

IV. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Xenon-Diffusionsmessungen zur Charakterisierung eines Polymer Blends aus PP und EPDM im Vergleich zu den reinen Komponenten¹

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit erstmals durchgeführten Xenon-Diffusionsmessungen in organischen Polymeren. Ein Polymer Blend und seine reinen Komponenten wurden mittels ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie in Verbindung mit PFG-NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Das dazu verwendete Polymer Blend besteht aus 80 % Polypropylen (PP) und 20 % Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM) und wurde bei 200°C in einem Spritzguß-Extruder hergestellt [82]. Die Beschreibung der einzelnen Komponenten ist in Kapitel 3.1. zu finden.

Ein Copolymer entsteht im allgemeinen durch die Mischung mehrerer Monomere und anschließende Polymerisation. Im Gegensatz dazu werden bei der Herstellung eines Polymer Blends die individuellen Monomere separat polymerisiert und anschließend beispielsweise in einem Extruder bei Temperaturen jenseits der Schmelzpunkte der Polymer-Komponenten vermischt. Entscheidend für viele Eigenschaften des entstandenen Polymer Blends ist dann, ob der Blend ein- oder mehrphasig vorliegt, also homogen oder heterogen ist. Falls ein Mehrphasensystem vorliegt, bei dem Phasen mit einer Abmessung größer als die Wellenlänge sichtbaren Lichtes existieren, so besteht die Möglichkeit, diese durch optische Mikroskopie sichtbar zu machen. Zur Identifizierung kleinerer Phasen in einem Polymer Blend sind die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) oder die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) als sehr leistungsfähige Techniken die Methoden der Wahl zur Abbildung der Struktur.

Um festzustellen ob der in dieser Arbeit verwendete Blend ein- oder mehrphasig vorliegt, wurde eine REM-Aufnahme einer Bruchkante dieses Materials angefertigt (Abbildung IV-1). Das Brechen des Materials erfolgte in flüssigem Stickstoff, um Veränderungen der strukturellen Gegebenheiten an der Bruchkante durch Dehnung des Materials zu verhindern. Auf der REM-Aufnahme, die in Abbildung IV-1 zu sehen ist, sind kleine helle Domänen

¹ Dieses Kapitel stellt eine Erweiterung und Vertiefung der folgenden Veröffentlichung dar: F. Junker and W.S. Veeman; "Xenon Self-Diffusion in Organic Polymers by Pulsed Field Gradient NMR Spectroscopy"; *Macromolecules* **31** (1998), 7010-7013.

innerhalb einer dunklen Matrix zu erkennen. Diese 1 bis 3 μm großen Domänen sind die in die PP-Matrix eingeschlossenen EPDM-Regionen. Es handelt sich bei diesem Polymer Blend also eindeutig um ein Zweiphasensystem. Die auffälligen hellen Kanten auf dieser Aufnahme stammen von Unebenheiten auf der Materialoberfläche, verursacht durch die Tieftemperaturbrechung. Daneben existieren auch einige wenige kugelförmige Vertiefungen in der Größenordnung der EPDM-Domänen. Diese Löcher stammen wahrscheinlich von aus dem Bruchbereich herausgelösten EPDM-Domänen, die im Bruchgegenstück verblieben sind oder aus dem Material herausgefallen sind.

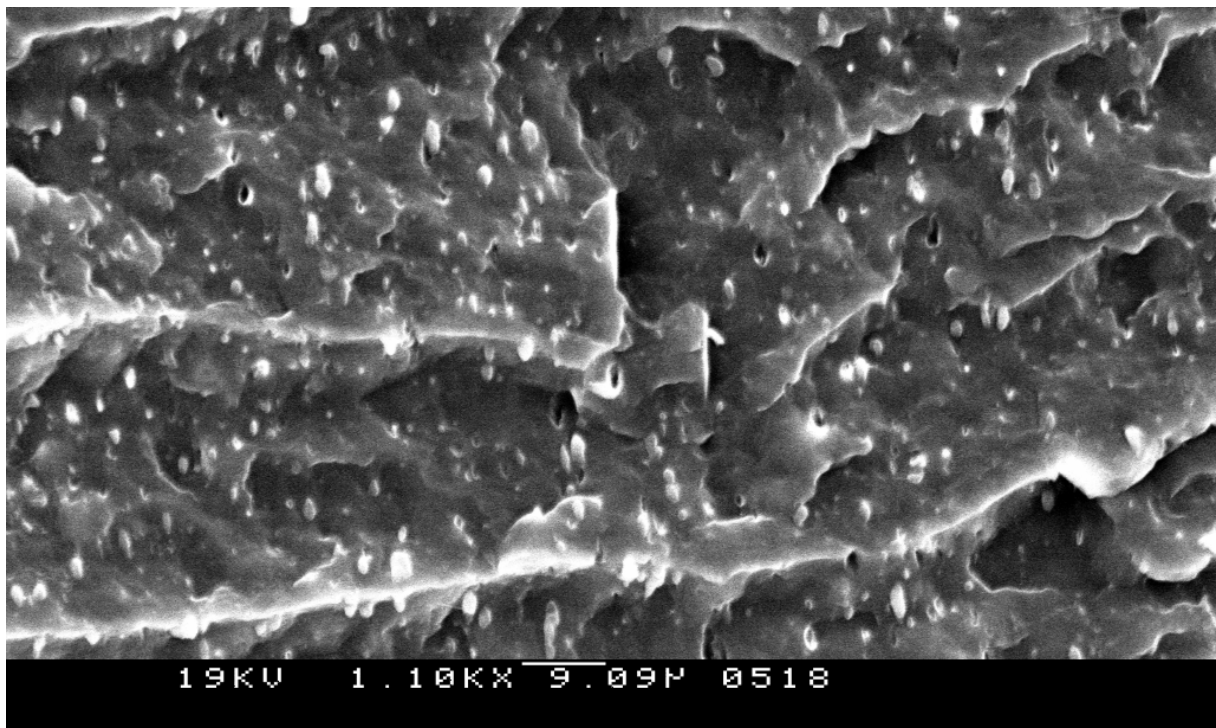


Abbildung IV-1: REM-Aufnahme einer Bruchkante des Polymer Blends aus 80 % PP und 20 % EPDM. Das Material wurde vorher in flüssigem Stickstoff gebrochen.

Die Abbildungen IV-2 (a) bis (c) zeigen die ^{129}Xe -NMR-Spektren des verwendeten PP (a), des EPDM (b) und des daraus hergestellten Polymer Blends (c). Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0$ ppm ist in allen drei Spektren das als Referenzierung verwendete Signal des freien Xenons zu erkennen. Dieses freie Xenongas befindet sich außerhalb der Polymermaterialien in den nicht lückenlos befüllten NMR-Probenröhrchen.

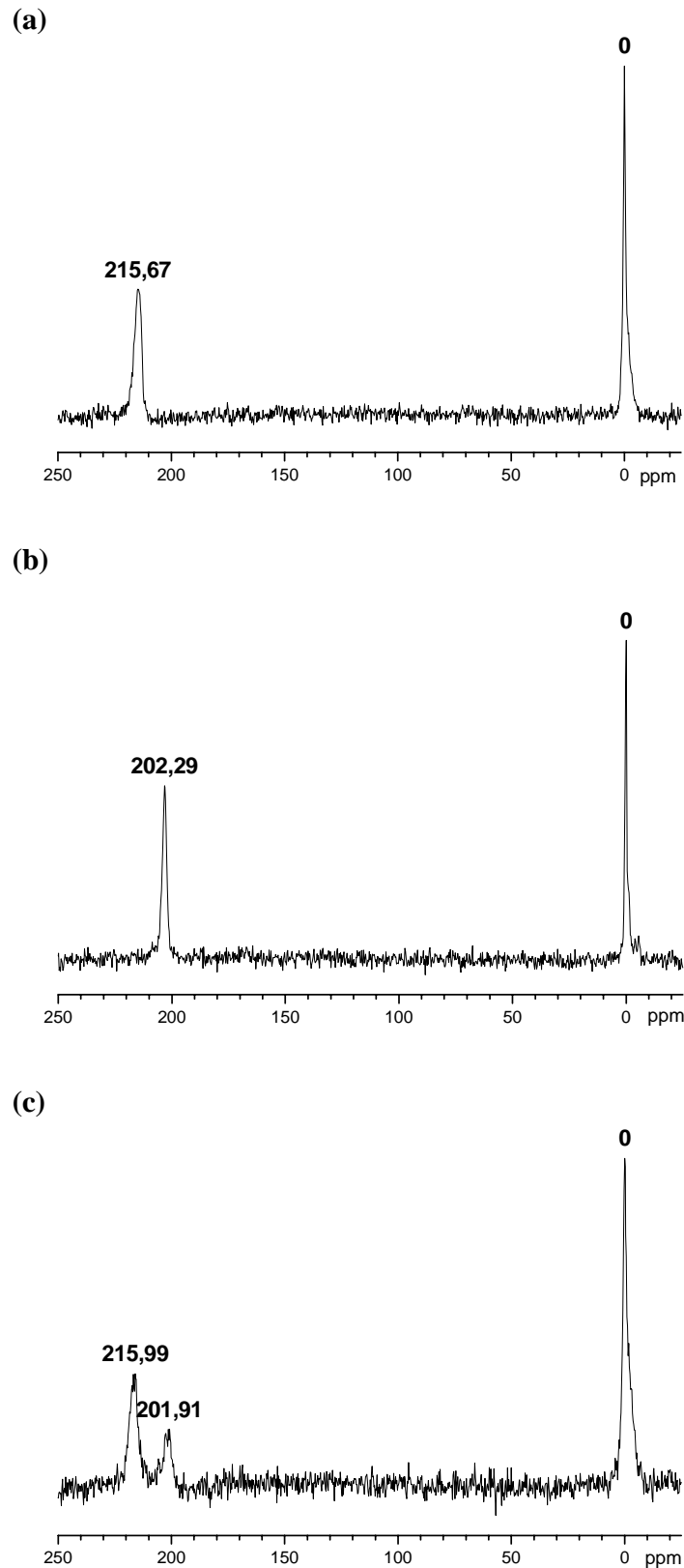


Abbildung IV-2: ^{129}Xe -NMR-Spektrum von Xenon in (a) Polypropylen (PP) (b) Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM) (c) Polymer Blend aus 80 % PP und 20 % EPDM.

Beide Spektren der reinen Komponenten (Abbildung IV-2 (a) und (b)) weisen erwartungsgemäß lediglich *ein* sogenanntes Adsorptionssignal auf. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung dieser beiden Adsorptionssignale ist für Polymere, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, mit 14 ppm ($\delta = 202$ ppm für EPDM und $\delta = 216$ ppm für PP) relativ groß (vgl. Kapitel 4.4.). Dieser Unterschied ist daher wahrscheinlich vorrangig auf die stark unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen T_g der beiden Polymere zurückzuführen. Während EPDM ein T_g von ca. -45°C aufweist, liegt T_g von PP bei -15°C [82], woraus eine stark eingeschränkte Beweglichkeit der Xenonatome zwischen den bei Raumtemperatur relativ starren PP-Ketten resultiert. Xenon verhält sich hier also tendenziell eher wie fest adsorbiertes Xenon („solid-like“), während im Vergleich dazu in EPDM, das bei Raumtemperatur deutlich flexiblere Polymerketten aufweist, eine wesentlich größere Beweglichkeit des Xenons vorliegt („gas-like“). Als Konsequenz daraus resultieren einerseits eine Hochfeldverschiebung des Adsorptionssignals von EPDM relativ zum PP-Adsorptionssignal und andererseits eine kleinere Linienbreite des EPDM-Signals. Diese Beobachtung korrespondiert mit in früheren Arbeiten veröffentlichten Ergebnissen aus temperaturabhängigen ^{129}Xe -NMR-Messungen, bei denen mit fallender Meßtemperatur eine deutliche Tieffeldverschiebung der Adsorptionssignale in Polymeren wie beispielsweise PP konstatiert wurde [7]. Eine ausführlichere Diskussion dieser Thematik erfolgt in Kapitel 4.4.. Das ^{129}Xe -NMR-Spektrum des Polymer Blends (Abbildung IV-2 (c)) weist zwei Adsorptionssignale auf, wobei die chemischen Verschiebungen der beiden Signale identisch sind mit den chemischen Verschiebungen der Adsorptionssignale der reinen Komponenten. In diesem Spektrum ist zusätzlich zu erkennen, daß die beiden Signale etwas breiter sind im Vergleich zu den Signalen der Reinkomponenten. Diese Beobachtung könnte darauf hindeuten, daß hier innerhalb des Zeitintervalls eines konventionellen ^{129}Xe -NMR-Experiments (ca. 10 bis 15 ms) ein Austausch des Xenons zwischen beiden Phasen des Blends in geringem Maße stattfindet. Dennoch sind die beiden Signale so gut aufgelöst, daß hier die Möglichkeit besteht, mittels PFG-NMR-Spektroskopie die Diffusion von Xenon in beiden Komponenten unabhängig voneinander zu messen.

Speziell das Polymer-Blend Spektrum (Abbildung IV-2 (c)) weist trotz einer Akkumulation von 10000 Scans ein relativ schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) auf. Der Grund für dieses, im Vergleich zu den Reinkomponenten, schlechte S/N ist einerseits in der Tatsache zu sehen, daß sich das Adsorptionssignal hier bei etwa identischer Polymermenge im

Probenröhrchen auf zwei getrennte Resonanzen verteilt. Darüber hinaus tritt auch noch eine Verbreiterung dieser beiden Signale auf. Eine Verdopplung der Anzahl der Scans hätte lediglich eine marginale Verbesserung von S/N um den Faktor $\sqrt{2} = 1,414$ ergeben und die ohnehin relativ lange Meßzeit von ca. 14 Stunden pro Spektrum auf 28 Stunden pro Spektrum verdoppelt, so daß auf eine Erhöhung der Anzahl der Scans verzichtet wurde.

Die oben diskutierte Problematik der relativ langen Meßzeit zur Aufnahme von konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren mit akzeptablen Signal/Rausch-Verhältnissen vergrößert sich bei der Anwendung der PFG-NMR-Technik zur Messung des Xenon-Diffusionskoeffizienten D speziell im Falle der Adsorptionssignale des Polymer Blend Materials noch deutlich. So tritt während des, bei dieser Technik angewandten, Stimulated-Echo-Pulsprogramms Relaxation nach T_1 und T_2 auf, die für eine deutliche Verschlechterung von S/N bei gleicher Anzahl der Scans im Vergleich zu einem Ein-Puls-Experiment sorgt. Darüber hinaus ist es notwendig, die Relaxationszeit (Recycle Delay) bei einem solchen Experiment deutlich länger zu wählen als bei einem Ein-Puls-Experiment, bei dem man üblicherweise lediglich einen 30° -Puls zur Anregung benutzt (vgl. Kapitel 3.4.). Es besteht zusätzlich das Problem, daß man eine genügend große Signalabnahme innerhalb eines PFG-NMR-Experiments mit steigendem Feldgradienten erzeugen muß, um die bei der Berechnung der Steigung der Regressionsgeraden zur Bestimmung von D auftretenden Fehler zu minimieren. Im allgemeinen strebt man an, bei Einwirkung des größten Feldgradienten eine Signalabnahme auf mindestens 50% und höchstens 20% des Signals ohne Feldgradient zu erzielen. Abbildung IV-3 verdeutlicht exemplarisch anhand des Beispiels EPDM die Signalabnahme des Adsorptionspeaks unter dem Einfluß des steigenden Feldgradienten.

Im Falle der Messung von D im Polymer Blend Material resultierte aus den oben diskutierten Problematiken eine Meßzeit von ca. 12 Tagen (11 Spektren á 10000 Scans bei einer Relaxationszeit von 10 s). Die Durchführung von Xenon-Diffusionsmessungen mit unterschiedlichen Diffusionszeiten ist daher in einem vernünftigen Zeitrahmen nicht praktikabel. Demgegenüber waren bezüglich des Adsorptionspeaks von EPDM 800 Scans ausreichend für ein akzeptables S/N, wie Abbildung IV-3 verdeutlicht, so daß hier ca. 24 Stunden Meßzeit zur Bestimmung von D bei einer definierten Diffusionszeit benötigt wurden. Kapitel 4.3. enthält demzufolge unter anderem die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in reinem EPDM bei unterschiedlichen Diffusionszeiten.

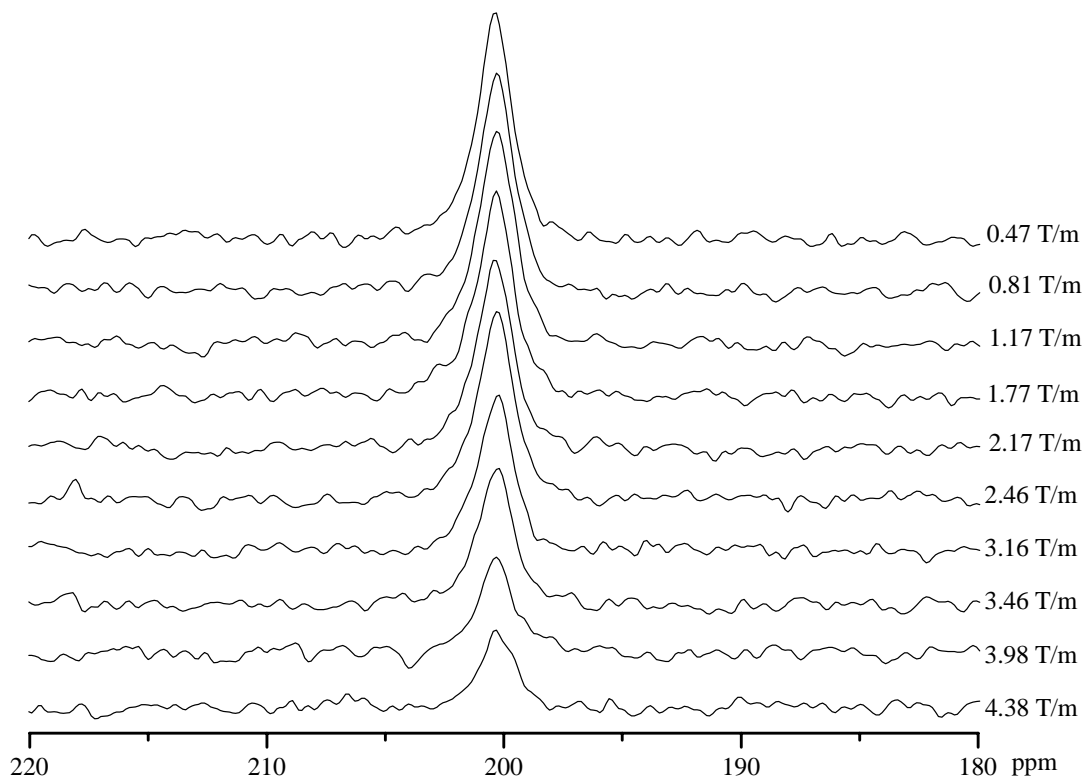


Abbildung IV-3: ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignale von Xenon in EPDM unter dem Einfluß verschiedener Feldgradienten mit $\Delta = 600 \text{ ms}$ und $\delta = 0,5 \text{ ms}$ bei 800 Scans pro Spektrum.

Abbildung IV-4 zeigt die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen sowohl in den beiden reinen Komponenten EPDM und PP, als auch in beiden Komponenten des inhomogenen Polymer Blends jeweils bei relativ langen Diffusionszeiten, um sicherzustellen, daß die Messungen im Bereich konstanter $D(\Delta)$ -Werten, also im „tortuosity-Bereich“ gemessen wurden.

Die Steigungen der Regressionsgeraden entsprechen, gemäß Gleichung II-93, dem Xenon-Diffusionskoeffizienten D . In Tabelle IV-1 sind die dazugehörigen Zahlenwerte aufgeführt, wobei die bezüglich D angegebenen Fehler aus den linearen Regressionsrechnungen in Abbildung IV-4 stammen und somit nur den Mindestfehler darstellen. Die Größen der tatsächlichen Fehler sind rechnerisch nicht genau zu ermitteln, da hier mehrere Faktoren für eine Abweichung des experimentell ermittelten Wertes vom tatsächlichen Wert für D verantwortlich sein können. Solche nicht genau quantifizierbaren Fehler sind beispielsweise

Temperaturschwankungen im Meßkopf oder Leistungsschwankungen der Akkumulatoren, die die Gradient Unit speisen.

Die nahezu linear innerhalb der Meßreihe steigenden Werte für die angelegten Feldgradienten sind Kapitel 3.5 (Kalibration des Feldgradienten) oder Abbildung IV-3 zu entnehmen. Die gyromagnetische Konstante γ für Xenon ist $7,4 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

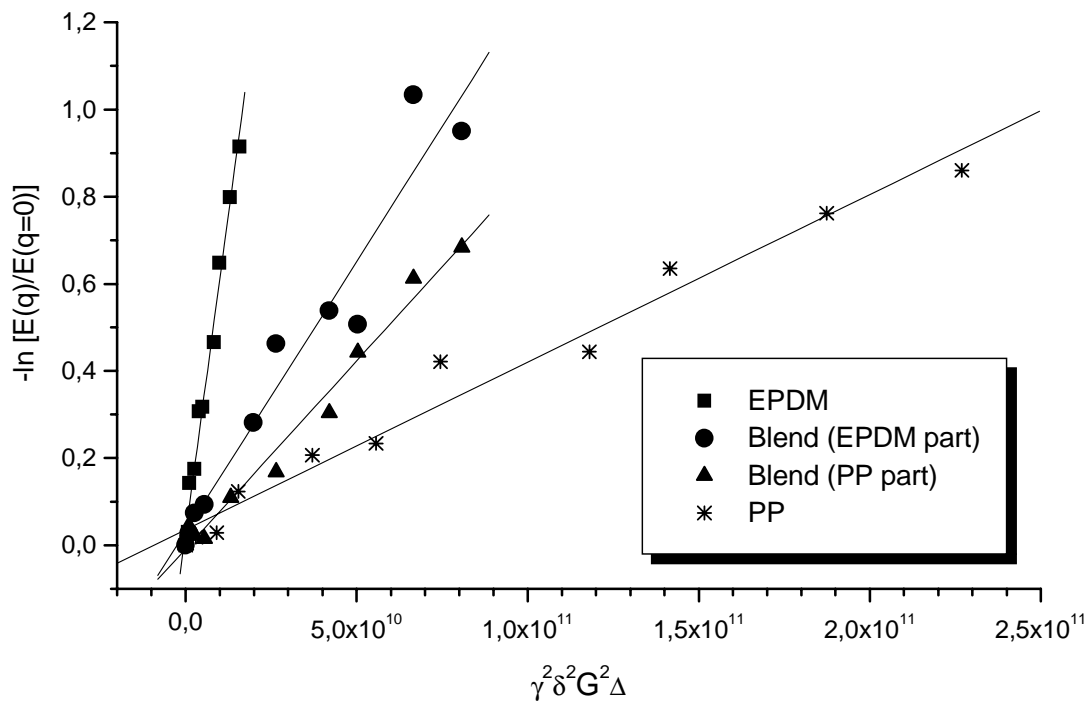


Abbildung IV-4: Auftragung von $-\ln [E(q)/E(q=0)]$ gegen $\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta$ zur Ermittlung des Xenon-Diffusionskoeffizienten D in PP, EPDM und im Polymer Blend (80 % PP / 20 % EPDM) aus der Steigung der Regressionsgeraden. Die Zahlenwerte für D , Δ und δ sind Tabelle IV-1 zu entnehmen.

Tabelle IV-1. Xenon-Diffusionskoeffizienten D in PP, EPDM und im Polymer Blend aus 80% PP und 20% EPDM, errechnet aus der Steigung der Geraden in Abbildung IV-4 per Regressionsrechnung gemäß Gleichung II-93. Die Fehlerangaben entstammen diesen linearen Regressionsrechnungen.

Material	D [m ² /s]	D [m ² /s]	Δ [s]	δ [ms]
	PP-Teil	EPDM-Teil		
PP	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	–	1,5	1,2
EPDM	–	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	0,6	0,5
Polymer Blend	$(8,6 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	1,2	0,8

Wie Abbildung IV-4 und Tabelle IV-1 verdeutlichen, ist der Xenon-Diffusionskoeffizient im Elastomer EPDM (mit $(5,8 \pm 0,2) \times 10^{-11}$ m²/s) etwa um den Faktor 15 größer als in dem wesentlich rigideren Thermoplasten PP ($(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ m²/s). Nach der Theorie von Miller et al. [19] betrachtet man ein amorphes Polymer oberhalb seiner Glas temperatur nicht als einen mikroporösen Festkörper mit definierten starren Hohlräumen, sondern als ein System in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand und damit als Lösemittel für Xenon (vgl. Kapitel 2.2.6). Vor diesem Hintergrund bestätigt dieses Ergebnis eindeutig, daß in Polymeren die Flexibilität der Polymerketten einen entscheidenden Einfluß auf die Beweglichkeit von Xenon innerhalb des Materials und damit auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausübt.

Im Gegensatz zu den Werten für D in den reinen Komponenten liegen Xenon-Diffusionskoeffizienten in den beiden Phasen des inhomogenen Polymer Blends mit $(8,6 \pm 0,4) \times 10^{-12}$ m²/s (PP-Teil) und $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$ m²/s (EPDM-Teil) in der selben Größenordnung und zwischen den Werten für D der reinen Komponenten. Trotz der relativ großen Fehlergrenzen bei dieser Messung, verursacht durch das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis der Polymer-Blend-Spektren im Vergleich zu den reinen Komponenten, ist das Ergebnis eindeutig und führt zu folgenden Schlußfolgerungen:

(1) Die mittlere quadratische Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$, die die Xenonatome während des Zeitintervalls Δ im EPDM-Teil des Polymer Blends zurücklegen, berechnet sich unter Verwendung von Gleichung II-24 und den in Tabelle IV-1 aufgeführten Werten für D (von reinem EPDM) und Δ zu etwa 15 μ m. Wie die REM-Aufnahme des Polymer Blends in

Abbildung IV-1 zeigt, sind die EPDM-Domänen in der PP-Matrix aber lediglich 1 bis 4 μm groß. Daraus läßt sich eindeutig schließen, daß die Xenonotope während des Diffusionszeitintervalls Δ die Phasengrenzen PP/EPDM passieren und sich für eine gewisse Zeit im PP-Teil aufhalten. Die Xenonotope, die während der Datenakquisition die Larmor-Frequenz des EPDM-Adsorptionssignals aufweisen, haben sich somit nicht permanent während Δ in der EPDM-Phase aufgehalten. Daraus resultiert die Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient für Xenon in der EPDM-Phase des Polymer Blends wesentlich kleiner ist als in reinem EPDM, da die Diffusion in der temporär von diesen Xenonotomen frequentierten PP-Phase wesentlich langsamer ist. Im selben Maße haben Xenonotope, die bei der Datenakquisition zum PP-Adsorptionssignal beitragen, eine gewisse Zeit in den EPDM-Domänen verbracht. Dadurch kommt es in diesem Fall aufgrund der schnelleren Diffusion der Xenonotope während des Aufenthalts innerhalb der EPDM-Phase zu einem größeren Xenon-Diffusionskoeffizienten, ermittelt aus dem PP-Adsorptionssignal des Blends, im Vergleich zu D in reinem PP.

Die im Polymer Blend gemessenen Diffusionskoeffizienten repräsentieren also in Abhängigkeit von der gewählten Diffusionszeit gemittelte Werte der Xenon-Diffusionskoeffizienten aus der PP- und EPDM-Phase, da die Zeitskala der hier durchgeführten Experimente relativ lang ist (≥ 600 ms). Im Gegensatz dazu ist die Zeitskala des konventionellen Ein-Puls-Experiments zu kurz, um auch im ^{129}Xe -NMR-Spektrum eine Ausmittlung der beiden Larmor-Frequenzen zu erhalten, die zur Folge hätte, daß lediglich ein breites Adsorptionssignal existent wäre.

(2) Die Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ für den PP-Teil des Polymer Blends berechnet sich mittels Gleichung II-24 zu $\sim 6 \mu\text{m}$. Die Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient von Xenon in der PP-Phase, wie unter (1) dargelegt, klar beeinflusst wird durch die temporär auftretende schnellere Diffusion dieser Xenonotope in der EPDM-Phase, verdeutlicht, daß sich die meisten Xenonotope der PP-Phase in unmittelbarer Nähe zur EPDM-Phase aufhalten müssen. In diesen Regionen um die EPDM-Domänen sind keine kristallinen Bereiche des PP zu erwarten, sondern vorrangig amorphe Regionen, in denen sich die EPDM-Domänen bei der Herstellung des Materials bilden. Diese Tatsache bestätigt die in der Literatur geäußerte generelle Vermutung, daß sich Xenon nicht in den kristallinen Bereichen eines Polymers aufhält, sondern in den amorphen Bereichen mit vergleichsweise erhöhter Kettenflexibilität und größerem freien Volumen.

Um zu überprüfen, ob innerhalb des definierten Zeitintervalls eines solchen PFG-NMR-Experiments ein Austausch zwischen Xenongas im freien Raum des NMR-Probenröhrchens außerhalb des Polymermaterials und im Polymer adsorbierten Xenons stattfindet, wurde auch der Diffusionskoeffizient des Gassignals der Polymer-Blend-Probe gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist Abbildung IV-5 zu entnehmen.

Der Diffusionskoeffizient liegt mit $D = (3,60 \pm 0,18) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ in der selben Größenordnung wie der Diffusionskoeffizient von Xenon in einem Probenröhrchen ohne Polymermaterial bei identischem Druck. Die PFG-NMR-Messung an einer zu diesem Zweck angefertigte reinen Xenongas-Probe ergab, unter identischen Meßbedingungen, einen Xenon-Diffusionskoeffizienten von $(7,24 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

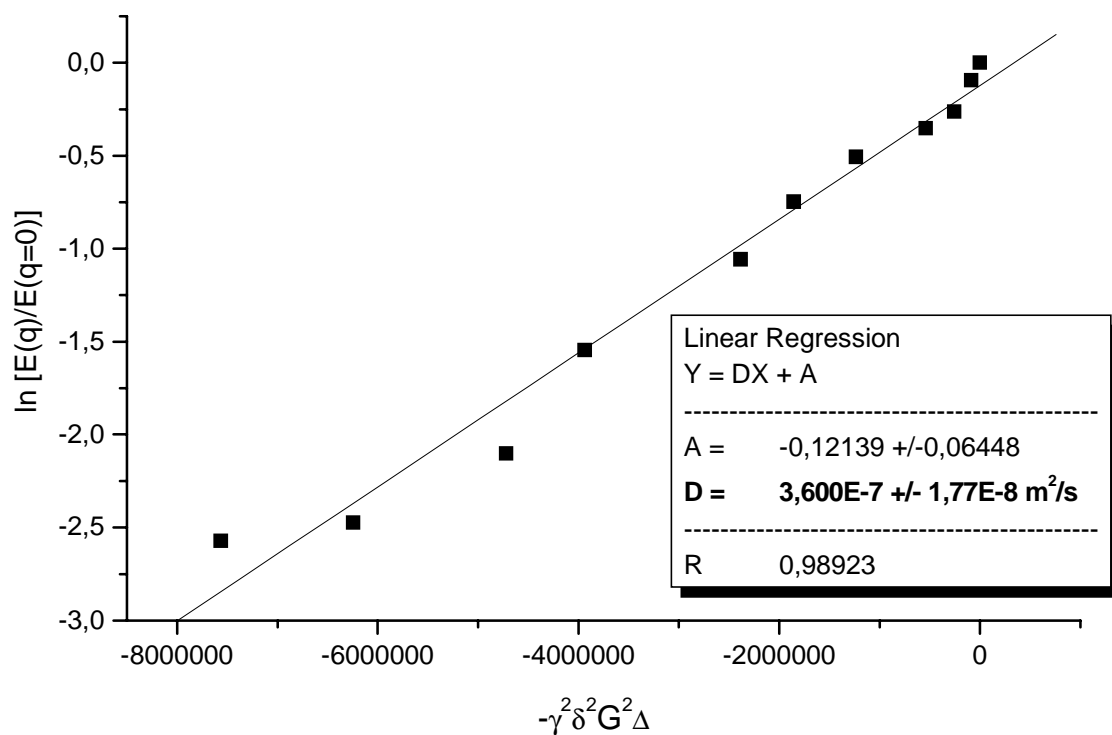


Abbildung IV-5: Auftragung von $\ln [E(q)/E(q=0)]$ gegen $-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta$ zur Ermittlung des Xenon-Diffusionskoeffizienten des freien Xenongases in der Polymer-Blend-Probe (80 % PP / 20 % EPDM) mit $\delta = 0,06 \text{ ms}$ und $\Delta = 20 \text{ ms}$.

Aus diesen beiden Meßergebnissen läßt sich schließen, daß, innerhalb des hier gewählten relativ kurzen Zeitintervalls, ein Austausch zwischen freiem Xenongas innerhalb des NMR-Probenröhrchens und im Polymermaterial adsorbiertem Xenon wahrscheinlich keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ein hier stattfindender Austausch hätte einen deutlich stärkeren Einfluß auf D für freies Xenon, da die Diffusion selbst im flexiblen EPDM etwa um den Faktor 5000 langsamer verläuft und in PP sogar um den Faktor 100000. Die Differenz in D bei diesen beiden Messungen des freien Xenongases ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das freie Xenon innerhalb des Probenröhrchens mit den Polymerproben nicht über größere Strecken frei diffundieren kann, da hier das Polymermaterial als reflektierendes Hindernis fungiert. Demgegenüber kann das Xenon im probenfreien NMR-Röhrchen ohne Stöße mit Hindernissen den gesamten Raum innerhalb des Probenröhrchens als Diffusionsraum nutzen. Daraus resultiert dann der hier beobachtete kleinere Wert für D des freien Xenons in der Polymer-Blend-Probe.

4.2. Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit zur Charakterisierung mikroporöser Siliciumimidonitrid Materialien²

In dieser Arbeit wurde erstmals die Sensibilität der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie in Kombination mit der Aussagekraft zeitabhängiger Xenon-Diffusionsmessungen angewandt, um ein neu entwickeltes, mikroporöses Katalysatormaterial (Siliciumimidonitrid) zu charakterisieren. Dieses Siliciumimidonitrid stand mit drei geringfügig unterschiedlichen Porengrößenverteilungen zur Verfügung. Dadurch bestand zusätzlich die Möglichkeit, den Einfluß der Porengröße eines mikroporösen Materials auf das Diffusionsverhalten kleiner Moleküle bei identischer chemischer Struktur des Materials zu untersuchen.

Bei dem hier verwendeten Siliciumimidonitrid handelt es sich sowohl um eine neue Klasse fester basischer Katalysatormaterialien, als auch um ein mikroporöses Trägermaterial für katalytisch aktive Übergangsmetalle. Zum einen wurden daher die basischen Eigenschaften der NH-Gruppen des Materials zur Katalyse der Knoevenagel-Reaktion genutzt, und zum anderen wurde das Material als Trägermaterial für die Ruthenium-katalysierte NH_3 -Synthese konzipiert und verwendet [87]. Durch Variationen des Syntheseprozesses besteht die Möglichkeit, die Porengrößencharakteristik des mikroporösen Materials zu beeinflussen. So standen drei verschiedene Siliciumimidonitride zur Verfügung: SI 36/64 (durchschnittliches Porendurchmesser 8,3 Å), SI 28/72 (7,2 Å) und SI 14/86 (7,0 Å). Detailliertere Informationen zu den Materialien sind Kapitel 3.1.6. zu entnehmen.

Abbildung IV-6 (a-c) zeigt die konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren dieser drei Materialien, aufgenommen unter Verwendung eines konventionellen Ein-Puls-NMR-Experiments mit einer Akkumulation von 10000 Scans. Das Signal des freien Xenongases im Probenröhrchen dient, wie üblich, als Referenzsignal bei 0 ppm. Wie die Spektren in der Abbildung verdeutlichen, sind die chemischen Verschiebungen δ der Adsorptionssignale stark unterschiedlich. Die δ -Werte variieren von 158,8 ppm im Material mit dem größten durchschnittlichen Porendurchmesser über 182,1 ppm zu 208,6 ppm für das Material mit dem kleinsten durchschnittlichen Porendurchmesser.

² Dieses Kapitel stellt eine Erweiterung und Vertiefung der folgenden Veröffentlichung dar: F. Junker and W.S. Veeman; „Time-dependent xenon diffusion measurements in microporous silicon imidonitrides by pulsed field gradient NMR spectroscopy“; *Chem. Phys. Lett.* **305** (1999), 39 - 43.

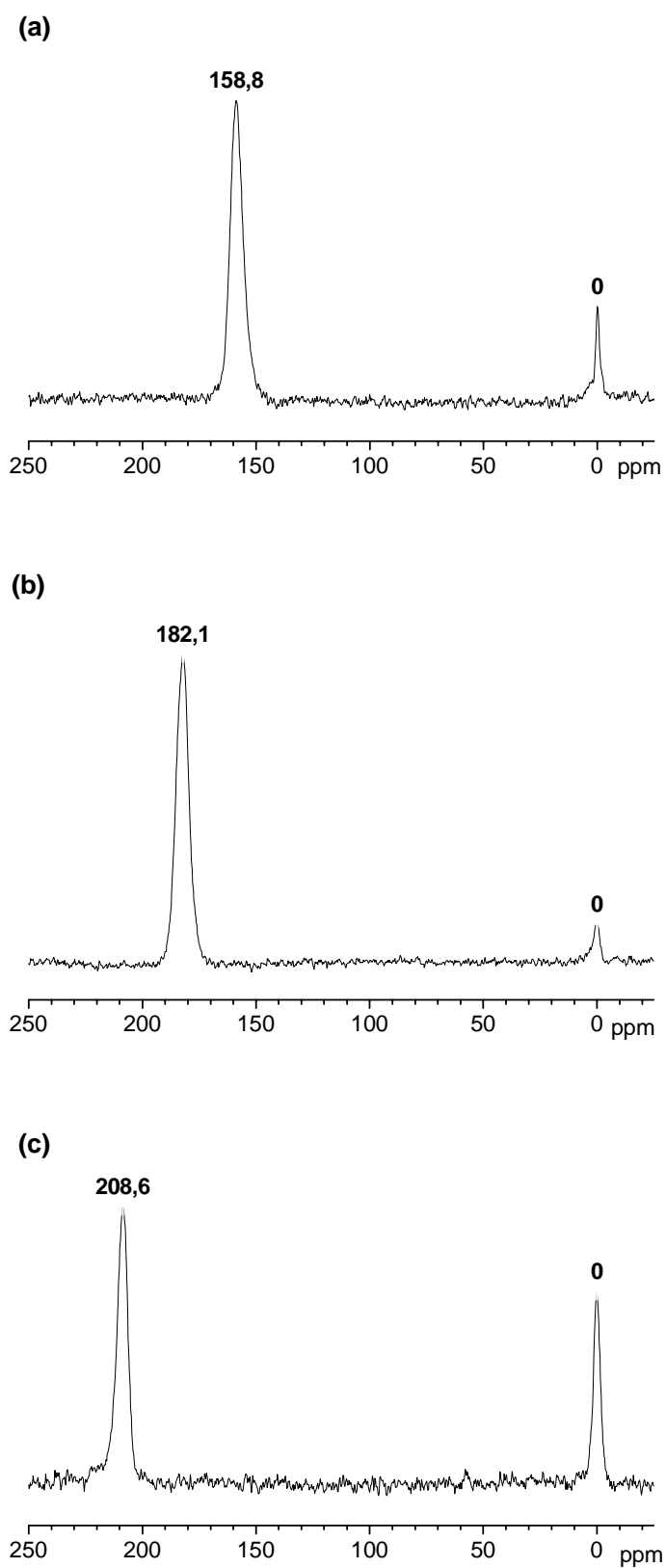


Abbildung IV-6: ^{129}Xe -NMR-Spektrum von Xenon in (a) SI 36/64 (b) SI 28/72 (c) SI 14/86.

Trotz der relativ kleinen Unterschiede in den durchschnittlichen Porendurchmessern der drei Materialien ist Xenon mit seiner großen, extrem leicht polarisierbaren Elektronenhülle in der Lage, Unterschiede über die chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignalen wiederzuspiegeln. Diese Unterschiede in δ sind darauf zurückzuführen, daß die Xenonatome sich während des kurzen Zeitintervalls der Datenakquisition während eines Ein-Puls-NMR-Experiments (in diesem Fall 5 - 10 ms) offensichtlich im Material mit dem größten mittleren Porendurchmesser tendenziell eher wie freies Gas („gas-like“) verhalten können. Die Konsequenz daraus ist, daß das Signal, relativ zu den Xenonspins in kleineren Poren, hochfeldverschoben ist. Im Material mit dem kleinsten mittleren Porendurchmesser ist die Beeinflussung durch die Wände des Materials offensichtlich eindeutig größer, verursacht durch eine größere Anzahl Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit, was zu einer relativen Tieffeldverschiebung des ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignals führt.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß die unterschiedliche Anzahl der Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit, die zu diesen großen Unterschieden in der chemischen Verschiebung der Adsorptionssignalen führt, auch das Diffusionsverhalten von Xenon in den Materialien beeinflusst. In Kapitel 4.4. (Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung in ^{129}Xe -NMR-Spektren und dem Xenon-Diffusionskoeffizienten in porösen Materialien) erfolgt eine ausführliche Diskussion zu dieser Thematik, in der eine bis dato in der Literatur unbekannt Korrelation beider Parameter entwickelt wird.

Tabelle IV-2 und Abbildung IV-7 enthalten die Ergebnisse der zeitabhängigen Xenon-Diffusionsmessungen in den drei Siliciumimidonitriden. Da die drei Materialien mit ca. 400 m^2/g große innere Oberflächen aufweisen, reichte eine Akkumulation von 400 Scans pro Spektrum bei der Durchführung der PFGSTE-Experimente aus, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die benötigte Meßzeit pro Diffusionskoeffizient in einer Probe bei einer definierten Diffusionszeit Δ betrug etwa 12 Stunden, wodurch hier eine Messung von $D(\Delta)$ über einen großen Δ -Bereich möglich war.

Die bei den einzelnen Diffusionsmessungen eingestellten Längen der Feldgradientenpulse δ zur Realisation von Restsignalintensitäten zwischen 25 % und 40 % bei maximalem Feldgradienten innerhalb einer PFGSE-NMR-Meßreihe sind in Tabelle VII-1, VII-2 und VII-3 ebenso aufgeführt wie die dabei experimentell ermittelten Signalintensitäten $E(q)$, aus denen über Gleichung II-93 D berechnet wurde. Bei den Fehlerangaben bezüglich D handelt es sich

wiederum um den Mindestfehler, resultierend aus den linearen Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D . Die verwendeten Werte für G sind Kapitel 3.5. zu entnehmen.

Die hier untersuchten Siliciumimidonitrid-Materialien sind feinkörnige Feststoffe mit einer Korngröße von ca. 0,5 mm Durchmesser. Zur Immobilisierung im NMR-Probenröhrchen wurde das Material, wie in Kapitel 3.2 detailliert beschrieben, mit Glaswolle fixiert. Es ist trotz sorgfältiger Durchführung dieser Maßnahme nicht auszuschließen, daß für einzelne Körner des Materials eine minimale Beweglichkeit im Probenröhrchen möglich war, auch wenn diese optisch nicht feststellbar war. Eine solche unvollständige Immobilisierung des Materials kann bei der Messung von D bei kurzen Diffusionszeiten zu einem tendenziell zu großen Wert führen, da durch den ersten Feldgradientenpuls eine mechanische Erschütterung im Probenkopf ausgelöst wird, die eine zusätzliche örtliche Veränderung der Xenonatome durch die Materialbewegung im Zeitintervall Δ verursachen kann.

Tabelle IV-2: Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ von Xenon in SI 36/64, SI 28/72 und SI 14/86. Die Fehlerangaben entstammen den linearen Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D gemäß Gleichung II-93.

Diffusionszeit Δ	D [m ² /s] in SI 36/64	D [m ² /s] in SI 28/72	D [m ² /s] in SI 14/86
20 ms	$(5,22 \pm 0,43) \times 10^{-10}$	$(6,47 \pm 0,47) \times 10^{-10}$	$(2,99 \pm 0,15) \times 10^{-10}$
30 ms	$(3,60 \pm 0,47) \times 10^{-10}$	$(4,27 \pm 0,28) \times 10^{-10}$	-
40 ms	$(3,34 \pm 0,16) \times 10^{-10}$	$(3,03 \pm 0,26) \times 10^{-10}$	-
50 ms	$(2,66 \pm 0,09) \times 10^{-10}$	$(2,16 \pm 0,09) \times 10^{-10}$	$(1,21 \pm 0,08) \times 10^{-10}$
100 ms	$(2,23 \pm 0,06) \times 10^{-10}$	$(1,34 \pm 0,05) \times 10^{-10}$	$(6,59 \pm 0,41) \times 10^{-11}$
200 ms	$(1,76 \pm 0,12) \times 10^{-10}$	$(1,18 \pm 0,03) \times 10^{-10}$	$(3,19 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
300 ms	$(1,58 \pm 0,05) \times 10^{-10}$	$(9,10 \pm 0,44) \times 10^{-11}$	$(1,83 \pm 0,06) \times 10^{-11}$
400 ms	$(1,24 \pm 0,08) \times 10^{-10}$	$(8,45 \pm 0,19) \times 10^{-11}$	$(1,40 \pm 0,06) \times 10^{-11}$
500 ms	$(1,25 \pm 0,06) \times 10^{-10}$	$(8,25 \pm 0,33) \times 10^{-11}$	$(1,06 \pm 0,06) \times 10^{-11}$
600 ms	$(1,08 \pm 0,06) \times 10^{-10}$	$(8,25 \pm 0,17) \times 10^{-11}$	$(1,04 \pm 0,04) \times 10^{-11}$

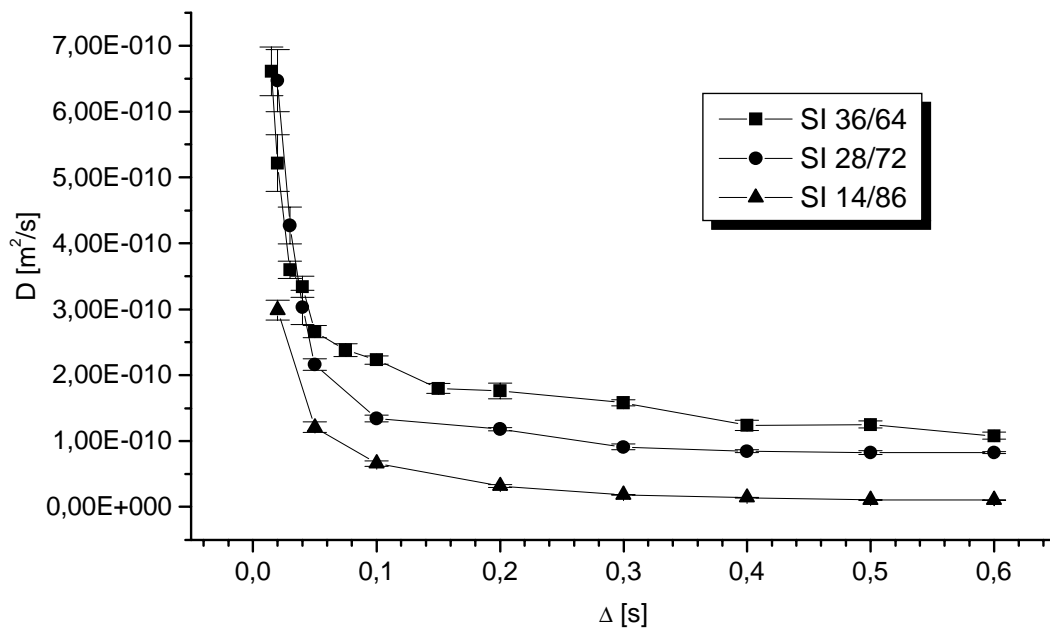


Abbildung IV-7: Auftragung des Xenon-Diffusionskoeffizienten D gegen die Diffusionszeit Δ in den Siliciumimidonitriden SI 36/64, SI 28/72 und SI 14/86.

Wie die Auftragung von D gegen Δ für die drei Siliciumimidonitride in Abbildung IV-7 verdeutlicht, nehmen die Werte für $D(\Delta)$ im Intervall zwischen $\Delta = 20$ ms bis 100 ms mit steigender Diffusionszeit bei allen drei Materialien stark ab. Im Bereich zwischen $\Delta = 100$ ms und 300 ms fallen die $D(\Delta)$ -Werte nur noch geringfügig mit steigender Diffusionszeit, um ab $\Delta = 400$ ms konstant zu bleiben. Während die Veränderungen von D in Abhängigkeit von Δ bei allen drei Materialien analog verlaufen, sind die absoluten Werte für D stark unterschiedlich. Abgesehen vom nahezu identischen Verlauf der $D(\Delta)$ -Werte in SI 36/64 und SI 28/72 im Bereich ganz kurzer Diffusionszeiten, sind die Xenon-Diffusionskoeffizienten im Material mit dem größten durchschnittlichen Porendurchmesser bei einer definierten Diffusionszeit stets am größten, während das Material mit dem kleinsten durchschnittlichen Porendurchmesser (SI 14/86) über den gesamten Δ -Bereich stets die kleinsten Diffusionskoeffizienten aufweist.

Trotz der geringen Unterschiede im mittleren Porendurchmesser der drei Materialien sind die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Moleküle in den drei Materialien sehr

markant. D ist beispielsweise im Bereich der längsten Diffusionszeiten ($\Delta = 500$ und $\Delta = 600$ ms), wie Tabelle IV-2 zu entnehmen ist, in SI 36/64 um den Faktor 10 größer als in SI 14/86. Daraus ist zu schließen, daß bei mikroporösen Materialien offensichtlich schon kleine Unterschiede im Porendurchmesser starken Einfluß auf das Diffusionsverhalten kleiner Moleküle in diesen Systemen haben.

Darüber hinaus scheint das zeitabhängige Diffusionsverhalten von Xenon in den drei Siliciumimidonitriden, bei oberflächlicher Betrachtung, die Erwartungen gemäß der Theorie von Mitra et al. (Kapitel 2.3.3.) zu erfüllen. Denn die experimentellen Daten aus Abbildung IV-7 stimmen qualitativ mit der entsprechenden schematischen Zeichnung in Abbildung II-15 überein. Der Diffusionskoeffizient im Bereich extrem kurzer Diffusionszeiten ist nach dieser Theorie nahezu unbeeinflußt von Xenon-Wand-Stößen, so daß der Diffusionskoeffizient bei einer Extrapolation gegen $\Delta = 0$ dem Wert für freie Xenon-Diffusion entspricht. Mit zunehmender Diffusionszeit wird D dann immer stärker durch Xenonatome beeinflußt, die mit der Porenwand kollidieren, und nimmt daher stark ab. Ab der Diffusionszeit, bei der alle Xenonatome im Mittel die gleiche Anzahl von Stößen mit den Wänden des porösen Mediums erfahren haben, bleibt der Diffusionskoeffizient dann konstant („tortuosity-Bereich“).

Bei genauerer Betrachtung wird jedoch deutlich, daß die vorliegende starke Abnahme von $D(\Delta)$ im Bereich kurzer Diffusionszeiten (20 - 100 ms) bei den hier verwendeten Siliciumimidonitriden nicht mit einer steigenden Anzahl von Xenon-Wand-Stößen *innerhalb einer Pore* erklärt werden kann. Der mittlere Porendurchmesser in den SI-Materialien ist $< 10 \text{ \AA}$, mit der Konsequenz, daß alle Xenonatome mit ihrem Durchmesser von $4,4 \text{ \AA}$ schon bei extrem kurzen Diffusionszeiten ($\ll 1$ ms) im Mittel die gleiche Anzahl von Xenon-Wand-Stößen erfahren haben, und damit der „tortuosity-Bereich“ bei den hier durchgeführten Messungen längst erreicht wäre. Als Folge aus dieser Tatsache wäre eigentlich ein im Bereich zwischen 20 ms und 600 ms konstanter $D(\Delta)$ -Wert bei diesen Experimenten zu erwarten gewesen.

Die hier experimentell ermittelte starke Zeitabhängigkeit von D im kurzen Diffusionszeitbereich ist demnach nur durch zusätzliche, im Porensystem vorhandene „makroskopische Hindernisse“ erklärbar. Vor dem Hintergrund, daß die Differenz zwischen dem Xenondurchmesser und dem mittleren Porendurchmesser speziell im Fall des SI 14/86 sehr klein ist, ist leicht vorstellbar, daß hier statistisch verteilt Verengungen in dem Porensystem des Materials auftreten, die eine Durchdringung und damit eine weitere

Diffusion von Xenon verhindern. Diese Verengungen stellen dann die „makroskopischen Hindernisse“ dar, die neben den Porenwänden des porösen Systems, die sozusagen die „mikroskopischen Hindernisse“ darstellen, die Diffusion zusätzlich einschränken.

Abbildung IV-8 belegt die oben dargelegten Schlußfolgerungen. In dieser Abbildung ist die mittels der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung II-24) aus den experimentellen Daten (D und Δ) errechnete Wurzel aus der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ aufgetragen gegen Δ . Tabelle IV-3 enthält die zugehörigen Zahlenwerte.

Tabelle IV-3: Wurzel aus der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ von Xenon in SI 36/64, SI 28/72 und SI 14/86.

Diffusionszeit Δ	$\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ [μm] in SI 36/64	$\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ [μm] in SI 28/72	$\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ [μm] in SI 14/86
20 ms	$7,91 \pm 0,65$	$8,81 \pm 0,64$	$5,99 \pm 0,30$
30 ms	$8,05 \pm 0,29$	$8,77 \pm 0,29$	-
40 ms	$8,95 \pm 0,43$	$8,53 \pm 0,73$	-
50 ms	$8,93 \pm 0,32$	$8,05 \pm 0,34$	$6,02 \pm 0,39$
100 ms	$11,56 \pm 0,33$	$8,96 \pm 0,35$	$6,29 \pm 0,39$
200 ms	$14,53 \pm 0,99$	$11,90 \pm 0,22$	$6,18 \pm 0,41$
300 ms	$16,86 \pm 0,51$	$12,80 \pm 0,62$	$5,74 \pm 0,20$
400 ms	$17,25 \pm 1,07$	$14,24 \pm 0,32$	$5,80 \pm 0,23$
500 ms	$19,36 \pm 0,85$	$15,68 \pm 0,38$	$5,64 \pm 0,31$
600 ms	$19,72 \pm 1,01$	$17,23 \pm 0,36$	$6,12 \pm 0,22$

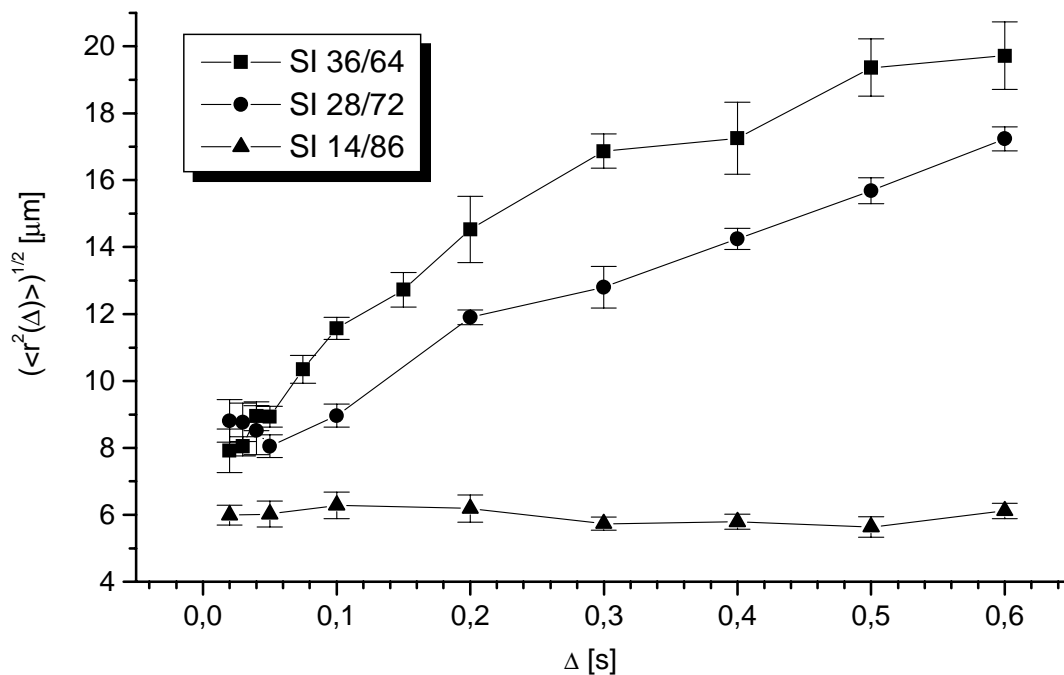


Abbildung IV-8: Auftragung der Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ gegen die Diffusionszeit Δ für Xenon in SI 36/64, SI 28/72 und SI 14/86.

In den Materialien SI 36/64 und SI 28/72 ist der mittlere Porendurchmesser offensichtlich so groß, daß die Anzahl der Verengungen, die für Xenonatome undurchdringliche „makroskopische Hindernisse“ darstellen, relativ klein ist. Daraus folgt, daß die örtliche Veränderung $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ bei diesen beiden Proben mit steigender Diffusionszeit zwar ansteigt, diese Steigung mit zunehmenden Δ -Werten durch immer größere Wahrscheinlichkeit der Kollision der Xenonatome mit einer Verengung im Porensystem kleiner wird.

In SI 14/86 ist im Gegensatz dazu offensichtlich der mittlere Durchmesser der Poren schon so klein, daß aufgrund der auch in diesem Material vorhandenen Porengrößenverteilung deutlich mehr Stellen im Porensystem existieren, die für die 4,4 Å großen Xenonatome undurchdringliche „makroskopische Hindernisse“ darstellen. Wie der Abbildung IV-8 zu entnehmen ist, können die Xenonatome im Mittel in dem hier gewählten Diffusionszeitintervall eine Strecke von mehr als 6 μm nicht diffusiv zurücklegen. Die schematische Zeichnung in Abbildung IV-9 verdeutlicht schematisch diesen Sachverhalt.

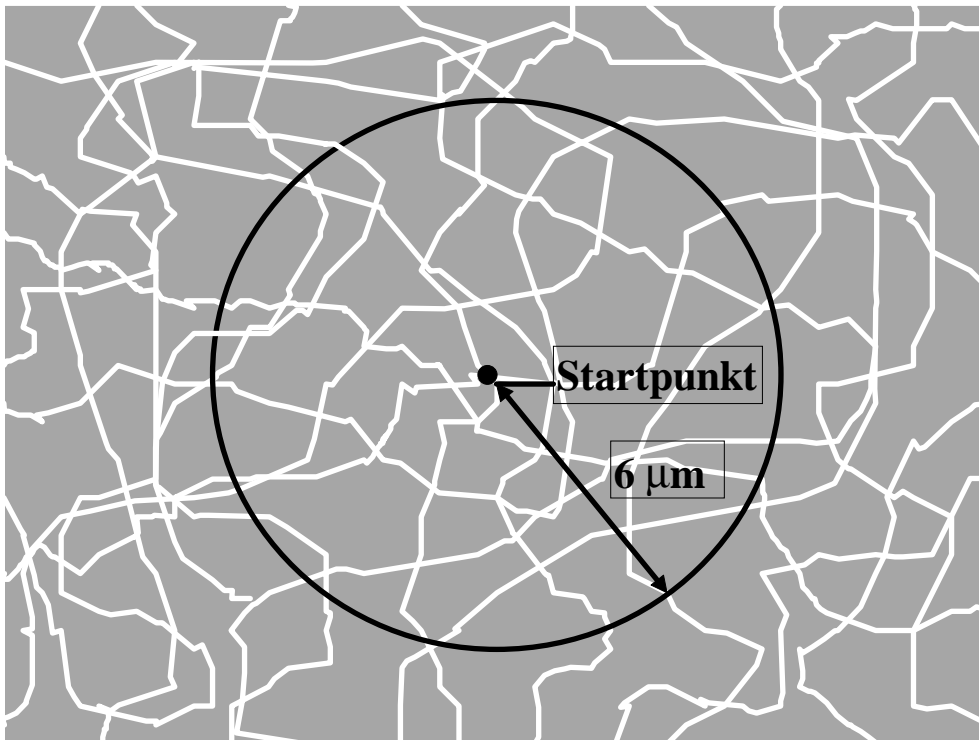


Abbildung IV-9: Schematische Darstellung des mikroporösen Porensystems von Siliciumimidonitrid. In SI 14/86 kann ein Xenonatom während des Diffusionszeitintervalls zwischen 20 ms und 600 ms im Mittel nicht mehr als $6\mu\text{m}$ im Porensystem zurücklegen.

Nach der Theorie von Mitra et al. besteht die Möglichkeit, aus dem Kurzzeitdiffusionsverhalten von $D(\Delta)$ das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis (S/V) des porösen Materials zu bestimmen, wobei gilt:

$$D(\Delta) \propto (1 - \sqrt{D_0 \Delta}) D_0 \frac{S}{V} \quad (\text{IV-1})$$

Die Messung von $D(\Delta)$ im Langzeitbereich ermöglicht danach Aussagen über die Porenform, ausgedrückt durch den „tortuosity-Faktor“ α :

$$D(\Delta) \propto D_0 \frac{1}{\alpha} \quad (\text{IV-2})$$

Mit den für dieses Material experimentell ermittelten $D(\Delta)$ -Daten im Kurzzeitbereich läßt sich S/V nicht berechnen. Die physikalische Ursache für die Abnahme von D mit steigendem Δ ist hier nicht die steigende Anzahl der Kollisionen mit der Porenwand („mikroskopische Hindernisse“), sondern die zunehmende Wahrscheinlichkeit, daß die Xenonatome auf Verengungen im Porensystem treffen („makroskopische Hindernisse“).

Auch die Berechnung des „tortuosity-Faktors“ α ist mit den hier experimentell ermittelten Daten kritisch. Wenn ein Xenonatom auf eine unüberwindliche Verengung im Porensystem des Siliciumimidonitrides trifft, wird es reflektiert werden und suggeriert damit, daß die Pore eine extreme Richtungsänderung in ihrem Verlauf an dieser Stelle aufweist. Es ist aber wahrscheinlich anzunehmen, daß die Pore nach der Verengung ohne diese extreme Richtungsänderung weiter verläuft. Die Folge daraus ist, daß die experimentell ermittelten $D(\Delta)$ -Werte im Langzeitbereich kleiner sind, als wenn das Material keine Verengungen aufgrund der vorhandenen Porengrößenverteilung aufweisen würde. Daraus würde bei der Berechnung von α unter Verwendung von Gleichung IV-2 ein zu großer „tortuosity-Faktor“ folgen. Die Theorie von Mitra et al. ist folglich nur auf meso- oder makroporöse Systeme anwendbar, bei denen der Durchmesser der diffundierenden Spezies deutlich kleiner ist als der mittlere Durchmesser der Poren, und bei dem die Porengrößenverteilung so eng ist, daß keine „makroskopischen Hindernisse“ die Diffusion in den Poren zusätzlich behindern.

Dennoch ist die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Xenon-Diffusionsmessungen durch PFG-NMR-Spektroskopie eine hervorragend geeignete Technik zur Charakterisierung mikroporöser Materialien. Diese Methode ist zwar nicht geeignet, um mittlere Porendurchmesser und -durchmesserverteilungen quantitativ zu bestimmen, sie liefert aber Informationen über Hindernisse für kleine Atome oder Moleküle innerhalb der untersuchten Porenstruktur. Diese besonders für mikroporöse Systeme eminent wichtigen Informationen sind durch andere Meßmethoden im allgemeinen nicht direkt zugänglich.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Xenon-Diffusionsmessungen korrespondieren gut mit den Ergebnissen aus Physisorptionsmessungen. Erwartungsgemäß ist D in dem Siliciumimidonitrid am größten, das, durch Physisorptionsmessungen charakterisiert, den größten mittleren Porendurchmesser aufweist. Demgegenüber weist das Material mit dem kleinsten mittleren Porendurchmesser den kleinsten Wert für D auf, unabhängig von der jeweils gewählten Diffusionszeit Δ . Beim Vergleich der hier experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten mit den Physisorptionsdaten fällt auf, daß offensichtlich schon sehr

geringe Unterschiede im mittleren Porendurchmesser für große Unterschiede in D sorgen. Betrachtet man die Ergebnisse der Diffusionsmessungen, dann hätte man sicherlich eine größere Differenz in den mittleren Porendurchmessern dieser drei Materialien erwartet. Da die Physisorptionsdaten aus der Literatur [6,87] stammen, lassen sich über die Genauigkeit der Messungen und eventuell bestehende meßtechnische Problematiken bei der Anwendung dieser Meßmethode an dieser Stelle keine Angaben machen.

Aus den experimentell ermittelten Daten läßt sich ferner schließen, daß die Porenstrukturen der Materialien SI 36/64 und SI 28/72 zur Katalyse gut geeignet sind, wenn die Größe der Edukte und Produkte den Durchmesser eines Xenonatoms nicht übersteigen. Zwar liegt hier schon eine gewisse Behinderung des Diffusionsprozesses durch Verengungen im Porensystem vor, wie Abbildung IV-8 verdeutlicht. Im Langzeitdiffusionsbereich ist aber dennoch mit steigender Diffusionszeit noch eine Vergrößerung von $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ gegeben. Das Material SI 14/86 ist hingegen offensichtlich für eine solche Anwendung nicht empfehlenswert. Aufgrund des zu kleinen Porendurchmessers bei der vorhandenen Porengrößenverteilung kommt es in diesem Material zu starken Behinderungen des Diffusionsprozesses, was den Antransport der Edukte und/oder Abtransport der Produkte zu den bzw. von den aktiven Zentren weg bei Molekülen in der Größenordnung von Xe stark behindert.

4.3. Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in semi-kristallinen Polymeren

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die, in dieser Arbeit erstmals durchgeführte, Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Xenon in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in diversen, kommerziell erhältlichen organischen Polymeren. Hierbei standen die Untersuchung des Einflusses kristalliner Bereiche innerhalb des Polymermaterials auf das Diffusionsverhalten von Xenon und die Unterschiede des Diffusionsverhaltens in den unterschiedlichen Polymertypen im Mittelpunkt. Es wurden daher verschiedene semi-kristallin strukturierte Polymere mittels diffusionszeitabhängiger ^{129}Xe -PFG-NMR-Spektroskopie verglichen und charakterisiert.

■ *PBT/PTMO-Blockcopolymer unbehandelt und behandelt*

Wie Kapitel 3.1.4. zu entnehmen ist, handelt es sich bei dem hier verwendeten Polybutylenterephthalat/Polytetramethylenoxid (PBT/PTMO)-Blockcopolymer im kommerziell erhältlichen Zustand um ein sogenanntes thermoplastisches Elastomer (TPE). Die Morphologie ist als sehr komplex anzusehen, da sie von vielen Faktoren wie der Blocklänge, der Hart- und Weichsegmentanteile und der mechanischen und thermischen Einwirkungen bei der Herstellung abhängig ist. Es gilt als gesichert, daß es sich um ein Polymer mit einer Mehrphasenstruktur handelt [89]. Die in diesem Material vorhandenen kristallinen Bereiche resultieren dabei aus einer physikalischen Vernetzung der PBT-Hartsegmente. Diese Bereiche sind umgeben von amorphen Regionen des Materials, die aus PBT/PTMO-Mischphasen aufgebaut sind. Je nach thermischer Behandlung des Polymers stellt man sehr unterschiedliche Anordnungen der kristallinen und amorphen Phasen fest. Bei isothermer Kristallisation entstehen sphärolithische Strukturen, und bei weiterem Tempern können Dendrite entstehen. Schreckt man die Polymerschmelze ab, so erhält man, wie von Cella [90] beschrieben, sich durchdringende kristalline und amorphe Phasen.

Das PBT/PTMO-Blockcopolymer wurde in dieser Arbeit zum einen im kommerziell erhältlichen Originalzustand und zum anderen thermisch behandelt untersucht.

Im Originalzustand bilden die physikalisch vernetzten PBT-Phasen des Materials größere geordnete Bereiche. Innerhalb dieser Bereiche, den sogenannten *Sphärolithen*, ordnen sich die

kristallinen Polymerketten in Form von Lamellen regelmäßig an und werden umlagert von amorphen Polymeranteilen. Ein solcher Sphärolith stellt letztendlich ein geordnetes polykristallines System dar, in dem die kristallinen Lamellen ausgehend von einem Kristallisationszentrum radial zur Peripherie eines dann kugelförmigen Gebildes anwachsen. Demgegenüber löste die hier durchgeführte thermische Behandlung die physikalische Vernetzung der PBT-Phasen größtenteils auf, so daß deutlich weniger solcher geordneten Bereiche existent sind. Stattdessen entstand ein homogenes System aus sich durchdringenden, relativ kleinen kristallinen und amorphen Bereichen sowie wenigen Sphärolithen. Die thermische Behandlung bestand dabei aus einer Aufheizung des Materials auf 200°C und anschließendem sehr schnellem Abkühlen des geschmolzenen Polymers in flüssigem Stickstoff („Abschrecken“). Im folgenden werden diese beiden PBT/PTMO-Proben mit dem Zusatz „unbehandelt“ bzw. „behandelt“ bezeichnet und unterschieden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung IV-10 und Abbildung IV-11 des unbehandelten PBT/PTMO-Blockcopolymers zeigen die sphärolithische Struktur des Materials. Die Aufnahmen wurden an 5 µm dicken Schnitten des PBT/PTMO-Copolymers durchgeführt, wobei die Schnittrichtung parallel zur Längsrichtung der nach dem Spritzgußverfahren hergestellten Polymerplatten verläuft.

Die hellen Bereiche auf diesen Aufnahmen stellen die Sphärolithe dar, und die dunklen Bereiche werden von der amorphen PBT/PTMO-Mischphase erzeugt. Die Sphärolithe erscheinen unter der Einwirkung von polarisiertem Licht optisch in einer Kleeblatt-ähnlichen Struktur mit einer Größe von 5 µm bis 10 µm und sind nahezu lückenlos über den gesamten inneren Bereich des Materials verteilt, wie Abbildung IV-10 verdeutlicht.

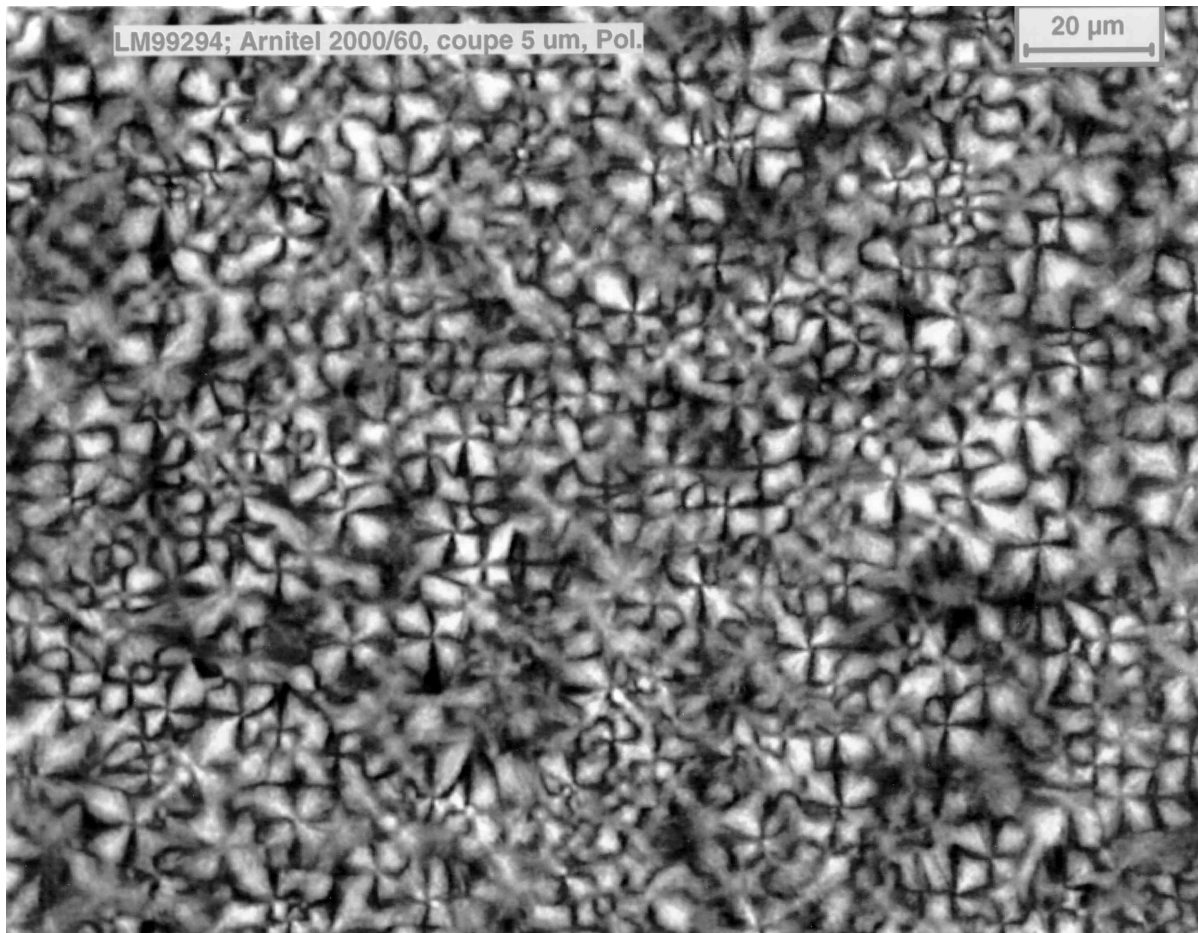


Abbildung IV-10³ : Lichtmikroskopische Aufnahme des „unbehandelten“ PBT/PTMO-Blockcopolymers unter Verwendung eines Polarisationsfilters. Aufnahme des inneren Bereiches des Polymerschnitts.

Während die Abbildung IV-10 eine Aufnahmen des inneren Bereiches des Polymerschnitts mit seiner homogenen Struktur zeigt, ist in Abbildung IV-11 der Randbereich des Schnitts der unbehandelten Probe zu sehen. Man erkennt am linken oberen Rand dieser Aufnahme dieselben sphärolithischen Strukturen wie auf der Aufnahme aus dem Materialinneren. Je näher man bei der Betrachtung der Aufnahme nun dem Randbereich des Materials kommt (rechter unterer Bereich der Abbildung IV-11), desto weniger sphärolithische Strukturen sind noch sichtbar. In einem etwa 50 µm breiten Bereich unmittelbar an der Materialkante sind überhaupt keine kristallinen Bereiche in Form von Sphärolithen mehr erkennbar, sondern die schon erwähnte Mischphase aus kleinen, sich durchdringenden kristallinen und amorphen Bereichen des Polymermaterials.

³ Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung IV-10 und IV-11 wurden freundlicherweise von Dr. W. Gabriëlse, DSM Research BV., Geleen (Niederlande) zur Verfügung gestellt.

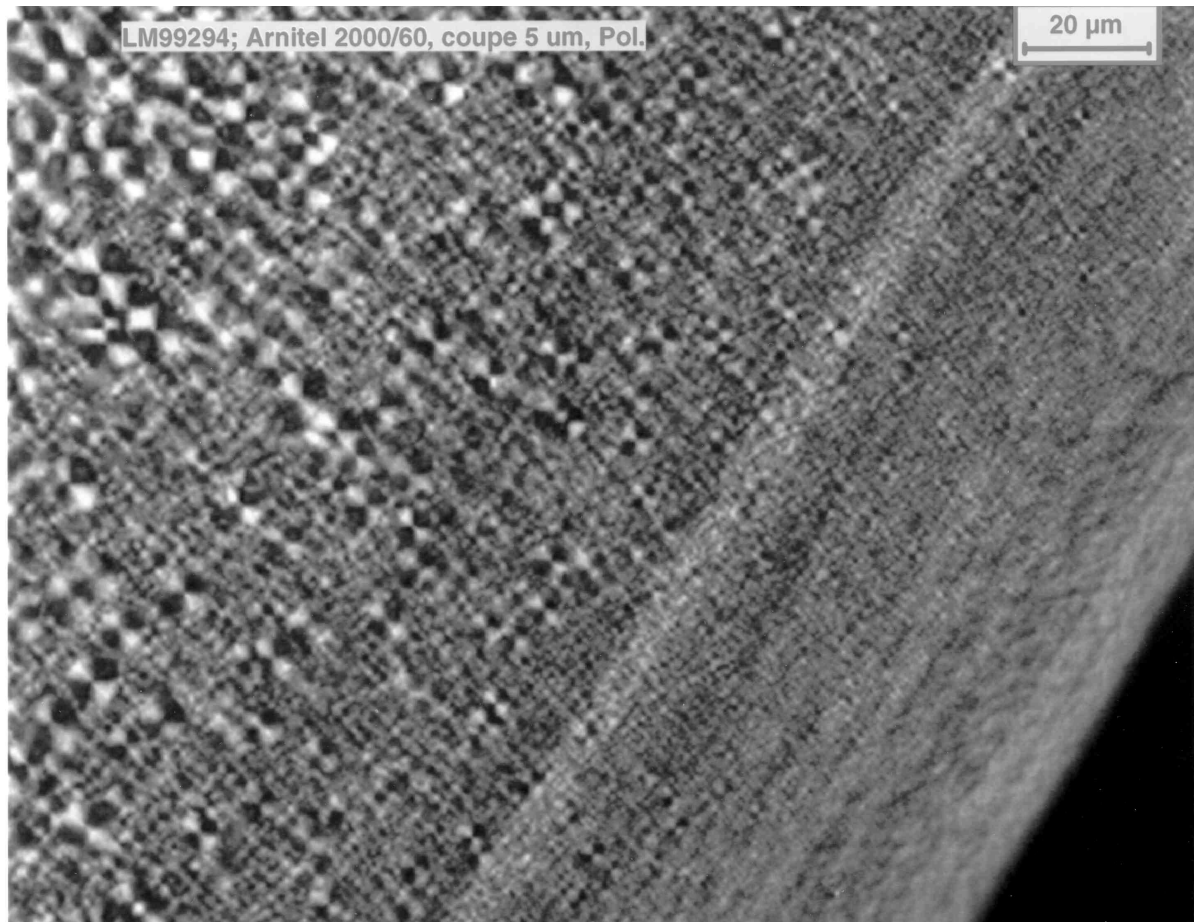


Abbildung IV-11³ : Lichtmikroskopische Aufnahme des unbehandelten PBT/PTMO-Blockcopolymers unter Verwendung eines Polarisationsfilters. Aufnahme eines Randbereichs des Polymerschnitts.

Der Grund für diese Strukturänderung an den Kanten des Materials ist in der Verarbeitung des Polymers zu finden. Beim hier angewandten Spritzgußverfahren wird das Polymer bei Temperaturen jenseits des Schmelzpunktes durch einen Extruder in die Gießform gepreßt. Der Teil des Polymers, der dabei in unmittelbarem Kontakt mit den relativ kalten Gießformwänden kommt, kühlt sehr schnell ab, so daß die Möglichkeit der langsamen Kristallisation und damit der Sphärolithbildung am Randbereich des unbehandelten Polymermaterials nicht gegeben ist. Im Inneren des Materials ist demgegenüber eine langsamere Abkühlung des Materials gewährleistet, so daß hier eine ausgeprägte Sphärolithbildung möglich ist.

Die thermisch behandelte PBT/PTMO-Probe weist, ähnlich der Struktur an den Materialrändern der unbehandelten Probe, innerhalb des gesamten Materials nur noch wenige sphärolithische Strukturen auf. Die für eine Sphärolithbildung notwendige, langsame

³ Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung IV-10 und IV-11 wurden freundlicherweise von Dr. W. Gabriëse, DSM Research BV., Geleen (Niederlande) zur Verfügung gestellt.

Kristallisation ist im gesamten Material durch die sehr schnelle Abkühlung der Polymer-Schmelze („Abschrecken“) weitgehend unterbunden worden.

Trotz dieser markanten, strukturellen Unterschiede zwischen der unbehandelten und der behandelten PBT/PTMO-Polymerprobe ist in konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in diesen beiden Materialien, wie Abbildung IV-12 verdeutlicht, lediglich ein vernachlässigbar kleiner Unterschied in der chemischen Verschiebung der Adsorptionssignale erkennbar.

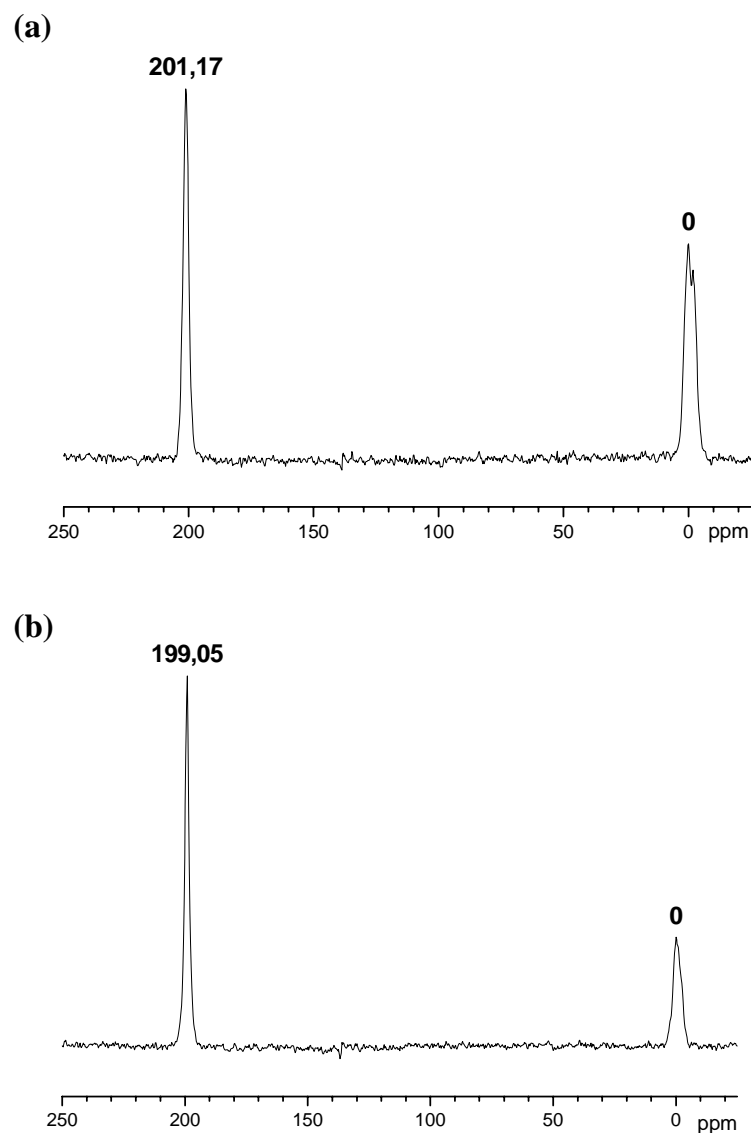


Abbildung IV-12: ^{129}Xe -Spektren von Xenon in (a) PBT/PTMO-Blockcopolymer „unbehandelt“ (b) PBT/PTMO-Blockcopolymer „behandelt“.

Tabelle IV-4 und Abbildung IV-13 enthalten die Ergebnisse der durchgeführten ^{129}Xe -PFG-NMR-Messungen an den beiden PBT/PTMO-Proben. Bei der Durchführung der PFGSE-NMR-Experimente war bei diesen beiden Proben eine Akkumulation von 800 Scans pro Spektrum erforderlich, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, was zu einer Meßzeit von ca. 24 Stunden pro Diffusionskoeffizient bei einer definierten Diffusionszeit führte. Die bei den jeweiligen PFG-NMR-Messungen verwendeten Längen der Feldgradienten-Pulse δ und die experimentell ermittelten ^{129}Xe -NMR-Signalintensitäten $E(q)$, aus denen über Gleichung II-93 die Xenon-Diffusionskoeffizienten D berechnet wurden, sind in Kapitel 7 (Anhang) in den Tabellen VII-4 und VII-5 aufgeführt. Alle angegebenen Fehler stammen aus den Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D .

Tabelle IV-4: Xenon-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $D(\Delta)$ in PBT/PTMO-Blockcopolymer (unbehandelt/behandelt). Alle angegebenen Fehler stammen aus den Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D .

Diffusionszeit Δ	$D(\Delta)$ [m^2/s]	$D(\Delta)$ [m^2/s]
	PBT/PTMO unbehandelt	PBT/PTMO behandelt
20 ms	$(5,90 \pm 0,22) \times 10^{-11}$	$(7,28 \pm 0,19) \times 10^{-11}$
50 ms	$(4,16 \pm 0,14) \times 10^{-11}$	$(4,81 \pm 0,18) \times 10^{-11}$
100 ms	$(4,26 \pm 0,11) \times 10^{-11}$	$(4,64 \pm 0,10) \times 10^{-11}$
200 ms	$(3,59 \pm 0,13) \times 10^{-11}$	$(4,31 \pm 0,13) \times 10^{-11}$
300 ms	$(3,82 \pm 0,12) \times 10^{-11}$	$(4,62 \pm 0,11) \times 10^{-11}$
400 ms	$(4,20 \pm 0,09) \times 10^{-11}$	$(4,75 \pm 0,06) \times 10^{-11}$
500 ms	$(4,59 \pm 0,10) \times 10^{-11}$	$(4,65 \pm 0,14) \times 10^{-11}$
600 ms	$(5,14 \pm 0,11) \times 10^{-11}$	$(4,66 \pm 0,13) \times 10^{-11}$

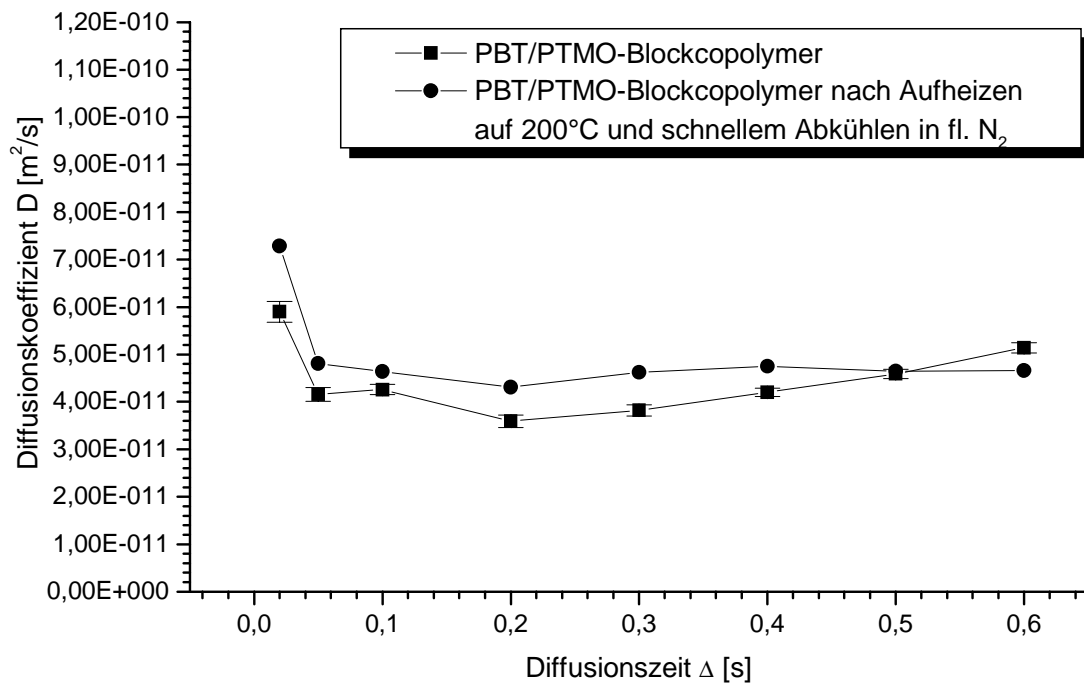


Abbildung IV-13: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ von Xenon in PBT/PTMO-Blockcopolymer Proben (unbehandelt / behandelt).

Tabelle IV-5: Mittlere quadratische örtliche Veränderung in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $\langle r^2(\Delta) \rangle$ von Xenon in den PBT/PTMO-Blockcopolymeren (unbeh. / beh.).

Diffusionszeit Δ	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]	
	PBT/PTMO unbehandelt	PBT/PTMO behandelt
20 ms	$7,08 \pm 0,27$	$8,74 \pm 0,23$
50 ms	$12,48 \pm 0,429$	$14,43 \pm 0,54$
100 ms	$25,56 \pm 0,63$	$27,84 \pm 0,56$
200 ms	$43,08 \pm 1,596$	$51,72 \pm 1,56$
300 ms	$68,76 \pm 2,16$	$83,16 \pm 1,98$
400 ms	$100,8 \pm 2,136$	$114,01 \pm 1,32$
500 ms	$137,7 \pm 2,964$	$139,50 \pm 4,20$
600 ms	$185,04 \pm 3,96$	$167,76 \pm 4,68$

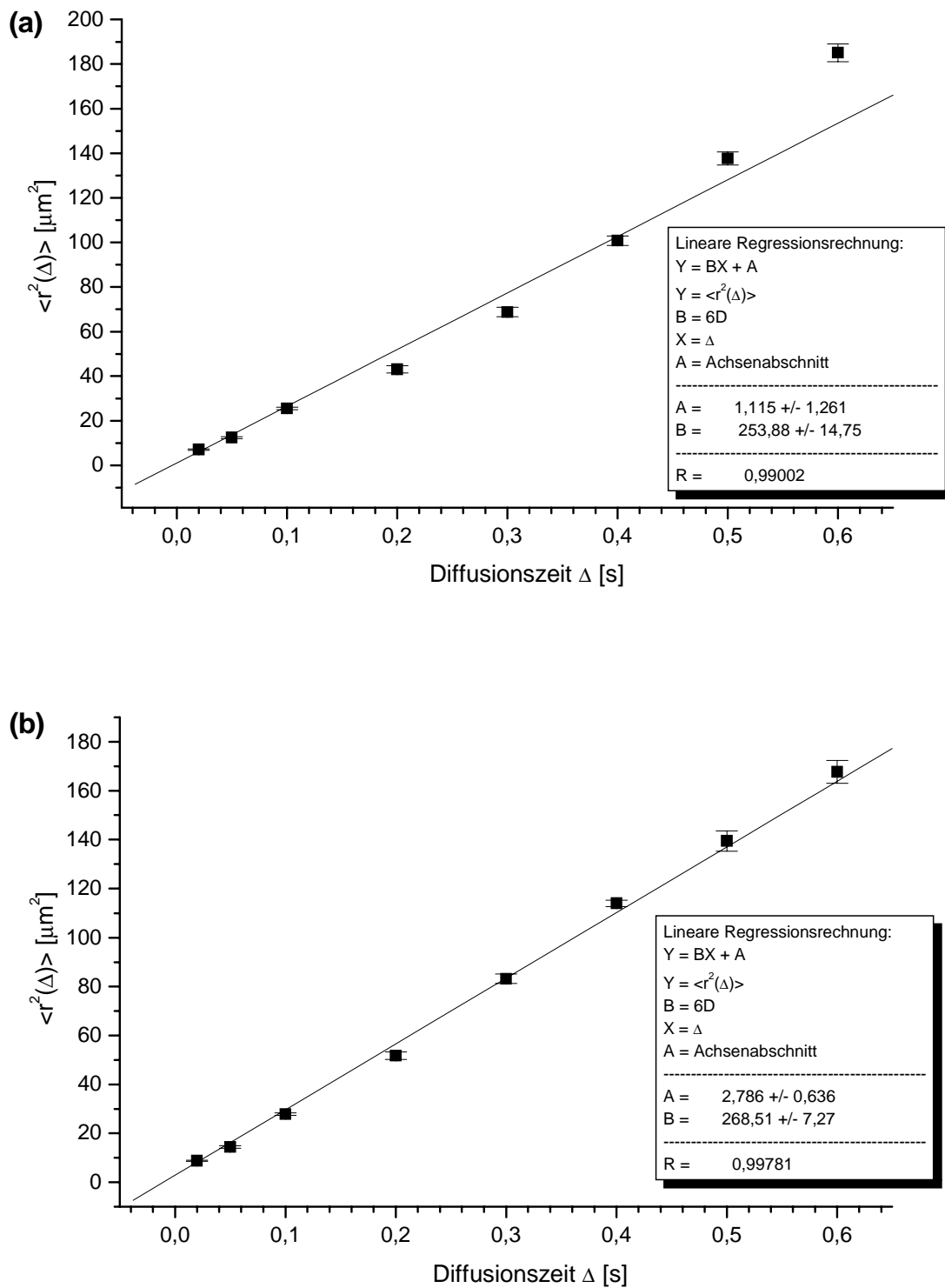


Abbildung IV-14⁴ : Auftragung der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung $\langle r^2(\Delta) \rangle$ gegen die Diffusionszeit Δ von Xenon in (a) der unbehandelten PBT/PTMO-Probe (b) der behandelten PBT/PTMO-Probe.

⁴ Alle linearen Regressionsrechnungen in diesem Kapitel wurden mit der Software *Microcal Origin 5.0*, gewichtet nach der Größe der Fehlergrenzen, durchgeführt („Linear Fit; Error as Weight“).

Den $D(\Delta)$ -Daten in Tabelle IV-4 und Abbildung IV-13 kann man entnehmen, daß der Wert für D über den gesamten hier gewählten Δ -Bereich konstant und in beiden PBT/PTMO-Proben identisch ist. Zwar ist der Wert für $D(\Delta = 20 \text{ ms})$ in beiden Proben geringfügig größer als im Bereich längerer Diffusionszeiten, dieser Anstieg ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen kleinen Anteil nicht vollständig immobilisierter Polymerstücke im NMR-Probenröhrchen zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.2.). Der Anstieg von $D(\Delta)$ in der behandelten PBT/PTMO-Probe um etwa $2,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ entspricht bei einer Diffusionszeit von 20 ms gemäß Gleichung II-24 einem Unterschied in der Wurzel der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung der Xenonatome $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ um etwa $1,7 \text{ }\mu\text{m}$. Dieser Fehler ist also als geringfügig zu bezeichnen, wirkt sich aber bei extrem kurzen Diffusionszeiten aufgrund der geringeren örtlichen Veränderung der Xenonatome stärker aus, da es sich um einen absoluten Fehler handelt.

Trotz der strukturellen Unterschiede in den beiden PBT/PTMO-Proben (unbehandelt / behandelt) ist das Diffusionsverhalten in beiden Proben offensichtlich nahezu identisch. Die im Vorfeld vermutete „anomale Diffusion“, die durch die kristallinen Bereiche in einem Polymer hervorgerufen werden könnte, ist daher nicht existent. Eine solche gehinderte Diffusion hätte danach hypothetisch zu einer $D(\Delta)$ -Funktion geführt, die bei kleinen Diffusionszeiten einen deutlich größeren Wert für D aufgewiesen hätte, um dann, analog zur Theorie von Mitra (Kapitel 2.3.3.) gemäß Abbildung II-15, im „tortuosity-Bereich“ linear zu verlaufen. Auch die deutlich unterschiedliche Anordnung der kristallinen Bereiche in den beiden PBT/PTMO-Proben („unbehandelt“ / „behandelt“) führt nicht zu den im Vorfeld hypothetisch angenommenen unterschiedlichen Verläufen der $D(\Delta)$ -Funktionen in den beiden PBT/PTMO-Materialien.

Vielmehr deuten die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in diesen beiden Proben darauf hin, daß für das Diffusionsverhalten von Xenon in den jeweiligen amorphen Phasen identische Bedingungen vorherrschen. Eine Vertiefung dieser Diskussion erfolgt im letzten Teil dieses Kapitels.

Tabelle IV-5 und Abbildung IV-14 enthalten die aus diesen $D(\Delta)$ -Werten über Gleichung II-24 errechneten, mittleren quadratischen örtlichen Veränderungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $\langle r^2(\Delta) \rangle$. Wie man beiden Auftragungen entnehmen kann, steigt $\langle r^2(\Delta) \rangle$ linear

an mit der Diffusionszeit. Die durchgeführten linearen Regressionsrechnungen ergeben, daß beide Regressionsgraden durch den Achsenursprung verlaufen, wobei die Korrelationskoeffizienten R eine sehr gute lineare Korrelationen beider Funktionen verdeutlichen ($R > 0,99$). Diese graphischen Auftragungen bestätigen nochmals, daß hier „normale Diffusion“ vorliegt. Bei „anomaler Diffusion“, im Sinne einer Zeitabhängigkeit der $D(\Delta)$ -Funktion, könnte keine lineare Regressionsgerade, die durch den Achsenursprung verläuft, resultieren.

■ EPDM und Polyisopren

Der Probenbeschreibung in Kapitel 3.1.2. ist zu entnehmen, daß es sich bei dem hier verwendeten EPDM um ein teilkristallines Sequenz-Copolymer handelt. Die kristallinen Bereiche sind in den Polyethylen-Sequenzen des Polymers lokalisiert und bilden physikalische Vernetzungspunkte. Der sehr hohe PE-Anteil in diesem EPDM (70 %) führt zu einem Anteil von ca. 30 % kristalliner Bereiche innerhalb des Materials [82]. Darüber hinaus wurde mit dem in Kapitel 3.1.3. beschriebenen synthetischen Polyisopren noch ein chemisch durch Vulkanisation über Schwefelbrücken vernetztes Elastomer zum Vergleich untersucht.

Die konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in den beiden Proben in Abbildung IV-15 sind, wie im Falle der PBT/PTMO-Blockcopolymeren, bezüglich der chemischen Verschiebung der Adsorptionssignale sehr ähnlich und nicht geeignet, um strukturelle Unterschiede in den beiden Proben zu untersuchen. Allerdings sind deutliche Unterschiede im Verhältnis der Signalintensität der Xenon-Gassignale zur Signalintensität der Xenon-Adsorptionsspeaks in den beiden Spektren erkennbar. Prinzipiell ist es möglich, diese Verhältnisse der Signalintensitäten zueinander heranzuziehen, um relative Aussagen über den Anteil an amorphen Regionen in den Materialien zu machen. Interpretationen auf dieser Basis können allerdings problematisch sein, da beim Vergleich zweier Proben auf diese Weise gewährleistet sein muß, daß exakt die gleiche Menge an Polymermaterial während der Experimente in der RF-Spule lokalisiert ist.

Speziell im Falle der EPDM-Probe und der Polyisopren-Probe war die experimentelle Realisation dieses Aspektes nicht gegeben, da Form und Größe der zerkleinerten Polymerpartikel stark differierten, so daß der Anteil an freiem Volumen in den NMR-Röhrchen unterschiedlich groß war.

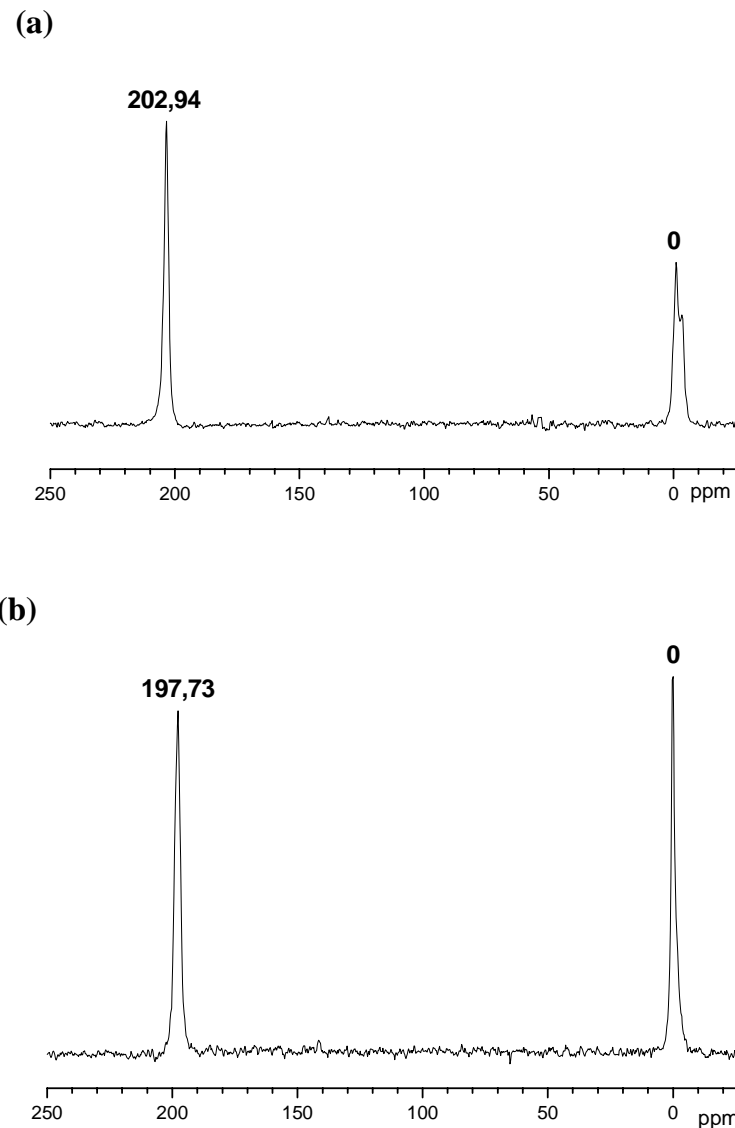


Abbildung IV-15: ^{129}Xe -Spektren von Xenon in (a) EPDM und (b) Polyisopren.

Tabelle IV-6 und Abbildung IV-16 enthalten die Ergebnisse der durchgeführten ^{129}Xe -PFG-NMR-Messungen an den Proben EPDM und Polyisopren. Bei der Durchführung der PFGSE-NMR-Experimente war bei diesen beiden Proben eine Akkumulation von 400 Scans pro Spektrum für ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis notwendig, was zu einer Meßzeit von ca. 12 Stunden pro Diffusionskoeffizient bei einer definierten Diffusionszeit führt. Die verwendeten Längen der Feldgradienten-Pulse δ und die experimentell ermittelten ^{129}Xe -NMR-Signalintensitäten $E(q)$, aus denen über Gleichung II-93 die Xenon-Diffusionskoeffizienten D berechnet wurden, sind in Kapitel 7 in Tabelle VII-6 und VII-7 aufgeführt.

Tabelle IV-6: Xenon-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $D(\Delta)$ in EPDM und Polyisopren. Alle angegebenen Fehler stammen aus den Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D .

Diffusionszeit Δ	$D(\Delta)$ [m^2/s]	$D(\Delta)$ [m^2/s]
	EPDM	Polyisopren
20 ms	$(5,07 \pm 0,14) \times 10^{-11}$	$(1,08 \pm 0,03) \times 10^{-10}$
50 ms	$(4,31 \pm 0,18) \times 10^{-11}$	$(9,93 \pm 0,26) \times 10^{-11}$
100 ms	$(4,37 \pm 0,12) \times 10^{-11}$	$(9,87 \pm 0,19) \times 10^{-11}$
200 ms	$(4,88 \pm 0,18) \times 10^{-11}$	$(9,91 \pm 0,13) \times 10^{-11}$
300 ms	$(4,32 \pm 0,10) \times 10^{-11}$	$(9,54 \pm 0,20) \times 10^{-11}$
400 ms	$(4,74 \pm 0,13) \times 10^{-11}$	$(1,14 \pm 0,04) \times 10^{-10}$
500 ms	$(4,75 \pm 0,18) \times 10^{-11}$	$(1,12 \pm 0,05) \times 10^{-10}$
600 ms	$(5,84 \pm 0,23) \times 10^{-11}$	$(1,02 \pm 0,03) \times 10^{-10}$

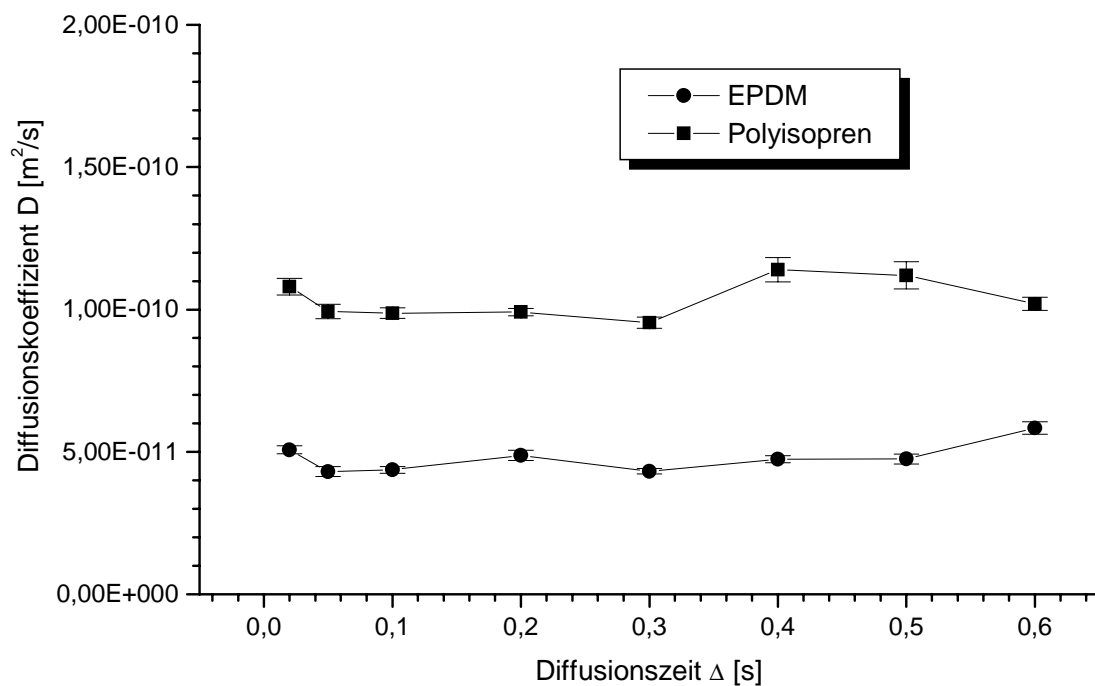


Abbildung IV-16: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ von Xenon in EPDM und Polyisopren.

Die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in EPDM und Polyisopren (Tabelle VI-6 und Abbildung IV-16) verdeutlichen, daß auch in diesen beiden Proben $D(\Delta)$ über den gesamten hier gewählten Diffusionszeitbereich konstant ist. Auch in EPDM führt der dreißigprozentige Kristallinitätsanteil innerhalb des Materials nicht zu einer Zeitabhängigkeit des Xenon-Diffusionskoeffizienten. Auffällig ist darüber hinaus der relativ große Unterschied in Xenon-Diffusionskoeffizienten zwischen beiden Proben.

Die Ergebnisse der Berechnung der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung $\langle r^2(\Delta) \rangle$ (Abbildung IV-17) stellen demzufolge wiederum eine eindeutig lineare Funktion dar, wie die entsprechenden Regressionsrechnungen verdeutlichen, wobei die Regressionsgeraden in beiden Fällen ebenfalls durch den Achsenursprung verlaufen.

Tabelle IV-7: Mittlere quadratische örtliche Veränderung in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $\langle r^2(\Delta) \rangle$ von Xenon in EPDM und Polyisopren.

Diffusionszeit Δ	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]
	EPDM	Polyisopren
20 ms	$6,08 \pm 0,17$	$12,96 \pm 0,36$
50 ms	$12,93 \pm 0,54$	$29,80 \pm 0,77$
100 ms	$26,22 \pm 0,72$	$59,22 \pm 1,12$
200 ms	$58,56 \pm 2,16$	$118,92 \pm 1,55$
300 ms	$77,76 \pm 1,73$	$171,72 \pm 3,53$
400 ms	$113,76 \pm 3,00$	$273,60 \pm 10,32$
500 ms	$142,50 \pm 5,28$	$336,05 \pm 14,40$
600 ms	$210,24 \pm 8,06$	$367,20 \pm 8,28$

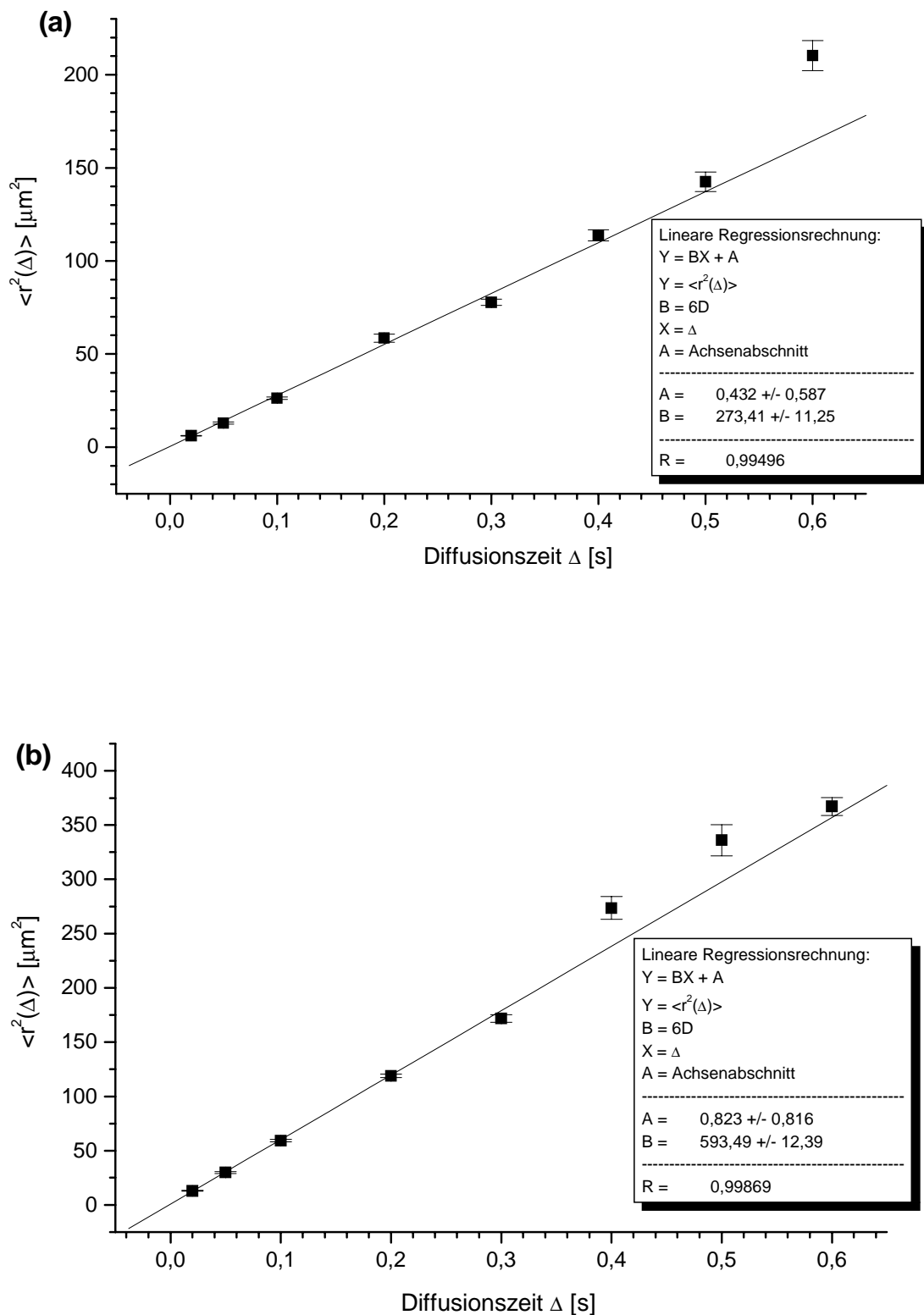


Abbildung IV-17: Auftragung der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung $\langle r^2(\Delta) \rangle$ gegen die Diffusionszeit Δ von Xenon in (a) EPDM (b) Polyisopren. Errechnet aus den experimentellen Daten in Tabelle IV-6 über Gleichung II-24.

■ HDPE, LLDPE und C₂C₈-Copolymer

Wie Kapitel 3.1.5. zu entnehmen ist, werden Polyethylene nach ihren Dichten klassifiziert. Der strukturelle Parameter, der die Dichte eines Polyethylens maßgeblich beeinflusst, ist der Anteil an kristallinen Bereichen innerhalb des Polymers. Ein vollständig kristallines PE hätte demnach theoretisch die Dichte von ca. 1 g/cm³, während die Dichte des Materials mit steigendem amorphen Anteil sukzessive fällt. Das zusätzlich untersuchte C₂C₈-Copolymer weist aufgrund des sehr hohen 1-Octen Anteils im Polymerisat (43 %) einen extrem niedrigen kristallinen Anteil korrespondierend mit einer extrem niedrigen Dichte auf. Dieses Material ist auch bezüglich seiner Konsistenz als deutlich elastischer im Vergleich zu den eher rigiden PE-Polymeren zu bezeichnen.

Abbildung IV-18 zeigt die konventionellen ¹²⁹Xe-NMR-Spektren der beiden hier verglichenen unterschiedlichen PE-Typen HDPE (High Density Polyethylen) und LLDPE (Linear Low Density Polyethylen) sowie des C₂C₈-Copolymers. Diesen konventionellen ¹²⁹Xe-NMR-Spektren der drei Proben ist zu entnehmen, daß die chemischen Verschiebungen der Xenon-Adsorptionssignale wiederum nahezu identisch sind. Eine detailliertere Diskussion zu diesem Sachverhalt folgt in Kapitel 4.4..

Wie im letzten Abschnitt dargelegt, kann der Vergleich der Verhältnisse der Adsorptions-Signalintensitäten zu den Xenongas-Signalintensitäten problematisch sein. Im Falle dieser drei Proben waren allerdings größenordnungsmäßig identische Polymermengen in den Probenröhrchen lokalisiert, wodurch sich qualitativ der unterschiedlich große amorphe Anteil innerhalb der Polymermaterialien anhand der konventionellen ¹²⁹Xe-NMR-Spektren erkennen läßt. Die Größe des Adsorptionssignals relativ zum Xenongas-Signal nimmt von HDPE über LLDPE zum C₂C₈-Copolymer deutlich zu, während der kristalline Anteil in den Proben in der selben Richtung abnimmt. Demzufolge steigt offensichtlich der Anteil innerhalb der Polymermaterialien, in dem sich Xenon aufhalten kann, in der selben Richtung an, was wiederum belegt, daß die Xenonatome ausschließlich in den amorphen Regionen eines Polymers lokalisiert sind.

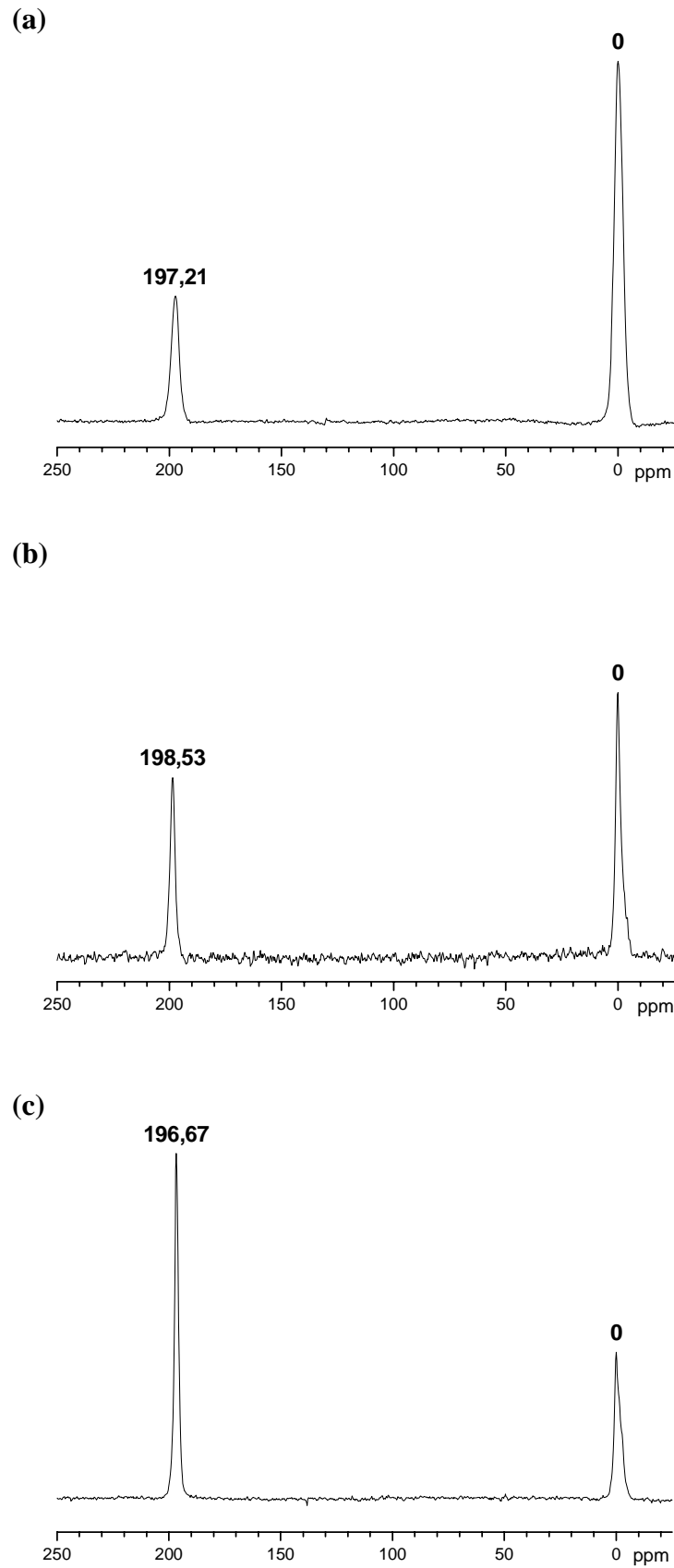


Abbildung IV-18: ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in (a) HDPE (b) LLDPE (c) C_2C_8 -Copolymer.

Die Tabellen IV-8 und IV-9 sowie die Abbildungen IV-19 und IV-20 enthalten die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in diesen drei Proben. Im Falle der HDPE-Probe konnte D bei Diffusionszeiten kürzer als 200 ms mit der hier verwendeten NMR-Ausstattung nicht mehr mit akzeptablen Fehlergrenzen gemessen werden, da der Xenon-Diffusionskoeffizient in dieser Probe mit $D \approx 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ sehr klein ist.

Gemäß der Auswertungsgleichung (Gleichung II-93) ist die, während eines PFG-NMR-Experiments erzielbare Signalabnahme eine Funktion von γ , δ , Δ , G und D . Aus gerätespezifischen Gründen ist die maximal anlegbare Feldgradientenstärke auf $G = 4,38 \text{ T/m}$ und die maximal einstellbare Länge des Feldgradientenpulses δ auf 2,5 ms begrenzt. Unter Verwendung dieser Maximalwerte für δ und G und bei Verkürzung von Δ auf 100 ms ist im Falle der HDPE-Probe experimentell nur noch eine Signalabnahme auf ca. 70 % Restsignal innerhalb einer Meßreihe gegeben. Um aber eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erlangen, ist bei einem relativ schlechten Signal/Rausch-Verhältnis, wie es im Falle der HDPE-Probe vorliegt, eine Abnahme auf mindestens 50 % Restsignal erforderlich. Das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis resultiert dabei vornehmlich aus dem schon erwähnten, relativ großen kristallinen und damit korrespondierend relativ kleinen amorphen Anteil innerhalb des Polymers. Von einer Erhöhung der Anzahl der Scans wurde abgesehen, da bei dieser Probe schon eine Akkumulation von 1000 Scans pro Spektrum durchgeführt wurde, woraus eine Meßzeit von ca. 32 Stunden pro Xenon-Diffusionskoeffizient resultierte.

Im Gegensatz dazu war das Signal/Rausch-Verhältnis bei der LLDPE-Probe deutlich besser und darüber hinaus der Xenon-Diffusionskoeffizient etwa um den Faktor vier größer, so daß hier alle Werte für $D(\Delta)$, mit Ausnahme des Wertes bei einer Diffusionszeit von 20 ms, gemessen werden konnten. Bei der LLDPE-Probe wurden 800 Scans pro Spektrum akkumuliert, während bei der C_2C_8 -Copolymer-Probe 400 Scans pro Spektrum ausreichten. Die experimentell ermittelten Signalintensitäten $E(q)$ und die bei den PFG-NMR-Experimenten eingestellten δ -Werte sind wiederum in Kapitel 7.3 tabellarisch aufgeführt (Tabelle VII-8, VII-9 und VII-10).

Tabelle IV-8: Xenon-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $D(\Delta)$ in HDPE, LLDPE und C_2C_8 -Copolymer. Alle angegebenen Fehler stammen aus den Regressionsrechnungen zur Ermittlung von D .

Diffusionszeit Δ	$D(\Delta)$ [m^2/s] HDPE	$D(\Delta)$ [m^2/s] LLDPE	$D(\Delta)$ [m^2/s] C_2C_8 -Copolymer
20 ms	-	-	$(7,54 \pm 0,27) \times 10^{-11}$
50 ms	-	$(1,56 \pm 0,12) \times 10^{-11}$	$(7,82 \pm 0,19) \times 10^{-11}$
100 ms	-	$(1,48 \pm 0,05) \times 10^{-11}$	$(8,07 \pm 0,18) \times 10^{-11}$
200 ms	$(5,79 \pm 0,25) \times 10^{-12}$	$(1,54 \pm 0,05) \times 10^{-11}$	$(7,13 \pm 0,13) \times 10^{-11}$
300 ms	$(6,63 \pm 0,39) \times 10^{-12}$	$(1,24 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	$(8,14 \pm 0,20) \times 10^{-11}$
400 ms	$(5,77 \pm 0,18) \times 10^{-12}$	$(1,28 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	$(7,50 \pm 0,25) \times 10^{-11}$
500 ms	$(5,75 \pm 0,19) \times 10^{-12}$	$(1,32 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	$(8,55 \pm 0,11) \times 10^{-11}$
600 ms	$(5,60 \pm 0,25) \times 10^{-12}$	$(1,58 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	$(7,97 \pm 0,09) \times 10^{-11}$

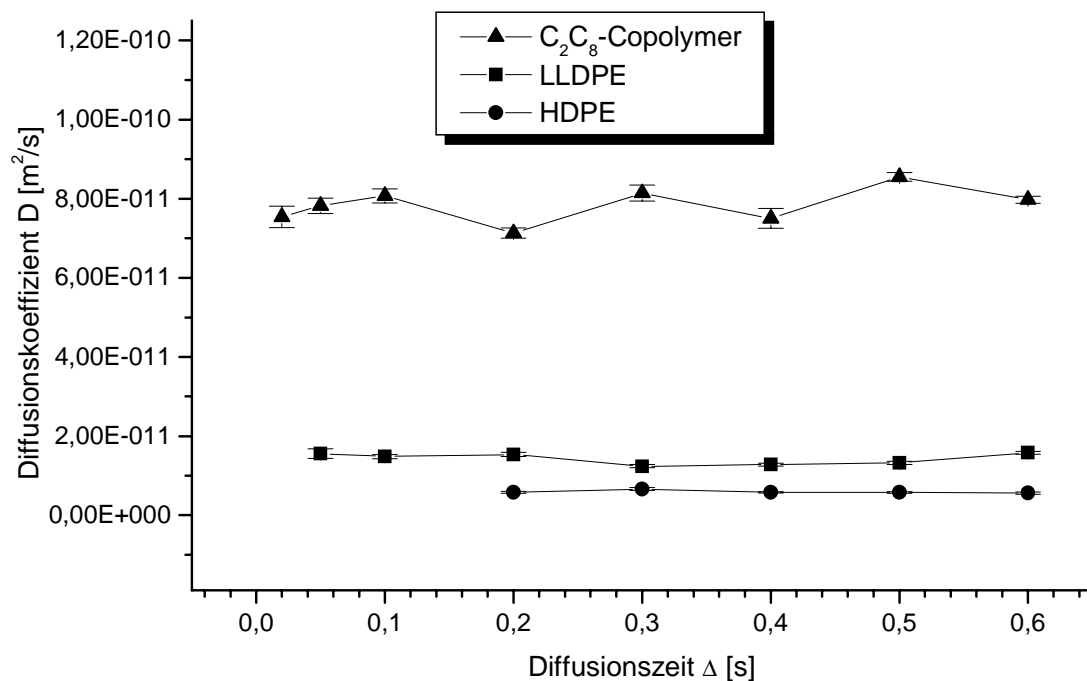
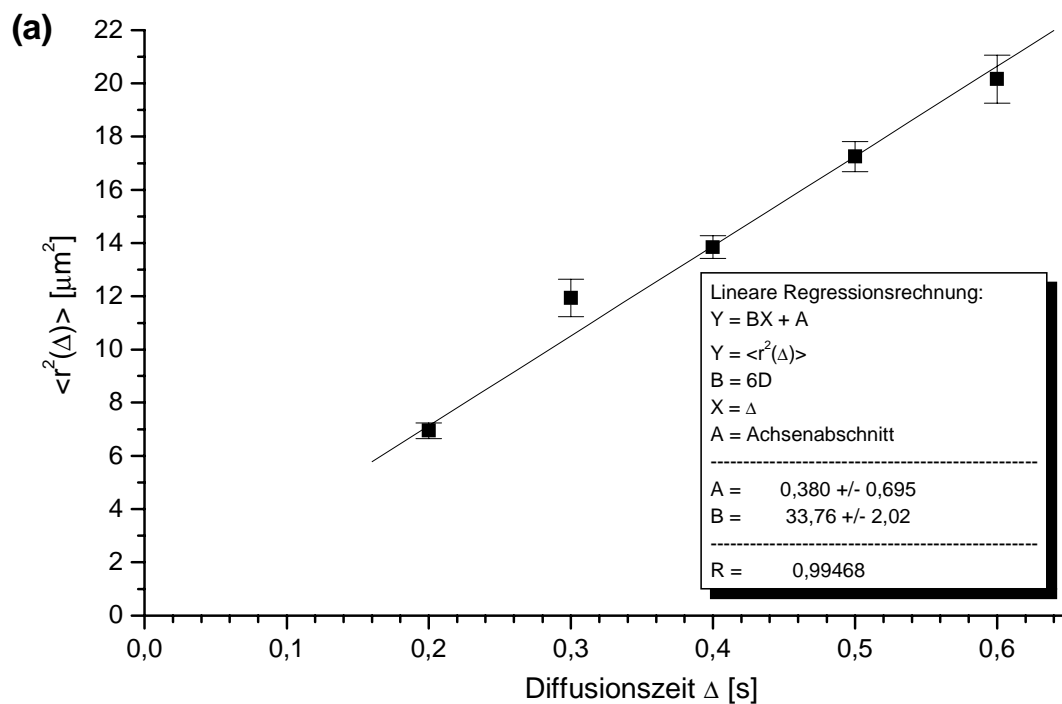


Abbildung IV-19: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ von Xenon in HDPE, LLDPE und C_2C_8 -Copolymer.

Tabelle IV-9: Mittlere quadratische örtliche Veränderung in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $\langle r^2(\Delta) \rangle$ von Xenon in HDPE, LLDPE und C₂C₈-Copolymer.

Diffusionszeit Δ	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]	$\langle r^2(\Delta) \rangle$ [μm^2]
	HDPE	LLDPE	C ₂ C ₈ -Copolymer
20 ms	-	-	9,05 ± 0,32
50 ms	-	4,68 ± 0,36	23,46 ± 0,57
100 ms	-	8,88 ± 0,32	48,42 ± 1,08
200 ms	6,95 ± 0,30	18,48 ± 0,64	85,56 ± 1,56
300 ms	11,93 ± 0,702	22,32 ± 0,79	146,52 ± 3,60
400 ms	13,85 ± 0,432	30,72 ± 0,84	180,00 ± 6,02
500 ms	17,25 ± 0,57	39,60 ± 1,11	256,55 ± 3,30
600 ms	20,16 ± 0,90	56,88 ± 1,29	286,92 ± 3,09



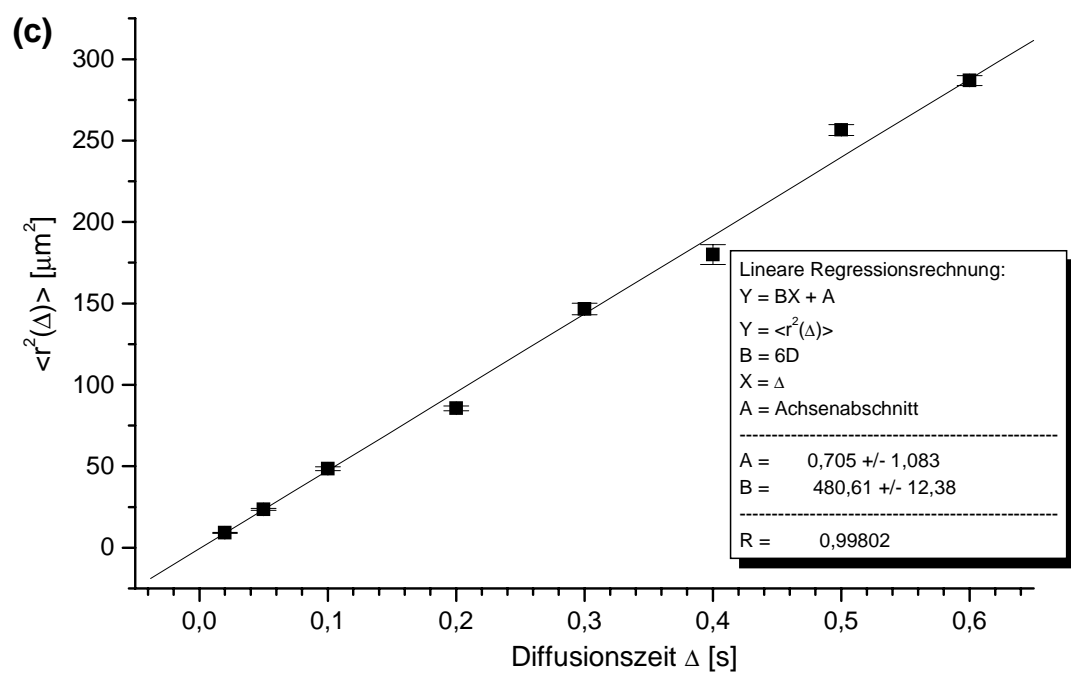
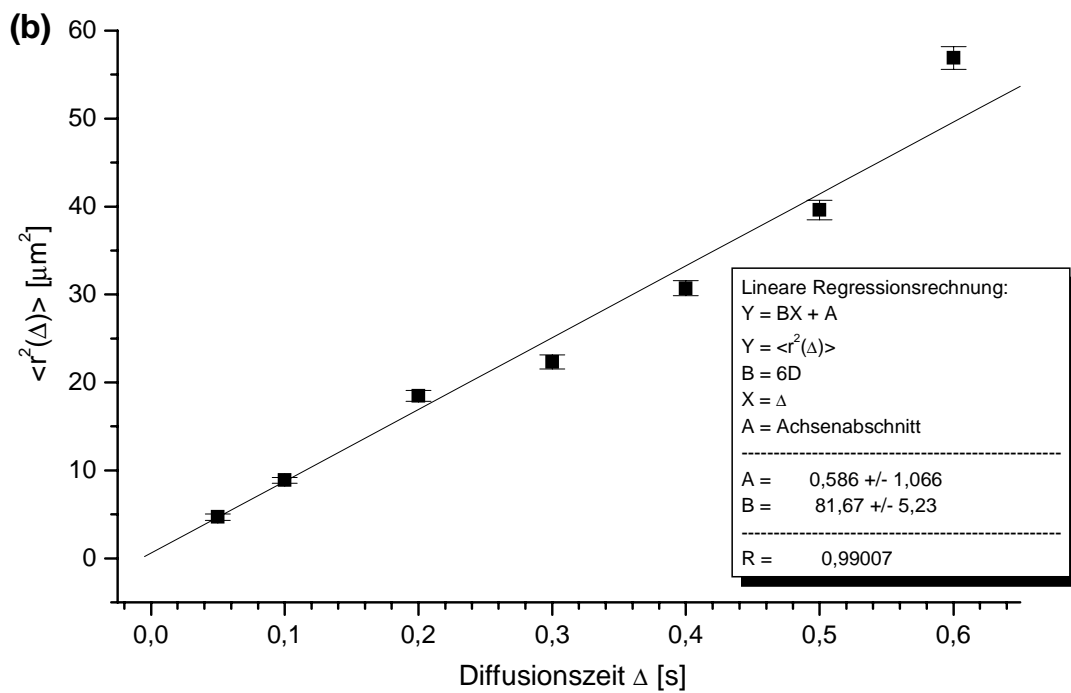


Abbildung IV-20: Auftragung der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung $\langle r^2(\Delta) \rangle$ gegen die Diffusionszeit Δ von Xenon in (a) HDPE (b) LLDPE (c) C_2C_8 -Copolymer. Errechnet aus den experimentellen Daten in Tabelle IV-8 über Gleichung II-24.

Wie schon bei den zuvor untersuchten Polymeren ist der Xenon-Diffusionskoeffizient auch in HDPE, LLDPE und im C₂C₈-Copolymer konstant über den gesamten hier gewählten Δ -Bereich. Der unterschiedlich große kristalline Anteile in den drei Polymeren sorgt auch hier nicht für eine Zeitabhängigkeit des Xenon-Diffusionskoeffizienten.

Die in Abbildung IV-20 aufgetragenen $\langle r^2(\Delta) \rangle$ -Funktionen belegen wiederum das normale Diffusionsverhalten von Xenon in diesen drei Materialien, da die linearen Regressionsgeraden durch den Achsenursprung verlaufen.

■ Zusammenfassende Diskussion

Tabelle VI-10 und Abbildung VI-21 fassen die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen aller in diesem Kapitel untersuchten Polymere zusammen. Die dort aufgeführten mittleren Xenon-Diffusionskoeffizienten \bar{D} wurden aus den Regressionsrechnungen der Auftragungen der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecken von Xenon in den einzelnen Polymeren gegen die Diffusionszeit (Abbildungen IV-14, IV-17 und IV-20) errechnet.

Tabelle VI-10: Mittlerer Xenon-Diffusionskoeffizient \bar{D} aus dem Diffusionszeitintervall zwischen $\Delta = 20$ und 600 ms, errechnet per linearer Regressionsrechnung, gewichtet nach der Größe der Fehler.

Probe	\bar{D} im Bereich zwischen $\Delta = 20$ ms und $\Delta = 600$ ms
PBT/PTMO-Copolymer unbeh.	$4,23 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
PBT/PTMO-Copolymer beh.	$4,48 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
EPDM	$4,56 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Polyisopren	$9,89 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
HDPE	$5,63 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
LLDPE	$1,36 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
C ₂ C ₈ -Copolymer	$8,01 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

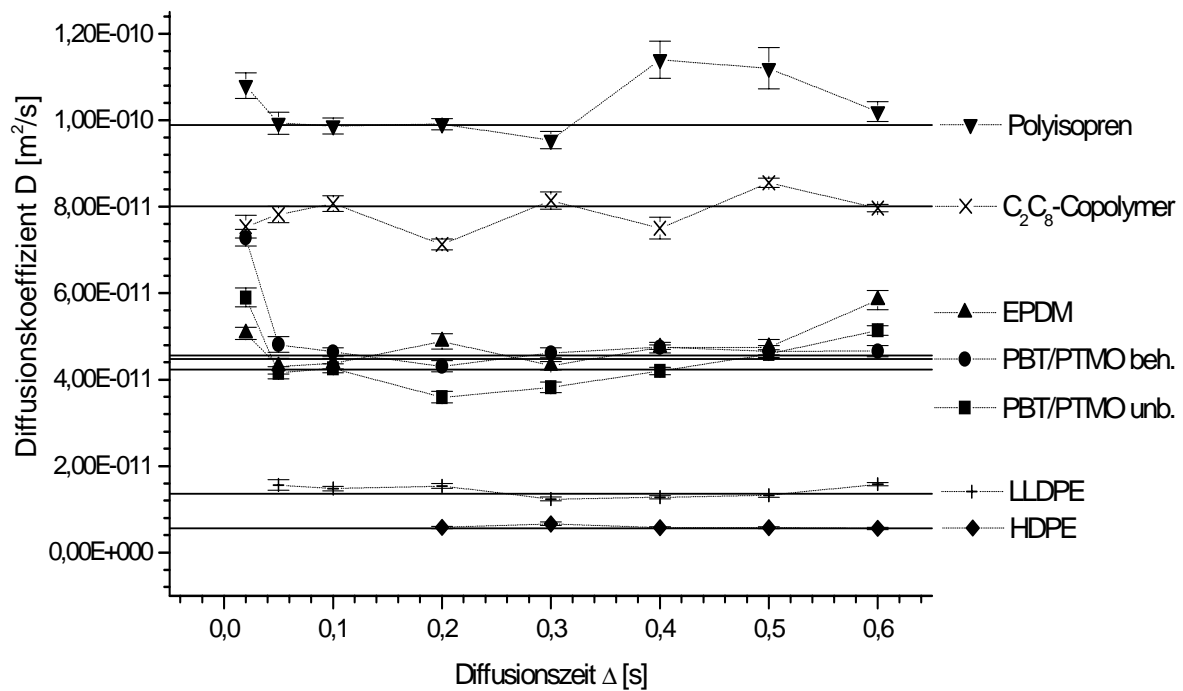


Abbildung IV-21: Xenon-Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $D(\Delta)$ in PBT/PTMO-Blockcopolymer (behandelt / unbehandelt), EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE und C_2C_8 -Copolymer. Die linearen Regressionsrechnungen wurden mit der Software Microcal Origin 5.0, gewichtet nach der Größe der Fehlergrenzen, durchgeführt.

Der Zusammenfassung der experimentellen Daten in Tabelle IV-10 und Abbildung IV-21 kann man entnehmen, daß der mittlere Xenon-Diffusionskoeffizient \bar{D} im Bereich zwischen $\Delta = 20$ ms und $\Delta = 600$ ms in den einzelnen Polymeren beträchtlich differieren kann. Zwischen \bar{D} in HDPE ($5,63 \times 10^{-12}$ m²/s) und \bar{D} in Polyisopren ($9,89 \times 10^{-11}$ m²/s) als diesbezügliche Extrembeispiele unter den hier untersuchten Polymeren liegt etwa ein Faktor von 20.

Der Grund für diese deutlichen Unterschiede in \bar{D} ist sicherlich primär in den amorphen Phasen der Polymere zu suchen, da Xenon in Polymeren ausschließlich in den amorphen Gebieten lokalisiert ist. In erster Näherung müssen folglich die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit von Xenon mit einer unterschiedlichen Flexibilität der Polymerketten der amorphen Polymerbereiche, in denen die Xenonatome nach der Theorie von Miller et al. [19] (Kapitel 2.2.6.) „gelöst“ vorliegen, korrespondieren. In Polymeren, in

denen eine hohe Flexibilität der Polymerketten in der amorphen Phase vorhanden ist, muß notwendigerweise auch das freie Volumen V_f zwischen den Polymerketten groß sein, da eine hohe Flexibilität nur dann gegeben sein kann, wenn freies Volumen zur örtlichen Veränderung der Polymerketten innerhalb des Polymers existent ist. Das freie Volumen V_f kann man dabei im allgemeinen definieren als die Differenz zwischen tatsächlich vorhandenem Volumen des Polymers V und dem sogenannten „hard-core“ Volumen V^* , welches das Polymervolumen nach der größtmöglichen Kompression der Polymerketten darstellt. Somit gilt [91,92]:

$$V_f = V - V^* \quad (\text{IV-3})$$

Es ist im allgemeinen davon auszugehen, daß kristalline Bereiche innerhalb eines Polymers dieses freie Volumen beeinflussen. Sie stellen Fixpunkte innerhalb semi-kristalliner Polymere dar, die aufgrund der Tatsache, daß die darin lokalisierten Polymerketten stark geordnet und damit nicht weiter komprimierbar vorliegen, das freie Volumen innerhalb eines Polymers insgesamt reduzieren im Vergleich zu einem vollständig amorphen Polymer.

Entwickelt man diese Modellvorstellung weiter, so folgt daraus, daß die kristallinen Bereiche zwar, wie in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels dargelegt, keinen direkten Einfluß auf das Diffusionsverhalten und damit die Diffusionsgeschwindigkeit von Xenon in den amorphen Phasen von Polymeren ausüben, diesen Prozeß aber dennoch indirekt stark beeinflussen. Es ist davon auszugehen, daß sich mit einem steigenden Anteil an kristallinen Bereichen innerhalb eines Polymers die Flexibilität der amorphen Phasen in den Gebieten zwischen diesen kristallinen Domänen sukzessive verringert. Damit läßt sich ein kausaler Zusammenhang zwischen der Größe des freien Volumens in einem Polymer, welches für die Flexibilität der Polymerketten verantwortlich ist, und der Größe der örtlichen Veränderung der Xenonatome in einem definierten Zeitintervall herstellen. Damit Xenonatome zwischen den Polymerketten einer amorphen Phase hindurch diffundieren können, ist zwangsläufig eine örtliche Veränderung dieser Polymerketten notwendig. Je mehr freies Volumen innerhalb des Polymers vorhanden ist, desto leichter können die diffundierenden Xenonatome eine solche örtliche Veränderung der Polymerketten verursachen, mit der Konsequenz, daß die Hinderung auf dem Diffusionsweg durch die amorphen Polymerketten folglich für sie umso geringer ist. In der Literatur [93] existiert für den Fall der Gaspermeation (Transport-Diffusion) durch Polymermaterialien eine dazu analoge Betrachtungsweise, nach der der Diffusionskoeffizient

eines beliebigen Gases in einem semi-kristallinen Polymer D_{sk} kleiner ist als der Diffusionskoeffizient in einem vollständig amorphen Polymer D_a . Die beiden Parameter τ' und β sind für diese Differenz verantwortlich. Für die Gaspermeation durch Polymere führt diese Feststellung zu folgender Gleichung [93]:

$$D_{sk} = \frac{D_a}{\tau' \beta} \quad (\text{VI-4})$$

Der Parameter τ' stellt dabei einen geometrischen Faktor dar, der die Größe der einzelnen kristallinen Bereiche des Polymers widerspiegelt, die als Hindernisse auf dem Diffusionsweg von Gasmolekülen zu umgehen sind („geometric impedance factor“). Der Parameter β stellt den sogenannten Polymerketten-Immobilisierungs-Faktor („chain immobilisation factor“) dar. Dieser Faktor quantifiziert die Hinderung für die Gasdiffusion, resultierend aus einer sinkenden Polymerkettenflexibilität, verursacht durch die materialvernetzenden Eigenschaften von kristallinen Bereichen innerhalb eines semi-kristallinen Polymers [93]. Der Faktor β ist also ein Maß für die Flexibilität der amorphen Polymerketten, beeinflusst durch kristalline Bereiche.

Die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in den hier untersuchten Ethylen-Polymerisaten lassen sich auf der Basis dieser Modellvorstellung wie folgt einordnen. Im Vergleich zu den beiden Polyethylenen LLDPE und HDPE ist \bar{D} im hier untersuchten C₂C₈-Copolymer deutlich größer. Aufgrund des großen Anteils an einpolymerisiertem 1-Octen ist der kristalline Anteil innerhalb dieses Polymers mit ca. 5 % sehr niedrig, mit der Folge, daß die Dichte dieses Materials mit 0,858 g/cm³ ebenfalls extrem niedrig ist. Demgegenüber weist LLDPE mit seinem kleineren Anteil an einpolymerisiertem 1-Octen (9 %) einen deutlich größeren kristalline Anteil und damit eine deutlich größere Dichte auf (ca. 0,92 - 0,94 g/cm³) [80]. HDPE mit seiner Dichte von 0,96 - 0,98 g/cm³ [80] hat den größten kristallinen Anteil innerhalb des Polymermaterials vorzuweisen. Wie Tabelle IV-10 und Abbildung IV-21 zu entnehmen ist, sinkt in derselben Reihenfolge der Xenon-Diffusionskoeffizient in diesen drei Ethylen-Polymerisaten, resultierend aus einem sinkenden freien Volumen, einhergehend mit einer Abnahme der Flexibilität der Polymerketten in den amorphen Bereichen der Ethylen-Polymerisate. Die Polymerketten sind also mit einem steigenden kristallinen Anteil innerhalb

des Polymers immer unbeweglicher, mit der Folge einer steigenden Hinderung für Xenonatome auf ihrem Diffusionsweg in der amorphen Phase des Polymers.

Der Hauptbestandteil des hier untersuchten Sequenz-Copolymers EPDM ist ebenfalls Polyethylen (70 %). Aus dem kristallinen Anteil von 28 % innerhalb dieser Probe resultiert eine Flexibilität der Polymerketten, die offensichtlich zwischen der des LLDPE und des C₂C₈-Copolymers liegt. Der experimentell ermittelte mittlere Diffusionskoeffizient ist mit $\bar{D} = 4,56 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ etwa um den Faktor 2 kleiner als im C₂C₈-Copolymer und um den Faktor 3 größer als \bar{D} in LLDPE.

Abbildung IV-22 enthält eine Auftragung des mittleren Xenon-Diffusionskoeffizienten (entnommen aus Tabelle IV-10) gegen die amorphe Volumenfraktion F_V in den Ethylen-Polymerisaten HDPE, LLDPE, EPDM und C₂C₈-Copolymer sowie des hypothetisch angenommenen vollständig kristallinen PE ($D = 0, F_V = 0$). Tabelle IV-11 faßt die Daten und Literaturquellen zusammen. F_V wurde berechnet unter der Annahme, daß vollständig kristallines PE in guter Näherung eine Dichte $\rho_{\text{kristallin}}$ von 1 g/cm³ aufweist und vollständig amorphes PE eine Dichte ρ_{amorph} von 0,85 g/cm³ [80]. Zur Berechnung dienen die Gleichungen IV-5a-d, wobei F_G die amorphe Gewichtsfraktion innerhalb des Polymers symbolisiert.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{F_G}{\rho_{\text{amorph}}} + \frac{(1 - F_G)}{\rho_{\text{kristallin}}}$$

$$F_V = \frac{V_{\text{amorph}}}{V_{\text{amorph}} + V_{\text{kristallin}}}$$

(IV-5a-d)

$$V_{\text{amorph}} = \frac{F_G \cdot m_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{amorph}}}$$

$$V_{\text{kristallin}} = \frac{(1 - F_G) \cdot m_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{kristallin}}}$$

Tabelle IV-11: Dichte, amorphe Gewichtsfraktion und amorphe Volumenfraktion von vollständig kristallinem PE, HDPE, LLDPE, EPDM und C₂C₈-Copolymer Die Markierungen (*) geben an welche Daten der Literatur entnommen wurden.

Ethylen-Polymerisat	Dichte [g/cm ³]	amorphe Gewichtsfraktion	amorphe Volumenfraktion	Literaturquelle
kristallines PE	1 [*]	0	0	[80]
HDPE	0,97 [*]	0,175	0,20	[80]
LLDPE	0,93 [*]	0,42	0,46	[80]
EPDM	0,887	0,72 [*]	0,75	[82]
C ₂ C ₈ -Copolymer	0,859	0,93 [*]	0,94	[86]

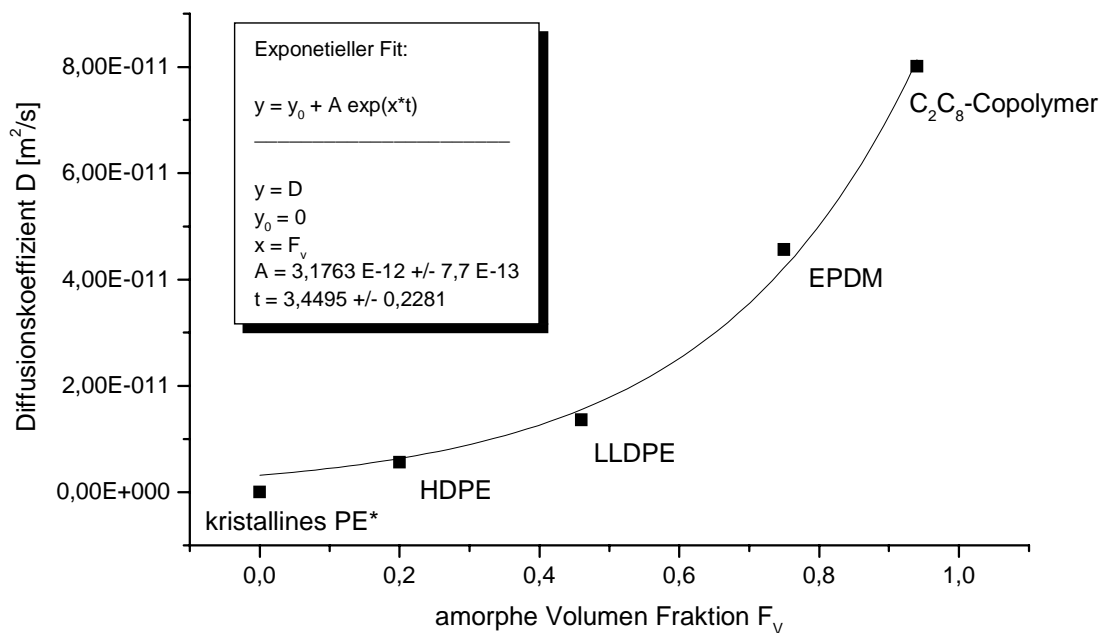


Abbildung IV-22: Auftragung des Xenon-Diffusionskoeffizienten in kristallinem PE, HDPE, LLDPE, EPDM und C₂C₈-Copolymer gegen amorphe Volumen Fraktion F_v in den Ethylen-Polymerisaten. Die Werte für vollständig kristallines PE wurden dabei mit $D = 0$ und $F_v = 0$ nicht experimentell bestimmt.

Abbildung IV-22 kann man entnehmen, daß die Auftragung von D gegen F_V eine exponentielle Funktion darstellt. Die entsprechende exponentielle Anpassung verdeutlicht diesen Sachverhalt. In der Literatur [93] findet sich unter Berufung auf experimentelle Daten eine ähnliche, exponentielle Beziehung zwischen D und F_V für den Fall der Gaspermeation durch semi-kristalline Polymere. Zur Vereinfachung geht man dort allerdings davon aus, daß der Polymerketten-Immobilisierungsfaktor β (Gleichung IV-4) dabei für ein bestimmtes Gas einen charakteristischen Wert annimmt, der unabhängig ist von der amorphen Volumenfraktion F_V und damit konstant bleibt. Die exponentielle Beziehung zwischen D und F_V wird demnach ausschließlich dem geometrischen Hinderungsfaktor τ' zugeschrieben, mit der Konsequenz, daß demnach gilt [93]:

$$\tau' = \exp[a(1 - F_V)] \quad (\text{IV-6})$$

Wenn ausschließlich der Hinderungsfaktor τ' für die exponentielle Abhängigkeit in Abbildung IV-22 verantwortlich wäre und damit die Flexibilität der Polymerketten, quantifiziert durch den Parameter β , keinen Einfluß haben sollte, dann müßte man zwangsläufig „anomale Diffusion“ und damit eine Zeitabhängigkeit des Xenon-Diffusionskoeffizienten in semi-kristallinen Polymeren erwarten. Die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Daten zeigen aber eindeutig, daß in semi-kristallinen Polymeren eine solche Zeitabhängigkeit von D nicht existent ist. Das bedeutet, daß die Hinderung durch kristalline Bereiche auf dem Diffusionsweg in semi-kristallinen Polymeren nicht ausschließlich für die exponentielle Abhängigkeit zwischen D und F_V verantwortlich sein kann.

Es ist wahrscheinlicher anzunehmen, daß das Produkt aus β und τ' für den Verlauf der $D(F_V)$ -Funktion verantwortlich ist, so daß statt Gleichung IV-6 folgende exponentielle Abhängigkeit wahrscheinlicher erscheint:

$$\beta\tau' = \exp[a(1 - F_V)] \quad (\text{IV-7})$$

In Verbindung mit Gleichung IV-4 und den Ergebnissen der exponentiellen Anpassung in Abbildung IV-22 ergibt sich damit:

$$D_{sk} = D_a \exp[-a(1 - F_v)] = 3,1763 \times 10^{-12} \exp[3,4495 \cdot F_v] \quad (\text{IV-8})$$

Unter Verwendung von Gleichung IV-7 und IV-8 ergibt sich für Xenon in Ethylen-Polymerisaten für das Produkt aus β und τ' :

$$\beta\tau' = \exp(-3,4495 \cdot F_v) \quad (\text{IV-9})$$

Die übrigen, in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten lassen sich unter Verwendung dieser Modellvorstellung wie folgt interpretieren. In Polyisopren, in dem \bar{D} am größten ist, existieren im allgemeinen keine kristallinen Bereiche. Das Material erhält seine makroskopische Festigkeit durch die chemische Vernetzung (Vulkanisation) über Schwefelbrücken. Diese Verknüpfungspunkte stellen kleine lokale Fixpunkte innerhalb des Polymers dar und sollten daher, anders als kristalline Domänen eines Polymers, keine räumlich ausgedehnten Hindernisse darstellen und relativ wenig Einfluß auf das freie Volumen haben. Dadurch bleiben die Polymerketten relativ flexibel, mit der Folge einer relativ ungehinderten Diffusion der Xenonatome durch das Material.

Die Ergebnisse der Xenon-Diffusionsmessungen in den beiden PBT/PTMO-Copolymerproben (unbehandelt / behandelt) lassen darauf schließen, daß die thermische Behandlung auf die Flexibilität der Polymerketten und die Hinderung der Xenon-Diffusion keinen Einfluß haben. Beide experimentell ermittelten Werte für \bar{D} sind nahezu identisch. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt stellt die Annahme dar, daß die thermische Behandlung zwar makroskopisch betrachtet eine Änderung der Anordnung der kristallinen Bereiche des Polymers zur Folge hat. Diese führt von einer ausgeprägten Sphärolithstruktur, bestehend aus alternierend angeordneten, kristallinen Lamellen und amorphen Gebieten in der unbehandelten Probe, hin zu einer Struktur, in der vornehmlich relativ ungeordnete, sich durchdringende amorphe und kristalline Bereiche existieren. Mikroskopisch betrachtet bleibt die kristalline Lamellenstruktur, die umgeben ist von amorphen PBT/PTMO-Mischphasen, in der thermisch behandelten Probe aber wahrscheinlich bestehen, so daß bezüglich des freien Volumens und damit auch bezüglich der Flexibilität der amorphen PBT/PTMO-Mischphase in diesem Polymer, in der die Xenonatome lokalisiert sind, zwischen beiden Proben kein gravierender Unterschied besteht.

Abbildung IV-23 enthält zur Veranschaulichung zusätzlich noch die Auftragung der Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$, die die Xenonatome in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in den unterschiedlichen, hier untersuchten Polymermaterialien zurückgelegt haben. Dieser Auftragung kann man entnehmen, daß die Unterschiede in der zurückgelegten Wegstrecke der Xenonatome in den unterschiedlichen Polymertypen beträchtlich sind. Während Xenon beispielsweise in Polyisopren in der Lage ist, in einem Zeitintervall von 600 ms ca. 19 μm diffusiv zurückzulegen, so ist im gleichen Zeitintervall in HDPE lediglich eine Diffusion über ca. 4 μm gegeben.

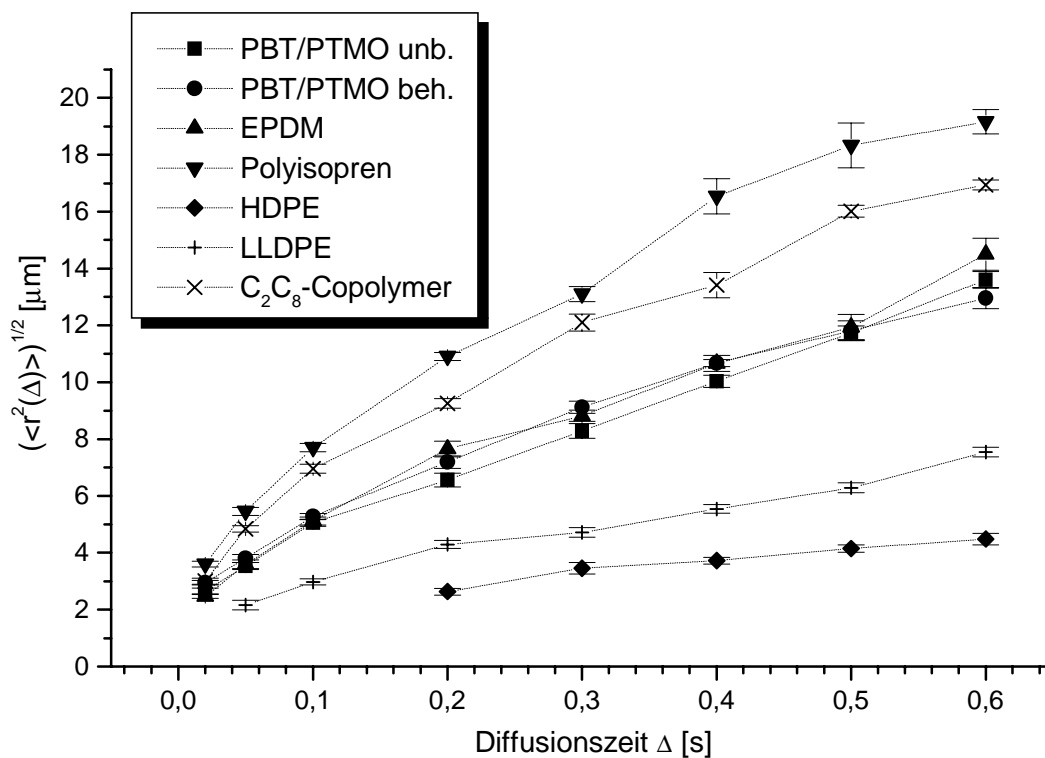


Abbildung IV-23: Wurzel der mittleren quadratischen örtlichen Veränderung der Xenonatome in Abhängigkeit von der Diffusionszeit $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ in PBT/PTMO-Blockcopolymer (behandelt / unbehandelt), EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE und C₂C₈-Copolymer.

4.4. Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Resonanzen und dem Xenon-Diffusionskoeffizienten in porösen Materialien⁵

Wie Kapitel 2.2. dieser Arbeit zu entnehmen ist, wurden in der Literatur in den vergangenen Jahren diverse Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe -NMR-Resonanzen entwickelt. Dabei gelang es schon in den 70er Jahren die chemischen Verschiebungen von freiem Xenongas in ^{129}Xe -NMR-Spektren in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu berechnen und experimentell zu überprüfen (Kapitel 2.2.1.). Zur Erklärung der chemischen Verschiebung von Xenon, adsorbiert an Oberflächen poröser Materialien, konnte bis dato kein universell anwendbares Modell entwickelt werden. Es wurden, wie Kapitel 2.2.6. zu entnehmen ist, beispielsweise die chemischen Verschiebungen dieser Resonanzen mit den Porengrößen der betreffenden porösen Materialien [31] oder mit der Oberflächenkrümmung der Poren [53,54] korreliert.

In diesem Kapitel wird ein neues Modell präsentiert, das die chemische Verschiebung dieser Xenon-Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren mit den Diffusionskoeffizienten von Xenon in diesen Materialien korreliert.

■ Mikroporöses Siliciumimidonitrid

In Kapitel 4.2. wurden mittels ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Xenon-Diffusionsmessungen drei mikroporöse Siliciumimidonitrid-Materialien charakterisiert und verglichen. Wie den konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in diesen drei Materialien (Abbildung IV-6) mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern zu entnehmen ist, weist das Material mit dem größten mittleren Porendurchmesser die kleinste chemische Verschiebung und das Material mit dem kleinsten mittleren Porendurchmesser die größte chemische Verschiebung des Adsorptionssignals auf. Dieses Phänomen ist qualitativ erklärbar durch die Tatsache, daß mit kleiner werdender mittlerer Porengröße des porösen Materials die Anzahl der Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit und damit die van-der-Waals-Wechselwirkung zunimmt. Dadurch verhält sich das Xenon in diesem Material während des

⁵ Dieses Kapitel stellt eine Vertiefung und Erweiterung folgender Poster-Präsentation dar: F. Junker, D.G. Cory, W.S. Veeman; „Correlation between Xe diffusion coefficient and Xe chemical shift in porous media“; presented at the 40th ENC-Conference, Orlando, Florida, USA, 1999.

relativ kurzen Zeitraums der Datenakquisition eines ^{129}Xe -NMR-Experiments tendenziell mehr und mehr wie fest adsorbiertes Xenon, was durch die zunehmende Beeinflussung der sehr leicht polarisierbaren Elektronenhülle des Xenons zu einer Tieffeldverschiebung des betreffenden Signals im ^{129}Xe -NMR-Spektrum führt. Die Länge der Datenakquisition hängt dabei stark von der Länge der T_2 -Relaxationszeit der beobachteten Kernspins ab, die in allen drei hier untersuchten Siliciumimidonitrid-Proben zwischen 10 ms und 15 ms liegt.

Immobilisiert man Xenon durch Ausfrieren beispielsweise in einem mikroporösen Material, so liegt es dann zwangsläufig permanent adsorbiert vor, mit der Konsequenz, daß die Beeinflussung der Elektronenhülle durch die Porenwände und damit die entsprechenden van-der-Waals-Wechselwirkungen, maximal sind. Daraus resultiert eine maximale Tieffeldverschiebung des ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignals. Wie der Literatur [94,95] zu entnehmen ist, ist die chemische Verschiebung dieser Resonanzen bei ca. 300 ppm (abhängig vom Druck des als Referenz gewählten Xenongas-Signals und abhängig vom betreffenden Material) zu finden.

Die Anzahl der Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit bestimmt, wie oben dargelegt, im mikroporösen Siliciumimidonitrid offensichtlich die chemische Verschiebung des Adsorptionssignals. Die Anzahl der Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit ist darüber hinaus auch entscheidend für das Diffusionsverhalten des Xenons im Bereich langer Diffusionszeiten dem sogenannten Tortuositäts-Bereich. Dieser Tortuositäts-Bereich“ ist dann erreicht, wenn bei einer zeitabhängigen Diffusionsmessung jedes Xenonatom im Mittel die gleiche Anzahl von Stößen mit den Porenwänden erfahren hat, was dann zu einem konstanten Wert für D trotz steigender Diffusionszeit führt (vgl. Kapitel 2.3.3.). Der Diffusionskoeffizient im Langzeitbereich ist im allgemeinen bei einem Material mit relativ großem mittleren Porendurchmesser größer als bei einem Material mit relativ kleinen mittleren Porendurchmesser, da die mit D über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung II-24) korrespondierende Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke pro Zeiteinheit hier naturgemäß größer ist. Abbildung IV-7 in Kapitel 4.2. belegt diesen Sachverhalt für die drei hier untersuchten Siliciumimidonitrid-Materialien mit unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern. Das Material SI 36/64 weist den größten mittleren Porendurchmesser und folglich auch den größten Wert für D im Bereich langer Diffusionszeiten auf, während SI 14/86 den kleinsten mittleren Porendurchmesser und den kleinsten Diffusionskoeffizienten aufweist.

Da sowohl die chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionsresonanzen, als auch der Xenon-Diffusionskoeffizient im Langzeitbereich abhängig von der Anzahl der Xenon-Wandstöße pro Zeiteinheit sind, sollte eine Korrelation dieser beiden Parameter möglich sein.

Nach dem Modell von Demarquay und Fraissard [31] (Kapitel 2.2.6.), das die chemische Verschiebung mit dem freien Volumen korreliert, gilt für die chemische Verschiebung des Adsorptionssignals in ^{129}Xe -NMR-Spektren:

$$\delta_e = \frac{N_a}{N} \delta_a + \frac{N_f}{N} \delta_f \quad (\text{IV-10})$$

Hierin steht δ_a für die chemische Verschiebung (permanent) adsorbierten Xenons, δ_f für die chemische Verschiebung freien Xenons und δ_e für die experimentell ermittelte chemische Verschiebung des Adsorptionssignals. N_a ist die Anzahl adsorbierter Xenonatome und N_f die Anzahl freier Xenonatome, wobei gilt: $N_a + N_f = N$. Analog dazu läßt sich für den Xenon-Diffusionskoeffizienten formulieren:

$$D_e = \frac{N_a}{N} D_a + \frac{N_f}{N} D_f \quad (\text{IV-11})$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß definitionsgemäß $\delta_f = 0$ ist, läßt sich die Beziehung zwischen dem experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten D_e und der experimentell ermittelten chemischen Verschiebung δ_e von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionsresonanzen wie folgt formulieren:

$$D_e = \frac{\delta_e}{\delta_a} (D_a - D_f) + D_f \quad (\text{IV-12})$$

Die graphische Auftragung von D gegen δ in Abbildung IV-24 verdeutlicht, daß für die drei Siliciumimidonitrid-Materialien tatsächlich eine solche lineare Korrelation der beiden Parameter gegeben ist. In Tabelle IV-12 sind die entsprechenden Zahlenwerte aufgeführt.

Tabelle IV-12: Chemische Verschiebung der Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren und Xenon-Diffusionskoeffizienten im Tortuositäts-Bereich (arithmetisches Mittel der Werte von $\Delta = 400$ ms bis 600 ms) für Xenon in SI 14/86, SI 28/72 und SI 36/64. Die Zahlenwerte sind Abbildung IV-6 und Tabelle IV-2 entnommen.

	chemische Verschiebung des Adsorptionssignals δ [ppm]	Xenon-Diffusionskoeffizient D [m^2/s]
SI 14/86	208,6	$1,17 \times 10^{-11}$
SI 28/72	182,1	$8,32 \times 10^{-11}$
SI 36/64	158,8	$1,19 \times 10^{-10}$

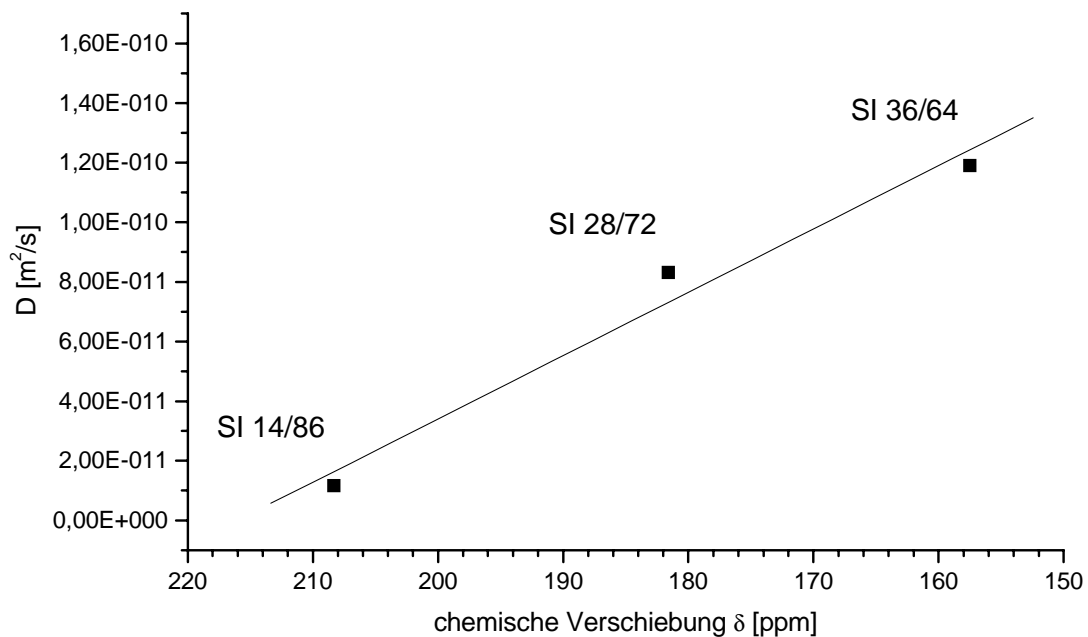


Abbildung IV-24: Auftragung des Xenon-Diffusionskoeffizienten D , jeweils gemessen im Tortuositäts-Bereich (arithmetisches Mittel von $\Delta = 400$ bis 600 ms), gegen die chemische Verschiebung der Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren von SI 14/86, SI 28/72 und SI 36/64.

■ Organische Polymere

Während also in starren porösen Systemen, wie den drei hier untersuchten Siliciumimidonitriden, eine lineare Korrelation zwischen chemischer Verschiebung der Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren δ und dem Xenon-Diffusionskoeffizienten D möglich ist und über das präsentierte Modell erklärt werden kann, verdeutlichen die folgenden experimentell ermittelten Daten, daß für organische Polymere keine dazu analoge, funktionale Beziehung formuliert werden kann.

Die im Anschluß präsentierte Daten stammen aus Kapitel 4.1. (Polypropylen) und 4.3. (PBT/PTMO-Blockcopolymer „unbehandelt“, EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE und C_2C_8 -Copolymer). Im Falle des Polypropylens wurde D lediglich bei einer Diffusionszeit gemessen ($\Delta = 1,5$ s), für die anderen Polymere wurde der mittlere Diffusionskoeffizient \bar{D} aus den Diffusionszeitintervallen von 20 ms bis 600 ms aus Tabelle IV-10 verwendet. Die chemischen Verschiebungen der ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignale entstammen den in Kapitel 4.1 und 4.3 abgebildeten Spektren von Xenon in den jeweiligen Polymeren.

Tabelle IV-13: Chemische Verschiebungen der Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren und Diffusionskoeffizienten von Xenon in PBT/PTMO-Copolymer, EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE, C_2C_8 -Copolymer und PP. Die aufgeführten Zahlenwerte stammen aus den Kapiteln 4.1. und 4.3..

Polymer	chemische Verschiebung des Adsorptionssignals δ [ppm]	Xenon-Diffusionskoeffizient D [m^2/s]
C_2C_8 -Copolymer	196,7	$8,01 \times 10^{-11}$
Polyisopren	197,7	$9,89 \times 10^{-11}$
HDPE	197,2	$5,63 \times 10^{-12}$
LLDPE	198,5	$1,36 \times 10^{-11}$
PBT/PTMO-Copolymer	199,4	$4,23 \times 10^{-11}$
EPDM	202,3	$4,56 \times 10^{-11}$
PP	215,7	$3,84 \times 10^{-12}$

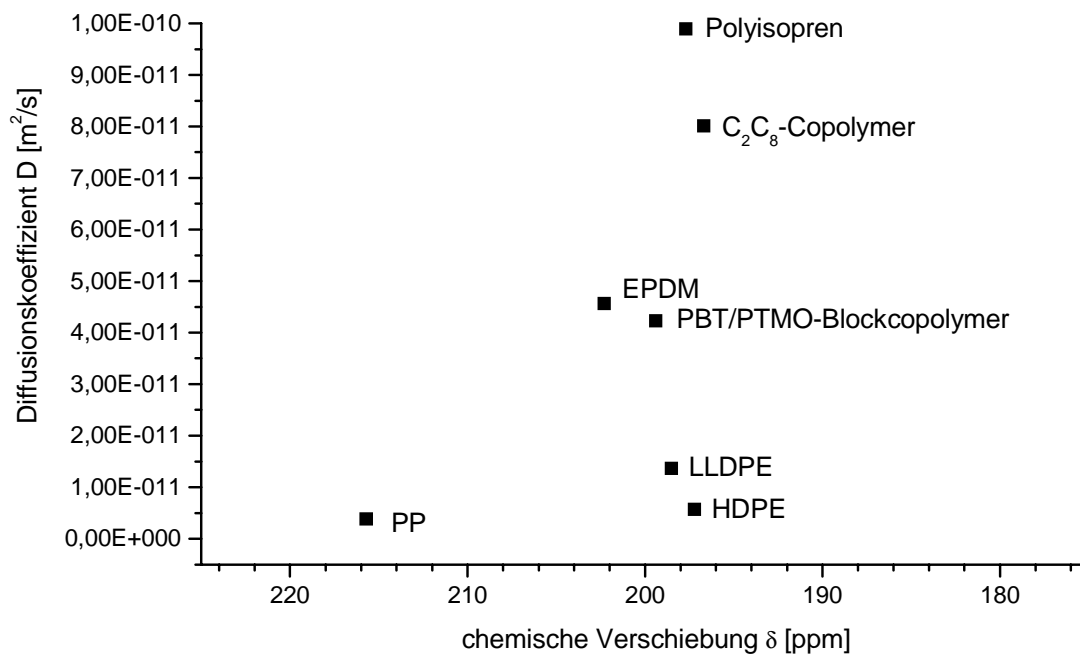


Abbildung IV-25: Auftragung des Xenon-Diffusionskoeffizienten D gegen die chemische Verschiebung der Adsorptionssignale in ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in PBT/PTMO-Copolymer, EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE, C₂C₈-Copolymer und PP. Die aufgeführten Zahlenwerte stammen aus den Kapiteln 4.1. und 4.3..

Der Grund dafür, daß im Falle des in organischen Polymeren adsorbierten Xenons eine Korrelation zwischen δ und D nicht möglich ist, wie Abbildung IV-25 verdeutlicht, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Abstände zwischen den einzelnen Polymerketten amorpher Phasen des Polymers kleiner sind als der Durchmesser der Xenonatome. Bei der Einbringung von Xenon lagern sich die Xe-Atome dann zwischen den mehr oder weniger beweglichen Polymerketten ein und können in Abhängigkeit von der Flexibilität dieser Polymerketten in dem Material diffundieren, wie in Kapitel 4.3. detailliert unter Berücksichtigung des Einflusses kristalliner Bereiche innerhalb des Polymers diskutiert wurde. Daraus ergibt sich, wie es schon Di Benedetto [57,58] und Pace et al. [59-61] (Kapitel 2.2.6.) formulierten, die Modellvorstellung, daß Xenon hier wie in einem Lösemittel gelöst vorliegt. Für die chemische Verschiebung kann demzufolge, aufgrund des wahrscheinlich permanent vorhandenen Kontaktes zwischen Polymerketten und Xenonatomen, die Anzahl

der Xenon-Wand-Stöße während des kurzen Zeitintervalls der Datenakquisition nicht entscheidend sein.

Ein Aspekt, der die chemischen Verschiebungswerte der Adsorptionssignale in Polymeren unbestritten beeinflußt, ist die schon in Kapitel 4.3. und der Literatur [19,59] erwähnte, unterschiedliche Flexibilität von Polymerketten verschiedener Polymertypen. Flexiblere Polymerketten sind nach dieser Vorstellung weniger ausgeprägt in der Lage, die Elektronenhülle des „darin gelösten“ Xenons zu deformieren und damit die chemische Verschiebung zu beeinflussen, als starrere Polymerketten. Miller et al. [19] konnten dieses Modell beispielsweise durch die Aufnahme von ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in diversen Polymeren unter Variation der Temperatur experimentell belegen. Sie fanden die im Vorfeld erwartete Tieffeldverschiebung der Adsorptionssignale bei fallender Meßtemperatur. Dieser Effekt wirkt sich auf Polymere, wie die in dieser Arbeit ermittelten Daten ebenfalls belegen, allerdings nur geringfügig aus. Lediglich die chemische Verschiebung des Adsorptionssignals von Xenon in PP weist eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber den Adsorptionssignalen in den anderen Polymeren auf. Offensichtlich haben also die Flexibilitätsunterschiede der Polymerketten der amorphen Phase einen deutlich größeren Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Xenonatome als auf die chemische Verschiebung der Adsorptionssignale.

Neben der geringen Beeinflussung der chemischen Verschiebungswerte durch die unterschiedliche Flexibilität der Polymerketten sollte auch die chemische Beschaffenheit des Polymermaterials einen Einfluß auf die δ -Werte der Xenon-Adsorptionssignale haben.

Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Polymere bestehen alle nahezu ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, mit der Konsequenz, daß die Beeinflussung der Elektronenhülle des Xenons bei der Adsorption durch Polarisierungseffekte (van-der-Waals-Wechselwirkungen) für alle hier verwendeten Polymere nahezu identisch sein sollte. Die hier experimentell ermittelten Werte für die chemischen Verschiebungen in diesen Polymeren bestätigen die aus dieser Tatsache abzuleitenden theoretischen Erwartungen. Alle chemischen Verschiebungswerte sind in der selben Größenordnung zu finden, wie Tabelle IV-13 und Abbildung IV-25 verdeutlichen.

Entwickelt man diese Modellvorstellung weiter, so sollten die chemischen Verschiebungswerte in einem Polymer, in dem polare Bindungen zwischen Kohlenstoff und

Heteroatomen existieren, von den δ -Werten der bisher hier untersuchten Polymere abweichen. Wenn man beispielweise Xenon in einem fluorierten oder teilfluorierten Polymer ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch untersucht, so sollte die hohe Elektronendichte an den Fluoratomen eines solchen Polymers einen anderen Einfluß auf die Elektronenhülle des adsorbierten Xenons ausüben als die Protonen der hier bisher untersuchten Polymere mit ihrem weitgehend unpolaren Bindungen zu den Kohlenstoffatomen. Die Beeinflussung durch die Fluoratome, auf die die Xenonatome bei der Adsorption treffen, sollte dann tendenziell die Elektronendichte um die Xenonatome bei diesem Kontakt erhöhen und aufgrund der besseren elektronischen Abschirmung der Xenonkerne, gemäß Gleichung II-17, zu einer Hochfeldverschiebung des ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignals führen.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Modellvorstellung wurden ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) und Poly(tetrafluorethylen) (PTFE, häufig auch bezeichnet als Teflon) aufgenommen. Abbildung IV-26 zeigt schematisch die Strukturen von PVDF und von PTFE.

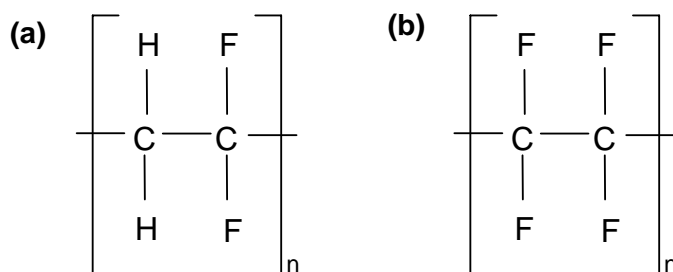


Abbildung IV-26: Schematische Struktur von (a) PVDF und (b) PTFE (Teflon).

Die in Abbildung IV-27 gezeigten ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in PVDF (Hylar 460, Firma Montedison Deutschland GmbH, Eschborn) und PTFE (2 mm Teflon beads, Engineering Laboratories, Oakland, NJ, USA) bestätigen diese theoretischen Erwartungen. Die chemische Verschiebung von Xenon in dem teilfluorierten Polymer PVDF ist mit 164,9 ppm deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zu den vorher vorgestellten, unpolaren organischen Polymeren, deren Xenon-Adsorptionssignale im Bereich um 200 ppm zu finden waren. In PTFE (Teflon), das einen noch größeren Fluor-Anteil enthält, ist dieser Effekt

erwartungsgemäß noch ausgeprägter, denn die chemische Verschiebung des Adsorptionssignals liegt hier bei 88,94 ppm.

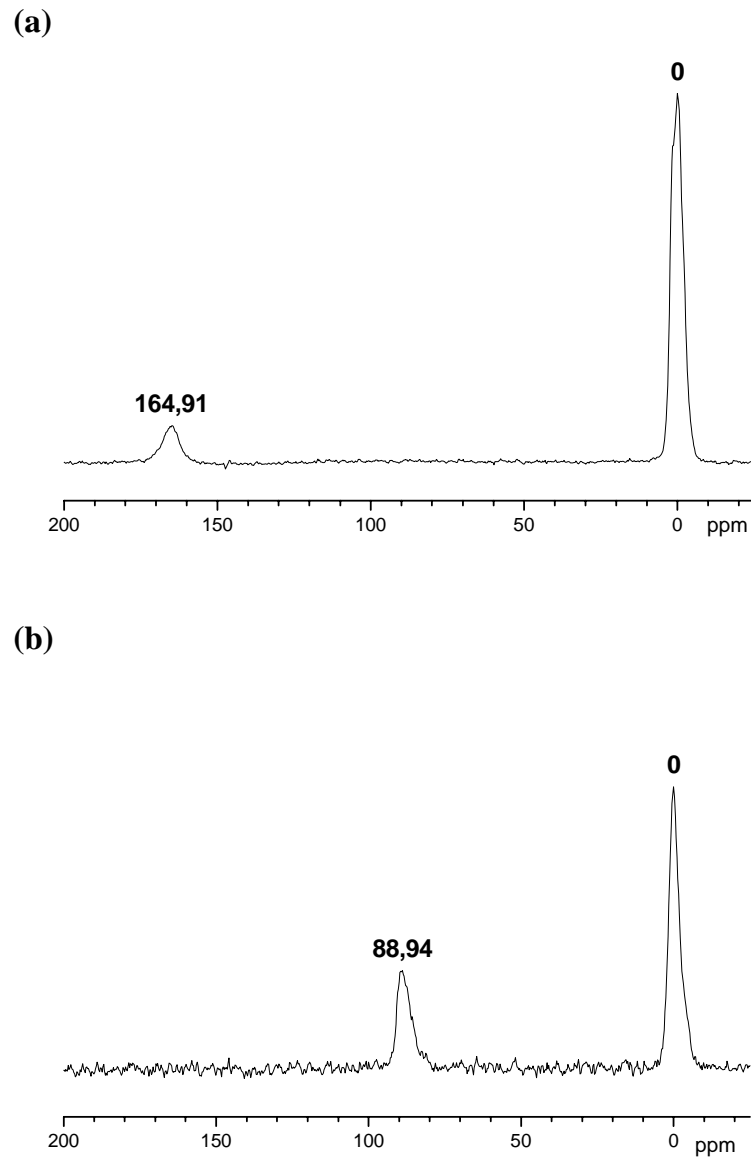


Abbildung IV-27: ^{129}Xe -NMR-Spektren von Xenon in (a) PVDF und (b) PTFE (Teflon).