n \rangle_c\end{aligned}\quad (144)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 142 erhält man:

$$M_2(\alpha) = K \left( \frac{18}{35} P_4(\cos \alpha) \langle P_4 \rangle_{c'} + \frac{2}{7} P_2(\cos \alpha) \langle P_2 \rangle_{c'} + \frac{1}{5} \right) \quad (145)$$

D.3.2 *Betrachtung von  $m = M_{2\parallel}/M_{2\perp}$*

Mit  $P_4(\cos 0^\circ) = P_2(\cos 0^\circ) = 1$ ,  $P_4(\cos 90^\circ) = \frac{3}{8}$  und  $P_2(\cos 90^\circ) = -\frac{1}{2}$  ergibt sich ( $\langle P_{2/4} \rangle \rightarrow a_{2/4}$ ):

$$m = \frac{M_{2\parallel}}{M_{2\perp}} = \frac{\frac{18}{35} \langle P_4 \rangle_{c'} + \frac{2}{7} \langle P_2 \rangle_{c'} + \frac{1}{5}}{\frac{27}{140} \langle P_4 \rangle_{c'} - \frac{1}{7} \langle P_2 \rangle_{c'} + \frac{1}{5}} = \frac{28 + 40a_2 + 72a_4}{28 - 20a_2 + 27a_4} \quad (146)$$

Bei einer  $\delta$ -Orientierung ( $a_2 = a_4 = 1$ ) hat dieses Verhältnis den Wert 4, bei völliger Isotropie ( $a_2 = a_4 = 0$ ) den Wert 1. Wären die beiden Orientierungsgrade völlig unabhängig voneinander und nur durch den jeweiligen Wertevorrat  $< 1$  beschränkt könnte hier durchaus auch ein Verhältnis von  $m > 4$  entstehen. Da aber die OVF bestimmten Einschränkungen unterliegt (Norm = 1; alle Werte nicht negativ), schränkt ein bestimmter Wert des einen Parameters den Wertevorrat für den Anderen ein. Unter Berücksichtigung dessen, dass beide Parameter durch dieselbe OVF generiert sind gilt die Behauptung:

$$\frac{M_{2\parallel}}{M_{2\perp}} \leq 4 \quad (147)$$

Da  $\sin^2 \theta$  eine überall nicht negative Funktion ist, gilt dies auch für jeden Mittelwert ( $\langle \sin^2 \theta \rangle \geq 0$ ). Gleichheit gilt in dem Fall nur, wenn all an der Mittelung beteiligten Winkel  $\theta$  gleich Null oder Vielfache von  $\pi$  sind - also nur für eine Verteilung  $\delta(\theta = 0)$ .

$$\begin{array}{r|l} (1 - c^2) \geq 0 & | \quad 2 \\ \langle c^4 \rangle - 2\langle c^2 \rangle + 1 \geq 0 & | \quad \cdot 315/2 \\ \frac{315}{2} \langle c^4 \rangle - 315 \langle c^2 \rangle + \frac{315}{2} \geq 0 & | \quad + 36a_4 - 36 \left( \frac{35}{8} \langle c^4 \rangle - \frac{15}{4} \langle c^2 \rangle + \frac{3}{8} \right) \\ 36a_4 - 180 \langle c^2 \rangle + 144 \geq 0 & | \quad - 120a_2 + 180 \langle c^2 \rangle - 60 \\ 36a_4 - 120a_2 + 84 \geq 0 & | \quad + 72a_4 + 40a_2 + 28 \\ 108a_4 - 80a_2 + 112 \geq 72a_4 + 40a_2 + 28 \\ 4(27a_4 - 20a_2 + 28) \geq 72a_4 + 40a_2 + 28 \\ 4 \geq \frac{72a_4 + 40a_2 + 28}{27a_4 - 20a_2 + 28} \end{array}$$

D.3.3 Messunsicherheit für die Bestimmung der Orientierungsgrade aus  $m$ 

Ersetzt man in Gleichung 146 die Orientierungsgrade durch ihre Differenzen zum Maximalwert, also  $d_{2/4} = 1 - a_{2/4}$ , erhält man:

$$m = \frac{M_{2\parallel}}{M_{2\perp}} = \frac{140 - 40d_2 - 72d_4}{35 + 20d_2 - 27d_4} = 4 \cdot \frac{1 - \frac{2}{7}d_2 - \frac{18}{35}d_4}{1 + \frac{4}{7}d_2 - \frac{27}{35}d_4} \quad (148)$$

$d_{2/4} = 0$  für eine  $\delta$ -Orientierung und gleich 1 für eine isotrope Probe. Setzt man diese Werte in Gleichung 148 ein ergeben sie  $m = 4$  bzw. 1 für die genannten Fälle. Wie groß der relative Fehler von  $m$  ist zeigt eine Reihenentwicklung für sehr kleine Abweichungen von der  $\delta$ -OVF (also für kleine  $d$ ):

$$m \approx 4 \cdot \left(1 - \frac{2}{7}d_2 - \frac{18}{35}d_4\right) \left(1 - \frac{4}{7}d_2 + \frac{27}{35}d_4\right) \approx 4 \cdot \left(1 - \frac{6}{7}d_2 + \frac{8}{35}d_4\right) \quad (149)$$

Es zeigt sich, dass der relative Fehler von  $m$  sich linear als relativer Fehler von  $d_2$  fortpflanzt.

D.4 BEMERKUNG ZUR UNABHÄNGIGKEIT DER  $\langle P_n \rangle$  VONEINANDER

Selbstverständlich kann man in Gleichung 137 beliebige Koeffizienten wählen und erhält dementsprechend eine Vielfalt von Funktionen. Als Wahrscheinlichkeitsdichte - diesen Charakter hat eine OVF - eignen sich aber nur diejenigen, die bestimmte Bedingungen erfüllen (Norm = 1, alle Werte nicht negativ). Um die gegenseitigen Einschränkungen zwischen den Orientierungsgraden für gute Orientierungen (d. h. für solche, bei denen Beiträge zur OVF aus Bereichen  $\theta < 0$  mag nicht berücksichtigt werden müssen) abzuschätzen, wird Gleichung 145 benutzt:

$$a_2^2 = \frac{18}{35}a_4 + \frac{2}{7}a_2 + \frac{1}{5} \quad (150)$$

$a_2^2 < a_2$  gilt sicher, solange die Orientierungsmittelung nur Werte aus dem Bereich  $1 \geq a_2 \geq 0$  bzw.  $0 \leq \theta \leq \arccos(1/\sqrt{3})$  verwendet werden. Das Einsetzen in Gleichung 152 liefert:

$$a_2 \geq \frac{18}{35}a_4 + \frac{2}{7}a_2 + \frac{1}{5} \quad \text{bzw.} \quad a_2^2 \geq \frac{18}{35}a_4 + \frac{2}{7}a_2^2 + \frac{1}{5} \quad (151)$$

Daraus folgen die Einschränkungen (von den vier möglichen Ungleichungen wurden hier die beiden stärker einschränkenden ausgewählt):

$$a_2 \geq \sqrt{\frac{18}{25}a_4 + \frac{7}{25}} \quad \text{bzw.} \quad a_4 \leq \frac{25}{18}a_2 - \frac{7}{18} \quad (152)$$



## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [IFF, 2011] (2011). *IFF Springschool 2011, Macromolecular Systems in Soft and Living Matter*. Jülich Forschungszentrum.
- [Abragam, 1961] Abragam, A. (1961). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford Univ. Press, Oxford.
- [Ammann et al., 1982] Ammann, C., Meier, P., and Merbach, A. (1982). A simple multinuclear {NMR} thermometer. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 46(2):319 – 321.
- [Anderson and Weiss, 1953] Anderson, P. W. and Weiss, P. R. (1953). Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 25:269–276.
- [Barbero and Steiner, 2009] Barbero, D. R. and Steiner, U. (2009). Nonequilibrium polymer rheology in spin-cast films. *Phys. Rev. Lett.*, 102:248303.
- [Batistakis et al., 2012] Batistakis, C., Lyulin, A. V., and Michels, M. A. J. (2012). Slowing down versus acceleration in the dynamics of confined polymer films. *Macromolecules*, 45(17):7282–7292.
- [Baum et al., 1985] Baum, J., Munowitz, M., Garroway, A. N., and Pines, A. (1985). Multiple-Quantum Dynamics in Solid State NMR. *J. Chem. Phys.*, 83:2015–2025.
- [Bisbee et al., 2011] Bisbee, W., Qin, J., and Milner, S. T. (2011). Finding the tube with isoconfigurational averaging. *Macromolecules*, 44(22):8972–8980.
- [Bormashenko, 2008] Bormashenko, E. (2008). Why does the cassie–baxter equation apply? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 324(1–3):47 – 50.
- [Callaghan, 1993] Callaghan, P. T. (1993). *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, Oxford.
- [Cassie and Baxter, 1944] Cassie, A. B. D. and Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40:546–551.
- [Chasse, 2013] Chasse, W. (2013). *Structure, Formation and Thermodynamic Properties of Polymer Networks as Studied by NMR*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [Chasse et al., 2011] Chasse, W., Valentin, J. L., Genesky, G. D., Cohen, C., and Saalwachter, K. (2011). Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum nmr of elastomers. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4):044907.

- [Clough et al., 2011] Clough, A., Peng, D., Yang, Z., and Tsui, O. K. C. (2011). Glass transition temperature of polymer films that slip. *Macromolecules*, 44(6):1649–1653.
- [Cohen-Addad, 1976] Cohen-Addad, J. (1976). Two approaches to the description of solvent effects upon some nmr properties observed on highly concentrated polymer systems. *The Journal of Chemical Physics*, 64(8):3438–3445.
- [Cohen-Addad et al., 1985] Cohen-Addad, J., Roby, C., and Sauviat, M. (1985). Characterization of chain binding to filler in silicone-silica systems. *Polymer*, 26(8):1231 – 1233.
- [de Gennes, 1971] de Gennes, P. G. (1971). Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579.
- [Demco et al., 1995] Demco, D. E., Johansson, A., and Tegenfeldt, J. (1995). Proton spin diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 4(1):13 – 38.
- [DeRose et al., 2008] DeRose, J., Hoque, E., Bhushan, B., and Mathieu, H. (2008). Characterization of perfluorodecanoate self-assembled monolayers on aluminum and comparison of stability with phosphonate and siloxy self-assembled monolayers. *Surface Science*, 602(7):1360 – 1367.
- [Doi and Edwards, 1988] Doi, M. and Edwards, S. F. (1988). *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Univ. Press, New York.
- [Dollase et al., 2001] Dollase, T., Graf, R., Heuer, A., and Spiess, H. W. (2001). Local order and chain dynamics in molten polymer blocks revealed by proton double-quantum nmr. *Macromolecules*, 34(2):298–309.
- [Fatkullin et al., 2004a] Fatkullin, N., Fischer, E., Mattea, C., Beginn, U., and Kimmich, R. (2004a). Polymer dynamics under nanoscopic constraints: The “corset effect” as revealed by nmr relaxometry and diffusometry. *ChemPhysChem*, 5(6):884–894.
- [Fatkullin et al., 2004b] Fatkullin, N., Kimmich, R., Fischer, E., Mattea, C., Beginn, U., and Kroutieva, M. (2004b). The confined-to-bulk dynamics transition of polymer melts in nanoscopic pores of solid matrices with varying pore diameter. *New Journal of Physics*, 6(1):46.
- [Feike et al., 1996] Feike, M., Demco, D. E., Graf, R., Gottwald, J., Hafner, S., and Spiess, H. W. (1996). Broadband Multiple-Quantum NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson. A*, 122:214–221.
- [Flory, 1953] Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca.
- [Flory, 1975] Flory, P. J. (1975). *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser, München.

- [Galvosas, 2003] Galvosas, P. (2003). *PFM NMR-Diffusionsuntersuchungen mit ultra-hohen gepulsten magnetischen Feldgradienten an mikroporösen Materialien*. PhD thesis, Universität Leipzig.
- [Gemperle et al., 1990] Gemperle, C., Aebli, G., Schweiger, A., and Ernst, R. (1990). Phase cycling in pulse epr. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 88(2):241 – 256.
- [Golitsyn, 2012] Golitsyn, Y. (2012). Nmr-untersuchungen der dynamik von flüssigkeiten in nanoporen. Bachelor Thesis.
- [Graf et al., 1998] Graf, R., Heuer, A., and Spiess, H. W. (1998). Chain-order effects in polymer melts probed by  $^1\text{h}$  double-quantum nmr spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5738–5741.
- [Haerberlen and Waugh, 1968] Haerberlen, U. and Waugh, J. S. (1968). Coherent Averaging Effects in Magnetic Resonance. *Phys. Rev.*, 175:453–467.
- [Hahn, 1950] Hahn, E. L. (1950). Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580–594.
- [Hofmann et al., 2011] Hofmann, M., Herrmann, A., Ok, S., Franz, C., Kruk, D., Saalwächter, K., Steinhart, M., and Rössler, E. A. (2011). Polymer dynamics of polybutadiene in nanoscopic confinement as revealed by field cycling  $^1\text{h}$  nmr. *Macromolecules*, 44(11):4017–4021.
- [Hohlbein et al., 2007] Hohlbein, J., Steinhart, M., Schiene-Fischer, C., Benda, A., Hof, M., and Hübner, C. (2007). Confined diffusion in ordered nanoporous alumina membranes. *Small*, 3(3):380–385.
- [Hoque et al., 2006] Hoque, E., DeRose, J. A., Kulik, G., Hoffmann, P., Mathieu, H. J., and Bhushan, B. (2006). Alkylphosphonate modified aluminum oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(22):10855–10861.
- [Huster et al., 2002] Huster, D., Yao, X., and Hong, M. (2002). Membrane protein topology probed by  $^1\text{h}$  spin diffusion from lipids using solid-state nmr spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 124(5):874–883.
- [Jessensky et al., 1998] Jessensky, O., Müller, F., and Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(11):3735–3740.
- [Kausik et al., 2006] Kausik, R., Mattea, C., Fatkullin, N., and Kimmich, R. (2006). Confinement effect of chain dynamics in micrometer thick layers of a polymer melt below the critical molecular weight. *The Journal of Chemical Physics*, 124(11):114903.
- [Keddie et al., 1994] Keddie, J. L., Jones, R. A. L., and Cory, R. A. (1994). Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *EPL (Europhysics Letters)*, 27(1):59.
- [Kimmich, 1997] Kimmich, R. (1997). *NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer, Berlin.

- [Kimmich and Fatkullin, 2010] Kimmich, R. and Fatkullin, N. (2010). The corset effect, field-cycling nmr relaxometry, transverse nmr relaxation, field-gradient nmr diffusometry, and incoherent neutron scattering. *ArXiv e-prints*.
- [Kirst et al., 1993] Kirst, K. U., Kremer, F., and Litvinov, V. M. (1993). Broadband dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 26(5):975–980.
- [Kriha et al., 2007] Kriha, O., Zhao, L., Pippel, E., Gösele, U., Wehrspohn, R., Wendorff, J., Steinhart, M., and Greiner, A. (2007). Organic tube/rod hybrid nanofibers with adjustable segment lengths by bidirectional template wetting. *Advanced Functional Materials*, 17(8):1327–1332.
- [Krutyeva et al., 2009] Krutyeva, M., Martin, J., Arbe, A., Colmenero, J., Mijangos, C., Schneider, G. J., Unruh, T., Su, Y., and Richter, D. (2009). Neutron scattering study of the dynamics of a polymer melt under nanoscopic confinement. *The Journal of Chemical Physics*, 131(17):174901.
- [Krutyeva et al., 2013] Krutyeva, M., Wischniewski, A., Monkenbusch, M., Willner, L., Maiz, J., Mijangos, C., Arbe, A., Colmenero, J., Radulescu, A., Holderer, O., Ohl, M., and Richter, D. (2013). Effect of nanoconfinement on polymer dynamics: Surface layers and interphases. *Phys. Rev. Lett.*, 110:108303.
- [Kumashiro et al., 1998] Kumashiro, K. K., Schmidt-Rohr, K., Murphy, O. J., Ouellette, K. L., Cramer, W. A., and Thompson, L. K. (1998). A novel tool for probing membrane protein structure: A solid-state nmr with proton spin diffusion and x-nucleus detection. *Journal of the American Chemical Society*, 120(20):5043–5051.
- [Lange et al., 2011] Lange, F., Schwenke, K., Kurakazu, M., Akagi, Y., Chung, U.-i., Lang, M., Sommer, J.-U., Sakai, T., and Saalwächter, K. (2011). Connectivity and structural defects in model hydrogels: A combined proton nmr and monte carlo simulation study. *Macromolecules*, 44(24):9666–9674.
- [Lee et al., 2011] Lee, N.-K., Farago, J., Meyer, H., Wittmer, J. P., Baschnagel, J., Obukhov, S. P., and Johner, A. (2011). Non-ideality of polymer melts confined to nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, 93(4):48002.
- [Litvinov and Zhdanov, 1987] Litvinov, V. and Zhdanov, A. (1987). Molecular motions in filled polydimethylsiloxanes. *Polymer Science U.S.S.R.*, 29(5):1133 – 1140.
- [Mapesa et al., 2013] Mapesa, E. U., Tress, M., Schulz, G., Huth, H., Schick, C., Reiche, M., and Kremer, F. (2013). Segmental and chain dynamics in nanometric layers of poly(cis-1,4-isoprene) as studied by broadband dielectric spectroscopy and temperature-modulated calorimetry. *Soft Matter*, 9:10592–10598.

- [Mark, 2007] Mark, J. E., editor (2007). *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York.
- [Mark et al., 2008] Mark, S. S., Stolper, S. I., Baratti, C., Park, J. Y., and Kricka, L. J. (2008). Biofunctionalization of aqueous dispersed, alumina membrane-templated polymer nanorods for use in enzymatic chemiluminescence assays. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 65(2):230 – 238.
- [Masuda and Fukuda, 1995] Masuda, H. and Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216):1466–1468.
- [Mattea et al., 2004] Mattea, C., Fatkullin, N., Fischer, E., Beginn, U., Anoardo, E., Kroutieva, M., and Kimmich, R. (2004). The “corset effect” of spin-lattice relaxation in polymer melts confined in nanoporous media. *Applied Magnetic Resonance*, 27(3-4):371–381.
- [Mauri et al., 2008] Mauri, M., Thomann, Y., Schneider, H., and Saalwächter, K. (2008). Spin-diffusion {NMR} at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34(1–2):125 – 141. <ce:title>Special issue honoring Professor Hans-Heinrich Limbach on the occasion of his 65th birthday</ce:title>.
- [McGraw et al., 2013] McGraw, J., Fowler, P., Ferrari, M., and Dalnoki-Veress, K. (2013). Relaxation of non-equilibrium entanglement networks in thin polymer films. *The European Physical Journal E*, 36(1):1–8.
- [McLeish, 2002] McLeish, T. C. B. (2002). Tube theory of entangled polymer dynamics. *Advances in Physics*, 51(6):1379–1527.
- [Ok et al., 2010] Ok, S., Steinhart, M., Şerbescu, A., Franz, C., Vaca Chávez, F., and Saalwächter, K. (2010). Confinement Effects on Chain Dynamics and Local Chain Order in Entangled Polymer Melts. *Macromolecules*, 43:4429–4434.
- [Paeng et al., 2011] Paeng, K., Swallen, S. F., and Ediger, M. D. (2011). Direct measurement of molecular motion in freestanding polystyrene thin films. *Journal of the American Chemical Society*, 133(22):8444–8447.
- [Price, 1997] Price, W. S. (1997). Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. basic theory. *Concepts in Magnetic Resonance*, 9(5):299–336.
- [Reichert and Hempel, 2002] Reichert, D. and Hempel, G. (2002). Receiver imperfections and cyclops: An alternative description. *Concepts in Magnetic Resonance*, 14(2):130–139.
- [Reiter, 1994] Reiter, G. (1994). Dewetting as a probe of polymer mobility in thin films. *Macromolecules*, 27(11):3046–3052.
- [Rivillon et al., 2000] Rivillon, S., Auroy, P., and Deloche, B. (2000). Chain segment order in polymer thin films on a nonadsorbing surface: A nmr study. *Phys. Rev. Lett.*, 84:499–502.

- [Rouse, 1953] Rouse, P. E. (1953). A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280.
- [Rubinstein and Colby, 2003] Rubinstein, M. and Colby, R. H. (2003). *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York.
- [Russell, 2013] Russell, T. P. (2013). Polymers find plenty of wiggle room at the bottom. *Science*, 341(6152):1351–1352.
- [Saalwächter, 2004] Saalwächter, K. (2004). 1h multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order in polymer networks. ii. intensity decay and restricted slow dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 120(1):454–464.
- [Saalwächter, 2007] Saalwächter, K. (2007). Proton Multiple-Quantum NMR for the Study of Chain Dynamics and Structural Constraints in Polymeric Soft Materials. *Progr. NMR Spectrosc.*, 51:1–35.
- [Saalwächter, 2013] Saalwächter, K. (2013). Robust nmr approaches for the determination of homonuclear dipole–dipole coupling constants in studies of solid materials and biomolecules. *ChemPhysChem*, 14(13):3000–3014.
- [Saalwächter and Heuer, 2006] Saalwächter, K. and Heuer, A. (2006). Chain dynamics in elastomers as investigated by proton multiple-quantum nmr. *Macromolecules*, 39(9):3291–3303.
- [Saalwächter et al., 2011] Saalwächter, K., Lange, F., Matyjaszewski, K., Huang, C.-F., and Graf, R. (2011). Baba-xy16: Robust and broadband homonuclear {DQ} recoupling for applications in rigid and soft solids up to the highest {MAS} frequencies. *Journal of Magnetic Resonance*, 212(1):204 – 215.
- [Sato et al., 2009] Sato, A., Knoll, W., Pennec, Y., Djafari-Rouhani, B., Fytas, G., and Steinhart, M. (2009). Anisotropic propagation and confinement of high frequency phonons in nanocomposites. *Journal of Chemical Physics*, 130.
- [Sattig, 2012] Sattig, M. (2012). 2h-nmr study on the dynamical behaviour of heavy water in hard confinement. Master’s thesis, Technische Universität Darmstadt.
- [Schäler, 2012] Schäler, K. (2012). *Low-Field NMR Studies of Structure and Dynamics in Semicrystalline Polymers*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [Schmidt-Rohr and Spiess, 1994] Schmidt-Rohr, K. and Spiess, H. W. (1994). *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London.
- [Şerbescu and Saalwächter, 2009] Şerbescu, A. and Saalwächter, K. (2009). Particle-induced network formation in linear {PDMS} filled with silica. *Polymer*, 50(23):5434 – 5442.

- [Serghei et al., 2008] Serghei, A., Huth, H., Schick, C., and Kremer, F. (2008). Glassy dynamics in thin polymer layers having a free upper interface. *Macromolecules*, 41(10):3636–3639.
- [Shin et al., 2007] Shin, K., Obukhov, S., Chen, J.-T., Huh, J., Hwang, Y., Mok, S., Dobriyal, P., Thiyagarajan, P., and Russell, T. P. (2007). Enhanced mobility of confined polymers. *Nature Mater.*, 6:961–965.
- [Söderman and Jönsson, 1995] Söderman, O. and Jönsson, B. (1995). Restricted diffusion in cylindrical geometry. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 117(1):94 – 97.
- [Steinhart, 2008] Steinhart, M. (2008). Supramolecular organization of polymeric materials in nanoporous hard templates. 220:123–187.
- [Steinhart et al., 2002] Steinhart, M., Wendorff, J. H., Greiner, A., Wehrspohn, R. B., Nielsch, K., Schilling, J., Choi, J., and Gösele, U. (2002). Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science*, 296(5575):1997.
- [Stejskal and Tanner, 1965] Stejskal, E. O. and Tanner, J. E. (1965). Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *The Journal of Chemical Physics*, 42(1):288–292.
- [Strobl, 1997] Strobl, G. (1997). *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag, Berlin.
- [Thissen et al., 2010] Thissen, P., Valtiner, M., and Grundmeier, G. (2010). Stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on amorphous and single-crystalline aluminum oxide surfaces in aqueous solution. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 26(1):156–164.
- [Tress et al., 2010] Tress, M., Erber, M., Mapesa, E. U., Huth, H., Müller, J., Serghei, A., Schick, C., Eichhorn, K.-J., Voit, B., and Kremer, F. (2010). Glassy dynamics and glass transition in nanometric thin layers of polystyrene. *Macromolecules*, 43(23):9937–9944.
- [Tress et al., 2013] Tress, M., Mapesa, E. U., Kossack, W., Kipnusu, W. K., Reiche, M., and Kremer, F. (2013). Glassy dynamics in condensed isolated polymer chains. *Science*, 341(6152):1371–1374.
- [Vaca Chávez and Saalwächter, 2010] Vaca Chávez, F. and Saalwächter, K. (2010). NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Tube Model Predictions and Constraint Release. *Phys. Rev. Lett.*, 104:198305.
- [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011a] Vaca Chávez, F. and Saalwächter, K. (2011a). Time-domain nmr observation of entangled polymer dynamics: Analytical theory of signal functions. *Macromolecules*, 44(6):1560–1569.
- [Vaca Chávez and Saalwächter, 2011b] Vaca Chávez, F. and Saalwächter, K. (2011b). Time-domain nmr observation of entangled polymer dynamics: Universal behavior of flexible homopolymers and applicability of the tube model. *Macromolecules*, 44(6):1549–1559.

- [van Zanten et al., 1996] van Zanten, J. H., Wallace, W. E., and Wu, W.-I. (1996). Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films. *Phys. Rev. E*, 53:R2053–R2056.
- [Werkhoven et al., 2003] Werkhoven, T. M., Mulder, F. M., Zune, C., Jérôme, R., and de Groot, H. J. M. (2003). Determination of polyisoprene-block-poly(methyl methacrylate) domain sizes using 1h spin diffusion. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(1):46–51.
- [Wu et al., 2007] Wu, H., Wang, W., Yang, H., and Su, Z. (2007). Crystallization and orientation of syndiotactic polystyrene in nanorods. *Macromolecules*, 40(12):4244–4249.
- [Xiong et al., 2004] Xiong, S., Wang, Q., and Xia, H. (2004). Preparation of polyaniline nanotubes array based on anodic aluminum oxide template. *Materials Research Bulletin*, 39(10):1569 – 1580.
- [Zamponi et al., 2005] Zamponi, M., Monkenbusch, M., Willner, L., Wischniewski, A., Farago, B., and Richter, D. (2005). Contour length fluctuations in polymer melts: A direct molecular proof. *EPL (Europhysics Letters)*, 72(6):1039.
- [Zeghal et al., 1995] Zeghal, M., Auroy, P., and Deloche, B. (1995). Local uniaxial order in a grafted polymer melt via deuterium nmr. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2140–2143.
- [Zhang et al., 2006] Zhang, M., Dobriyal, P., Chen, J.-T., Russell, T. P., Olmo, J., and Merry, A. (2006). Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts. *Nano Letters*, 6(5):1075–1079.
- [Zhao et al., 2008] Zhao, L., Steinhart, M., Gösele, U., and Schlecht, S. (2008). Reactive templates: Doing chemistry with pore walls. *Advanced Materials*, 20(6):1218–1221.
- [Zheng et al., 1995] Zheng, X., Sauer, B. B., Van Alsten, J. G., Schwarz, S. A., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., and Rubinstein, M. (1995). Reptation dynamics of a polymer melt near an attractive solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 74:407–410.

## DANKSAGUNG

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Kay Saalwächter für die fachliche Unterstützung dieser Dissertation und die vielen aufschlussreichen Diskussionen bedanken.

Viele Mitarbeiter um die Gruppe von Prof. Martin Steinhart aus Osnabrück haben durch die gewissenhafte Herstellung der AAO Proben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Hier sei in erster Linie Brigitte Harmann-Azanza und Salim Ok gedankt, ebenso wie Prof. Martin Steinhart. Zudem danke ich Thorsten Schurig aus der Glasbläserei der Uni Halle für die Herstellung der NMR-Probenröhrchen und das zuverlässige Abschmelzen der gepackten Proben.

Ebenso sei Emmanuel Urandu Mapesa und Prof. Friedrich Kremer von der Uni Leipzig für die Bereitstellung der Poly(isopren) Proben gedankt.

Ein besonderer Dank geht natürlich an meine derzeitigen und ehemaligen Büromitarbeiter Marie-Luise Trutschel, Frank Lange und Fabian Vaca Chavez für die stets gute Arbeitsatmosphäre und aufschlussreichen Diskussionen jeglicher Art. Die in Kapitel 7 gezeigte Simulation wäre ohne die programmiertechnische Unterstützung von Frank Lange nicht möglich gewesen. Viele Dank für die großartige Hilfe. Gedankt sei auch Günter Hempel für seine Unterstützung und die vielen fachlichen Diskussionen rund um das Thema der Simulation, sowie Prof. Wolfgang Paul für ebenso aufschlussreiche Hilfestellungen.

Für die Bereitstellung der Doppelquantendaten von kleinen Molekülen in AAO Nanoporen möchte ich Yuri Golitsyn und Filipe Furtado danken. Ihre Daten tragen maßgeblich zur Modellbildung bei.

Marius Hofmann und Prof. Ernst Rössler danke ich für die gemeinsame Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Field-Cycling Ergebnisse, welche die in dieser Arbeit vorgestellten Resultate ergänzen und die gezogenen Schlussfolgerungen komplettieren.

Patrick Judeinstein und Frank Lange sei für die Diffusionsergebnisse gedankt, welche ebenso von entscheidender Bedeutung für die Modellbildung sind.

Für die Planung und den Bau der Goniometereinheit in den Bruker Breitbandprobenkopf möchte ich Axel Denda aus der Konstruktion und Lothar Büttner aus der feinmechanischen Werkstatt danken.

Dem DFG Schwerpunktprogramm 1369 danke ich für die Finanzierung des Projekts über die gesamte Förderperiode.

Selbstverständlich gilt mein besonderer Dank ebenso der gesamten Fachgruppe NMR und Biophysik für die nette Arbeitsatmosphäre und freundliche Unterstützung in den letzten Jahren, sowie Prof. Detlef Reichert, der für fachliche oder private Belange immer ein offenes Ohr hatte.

Zu guter letzt geht mein Dank natürlich an meine Familie, die mich die letzten Jahre immer tatkräftig unterstützt hat.



## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

---

Hiermit erkläre ich gemäß der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultäten I, II, III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.06.2012, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit

### Molekulare Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie

selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Ich erkläre die Angaben wahrheitsgemäß gemacht und die vorliegende Dissertation an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Bewerbung eines Doktorgrades eingereicht zu haben.

*Halle (Saale), Januar 2014*

---

Cornelius Titus Franz,  
9. Januar 2014



## LEBENS LAUF

---

### Persönliche Daten

Name:	Franz
Vornamen:	Cornelius Titus
Geburtsdatum:	24.07.1982
Geburtsort:	Halle (Saale)
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	verheiratet
Kinder:	1 Tochter

### Ausbildung

seit 2009	Promotion in der Experimentalphysik, an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Thema: „Molekulare Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie“, Betreuer: Prof. Dr. Kay Saalwächter
2003 - 2008	Diplom-Studium der Medizinischen Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Thema der Diplomarbeit: „Untersuchungen der molekularen Dynamik von Poly(L-lactid acid) und Poly(3-hydroxybutyrate) mittels dynamischer Festkörper-NMR“ Betreuer: PD Dr. Detleff Reichert
2002 - 2003	Zivildienst an der Universitätsklinik und Poliklinik für Psychiatrie und Psychotherapie in Halle (Saale)
2002	Abitur am Thomas-Müntzer-Gymnasium in Halle (Saale)