

I. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Phänomen der Kernspinresonanz wurde vor nunmehr über 50 Jahren von F. Bloch [1] und E.M. Purcell [2] unabhängig voneinander entdeckt. Hieraus wurde die sogenannte NMR-Spektroskopie entwickelt, die heute ein elementares Instrument zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen und zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von Vorgängen auf molekularer Ebene darstellt. Im Laufe der Jahrzehnte wurde die Technik permanent weiterentwickelt, so daß die Anzahl der Anwendungsmöglichkeiten ständig stieg, und bis heute kein Ende dieser Entwicklung absehbar ist. Als Beispiel für ein modernes Einsatzgebiet der Kernspinresonanz sei die sogenannte Magnetische Resonanz Tomographie (MRT) in der Medizin genannt. Unter dieser Bezeichnung wird die Kernspinresonanz-Technik genutzt, um Organe im Inneren des Körpers visuell sichtbar zu machen und damit Krankheiten, wie beispielsweise Gehirntumore, ohne chirurgischen Eingriff diagnostizieren zu können.

In dieser Arbeit wurde eine mit der Magnetischen Resonanz Tomographie eng verwandte Technik, die Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR-Spektroskopie, verwendet, um in Kombination mit der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie die Diffusion von Xenonatomen durch mikroporöse Medien in Abhängigkeit von der Diffusionszeit zu messen.

Bei dieser Art der Materialforschung dienen die Xenonatome als sehr sensible Meßsonden im atomaren Größenmaßstab (Xe-Durchmesser: 4,4 Å). Die Verwendung von Xenon ist dabei im wesentlichen aus zwei Gründen vorteilhaft gegenüber anderen Molekülen bzw. Atomen. Es ist zum einen als Edelgas chemisch sehr reaktionsträge und damit gegenüber dem umgebenden Material inert. Zum anderen ist es auf Grund seiner Stellung im Periodensystem der Elemente mit einer großen, leicht zu polarisierenden Elektronenhülle ausgestattet, die es erlaubt, geringste Veränderungen der chemischen Umgebung NMR-spektroskopisch zu detektieren. Man bedient sich im allgemeinen bei der Anwendung dieser Technik des Isotops ^{129}Xe , das zu 26,44% im natürlichen Isotopengemisch des Xenons vorhanden ist und das bezüglich der NMR-spektroskopisch vornehmlich relevanten Parameter Kernspinquantenzahl ($I = 1/2$) und Empfindlichkeit (0,021 relativ zu ^1H) am Besten geeignet ist.

Während in früheren Zeiten hauptsächlich die sogenannten „Tracer Exchange Methoden“ zur Quantifizierung von Diffusionsvorgängen verwendet wurden, stellt heute die schon erwähnte

PFG-NMR-Spektroskopie, die bereits 1965 von Stejskal und Tanner [3] theoretisch entwickelt wurde, die bevorzugte Technik dar. Mit dieser Technik ist es möglich, unter Verwendung eines speziellen NMR-Experiments, die örtliche Veränderung der observierten Kernspins (in diesem Fall ^{129}Xe -Isotope) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in einem porösen Festkörper gänzlich ohne Beeinflussung des Systems zu messen.

Poröse Festkörper sind aus der modernen (technischen) Chemie nicht mehr wegzudenken. Sie sind primär deshalb von großem Interesse, weil sie die Eigenschaft haben können, große Oberflächen bei kleinen Materialvolumina aufzuweisen. So kann beispielsweise 1 g Aktivkohle, die unter anderem in Gasmasken zur Reinigung der Atemluft eingesetzt wird, eine „innere Oberfläche“ von mehr als 1000 m^2 haben! Ihr Hauptanwendungsgebiet stellt die sogenannte heterogene Katalyse dar, die bei einem Großteil aller chemischen Produktionsverfahren angewandt wird. Ein Katalysator wird dabei im allgemeinen eingesetzt, um über die Beeinflussung der kinetischen Aspekte einer chemischen Reaktion Selektivität, Umsatz und Ausbeute des betreffenden Produktionsverfahrens zu optimieren. Das poröse Material weist hierbei entweder an seiner inneren Oberfläche selbst katalytisch aktive Zentren auf oder dient als Träger derselben.

Neben der Beurteilung der katalytischen Aktivität der aktiven Zentren eines Katalysators ist die Charakterisierung der Porenstruktur eines neu entwickelten Materials unerlässlich. Die Anzahl der Analysemethoden beschränkt sich dabei im wesentlichen auf die Ermittlung der inneren Oberfläche des Materials und die Bestimmung des durchschnittlichen Porendurchmessers sowie des Maximums der Porendurchmesserverteilung durch Physisorptionsmessungen [4]. Röntgenstrukturanalysen an solchen Systemen sind im allgemeinen aufgrund der Tatsache, daß es sich um amorphe Systeme handelt, zur Ermittlung der Porenstruktur nicht anwendbar. Auch die Anwendung mikroskopischer Methoden, die Bilder der entsprechenden Materialien liefern, anhand derer Aussagen über die Materialstruktur gemacht werden könnten, sind meist nicht anwendbar. Speziell für mesoporöse Systeme (Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm) und mikroporöse Systeme (Porendurchmesser kleiner 2 nm) sind die Porenstrukturen zu klein, um durch diese Techniken sichtbar gemacht werden zu können.

Im Gegensatz dazu stellt die Messung des Diffusionsverhaltens von Atomen oder kleinen Molekülen wie Xe, CH_4 , H_2O oder auch größerer organischer Moleküle wie n-Hexan in diesen Katalysatormaterialien eine hervorragende Möglichkeit zur Charakterisierung dar. Der

diffusive Antransport der Edukt und der Abtransport der Produkte zu den bzw. von den aktiven Zentren weg hat einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität eines Katalysatormaterials. Solche Diffusionsmessungen wurden mittels ^1H -PFG-NMR-Spektroskopie mehrfach an bekannten mikroporösen Substanzen wie Zeolithen durchgeführt [5,6]. Die hier angewandte ^{129}Xe -PFG-NMR-spektroskopische Messung von Xenon-Diffusionskoeffizienten hat im Vergleich dazu den Vorteil, daß zwischen Xenonatomen in unterschiedlichen Regionen des Materials über Unterschiede in den chemischen Verschiebungen in ^{129}Xe -NMR-Spektren differenziert werden kann. Im Falle der ^1H -chemischen Verschiebungen, beispielsweise bei Verwendung von H_2O als molekulare Meßsonde, ist diese Unterscheidung im allgemeinen nicht gegeben.

Auch organische Polymere können unter Umständen als poröse Festkörper angesehen werden. Je nach Anforderungscharakteristik ist bei Polymerwerkstoffen entweder eine gute Durchlässigkeit für kleine Moleküle durch das Material erwünscht oder gerade unerwünscht. So ist beispielsweise die Durchlässigkeit von gasförmigen Wassermolekülen durch Kunstfasertextilien mitunter sehr erwünscht, während bei vielen Verpackungsmaterialien aus Polymeren eine Durchlässigkeit für Moleküle aller Art gerade unerwünscht ist. Somit ist die Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Xenon in Polymeren zum Zwecke der Materialforschung von großem Interesse.

Xenonatome sind dabei in der Lage, in amorphe Regionen von teil-kristallinen oder nicht-kristallinen Polymeren einzudringen, während kristalline Bereiche eines Polymers für Xenon im allgemeinen nicht zugänglich sind. Die konventionelle ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie wurde daher in vielen Arbeiten [7-10] zur Klärung struktureller Fragen bezüglich organischer Polymere angewandt. Die Bestimmung von Xenon-Diffusionskoeffizienten in organischen Polymeren ist mittels „konventioneller“ ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie für zwei Polymere durchgeführt worden. Allerdings basieren die dort veröffentlichten Xenon-Diffusionskoeffizienten von Polyisopren [11] und von Polystyrol [12] auf indirekten Meßmethoden, bei denen die Relaxationszeiten der betreffenden Resonanzen lediglich zu einer Abschätzung der Diffusionskoeffizienten führen können. Die in dieser Arbeit verwendete PFG-NMR-Spektroskopie ist im Gegensatz dazu eine relativ genaue Meßmethode, die zudem den Vorteil hat, daß die Diffusionszeit problemlos variiert werden kann, was bei den indirekten Methoden nicht möglich ist.

Die Kenntnis dieser Xenon-Diffusionskoeffizienten erlaubt es dann, neben der Untersuchung des Diffusionsverhaltens kleiner Moleküle durch das Polymermaterial auch Aussagen über strukturellen Eigenschaften der organischen Polymere zu machen. So ist es beispielsweise möglich, die Beweglichkeit der Polymerketten in unterschiedlichen Polymeren oder die Domänengröße eines Polymers in der Matrix eines anderen zu untersuchen.

Die Aufgabenstellung, die dieser Arbeit zugrunde lag, bestand im Vorfeld darin, die vorhandene NMR-Ausrüstung an die besonderen Anforderungen der hier erstmals konsequent durchgeführten Kombination aus ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie und PFG-NMR-Spektroskopie durch diverse Modifikationen anzupassen (Kapitel 3.3).

Als Hauptaspekt der Arbeit wurde das Diffusionsverhalten von Xenon in unterschiedlichen mikroporösen Materialien untersucht. Dazu wurde ein Polymer Blend im Vergleich zu seinen reinen Komponenten charakterisiert (Kapitel 4.1.), drei mikroporöse Siliciumimidonitrid Katalysatormaterialien mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern mittels Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit charakterisiert und verglichen (Kapitel 4.2.), sowie das zeitabhängige Diffusionsverhalten von Xenon in nicht-kristallinen und teil-kristallinen Polymeren verglichen (Kapitel 4.3.).

Als Nebenaspekt wurde zusätzlich der Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Resonanzen und dem Xenon-Diffusionskoeffizienten sowohl in mikroporösem Siliciumimidonitrid als auch in organischen Polymeren untersucht (Kapitel 4.4.).