

**Materialforschung an porösen Festkörpern mittels
Xenon-Diffusionsmessungen:
Eine ^{129}Xe -PFG-NMR-Studie**

Vom Fachbereich 6 (Chemie - Geographie)
der
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
von

Friedhelm Junker
aus
Duisburg

Referent: Prof. Dr. W.S. Veeman

Korreferent: Prof. Dr. W. Borchard

Datum der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen März 1997 und November 1999 an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg im Fachgebiet Physikalische Chemie des Fachbereiches 6 (Chemie-Geographie).

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle **Herrn Prof. Dr. W.S. Veeman** für die Überlassung dieses überaus interessanten Themas, für viele interessanten Diskussionen und die immerwährende, freundliche Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Borchard danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dipl.-Ing. U. Bachorski und **Herrn Dipl.-Ing. M. Zähres** danke ich für die Unterstützung bei den vorgenommenen Modifikationen des NMR-Equipments und für die ständige Diskussionsbereitschaft bezüglich technischer Probleme und Fragestellungen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei **Herrn Dr. O. Vollmer** und **Herrn Prof. Dr. J.S. Bradley** vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung für die Synthese und Bereitstellung der mikroporösen Siliciumimidonitride bedanken. Ferner gilt mein Dank den Firmen **Hüls AG, Marl** und **DSM Research, Geleen (Niederlande)** für die Bereitstellung der hier untersuchten Polymerproben.

Für die Anfertigung der REM-Aufnahmen danke ich **Herrn Dipl.-Chem. G. Buß** und **Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze** von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Für die Anfertigung der mikroskopischen Aufnahmen danke ich **Herrn Dr. W. Gabriëlse** von der Firma DSM Research, Geleen (Niederlande).

Darüber hinaus gilt mein Dank **allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebiets Physikalische Chemie** der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre. Mein spezieller Dank gilt dabei **Herrn Dipl.-Chem. M. Vogt, Herrn Dr. A. Schaff, Herrn Dr. F. Hamacher und Herrn Dr. M. Hess** für interessante fachliche Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
II.	Theoretische Grundlagen	5
2.1.	Grundlagen der NMR-Spektroskopie	5
2.1.1.	Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie	5
2.1.2.	RF-Puls-Anregung und Relaxation	7
2.1.3.	Das NMR-Spektrum	10
2.1.4.	Hahn-Spin-Echo und Stimulated-Echo Pulssequenzen	11
2.2.	Grundlagen der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie	16
2.2.1.	Xenon in der Gasphase	17
2.2.2.	Xenon in Verbindungen	17
2.2.3.	Xenon als Sonde in Flüssigkeiten	18
2.2.4.	Xenon als Sonde in mikroporösen anorganischen Feststoffen	19
2.2.5.	Xenon als Sonde in organischen Polymeren	21
2.2.6.	Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebung von Adsorptionssignalen	22
	■ <i>Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und freiem Volumen nach Demarquay und Fraissard</i>	23
	■ <i>Die chemische Verschiebung als Funktion der Oberflächenkrümmung nach Derouane et al.</i>	24
	■ <i>Das „rapid exchange model“ nach Cheung et al.</i>	24
	■ <i>Das Modell der zwei Energiezustände nach Ripmeester und Ratcliffe</i>	25
	■ <i>Die chemische Verschiebung von ^{129}Xe-NMR Resonanzen in Polymeren oberhalb T_g nach Miller et al.</i>	26
	■ <i>Das „Dual-Mode“ Modell nach Fredrickson und Helfand</i>	28

2.3.	Grundlagen der Diffusion	30
2.3.1.	Transport-Diffusion und Selbst-Diffusion	30
2.3.2.	Diffusionsmechanismen und -modelle für freie Selbst-Diffusion	32
	■ <i>Das „Mean-Free-Path-Modell“</i>	33
	■ <i>Das „Random-Walk-Modell“</i>	34
2.3.3.	Diffusionsmechanismen und -modelle für gehinderte Selbst-Diffusion	37
	■ <i>In Poren größer als das mittlere Verschiebungsquadrat</i>	37
	■ <i>In Poren kleiner als das mittlere Verschiebungsquadrat</i>	37
	■ <i>In Poren im Übergangsbereich</i>	39
	■ <i>Oberflächendiffusion</i>	39
	■ <i>Theorie von Mitra et al.</i>	40
2.3.4.	Methoden zur Messung von Diffusionsvorgängen	44
	■ <i>Die „Tracer-Exchange-Methode“</i>	45
	■ <i>Die „Thermal-Neutron-Scattering-Methode“</i>	46
	■ <i>Die „Light-Scattering-Methode“</i>	49
	■ <i>Diffusionsmessungen mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung von B-Feldgradienten</i>	50
2.4.	Grundlagen der Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR-Spektroskopie	51
2.4.1.	Funktionsweise der PFG-NMR-Spektroskopie	51
2.4.2.	k-Raum-Bildgebung (k-space Imaging)	55
2.4.3.	q-Raum-Bildgebung (q-space Imaging)	58
2.4.4.	Diffusionsmessungen im q-Raum mittels PFG-NMR-Spektroskopie	60
III.	Experimenteller Teil	64
3.1.	Verwendete Probenmaterialien	64
3.1.1.	Polypropylen (PP)	64
3.1.2.	Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM)	65
3.1.3.	Polyisopren	66
3.1.4.	PBT/PTMO Blockcopolymer	67
3.1.5.	Polyethylen (PE)	68
3.1.6.	Siliciumimidonitride	70

3.2. Probenherstellung	72
3.3. Verwendete Geräte und vorgenommene Modifikationen	74
3.3.1. NMR-Spektrometer	74
3.3.2. NMR-Meßkopf	74
3.3.3. Gradient Unit	78
3.4. Verwendete NMR-Pulsprogramme	79
3.5. Kalibration des Feldgradienten	81
IV. Ergebnisse und Diskussion	83
4.1. Xenon-Diffusionsmessungen zur Charakterisierung eines Polymer Blends aus PP und EPDM im Vergleich zu den reinen Komponenten	83
4.2. Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit zur Charakterisierung mikroporöser Siliciumimidonitrid Materialien	94
4.3. Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in semi-kristallinen Polymeren	105
■ <i>PBT/PTMO-Blockcopolymer unbehandelt und behandelt</i>	105
■ <i>EPDM und Polyisopren</i>	114
■ <i>HDPE, LLDPE und C₂C₈-Copolymer</i>	119
■ <i>Zusammenfassende Diskussion</i>	125
4.4. Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung von ¹²⁹Xe-NMR-Resonanzen und dem Xenon-Diffusionskoeffizienten in porösen Materialien	134
■ <i>Mikroporöses Siliciumimidonitrid</i>	134
■ <i>Organische Polymere</i>	138

V. Zusammenfassung	143
VI. Literaturverzeichnis	147
VII. Anhang	152
7.1. Schaltbild der Gradient-Unit-Modifikation	152
7.2. Erstelltes Apple-Script-Computerprogramm	154
7.3. Verwendete Feldgradienten-Puls-Längen δ und experimentell ermittelte Signalintensitäten $E(q)$ bei den durchgeführten PFG-NMR-Experimenten	156
7.4. Verwendete Abkürzungen und Symbole	167

Lebenslauf