

III. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Probenmaterialien

3.1.1 Polypropylen (PP)

Bei Polypropylen (PP) handelt es sich um einen thermoplastischen Kunststoff, der im Gegensatz zu einem Duroplasten die Eigenschaft aufweist, mehrfach durch Erwärmung über die Schmelztemperatur verformbar zu sein. Die industrielle Herstellung von PP erfolgt ausschließlich durch die stereospezifische, Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von Propylen (Propen) zu isotaktischem PP. Eine radikalische Polymerisation von Propylen liefert nur niedermolekulare Öle aus verzweigten ataktischen Molekülen [80].

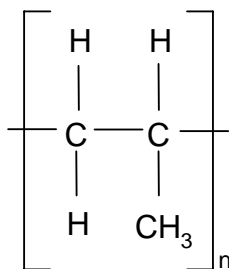


Abbildung III-1: Schematische Struktur von isotaktischem Polypropylen (PP).

Hochisotaktisches PP kristallisiert in einer sogenannten 3_1 -Helix, bei der 3 Propyleneinheiten pro vollständiger Windung auftreten. Durch die daraus entstehende kompaktere Kettenanordnung weist PP beispielsweise höhere Schmelztemperaturen und eine größere Zugfestigkeit als Polyethylen (PE, Zickzack-Anordnung) auf. Darüber hinaus ist für diverse Anwendungen die niedrige Dichte ($\approx 0,9 \text{ g/cm}^3$) vorteilhaft, während seine geringe Kältebeständigkeit, hervorgerufen durch eine relativ hohe Glasübergangstemperatur ($\approx -18^\circ\text{C}$), und seine relativ hohe Sprödigkeit eher nachteilig sind. Eine Verbesserung derartiger Eigenschaften lässt sich durch Weiterverarbeitung zu einem Copolymer oder Polymer Blend erreichen [80].

Das in dieser Arbeit als Probenmaterial verwendete PP ist ein kommerziell erhältliches Produkt der Firma *Hüls AG Marl* mit der Typenbezeichnung *Vestolen[®] P 7000*. Das Produkt

ist zu 95% isotaktisch, weist eine Schmelztemperatur von 164°C auf und wird für die Verarbeitung zu Spritzgießteilen und Haushaltsartikeln hergestellt [81]. Abbildung III-1 zeigt schematisch die Struktur von isotaktischem PP.

3.1.2. Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM)

EPDM ist ein Elastomer, das durch Copolymerisation von Ethylen, Propylen und einem Dien hergestellt wird (Siehe Abbildung III-2). Bei EPDM unterscheidet man zwischen statistischen Copolymeren, die eine amorphe kautschukartige Struktur aufweisen, und zwischen Sequenz-Polymeren, die eine Teilkristallinität aufweisen. Die PE-Sequenzen in teilkristallinem EPDM sind zur Kristallisation befähigt, wodurch es zu physikalischen Vernetzungen im Polymer unterhalb des Schmelzpunktes und damit zu thermoplastischen Eigenschaften kommt [80].

Die Dien-Komponente des EPDM stellt die zur klassischen Schwefel-Vulkanisation benötigten Doppelbindungen zur Verfügung. Als typische Dien-Komponenten dienen beispielsweise cis,cis-Cyclooctadien-1,5 (COD), endo-Dicyclopentadien (EDCP), Hexadien-1,4 (HX) oder 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB). Diese Dien-Komponenten im EPDM stellen je nach Zugabemenge ca. 5 bis 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome zur Verfügung. Im Vergleich zu 1,4-cis-Polybutadien (250 Doppelbindungen/1000 C-Atome) und 1-4-cis-Polyisopren (200 Doppelbindungen/1000 C-Atome) ist EPDM auf Grund der geringeren Anzahl von Doppelbindungen daher wesentlich widerstandsfähiger gegen Ozon (Ozonolyse) [80].

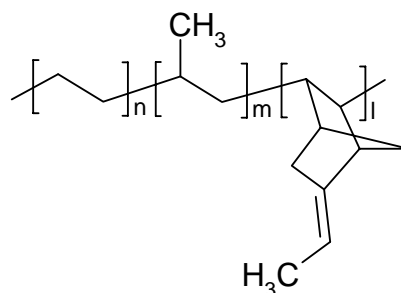


Abbildung III-2: Schematische Struktur von EPDM mit der Dien-Komponente ENB.

Als Probenmaterial wurde in dieser Arbeit das kommerziell erhältliche EPDM *BUNA*[®] *AP 437 G* der Firma *Hüls AG Marl* verwendet. Es handelt sich dabei um ein teilkristallines EPDM-Sequenz-Polymer (Kristallinität ca. 30% [82]) mit 70% Ethylengehalt, in dem als Dien-Komponente ENB verwendet wurde. Das Produkt weist eine gute Verarbeitbarkeit in Spritzgießmaschinen und Extrudern auf und liegt in Granulatform vor [83]. Abbildung III-2 zeigt schematisch die Struktur dieses Copolymers.

3.1.3. Polyisopren

Das natürlich vorkommende 1,4-cis-Polyisopren ist als Naturkautschuk bekannt, während 1,4-trans-Polyisopren als Guttapercha bezeichnet wird. Beide Polyisoprensorten kommen in der Natur in einer Vielzahl von Pflanzen vor, von denen aber nur wenige wirtschaftlich genutzt werden. Naturkautschuk enthält zu 95% 1-4-cis Polyisopren (Abbildung III-3) und zu 3% 3,4-Einheiten und besitzt hohe Molmassen ($2-4 \times 10^5$ g/mol) bei einer breiten Molmassenverteilung, wobei unklar ist, ob dieser Effekt ausschließlich durch den Verarbeitungsprozeß bedingt ist [80].

Die Struktur von synthetischem Polyisopren wird stark durch das Polymerisationsverfahren beeinflusst. Technisch erfolgt die Herstellung durch Isopren-Polymerisation in Gegenwart von Lithiumalkylen in Kohlenwasserstoffen, wobei ca. 95% 1,4-cis-Polyisopren und ca. 5 % 3,4-Polyisopren entstehen. Der beim anschließenden Vulkanisationsprozeß eingebrachte Schwefel bildet die Vernetzungsbrücken zwischen den Polymerketten, wodurch sich die Eigenschaften von viskos zu elastisch verschieben. Synthetischem Polyisopren müssen die in natürlichem Kautschuk bereits enthaltenen Zusatzstoffe wie Antioxidantien bei der Weiterverarbeitung erst künstlich zugesetzt werden. Darüber hinaus wird meist Ruß als Füllstoff und zusätzlicher Radikalstarter zugesetzt [80].

Das in dieser Arbeit verwendete Elastomer 1-4-cis-Polyisopren ist ein synthetischer, bei der Firma *Goodyear* erhältlicher Kautschuk mit der Produktbezeichnung *Natsyn*[®] *2200*. Er enthält ca. 99% 1-4-cis- und <1% 3,4-Produkt. Das Produkt ist nicht mit Ruß versetzt, enthält aber ein Antioxidationsmittel, das nicht näher spezifiziert ist.

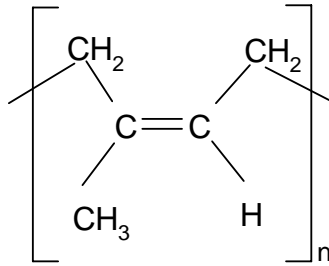


Abbildung III-3: Schematische Struktur von 1,4-cis-Polyisopren.

3.1.4. PBT/PTMO-Blockcopolymer

Polybutylenterephthalat/Polytetramethylenoxid (PBT/PTMO)-Blockcopolymere gehören zur Klasse der thermoplastischen Elastomeren (TPE). Die mechanischen Eigenschaften zeigen Ähnlichkeit mit natürlichen und synthetischen Kautschuken, sind diesen aber bezüglich Verarbeitbarkeit und Recycling überlegen. Der thermoplastische Charakter dieser Systeme liegt in der Tatsache begründet, daß die Vernetzung der Polymerketten nicht über irreversible chemische Bindungen, wie beispielsweise bei vulkanisiertem Polyisopren (Kapitel 3.1.3) geschieht, sondern über thermisch labile, physikalische Vernetzung. Typische TPE Polymere bestehen im allgemeinen aus zwei unterschiedlichen Blöcken oder Kettensegmenten. Der eine Teil bildet als Weichsegment des Materials eine amorphe Phase oberhalb der Glasübergangstemperatur bzw. eine flüssige Phase und ist für die elastischen Eigenschaften des Materials verantwortlich. Das sogenannte Hartsegment bildet den anderen Teil, der durch physikalische Bindungen zu anderen Polymerketten für die (physikalische) Vernetzung des Materials verantwortlich ist. Erhöht man die Temperatur dieses glasartig erstarrten Hartsegments über die Glasübergangstemperatur, dann werden die kristallinen Vernetzungspunkte gelöst und das Material ist fließfähig [84,85].

PBT/PTMO-Blockcopolymere sind Polyesterpolyether. Wie Abbildung III-4 zu entnehmen ist, stellt hierbei das Polybutylenterephthalat (PBT) das Hartsegment dar und Polytetramethylenoxid (PTMO) das Weichsegment.

Das in dieser Arbeit verwendete PBT/PTMO-Blockcopolymer stammt von der Firma *DSM Research B.V., Geleen (Niederlande)*, und ist unter der Bezeichnung *Arnitel A2000/60* bekannt. Die erste Zahl der Typenbezeichnung (2000) bezieht sich auf die Blocklänge des PTMO, angegeben in g/mol, während die zweite Zahl (60) den Anteil an PTMO in Gew-% widerspiegelt. Das Molekulargewicht des Polymers beträgt ca. 25000 g/mol [84].

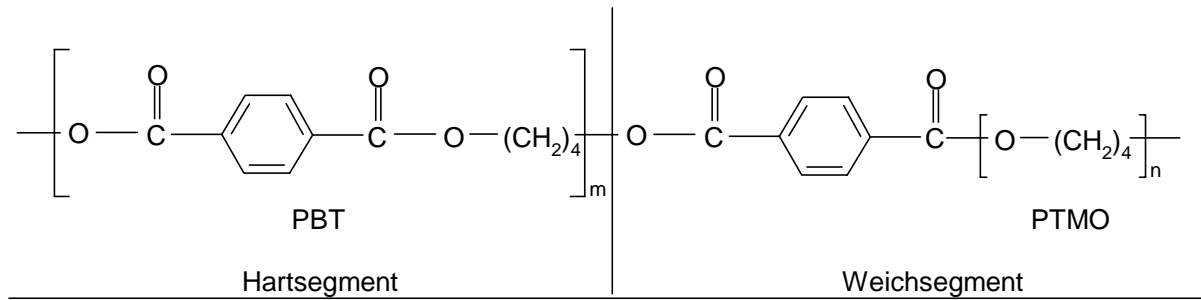


Abbildung III-4: Schematische Struktur des PBT/PTMO-Blockcopolymeren

3.1.5. Polyethylen (PE)

Polyethylen (PE) ist eine Sammelbezeichnung für Polymere, die durch die Polymerisation von Ethylen als Hauptbestandteil entstehen. Die in Abbildung III-5 schematisch dargestellte Struktur des Homopolymeren PE ist eine idealisierte Form, da nahezu alle PE-Typen mehr oder minder verzweigt sind. Copolymere des Ethylens mit anderen Monomertypen werden auch als Polyethylene bezeichnet, falls sie in ihren Eigenschaften den Homopolymeren ähneln und Ethylen die Hauptkomponente darstellt [80].

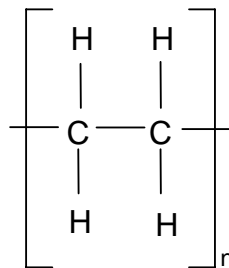


Abbildung III-5: Schematische, idealisierte Struktur von Polyethylen.

Polyethylene werden in der Regel nach ihrer Dichte klassifiziert, die im wesentlichen Folge der strukturellen Eigenschaften des Polymeren wie Kristallinität oder Konstitution ist. Es existieren folgende PE-Typen: High Density PE (HDPE), Middle Density PE (MDPE), Low Density PE (LDPE), Very Low Density PE (VLDPE) und Linear Low Density PE (LLDPE). LLDPE ist dabei immer ein Copolymer des Ethylens mit bis zu 19% eines anderen α -Olefins wie z.B. 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen.

Zur Herstellung von PE existieren zwei unterschiedliche Verfahrenstypen: die Hochdruck-Synthesen und die Niederdruck-Synthesen.

Bei den sogenannten Hochdrucksynthesen wählt man bezüglich Druck (bis zu 2800 bar) und Temperatur (bis zu 275° C) relativ drastische Bedingungen, um Ethylen in Gegenwart eines peroxidischen Initiators zu polymerisieren. Dabei auftretende intramolekulare Übertragungsreaktionen sorgen für kettenständige Polymerradikale, die durch weitere Anlagerung von Ethylen Butyl-Seitenketten produzieren. Die intermolekulare Übertragung durch Polymer- oder Initiatorradikale erzeugt ebenfalls kettenständige Radikale. Derartige Übertragungen rufen jedoch Langkettenverzweigungen hervor. Das Ausmaß der Verzweigungen hängt neben der Temperatur und dem Druck auch von vielen produktionstechnischen Parametern wie Reaktortyp und Verfahrensart (kontinuierlich / diskontinuierlich) ab. Die Gegenwart kurzer Verzweigungen erniedrigt die Kristallinität und damit die Dichte der Materialien, die bei dem mit diesem Verfahren hauptsächlich produzierten PE-Sorten bei 0,90-0,94 g/cm³ liegen [80].

Polyethylene höherer Dichten werden ausschließlich in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren bei niedrigen Drücken erzeugt. Von den drei Grundtypen Phillips-, Standard Oil- und Ziegler-Polymerisation hat sich technisch besonders das Phillips-Verfahren durchgesetzt. Es existieren viele Variationen der einzelnen Verfahren, so daß allgemeine Aussagen über die Struktur der entstehenden Produkte unmöglich sind.

Das ausschließlich mit dem Niederdruckverfahren erzeugte HDPE ist wesentlich weniger verzweigt als PE-Sorten niedrigerer Dichten, und es kann bis zu 85 % Kristallinität aufweisen. Darüber hinaus wird mit diesem Verfahren meist auch LLDPE synthetisiert. Es enthält wegen der einpolymerisierten α -Olefine mehr Kurzketten-Verzweigungen und im Gegensatz zu LDPE keine Langketten-Verzweigungen. Die Kristallinität in LLDPE ist dadurch im Vergleich zu HDPE deutlich herabgesetzt [80].

Die in dieser Arbeit verwendete LLDPE-Probe und die verwendete HDPE-Probe stammen von der Firma *DSM Research B.V., Geleen (Niederlande)*. Genaue Angaben bezüglich Dichte und Kristallinität konnten nicht gemacht werden. Die Copolymer-Komponente im LLDPE ist 1-Octen (ca.10%).

Zusätzlich wurde ein Ethylen-Octen-Copolymer der Firma *DSM Research B.V., Geleen (Niederlande)* verwendet. Dieses Produkt ist nicht kommerziell erhältlich und wird im weiteren Verlauf als „C₂C₈-Copolymer“ bezeichnet. Dieses Copolymer enthält 43% 1-Octen und wurde unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators produziert. Die Kristallinität des

Materials ist mit ca. 5% sehr niedrig, mit der Konsequenz, daß auch die Dichte mit $0,859 \text{ g/cm}^3$ extrem niedrig ist [86].

3.1.6 Siliciumimidonitride

Bei den in dieser Arbeit verwendeten mikroporösen Siliciumimidonitrid-Materialien handelt es sich um eine neue Klasse fester basischer Katalysatorsysteme [87]. Bei der Synthese dieser keramischen Materialien wird im ersten Schritt ein Gemisch aus Dichlormethylsilan $((\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2)$ und Dichlordimethylsilan $((\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2)$ mit Ammoniak im Überschuß zu cyclischen Oligosilazanen hauptsächlich der Ringgröße sechs bis acht umgesetzt. Danach werden diese Oligomere unter Einwirkung der starken Base KH im Sinne einer Dehydrocyclodimerisierung umgesetzt und anschließend in Anwesenheit von CH_3I gequenchet, um eine Quervernetzung zu Polysilazanen zu erreichen. Die in der Literatur erwähnte typische Zusammensetzung eines Polysilazans ist $(\text{CH}_3\text{SiHNH})_{0,39}(\text{CH}_3\text{SiHNCH}_3)_{0,04}(\text{CH}_3\text{SiN})_{0,57}$ [87]. Eine anschließende Thermolyse des Polysilazans unter Verwendung einer definierten Temperaturführung bis zu Temperaturen von 700°C führt zum mikroporösen keramischen Endprodukt Siliciumimidonitrid der Zusammensetzung $\text{Si}_3\text{N}_{(4-2x)}(\text{NH})_{3x}$ [6,87].

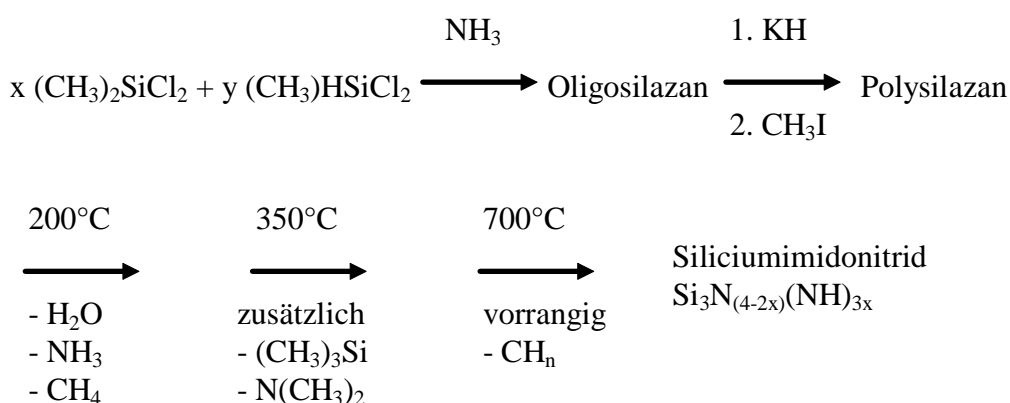


Abbildung III-6: Schematische Darstellung des Syntheseweges zu porösen Siliciumimidonitriden. Eine detailliertere Beschreibung ist der Literatur [87] zu entnehmen.

Während dieser Thermolyse verlassen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur verschiedene Moleküle oder Molekülfragmente das Material. Im Bereich bis 200°C sind dies hauptsächlich H₂O, CH₄, NH₃ sowie geringe Mengen (CH₃)₄Si und im Bereich bis 350°C zusätzlich (CH₃)₃Si und N(CH₃)₂. Danach dominiert bis 700°C die Freisetzung von CH_n [87]. In dieser Arbeit wurden drei verschiedenen Siliciumimidonitride verwendet, die von Dr. Oliver Vollmer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. John S. Bradley am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr synthetisiert wurden. Die drei Siliciumimidonitride sind aus unterschiedlichen Verhältnissen der Edukte (CH₃)HSiCl₂ und (CH₃)₂SiCl₂ zueinander synthetisiert worden: die prozentualen Verhältnisse der eingesetzten Edukte (CH₃)₂SiCl₂ zu (CH₃)HSiCl₂ sind 14% / 86%, 28% / 72% und 36% / 64%. Zur Vereinfachung werden die drei Siliciumimidonitride im weiteren Verlauf mit folgender Nomenklatur abgekürzt: SI 14/86, SI 28/72 und SI 36/72. Die drei Materialien sind mittels Physisorptionsmessungen wie folgt charakterisiert worden [87]:

Tabelle III-1: Physisorptionsdaten der in dieser Arbeit verwendeten Siliciumimidonitrid Materialien [87].

Siliciumimidonitrid	Oberfläche [m ² /g]	Maximum der Porendurchmesser- verteilung [Å]	Durchschnittliche Porendurchmesser- verteilung [Å]
SI 14/86	368	6,1	7,0
SI 28/72	403	6,2	7,2
SI 36/64	420	6,2	8,3

Zusammenfassend läßt sich aus den Physisorptionsmessungen, die in Tabelle III-1 wiedergegeben sind, schließen, daß mit steigendem Methylengehalt in der Präkeramik die durchschnittliche Porendurchmesserverteilung des Endprodukts zunimmt. Gleichzeitig vergrößern sich Porenvolumen und -oberfläche [87]. Alle drei Materialien sind nach der IUPAC-Klassifizierung als mikroporös zu bezeichnen und weisen eine enge Porendurchmesserverteilung bei gleichzeitig vorhandener großer innerer Oberfläche auf.

3.2. Probenherstellung

Die Kalibration des Feldgradienten erfolgte mit D₂O (Firma *Merck*, Deuterierungsgrad mindestens 99,8 %, für die Spektroskopie) und wurde überprüft durch die Messung des Selbst-Diffusionskoeffizienten von CD₃OD (Firma *Merck*, Deuterierungsgrad mindestens 99 %, für die Spektroskopie). Eine detaillierte Beschreibung der Kalibration erfolgt in Kapitel 3.5.. Diese beiden Proben wurden in konventionelle 10 mm NMR-Probenröhrchen mit einer Länge von 50 mm bis zur Röhrchenoberkante eingefüllt und mit einem speziellen Stopfen so verschlossen, daß keine Gasblase im Röhrchen zurückblieb, um eine fehlerhafte Kalibration durch eine Bewegung dieser Gasblase innerhalb des Probenröhrchens auszuschließen.

Für die Xenongas-Proben wurden dickwandige 10 mm Glasröhrchen verwendet, die bis auf eine Füllhöhe von 35 mm mit Probenmaterial gefüllt wurden. Das Probenmaterial wurde anschließend mittels Glaswolle im NMR-Röhrchen immobilisiert, um letztendlich mit Hilfe der in Abbildung III-7 schematisch skizzierten Apparatur den notwendigen Xenongas-Druck von 10-12 bar in den Proben zu erzeugen.

Ein vollständige Materialimmobilisierung innerhalb des NMR-Röhrchens ist dabei unerlässlich, da die Feldgradienten-Pulse, die bei PFG-NMR-Experimenten angewandt werden, eine leichte mechanische Erschütterung im Probenkopf erzeugen. Diese mechanische Erschütterung kann bei nicht vollständig immobilisiertem Probenmaterial für eine örtliche Veränderung dieses Materials im Diffusionszeitintervall Δ führen, wodurch es naturgemäß auch zu einer zusätzlichen örtlichen Veränderung der im Probenmaterial befindlichen Xenonatom kommt. Diese experimentelle Problematik kann besonders bei kurzen Diffusionszeitintervallen zu tendenziell zu groß gemessenen Diffusionskoeffizienten führen, weil bei kurzen Zeitintervallen die diffusiv zurückgelegte Wegstrecke der Xenongasatome relativ klein ist im Vergleich zu längeren Diffusionszeiten (Gleichung II-24). Bei den längeren Diffusionszeitintervallen wirkt sich dieser absolute Fehler, der unabhängig ist von der Länge der Diffusionszeit, folglich weniger stark aus.

Die mit Probenmaterial befüllten NMR-Röhrchen wurden bei einer Probenlänge von ca. 50 mm unter Verwendung eines Brenners verjüngt, wie in Abbildung III-7 sichtbar ist, und anschließend mit der Vakuumapparatur verbunden, um über einen Zeitraum von mehreren Stunden bei Raumtemperatur evakuiert zu werden. Die Gesamtlänge der NMR-Proben darf 60

mm nicht überschreiten, da die Modifikation des Meßkopfes (Kapitel 3.3.2.) eine horizontale Probeneinführung vorsieht. Der Durchmesser des Probenkopfes limitiert somit die maximale Längenausdehnung der Probe. Danach wurde die gesamte Apparatur einschließlich des NMR-Röhrchens mit Xenon beschickt, und eine definierte Menge Xenon durch Eintauchen des Probenröhrchen in flüssigen Stickstoff kondensiert. Das hier verwendeten Xenon stammt von der Firma *Messer Griesheim GmbH*, und es handelt sich dabei um ein natürliches Isotopengemisch mit ca. 26,5 % ^{129}Xe -Anteil. Abschließend wurde das Probenröhrchen an der verjüngten Stelle abgeschmolzen und vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt.

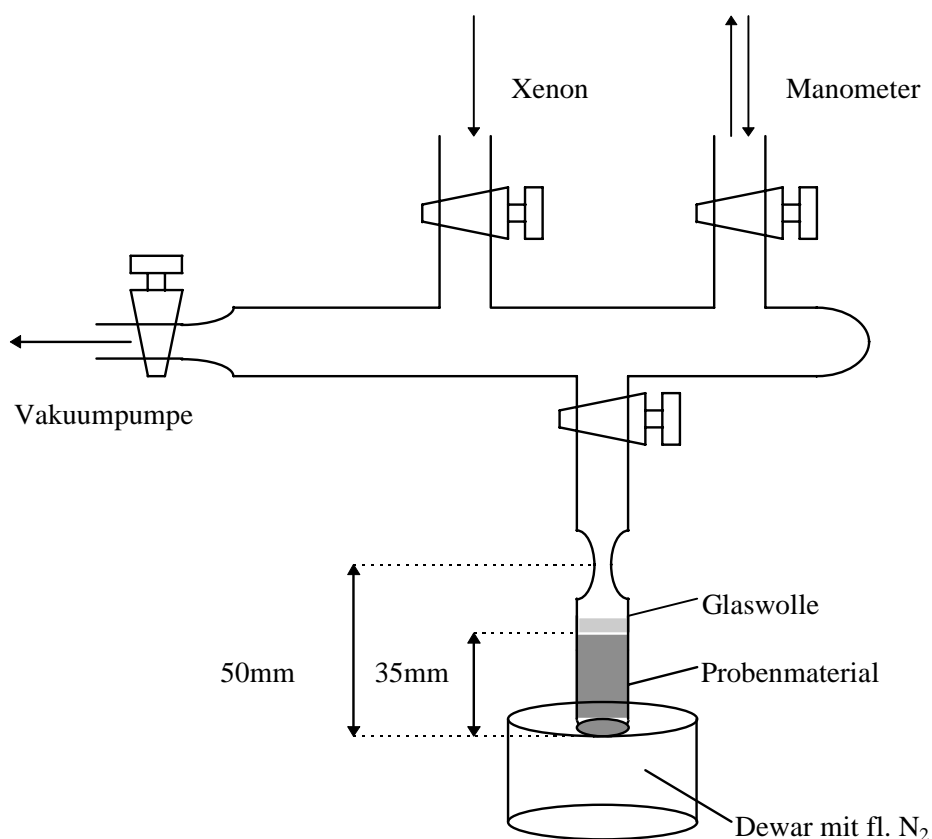


Abbildung III-7: Schematische Zeichnung der verwendeten Apparatur zur Herstellung der Xenongas-Proben.

Anhand der chemischen Verschiebung des ^{129}Xe -NMR-Signals des freien Xenons im Probenröhrchen läßt sich überprüfen, ob der gewünschte Xenon-Druck von ca. 12 bar vorherrscht, da die chemische Verschiebung dieses Signals stark druckabhängig ist.

3.3. Verwendete Geräte und vorgenommene Modifikationen

3.3.1. NMR-Spektrometer

Alle NMR-Experimente wurden mit einem *Bruker CXP 200* NMR-Spektrometer der Firma *Bruker Meßtechnik GmbH*, das mit einer Protonenresonanzfrequenz von 200 MHz (entspricht einer Magnetfeldstärke von 4,69 Tesla) arbeitet, durchgeführt.

3.3.2. NMR-Meßkopf

Bei dem verwendeten NMR-Meßkopf handelt es sich um einen konventionellen High-Power-Breitbandmeßkopf *Bruker Z 32v HP* der Firma *Bruker Meßtechnik GmbH*. Der Meßkopf wurde im Rahmen dieser Arbeit durch den Einbau eines selbstentwickelten Quadrupol-Feldgradientenspulen-Systems modifiziert, so daß NMR-Experimente mit angelegtem Feldgradienten ermöglicht wurden. Es wurden folgende Modifikationen vorgenommen:

ein massiver PVC-Zylinder von 40 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurde mit einer zentralen Bohrung durch die Zylinderachse von 12 mm Durchmesser und vier dazu parallelen Bohrungen von 2 mm Durchmesser versehen. Die zentrale Bohrung dient zur Aufnahme der Radio-Frequenz-Spule (RF-Spule), die einem Innendurchmesser von 10 mm als NMR-Probenraum aufweist. Die vier parallel dazu verlaufenden Bohrungen wurden genutzt, um die Quadrupol-Feldgradienten-Spule, bestehend aus lackiertem Kupferdraht, in der in Abbildung III-8 schematisch dargestellten Weise zu wickeln. Der lackierte Kupferdraht hat einen Durchmesser von 0,25 mm und wurde 32-fach durch die vier axialen Bohrungen des PVC-Zylinders gewickelt.

Um einen möglichst konstanten Feldgradienten zu erzeugen, ist es unerlässlich den Kupferdraht am PVC-Zylinder zu fixieren. Jegliche Instabilität würde zu Vibrationen des Kupferdrahts führen und damit Fluktuationen des B-Feldgradienten verursachen. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurden die verbleibenden Hohlräume in den Bohrungen des PVC-Zylinders mit Epoxy-Harz ausgegossen.

Ein weiteres Problem stellt die Tatsache dar, daß der stromführende lackierte Kupferdraht der Quadrupol-Spule im Magnetfeld sehr starken Lorentzkräften ausgesetzt ist, wodurch eine große mechanische Beanspruchung der Zuleitungen resultiert. Um zu vermeiden, daß der

Kupferdraht in Folge dieser Beanspruchung jenseits der Epoxy-Harz-Fixierung irreparabel durchtrennt wird, wurden Verstärkungen aus Schrumpfschlauch mit eingeklebt und zusätzliche mechanische Stabilisierungen durch Klebeband geschaffen.

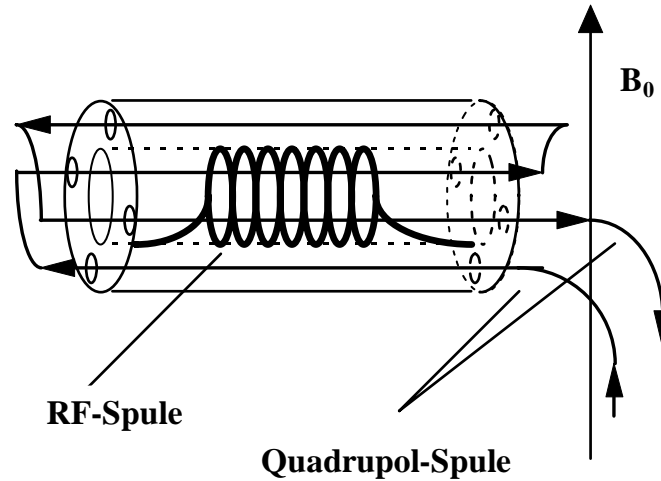


Abbildung III-8: Schematische Zeichnung des PVC-Zylinders mit eingebauter RF-Spule und Quadrupol-Feldgradienten-Spule.

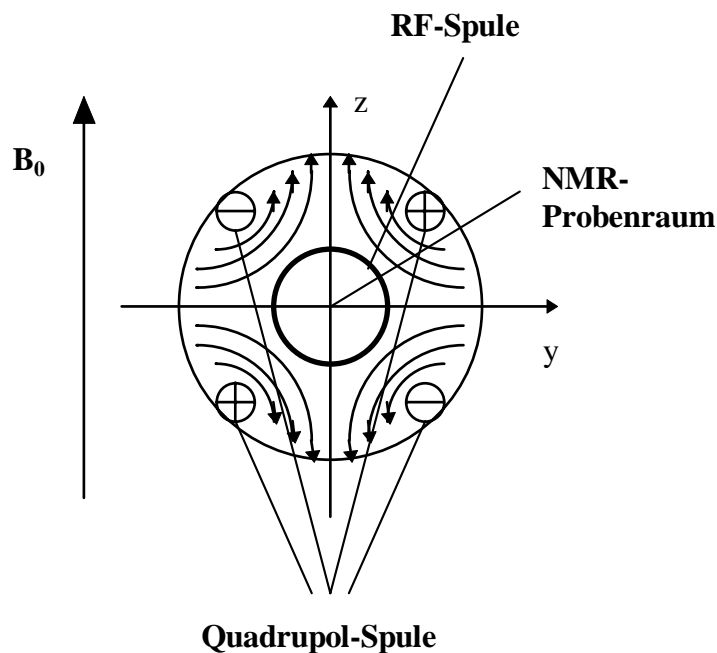


Abbildung III-9: Schematische Zeichnung des PVC-Zylinders mit eingebauter RF-Spule und Quadrupol-Feldgradienten-Spule, sowie den durch diese erzeugten Feldlinien.

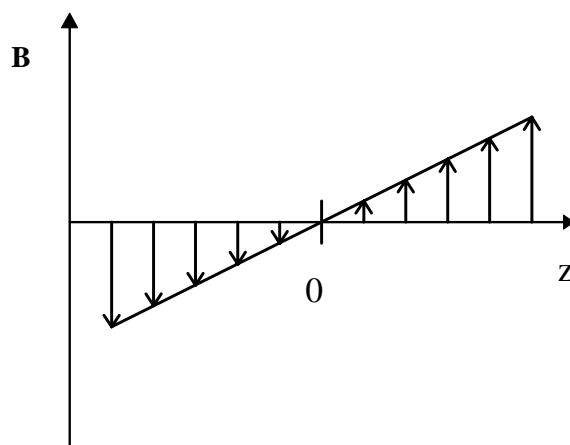


Abbildung III-10: Schematische Darstellung des B-Feldgradienten in z-Richtung, erzeugt durch eine Quadrupol-Feldgradientenspule.

Die Verbindung zwischen der „Gradient Unit“, die die gewünschten Strompulse liefert, und der Quadrupol-Feldgradienten-Spule stellen zwei PVC-ummantelte Kupferkabel von 2 mm Durchmesser her. Diese beiden Kabel, die durch die Achse des Meßkopfes verlegt wurden, beeinflussen das HF-Verhalten („Matching und Tuning“) des Meßkopfes nachhaltig. Diese Beeinflussung äußert sich darin, daß jede Bewegung der Kabel das HF-Signal auf der Frequenzachse verschiebt und so NMR-Messungen unmöglich macht. Daher ist es zwingend erforderlich, diese beiden Verbindungskabel im Meßkopf mit zwei Kondensatoren (150 pF) gegen Masse kurzzuschließen. Die beiden Zuleitungskabel wurden an der Unterseite des Meßkopfes ausgeführt, wie auch in Abbildung III-11 (a) zu sehen ist.

Die RF-Spule wurde so konzipiert, daß sie im Frequenzbereich zwischen 30 MHz und 60 MHz einsetzbar ist, um sowohl ^2H -NMR- (Resonanzfrequenz 30,707 MHz bei 4,69 T) als auch ^{129}Xe -NMR-Messungen (55,345 MHz bei 4,69 T) durchführen zu können.

Die Abbildungen III-11 (a) und (b) zeigen Fotos des modifizierten Meßkopfes.

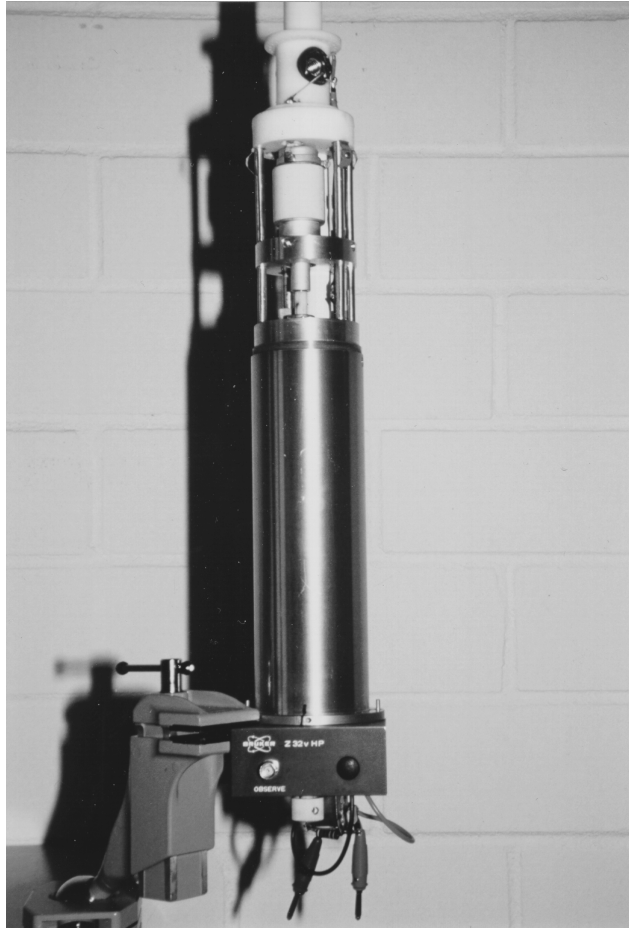


Abbildung III-11 (a): Foto des modifizierten Meßkopfes Bruker Z 32v HP.

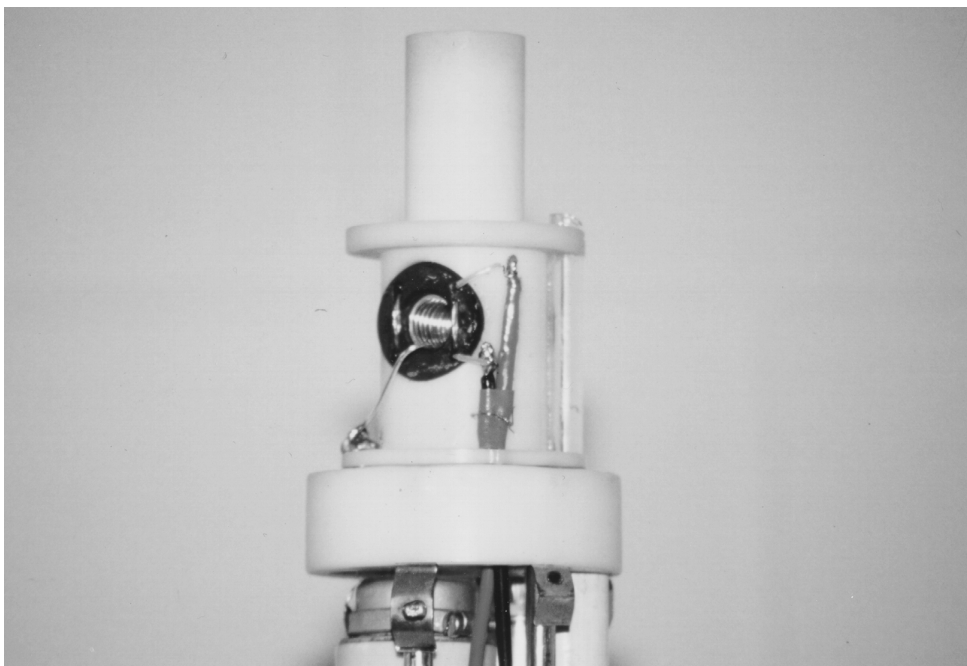


Abbildung III-11 (b): Foto des Oberteils des modifizierten Meßkopfes Bruker Z 32v HP.

3.3.3. Gradient Unit

Es wurde eine *Gradient Unit Bruker Z 18 B* der Firma *Bruker Meßtechnik GmbH* verwendet, die von zwei in Reihe geschalteten 12 V Bleiakumulatoren (je 45 Ah) der Firma *Hagen Batterie AG* gespeist wurde. Die Gradient Unit wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls modifiziert. Folgende Veränderungen wurden dabei vorgenommen:

im Originalzustand ist die Stärke der Strompulse, die die Gradient Unit an die Feldgradientenspule liefert, und damit die Größe des angelegten Feldgradienten nur manuell über ein 10-Gang Potentiometer einstellbar. Da während einer Meßreihe zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten die Feldgradientenstärke variiert werden muß (Kapitel 2.4.1. und 2.4.4.), besteht im Originalzustand nur die Möglichkeit, die Spektren mit unterschiedlichen Feldgradienten nacheinander aufzunehmen. Durch die Leistungsschwankungen, die der Sender des verwendeten NMR-Spektrometers aufweist, waren die erhaltenen Signalintensitäten, die in Abhängigkeit vom Feldgradienten bei einem solchen Experiment gemessen werden, mit einem unbefriedigend großen statistischen Fehler behaftet. Durch die im Anschluß beschriebene Modifikation der Gradient Unit besteht die Möglichkeit, diesen Effekt auszumitteln, indem alle Spektren einer Meßreihe parallel aufgenommen werden.

Bei dieser Parallelaufnahme-Technik wird ein NMR-Phasenzyklus (typischerweise 16 Scans) bei einer bestimmten Feldgradientenstärke aufgenommen und abgespeichert. Im Anschluß daran wird über die eingebaute Modifikation die nächst höhere Feldgradientenstärke geschaltet, um unter diesen Bedingungen einen weiteren NMR-Phasenzyklus aufzunehmen und abzuspeichern. Wenn alle 10 oder wahlweise 16 Phasenzyklen unter dem Einfluß des definiert steigenden Feldgradientenwertes auf diese Weise abgearbeitet wurden, wird wieder der erste Feldgradientenwert vom Gerät geschaltet und der gesamte Vorgang wiederholt. Die detektierten FID's werden dabei jeweils auf die schon abgespeicherten Signale der vorherigen Meßrunde, die jeweils unter Einwirkung der selben Feldgradienten aufgenommen wurden, aufaddiert. Dieser Vorgang kann beliebig häufig über eine dafür erstellte Computer-Software, die in Kapitel 3.4. bzw. 7.2. beschrieben wird, wiederholt werden.

Die für diese Modifikation notwendige Schaltung, die das manuelle 10-Gang-Potentiometer ersetzt, ist im Anhang schematisch abgebildet (Kapitel 7.1. Abbildung VII-1). Das NMR-Spektrometer liefert hierbei zu definierten Zeiten Zählpulse an einen Dezimalzähler (oder wahlweise Hexadezimalzähler). Dieser wiederum schaltet einen 4-Bit-Binärdekoder 4 zu 10

(oder wahlweise 4 zu 16). Der Binärdekoder schaltet über Relais den jeweils benötigten Widerstand, der letztendlich die Stromstärke bestimmt, die auf die Feldgradientenspule gegeben wird. Die 10 (bzw. wahlweise 16) regelbaren Widerstände sind im Vorfeld so eingestellt worden, daß sie nahezu linear die Größe des Feldgradienten über den einwirkenden Spulenstrom variieren (vgl. Kapitel 3.5. Kalibration der Feldgradientenspule). Zur Bereitstellung der eingangs benötigten Zählpulse wurde der Decoupling-Kanal des Spektrometers benutzt, der, über das NMR-Pulsprogramm gesteuert, bei Bedarf die nächste Stromstärke und damit den benötigten Feldgradienten schaltet (siehe Kapitel 3.4., Tabelle III-2).

3.4. Verwendete Pulsprogramme

Alle im Rahmen dieser Arbeit angefertigten konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren wurden mit einem „Ein-Puls-Experiment“, bestehend aus 30° -Puls (Dauer: 3 μs), Akquisitionszeit (Dauer: 68 ms) und Relaxationszeit (Dauer: 4 s) mit einer Akkumulation von 10000 Scans aufgenommen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten PFG-NMR Messungen wurden alle unter Verwendung eines modifizierten Stimulated-Echo-Pulsprogramms durchgeführt (Abbildung II-19). In Tabelle III-2 sind die verwendeten Zeiten detailliert aufgeführt:

sowohl die Zählpulse für die Parallelaufnahmen, als auch die Startpulse für die Gradient Unit wurden durch den Decoupling-Kanal des NMR-Spektrometers zu den entsprechenden Zeitpunkten erzeugt. Es wurde ein Apple-Script-Programm geschrieben, das die Speicherung der Daten auf dem zur Steuerung des NMR-Spektrometers verwendeten Apple-Macintosh-Computer bei dieser Parallelaufnahme-Technik realisiert. Dieses Programm ist im Anhang (Kapitel 7.2.) aufgeführt. Je nach Signal-Rausch-Verhältnis wurden bei den PFG-NMR-Experimenten zwischen 400 und 5000 Scans pro Spektrum akkumuliert. Die zur Kalibration des Feldgradienten mit D_2O bzw CD_3OD durchgeführten ^2H -PFG-NMR-Messungen wurden mit 32 Scans pro Spektrum aufgenommen.

Sowohl die konventionellen ^{129}Xe -NMR-Experimente, als auch die PFG-NMR-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle III-2: Detaillierte Beschreibung des experimentell verwendeten modifizierten Stimulated-Echo-Pulsprogramms für PFG-NMR-Messungen.

#	NMR-Kanal	Decoupling-Kanal
1.	-	Trigger-Puls (10 μs , Phase y) bei jedem 16. Scan zur Schaltung der unterschiedlichen Feldgradientenwerte an der Gradient Unit
2.	-	Wartezeit 100 ms
3.	$\pi/2$ -Puls 9-10 μs (^{129}Xe), 12-14 μs (^2H)	Trigger-Puls (10 μs , Phase x) bei jedem Scan zur Schaltung des 1. Feldgradienten-Pulses mit 0,5 ms Verzögerung
4.	Wartezeit τ_1 3,5-5 ms	-
5.	$\pi/2$ -Puls 9-10 μs (^{129}Xe), 12-14 μs (^2H)	-
6.	Wartezeit τ_2 15-600 ms	-
7.	$\pi/2$ -Puls 9-10 μs (^{129}Xe), 12-14 μs (^2H)	Trigger-Puls (10 μs , Phase -x) bei jedem Scan zur Schaltung des 2. Feldgradienten-Pulses mit 0,5 ms Verzögerung
8.	Wartezeit τ_1 3,5-5 ms	-
9.	Akquisition 30-90 ms (^{129}Xe), 800 ms (^2H)	-
10.	Relaxation 8-10 s (^{129}Xe), 5 s (^2H)	-

3.5. Kalibration des Feldgradienten

Die Kalibration des Feldgradienten, der durch das selbstgebaute Quadrupol-Feldgradienten-Spulensystem (Kapitel 3.3.) im Meßkopf erzeugt wird, erfolgt im allgemeinen mittels einer Substanz mit bekanntem Diffusionskoeffizienten. In diesem Fall wurde D₂O (*Merck*, Reinheit $\geq 99,8\%$) verwendet und die Kalibration anschließend mit CD₃OD (*Merck*, Reinheit $> 99\%$) überprüft. Unter Verwendung von Gleichung II-93 läßt sich der Feldgradient bei einem PFG-NMR-Experiment mit einer Substanz mit bekanntem Diffusionskoeffizienten dann wie folgt berechnen:

$$G = \sqrt{\frac{\ln[E(q)/E(q=0)]}{-\gamma^2 \delta^2 D \Delta}} \quad (\text{III-1})$$

Es wurden mittels der in Kapitel 3.3. geschilderten Parallelaufnahmetechnik zehn Spektren jeweils mit verschiedenen Feldgradientenstärken, korrespondierend mit verschiedenen Spulenstromstärken (in Tabelle III-3 von #1 bis #10 aufgeführt), und ein Spektrum mit identischem Stimulated-Echo-Pulsprogramm ohne Feldgradient als Referenzierung aufgenommen.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte für den Feldgradienten wurden 10 dieser Meßreihen mit unterschiedlichen Längen des Feldgradientenpulses δ (Variation zwischen 0,2 ms und 2,0 ms) und unterschiedlichen Längen der Diffusionszeit Δ (Variation zwischen 20 ms und 100 ms) mit der D₂O-Probe ($D(\text{D}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 1,87 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [88]) durchgeführt. Die Abweichungen der gemäß Gleichung III-1 errechneten Werte für die 10 Feldgradienten-Einstellungen waren alle $< 1\%$, so daß aus diesen Messungen der arithmetische Mittelwert gebildet wurde und das Ergebnis dieser Berechnungen in Tabelle III-3 zusammengefaßt ist.

Darüber hinaus wurde zusätzlich noch der Diffusionskoeffizient von CD₃OD zur Überprüfung der Kalibration ermittelt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung III-10 dargestellt.

Der Literaturwert für $D(\text{CD}_3\text{OD}, 25^\circ\text{C})$ ist $2,11 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [88]. Dieser Literaturwert liegt innerhalb der Fehlergrenzen des experimentell ermittelten Wertes für D , wie die lineare Regressionsrechnung in Abbildung III-12 verdeutlicht.

Tabelle III-3: Ergebnisse der Kalibrationsmessungen der verwendeten Feldgradientenspule. Die Größe der Feldgradienten wurde jeweils aus den arithmetischen Mittelwerten aus 10 Messungen mit unterschiedlichen Werten für δ und Δ mittels Gleichung III-1 berechnet.

Spulenstrom-schaltung #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Feldgradient [T/m]	0,47	0,81	1,17	1,77	2,17	2,46	3,16	3,45	3,98	4,38

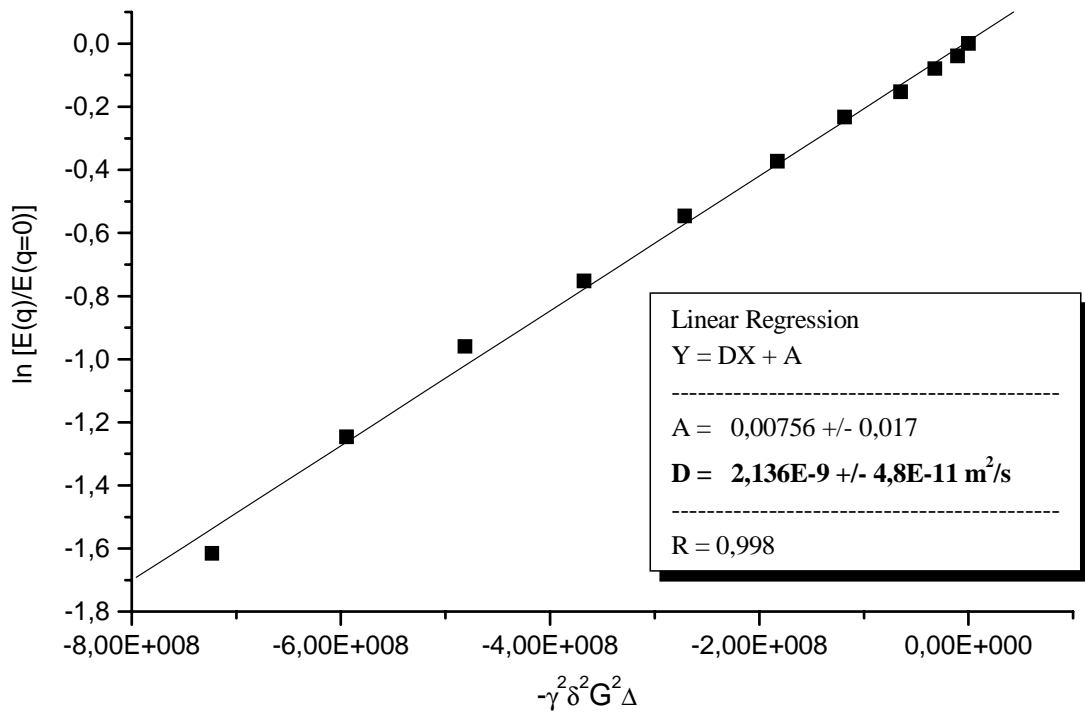


Abbildung III-12: Auftragung von $\ln [E(q)/E(q=0)]$ gegen $-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta$ zur Überprüfung der Kalibration des Feldgradienten mittels Diffusionsmessung an CD_3OD durch 2H -PFG-NMR-Messung mit $\delta = 1,0 \text{ ms}$ und $\Delta = 25 \text{ ms}$.