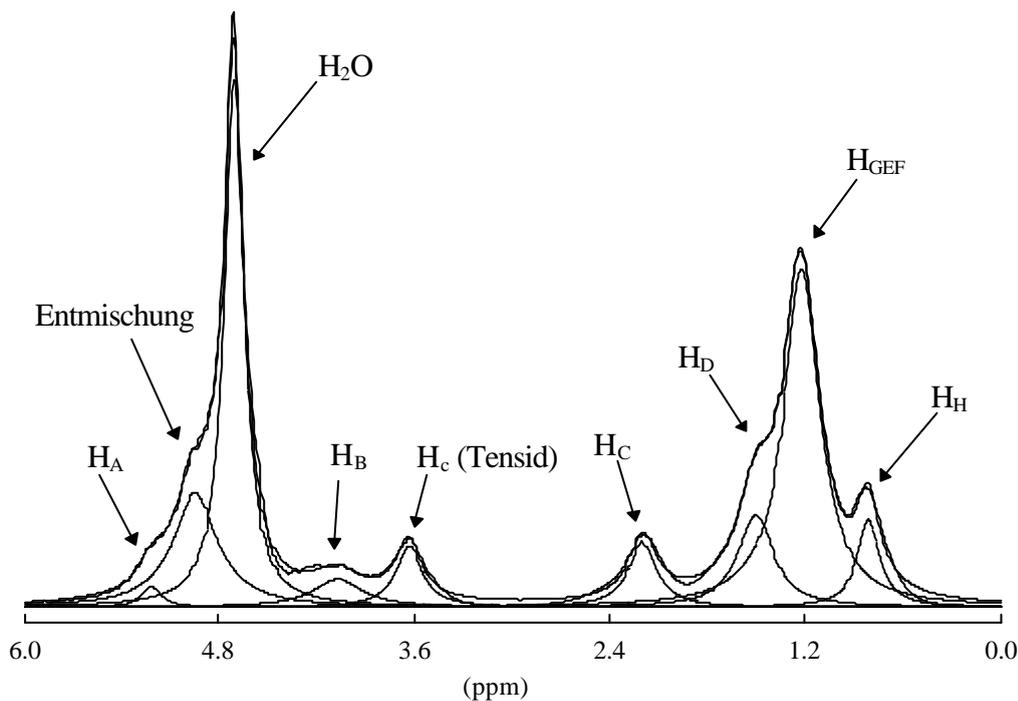


## 7 NMR-Untersuchungen am Polymer der Nanokapselwand

### 7.1 Bestimmung der optimalen Wiederholrate der NMR-Experimente

#### (Recycle-Delay)

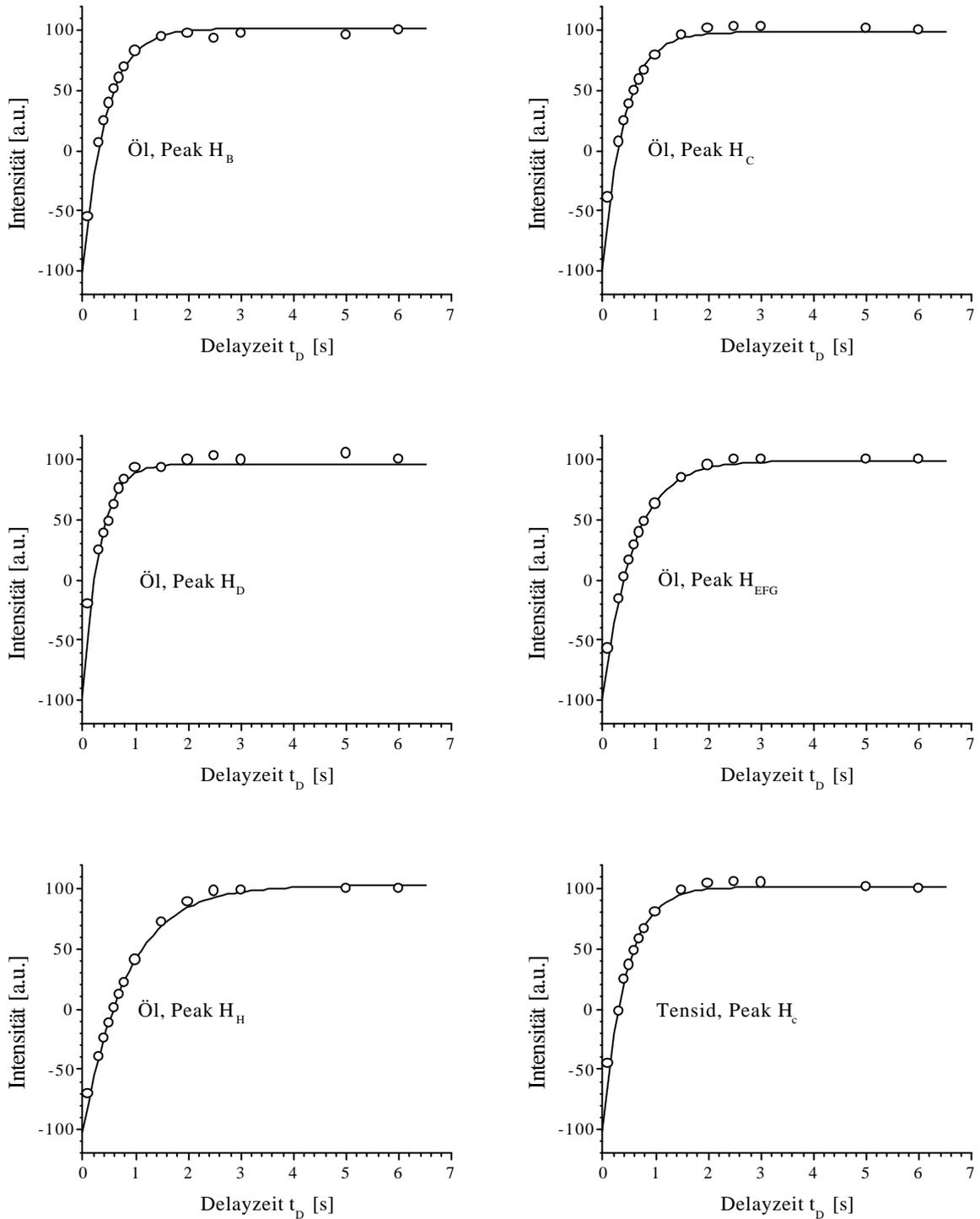
In dieser Arbeit wird die Technik der Kreuzpolarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  eine entscheidende Rolle spielen. Dabei ist die longitudinale Relaxationszeit der Protonen für den Recycle-Delay der Experimente ausschlaggebend. Deshalb ist es wichtig, vorab die  $T_1$ -Zeiten der Öl-, Tensid- und Polymer-Protonen in den aufgerahmten Nanokapsel-Dispersionen zu bestimmen, beziehungsweise abzuschätzen. Dazu wurde zunächst das in dem Unterkapitel 3.5.3 beschriebene Inversion-Recovery-Experiment unter Direktanregungsbedingungen (DE) verwendet. Zunächst soll beispielhaft ein dekonvoluiertes Protonen-Spektrum aus der Inversion-Recovery-Spektrenreihe in der Abbildung 7.1 vorgestellt werden.



**Abb. 7.1:** Dekonvoluiertes Protonen-Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion aus einem  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Inversion-Recovery-DE-Experiment. Das Polymer ist mit dieser Technik nicht detektierbar.

Im Vergleich zu den Spektren in den Abbildungen 6.5 und 6.14 fällt auf, dass die Tensid- und Öl-Peaks, im Gegensatz zum gelösten reinen Zustand, in der Dispersion eine erhöhte Halbwertsbreite aufweisen. Dieses Verhalten ist auf die erhöhte Viskosität der Dispersion zurückzuführen, was zu einer Verminderung der Molekülmobilität führt. Die Verminderung der Molekülmobilität bewirkt vor allem eine Erhöhung der dipolaren Kopplungen, wodurch die Protonen-Spins ihre Phasenkohärenz schneller verlieren. Dieser Umstand hat eine Verkürzung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  zur Folge. Aus der Gleichung 3.24 folgt, dass damit gleichzeitig eine Zunahme der Linienbreite verbunden ist. Von dem Tensid ist nur der Peak der Protonen in den Polyethylenoxid-Einheiten  $H_2$  sichtbar. Die Protonen der Polypropylenoxid-Einheiten liegen entweder in einer zu geringen Konzentration vor oder werden durch die Peaks des Öls überlagert. Das Spektrum zeigt einen deutlichen Wasserpeak, der durch eine tieffeldige Schulter asymmetrisch verbreitert ist. Diese Schulter wird auf eine partielle Entmischung der Dispersion während des NMR-Experimentes zurückgeführt, was dazu führt, dass magnetisch unterscheidbare Protonen in inhomogen verteilten Wassermolekülen detektiert werden. Eine solche partielle Entmischung wird allerdings nur selten beobachtet. Sie ist nicht reproduzierbar.

Zur Ermittlung der Protonen- $T_1$ -Zeiten werden die durch Dekonvoluierung und Integration ermittelten Signalintensitäten gegen die Delayzeit  $t_D$  aufgetragen. Mit einer Anpassung nach der Gleichung 3.42 werden in einem Least-Square-Fit-Verfahren die longitudinalen Relaxationszeiten der detektierbaren Öl- und Tensid-Protonen ermittelt. Das Ergebnis wird auf der folgenden Seite in der Abbildung 7.2 dargestellt.



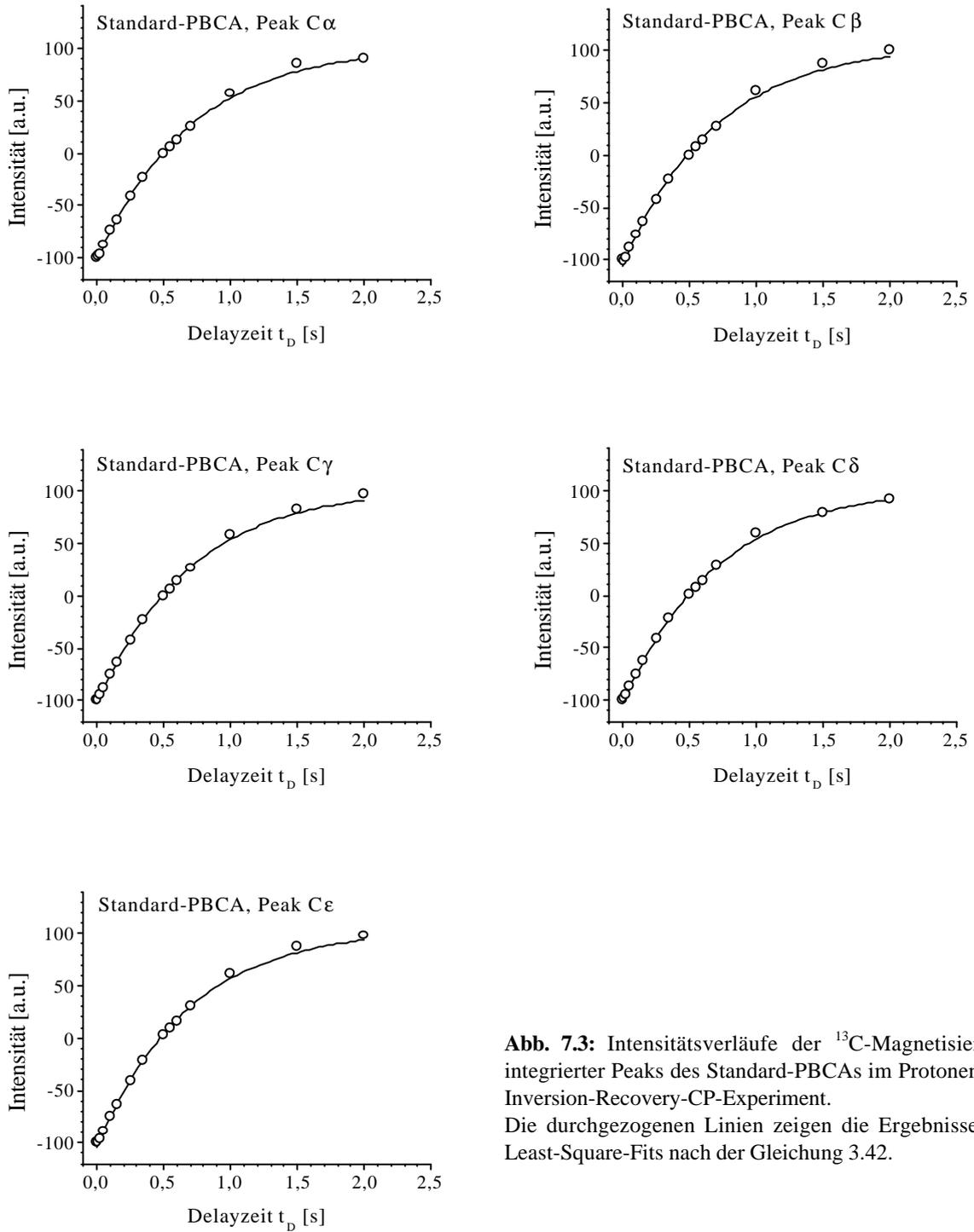
**Abb. 7.2:** Intensitätsverläufe der dekonvoluierten und integrierten Öl- und Tensid-Peaks im Protonen- $T_1$ -Inversion-Recovery-Direktanregungs-Experiment einer Nanokapsel-Dispersion bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Least-Square-Fits nach der Gleichung 3.42.

Man sieht, dass der Kurvenverlauf der einzelnen Signale ähnlich ist. Die Ergebnisse sollen in der folgenden Tabelle quantifiziert werden.

**Tab. 7.1:**  $T_1$ -Zeiten der Öl- und Tensid-Protonen in einer Nanokapsel-Dispersion bei Raumtemperatur. Der Fehler in der Anpassung liegt bei maximal 3 %. Die Relaxationszeit der Protonen mit der Bezeichnung A wurde über den Nulldurchgang der Relaxationskurve abgeschätzt. Hier liegt der Fehler bei ca. 10 %.

Öl							Tensid
Proton	A	B	C	D	EFG	H	c
$^1\text{H-T}_1$ [s]	0.30	0.40	0.40	0.35	0.56	0.82	0.43

Tendenziell ist ein leichter Anstieg der longitudinalen Relaxationszeit der Methylenprotonen entlang der aliphatischen Kette im Öl zu verzeichnen. Die endständigen Methylprotonen haben mit  $T_1 = 0.82$  s die längste Relaxationszeit. Die  $T_1$ -Zeit der Ethylenoxid-Protonen im Tensid liegt in der Größenordnung der  $T_1$ -Zeit der Methylenprotonen im Öl. Der Intensitätsverlauf für die Protonen mit der Bezeichnung A konnte nicht befriedigend dekonvoluiert werden. Die Relaxationszeit wurde hier grob über den Nulldurchgang, gemäß der Gleichung  $T_1 = t_{D0}(\ln 2)^{-1}$  abgeschätzt. Dabei ist  $t_{D0}$  die Delayzeit, bei der der Nulldurchgang der Relaxationskurve stattfindet. Aus den Werten in der Tabelle 7.1 kann somit für die Öl- und Tensid-Protonen ein optimales Recycle-Delay von  $5T_1 = 4$  s ermittelt werden. Eine Abschätzung der longitudinalen Protonen-Relaxationszeiten des PBCAs in der Nanokapsel-Dispersion wurde auf folgende Weise getroffen. Zunächst wurde der 2-Cyanoacrylsäurebutylester (Monomer) in Wasser auspolymerisiert und dann bei Raumtemperatur unter Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Dieser separat dargestellte Poly-2-Cyanoacrylsäurebutylester wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit dem Ausdruck „Standard-PBCA“ bezeichnet. Die Spektren wurden anschließend mit einem Inversion-Recovery-Experiment in Verbindung mit der Kreuzpolarisation (CP) aufgenommen (vgl. Pulsfolge in der Abb. 3.19). Zur Verbesserung der spektralen Auflösung wurde das Spektrum unter MAS-Bedingungen detektiert. Die integrierten Signalintensitäten mit den entsprechenden Least-Square-Fits sind in der Abbildung 7.3 auf der folgenden Seite aufgeführt.



**Abb. 7.3:** Intensitätsverläufe der  $^{13}\text{C}$ -Magnetisierung integrierter Peaks des Standard-PBCAs im Protonen- $T_1$ -Inversion-Recovery-CP-Experiment. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Least-Square-Fits nach der Gleichung 3.42.

Die Ergebnisse der Anpassungen sind quantitativ in der Tabelle 7.2 zusammengefasst.

**Tab. 7.2:**  $T_1$ -Zeiten der Protonen im Standard-PBCA bei Raumtemperatur. Der Fehler in der Anpassung beträgt maximal 3 %.

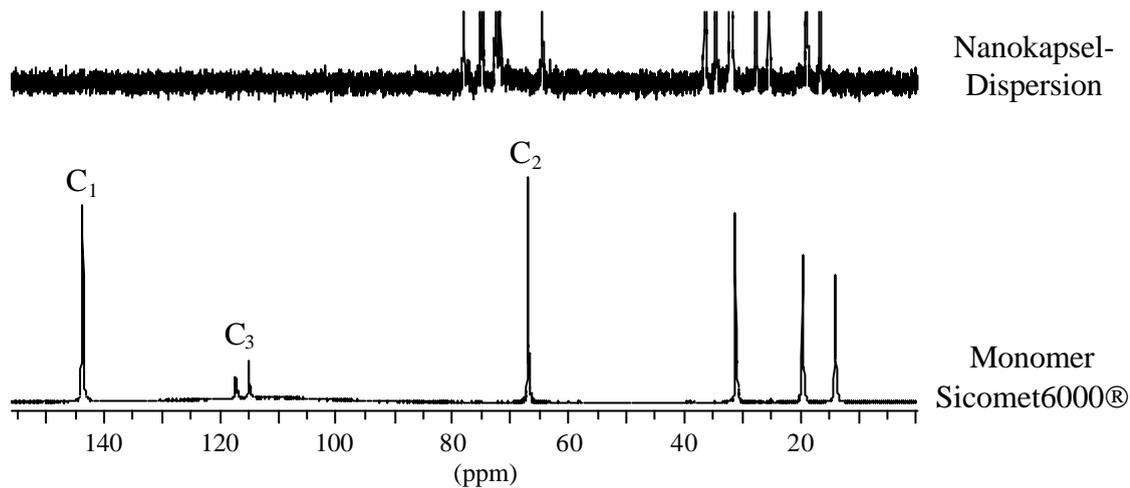
Standard-PBCA					
Proton	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
$^1\text{H-T}_1$ [s]	0.69	0.67	0.68	0.67	0.66

Auffällig ist, dass die Relaxationszeiten nahezu identisch sind. Bei einer Betrachtung der Molekülstruktur des Polymers (s. Abb. 6.19) scheint es unwahrscheinlich, dass die nahezu identischen  $^1\text{H-T}_1$ -Zeiten ihren Ursprung in segmentalen Bewegungen vergleichbarer Korrelationszeiten haben. Vielmehr sollte zum Beispiel die Mobilität der Methylengruppe ( $\beta$ ) gegenüber der aliphatischen Esterkette ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) vermindert sein, wie bereits in Lösung bewiesen wurde. Nach der Gleichung 3.30 müssten demnach, aus der Betrachtung der Relaxation über dipolare Wechselwirkungen, unterschiedliche longitudinale Relaxationszeiten gefunden werden. Die nahezu identischen  $^1\text{H-T}_1$ -Zeiten können mit der Spin-Diffusion durch flip-flop-Prozesse erklärt werden. Dieses Phänomen ist, wie bereits in den Unterkapiteln 3.4.3 und 3.4.3.1 erläutert wurde, auf die stark dipolar koppelnden Protonen im Festkörper zurückzuführen. Einzelne Protonen, die ihren Spinzustand wechseln, indem sie Energie mit dem Gitter austauschen, verteilen diese energetische Änderung durch die Spin-Diffusion über das gesamte Protonen-Spinsystem. Die Einstellung des „inneren Gleichgewichtes“ erfolgt in stark dipolar koppelnden Spinsystemen in Zeitintervallen, die kleiner als 100 Mikrosekunden sind<sup>1</sup>. Aus diesem Grund kommt es in der Zeitskala (Delayzeit  $t_D = 0.1 - 2.0$  s) des vorliegenden Experimentes zu einer vollständigen Ausmittelung eventuell unterschiedlich schnell relaxierender Protonen, was sich in der Detektion von nur einer mittleren Relaxationszeit bemerkbar macht. Aus den Werten in der Tabelle 7.2 kann ein optimales Recycle-Delay von 3.5 s für die Protonen der Nanokapselwand berechnet werden. Der Leser sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Standard-PBCA, was die NMR-Parameterisierung betrifft, a priori nicht mit dem PBCA in der Nanokapsel-Dispersion verglichen werden kann. Die vorgestellte Messung sollte nur eine anfängliche Orientierung geben. Bei den NMR-Experimenten an den Nanokapsel-Dispersionen zeigte sich letztendlich, dass ein Recycle-

Delay von 4 s auch für die Protonen-Relaxation des PBCAs in der Nanokapsel-Dispersion ausreichte. Mit diesem Recycle-Delay wurden keine Sättigungsphänomene beobachtet.

## **7.2 Wird das Monomer bei der Nanokapsel-Synthese quantitativ umgesetzt?**

Bisher wurde in der Literatur davon ausgegangen, dass der Umsatz des Monomers bei der Nanokapsel-Synthese quantitativ ist. Dabei kann man bei den von N. Al Khouri Fallouh und M. Gallardo vorgeschlagenen Bildungsmechanismen (s. Unterkapitel 2.2.2) nicht unbedingt von dieser These ausgehen. In beiden Fällen könnten bei einem vorzeitigen Abbruch der Polymerisation auch nach der Aufarbeitung Rest-Monomermoleküle in der Dispersion vorhanden sein. Aufgrund der hohen Reaktivität der Monomermoleküle wäre dieser Umstand eine potenzielle toxische Gefahrenquelle im klinischen Einsatz. Mit der NMR-Spektroskopie kann eindeutig bewiesen werden, dass nach der Präparation der Nanokapsel-Dispersion und deren Aufarbeitung keine Monomermoleküle mehr vorhanden sind. Zumindest ist die Konzentration so gering, dass sie unterhalb der NMR-Nachweisgrenze liegt. In der Abbildung 7.4 oben ist das stark vergrößerte Direktanregungs-<sup>13</sup>C-Spektrum einer frisch zubereiteten Nanokapsel-Dispersion dargestellt, darunter das Direktanregungs-<sup>13</sup>C-Spektrum des Monomers. Im Vergleich wird deutlich, dass in der Nanokapsel-Dispersion die charakteristischen Monomerpeaks der Kohlenstoffatome C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> (vergl. Abb. 6.15) fehlen. Des Weiteren kann kein Restethanol detektiert werden. Hierbei würden Signale bei 58.4 ppm und 16.4 ppm erwartet werden<sup>2</sup>.

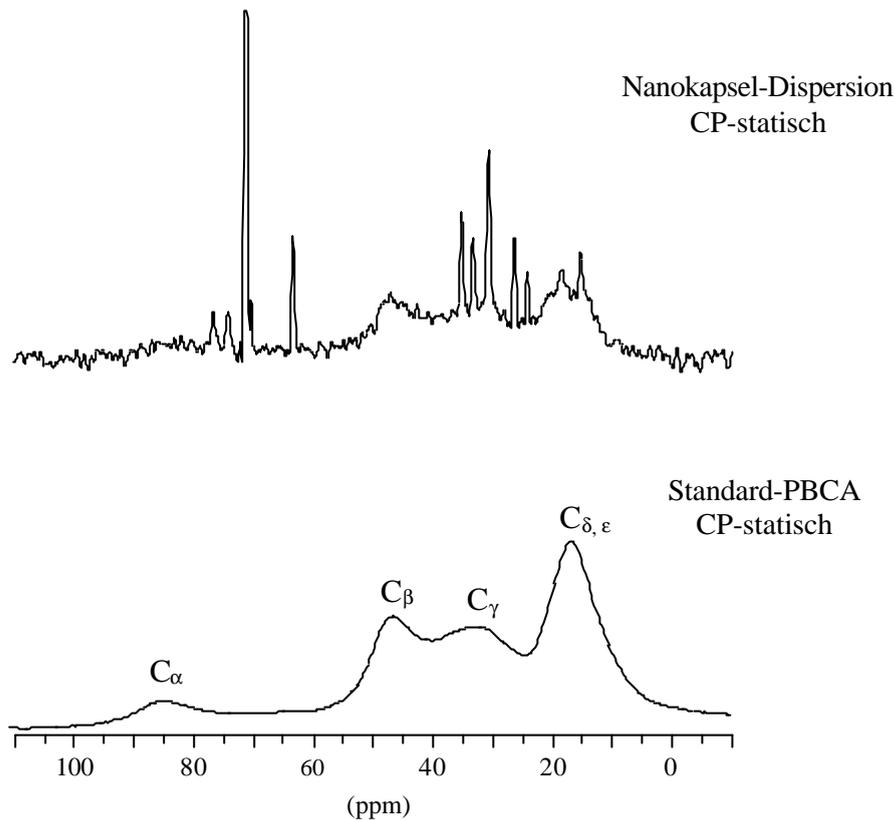


**Abb. 7.4:** Oben: Stark vergrößertes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum einer frisch synthetisierten Nanokapsel-Probe. Es sind alle Signale des Öls und des Tensids sichtbar (vergl. mit Abb. 6.1 und 6.11). Der Vergleich mit dem unteren Spektrum zeigt, dass die Nanokapsel-Dispersion kein Monomer enthält. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Signale im Spektrum der Nanokapsel-Dispersion abgeschnitten.

## 7.3 NMR-Charakterisierung der Nanokapselwand

### 7.3.1 Detektion des Polymers in der Nanokapselwand

Im Kapitel fünf wurde mit den thermogravimetrischen Analysen gezeigt, dass sich nach der Aufrahmung der Poly-2-Cyanoacrylsäurebutylester (PBCA) in der oberen Phase befindet. Des weiteren zeigten die Messungen im Dichtegradienten, dass Nanokapseln in der oberen Phase nach der Aufrahmung vorhanden sind. Man kann nun die Frage stellen, ob es sich bei der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie um eine Technik handelt, die es ermöglicht, das PBCA in der Nanokapselwand zu detektieren und zu charakterisieren. Die Abbildung 7.5 zeigt statische  $^{13}\text{C}$ -Spektren, die mit Hilfe der Kreuzpolarisation (CP) aufgenommen wurden. Das obere Spektrum zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen an einer oberen aufgerahmten Phase einer Nanokapsel-Dispersion. Das untere Bild zeigt ein Referenzspektrum des Standard-PBCAs, welches unter gleichen Versuchsbedingungen detektiert wurde.



**Abb. 7.5:** Statisches  $^{13}\text{C}$ -CP-Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion im Vergleich zu einem statischen  $^{13}\text{C}$ -CP-Spektrum des Standard-PBCAs.

Der Vergleich beider Spektren zeigt eindeutig, dass in der oberen Phase Polymer enthalten ist. Im folgenden soll davon ausgegangen werden, dass das in der Kreuzpolarisation detektierte PBCA der Nanokapsel-Dispersion im wesentlichen am Aufbau der Nanokapselwand beteiligt ist. Ein weiteres Merkmal des CP-Spektrums der Nanokapsel-Dispersion ist, dass neben den relativ breiten Polymerpeaks schmale Resonanzlinien der  $^{13}\text{C}$ -Kerne aus den Öl- und Tensidmolekülen detektiert werden können.

Mit der Einstein-Stokes-Gleichung können Voraussagen über die isotrope Rotations-korrelationszeit  $\tau_c$  des Polymers in der Nanokapselwand getroffen werden.

Dieses Gesetz bezieht sich auf sphärische Moleküle mit einem Durchmesser  $D$  in einem Trägermedium mit der Viskosität  $\eta$  und der Temperatur  $T$ .

$$\tau_c = \frac{\eta \pi D^3}{6kT} \quad (7.1)$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante. Für Wasser wurde eine Viskosität von  $\eta_{25^\circ\text{C}} = 0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ \text{C}$  zugrundegelegt<sup>3</sup>. Unter der Annahme, dass bei einer frisch dargestellten Probe Nanokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 200 bis 300 nm in den wässrigen Bereichen der Dispersion suspendiert sind, kann eine Verteilung von isotropen Rotationskorrelationszeiten  $\tau_c$  zwischen 1.0 und 3.0 Millisekunden bei Raumtemperatur abgeschätzt werden. Dies entspricht isotropen Rotationskorrelationsraten zwischen 1.0 und 0.3 Kilohertz.

Um eine effektive Protonen-Entkopplung zu gewährleisten, wurde während der Akquisitionszeit bei der Detektion beider Spektren aus der Abbildung 7.5 ein Entkoppelfeld mit einer Frequenz von circa 35 Kilohertz eingestrahlt. Die verbleibende Linienbreite ist in beiden Spektren hauptsächlich auf die Anisotropie in der chemischen Verschiebung zurückzuführen. Aus der notwendigen hohen Entkoppelfrequenz und den dazu im Vergleich berechneten, niedrigen Rotationskorrelationsraten und der verbleibenden Linienbreite kann zunächst gefolgert werden: Die Rotationskorrelationsraten der Nanokapseln im vorliegenden Größenbereich sind zu niedrig um a) die dipolaren Kopplungen im PBCA der Nanokapselwand vollständig auszumitteln und b) eine vollständige Mittelung der Anisotropie in der chemischen Verschiebung zu bewirken. Aus dem starken Entkoppelfeld und aus der Tatsache, dass das Kreuzpolarisationsexperiment in der Dispersion erfolgreich war, kann geschlossen werden, dass die dipolaren  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Kopplungen im PBCA der Kapselwand relativ stark sind. Aus dem Umstand, dass für das PBCA der Kapselwand und das Standard-PBCA eine gleiche Entkoppelfrequenz benötigt wird und die niedrigen Rotationskorrelationsraten die dipolaren Kopplungen im PBCA der Nanokapselwand nicht wesentlich beeinflussen können, folgt: Die dipolaren  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Kopplungen im PBCA der Nanokapselwand sind vergleichbar mit denen im Standard-PBCA. Wie sind diese dipolaren Kopplungen und die damit verbundene eingeschränkte Beweglichkeit innerhalb des PBCAs in der Nanokapselwand zu erklären? Aus der Literatur ist bekannt, dass die Wanddicke der Nanokapseln zwischen drei und fünf Nanometern liegt. Dies entspricht circa 30 bis 50 mittleren C-H-Bindungslängen. Nach dieser Betrachtung und wie auch

schon in früheren Kapiteln angesprochen, kann der Nanokapselwandquerschnitt daher nur aus wenigen Polymerfäden bestehen, ein Umstand, der eigentlich auf eine hohe Mobilität innerhalb des Polymergerüsts schließen lässt. Die eingeschränkte Beweglichkeit, die aus dem CP-Experiment folgt, lässt sich mit einer starken physikalischen Vernetzung, nämlich einer Verknäuelung und/oder Verhakung der Polymerfäden innerhalb des Polymergerüsts erklären.

Für die im Gegensatz dazu hochbeweglichen Öl- und Tensidmoleküle werden nach der Tabelle 7.3 gemäß ihres Molekulargewichtes mittlere isotrope Rotationskorrelationsraten zwischen  $10^8$  kHz und  $10^5$  kHz erwartet. Die isotropen Rotationskorrelationsraten mizellarer Systeme liegen in der gleichen Größenordnung<sup>4, 5</sup>.

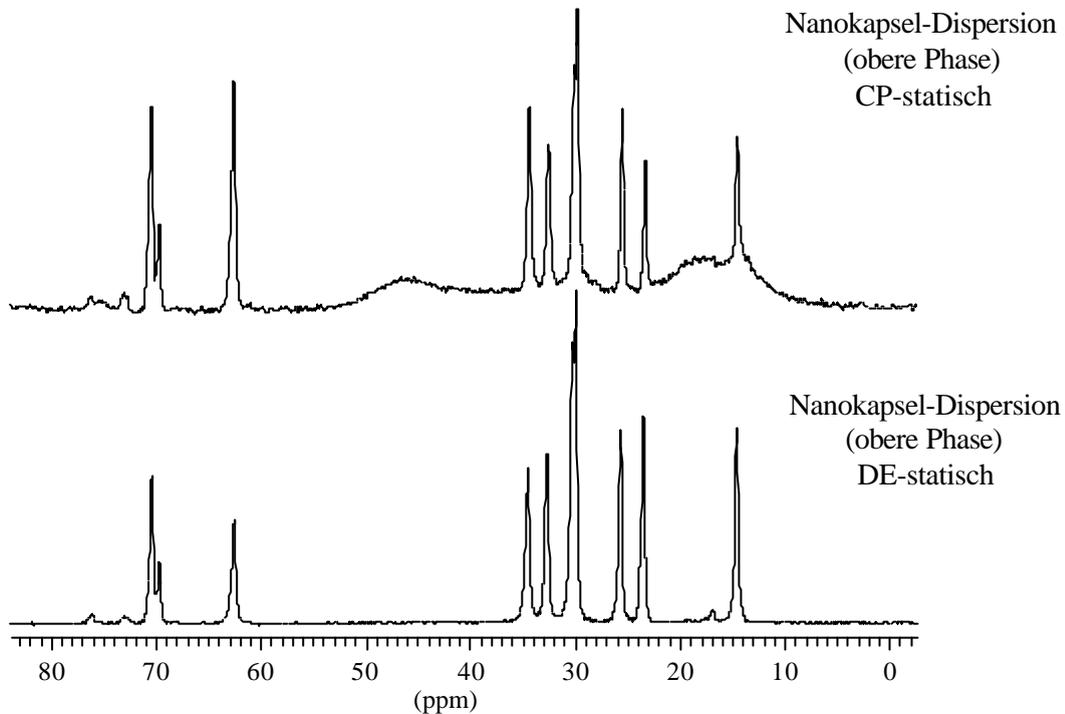
**Tab. 7.3:** Typische isotrope Rotationskorrelationsraten dreier ausgewählter Moleküle gemäss ihres Molekulargewichtes<sup>5</sup>. Anm.: Die Daten in der Tabelle sollen dem Leser nur eine grobe Orientierungshilfe geben. Im Originalzitat werden weder Angaben über die verwendeten Lösemittel noch Messtemperaturen gemacht.

Verbindung	Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	isotrope Rotationskorrelationsrate $\tau_c^{-1}$ [kHz]
Naphthalin	128	$10^8$
Vitamin B12	1350	$2 \cdot 10^5$
Ribonuklease A	24000-28000	$10^5$

Damit ist die Voraussetzung für eine im NMR-Spektrum sichtbare dipolare  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Kopplung nicht mehr gegeben. Die Öl- und Tensid-Peaks sollten damit in einem Kreuzpolarisationsexperiment unsichtbar bleiben. Die Existenz der Öl- und Tensid-Signale im Nanokapsel-Spektrum (s. Abb. 7.5) kann mit einer temporären Immobilisierung der Öl- und Tensidmoleküle durch Kollisionen mit den Nanokapseln erklärt werden. In der Zeit der Immobilisierung ist eine Kreuzpolarisation möglich. Aufgrund der niedrigen Peak-Halbwertsbreite kann man schließen, dass nur solche Moleküle detektiert werden, die während der CP-Phase des Experimentes an der Nanokapselwand adsorbiert waren und sich während der Akquisitionszeit desorbiert in einem hochmobilen Zustand befinden.

Diese Zusammenhänge werden im Kapitel: „Kreuzpolarisation durch temporäre Adsorption an Nanokapseloberflächen“ besprochen.

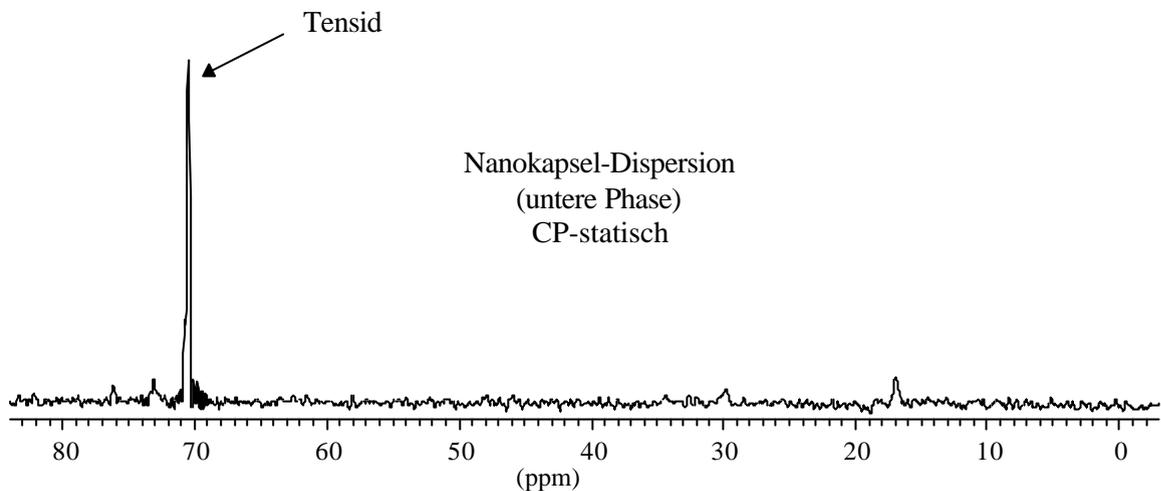
Eine Gegenüberstellung der Nanokapsel-Dispersions-Spektren unter Kreuzpolarisations- und Direkthanregungsbedingungen soll dem Leser noch einmal verdeutlichen, dass das PBCA der Nanokapselwand nur mit der CP-Technik detektiert werden kann.



**Abb. 7.6:** Spektrenvergleich einer Nanokapsel-Dispersion unter statischen Kreuzpolarisationsbedingungen CP (oberes Spektrum) und statischen Direkthanregungsbedingungen DE (unteres Spektrum). Im oberen Spektrum sind deutlich die „breiten“ Peaks des relativ immobilen Polymers der Nanokapselwand sichtbar.

Beide Spektren wurden mit einer identischen Scanzahl aufgenommen. In dem Spektrum, das unter Direkthanregungsbedingungen detektiert wurde, sind keine Polymersignale sichtbar. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Kreuzpolarisation eine Filterwirkung ausübt, die selektiv immobilisierte Bestandteile in einem Mehrkomponenten-System, wie zum Beispiel einer Nanokapsel-Dispersion, sichtbar macht.

Mit der vorgestellten CP-Filter-Methode kann nun überprüft werden, ob nach der Aufräumung in der unteren Phase Nanokapseln vorhanden sind. Dazu wurde ein CP-Spektrum der unteren wasserreichen Phase unter identischen Versuchsbedingungen aufgenommen wie das in der Abbildung 7.6 vorgestellte CP-Spektrum der oberen Phase.



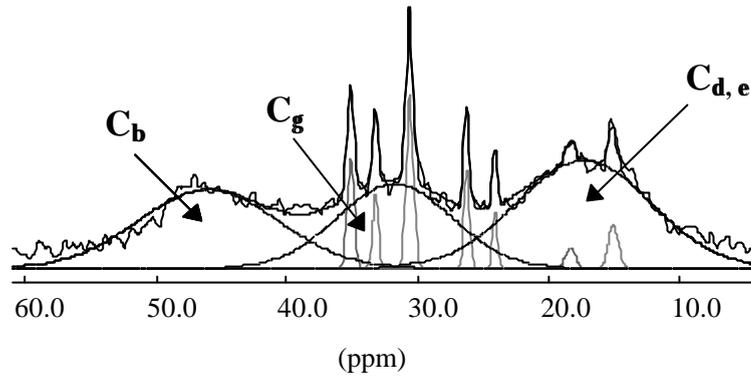
**Abb. 7.7:** Statisches Kreuzpolarisations-Spektrum der unteren wasserreichen Phase nach der Aufräumung. Es ist kein Polymer sichtbar.

Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass in der unteren Phase nach der Aufräumung kein Polymer und damit keine Nanokapseln vorhanden sind. Dieser Befund bestätigt die Ergebnisse, welche mit der thermogravimetrischen Analyse und der analytischen Ultrazentrifuge gefunden wurden.

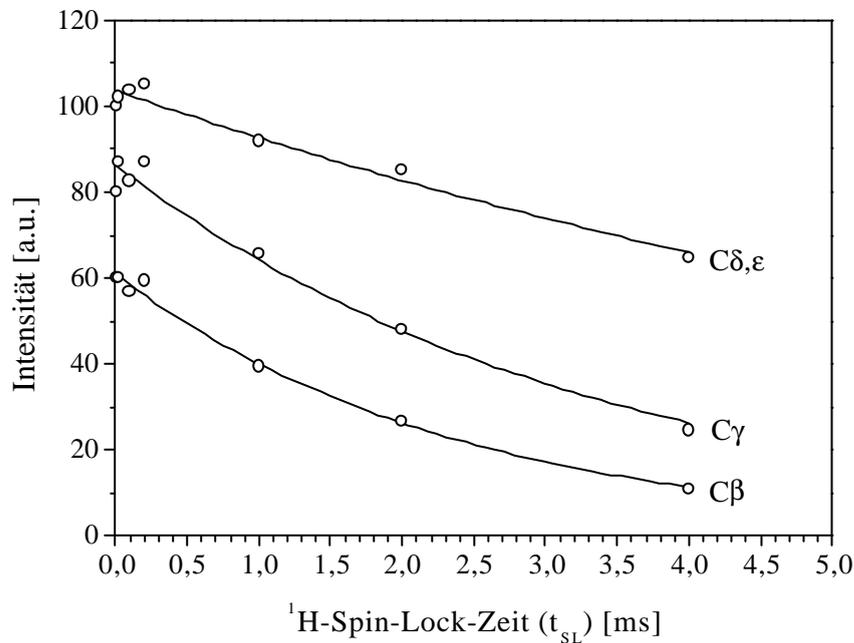
Nachdem mit Hilfe der Kreuzpolarisation eine Möglichkeit gefunden wurde, das Polymer der Nanokapselwand in einer Nanokapsel-Dispersion zu detektieren, können nun Messungen bezüglich der Spindynamik vorgenommen werden.

### 7.3.2 Bestimmung der $T_{1\rho}$ -Zeiten der Protonen im Polymer der Nanokapselwand

Zur Ermittlung der  $T_{1\rho\text{H}}$ -Zeiten wurde die im Unterkapitel 3.5.2 vorgestellte Pulsfolge mit der Bezeichnung CP- $T_{1\rho\text{H}}$  verwendet. Die Abbildung 7.8 zeigt ein Spektrum aus der Spektrenreihe mit der entsprechenden Dekonvolvierung<sup>6</sup>.



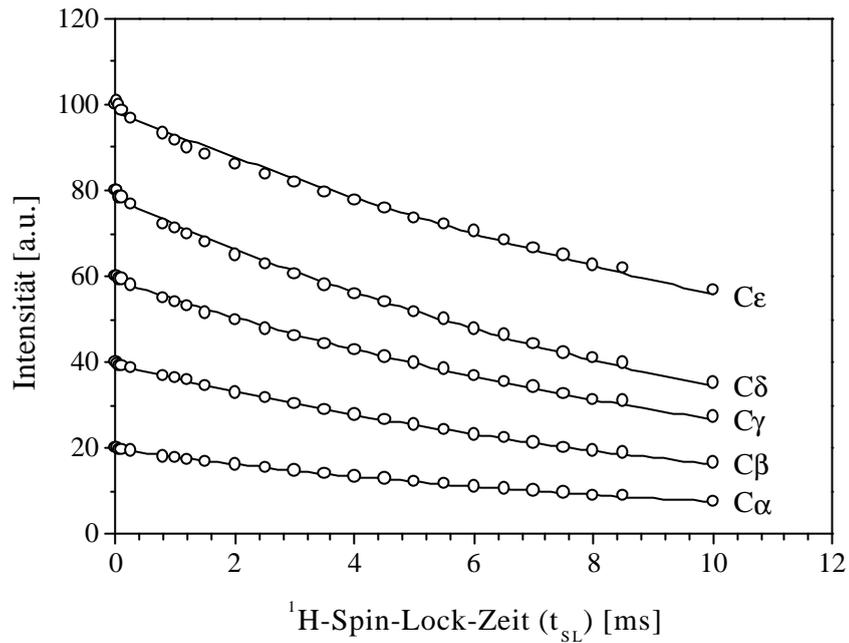
**Abb. 7.8:** Dekonvoliertes statisches  $^{13}\text{C}$ -CP-Spektrum aus der Spektrenreihe zur Ermittlung der Protonen  $T_{1\rho}$ -Zeiten. Die Peaks der übrigen Komponenten (Öl und Tensid) sind in grauer Farbe dargestellt. Aufgrund der Linienbreite können die Relaxationszeiten der Peaks  $C_{\beta}$  und  $C_{\epsilon}$  nicht separat ermittelt werden. Die  $T_{1\rho}$ -Zeit der Protonen, die am Kohlenstoffatom  $\alpha$  gebunden sind, kann infolge mangelnder Spektrenqualität nicht bestimmt werden.



**Abb. 7.9:** Intensitätsverläufe der dekonvoluierten und integrierten Peaks des PBCAs in der Nanokapselwand im Protonen-CP- $T_{1\rho}$ -Experiment. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Plots vertikal verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Least-Square-Fits.

In der Abbildung 7.9 ist der über die Dekonvoluierung und Integration der  $^{13}\text{C}$ -Signale ermittelte Verlauf der Protonenmagnetisierung mit steigender Spinlock-Zeit  $t_{\text{SL}}$  aufgetragen<sup>6</sup>. Aus der Steigung der aufgetragenen Signalintensitäten erkennt man qualitativ eine Zunahme der Protonen- $T_{1\rho\text{H}}$ -Zeit in der Reihenfolge  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\gamma$  und  $\text{C}_{\delta,\varepsilon}$ .

Im Vergleich dazu sollen die Protonen  $T_{1\rho}$ -Zeiten des Standard-PBCAs untersucht werden. Das Resultat wird durch die Abbildung 7.10 wiedergegeben.



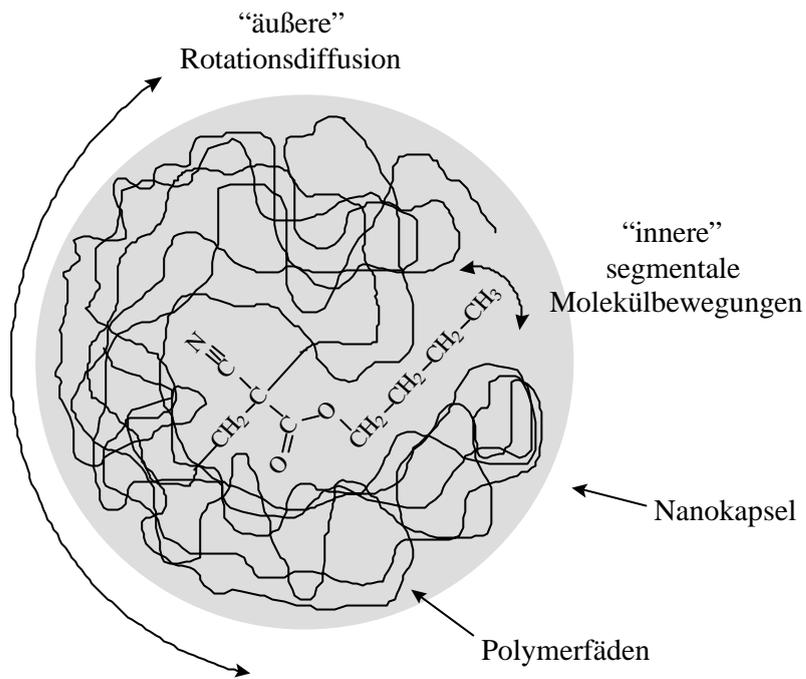
**Abb. 7.10:** Intensitätsverläufe der  $^{13}\text{C}$ -Magnetisierung der integrierten Peaks des Standard-PBCAs im Protonen-CP- $T_{1\rho}$ -Experiment unter MAS-Bedingungen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Plots vertikal verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Least-Square-Fits.

Die Ergebnisse beider Messreihen werden dann in der Tabelle 7.4 gegenübergestellt<sup>6</sup>.

**Tab. 7.4:** Vergleich zwischen den Protonen  $T_{1\rho}$ -Zeiten des Polymers in der Nanokapsel-Dispersion und denen des Standard-PBCAs bei Raumtemperatur. a: Die  $T_{1\rho}$ -Zeit der Protonen mit der Bezeichnung  $\alpha$  konnte mit dem Dispersions-Spektrum nicht ermittelt werden. b: mittlere  $T_{1\rho H}$ -Zeit, ermittelt über den Verlauf des Peaks  $C_{\delta\epsilon}$  (vergl. Abbildung 7.8).

Proton	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
<u>PBCA (Kapsel)</u>					
$T_{1\rho H}$ [ms]		2.4	3.4	8.8 <sup>b</sup>	8.8 <sup>b</sup>
$\pm$	- <sup>a</sup>	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]		0.12	0.18	0.56	0.56
<u>Standard-PBCA</u>					
$T_{1\rho H}$ [ms]	10	11	12	12	17
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	0.10	0.055	0.14	0.096	0.34

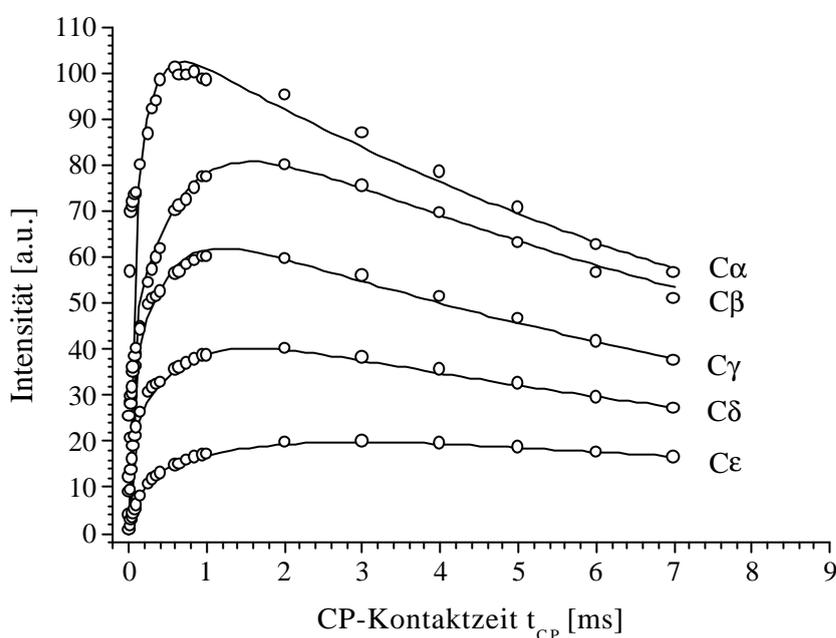
Sowohl das PBCA der Nanokapselwand als auch das Standard-PBCA zeigen eine tendenzielle Zunahme der  $T_{1\rho H}$ -Zeiten entlang der Butylkette  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$ . Die Protonen der Methylgruppe zeigen in beiden Fällen die längste Relaxationszeit. Auffällig ist, dass die  $T_{1\rho}$ -Zeiten der Protonen im PBCA der Nanokapselwand signifikant kürzer sind als die im separat ausgefällten Polymer. Die Ursache für die Verkürzung der Protonen  $T_{1\rho}$ -Zeiten im PBCA der Nanokapsel-Dispersion liegt in der isotropen Rotationsdiffusion der Nanokapseln. Im Standard-PBCA sind allein segmentale Bewegungen im Kilohertz-Bereich die Ursache für eine effektive Relaxation im rotierenden Koordinatensystem. Im PBCA der Nanokapselwand dagegen werden diese segmentalen Bewegungen zusätzlich von Nanokapselrotationen überlagert, welche ebenfalls Rotationskorrelationsraten im Kilohertzbereich aufweisen (s. Abb. 7.11.)



**Abb. 7.11:** Die Relaxation der Protonen im PBCA der Nanokapselwand wird durch die „äußere“ Rotationsdiffusion und „innere“ segmentale Molekülbewegungen induziert. In der Mitte ist ein stark vergrößertes Molekülsegment der Polymereinheiten dargestellt.

### 7.3.3 Bestimmung der Kreuzpolarisationskonstanten $T_{CP}$

In diesem Kapitel soll ein Vergleich zwischen den Kreuzpolarisationskonstanten im PBCA der Nanokapselwand und denen des Standard-Polymers angestellt werden. Dieser Parameter eröffnet die Möglichkeit einer genaueren Abschätzung der Rigidität im Polymer der Nanokapselwand. Zur Bestimmung der Kreuzpolarisationskonstanten wurde die im Unterkapitel 3.5.1 vorgestellte Pulsfolge verwendet. Die Kurvenverläufe der integrierten Intensitäten für das Standard-PBCA sind in der Abbildung 7.12 dargestellt.



**Abb. 7.12:** Intensitätsverläufe der integrierten  $^{13}\text{C}$ -Peaks des Standard PBCAs im  $T_{CP}$ -Experiment. Die durchgezogenen Linien stellen die entsprechenden Least-Square-Fits nach der Gleichung 3.40 dar.

Ein befriedigender Least-Square-Fit konnte hier nur mit zwei Kreuzpolarisationskonstanten  $T_{CP(A)}$  und  $T_{CP(B)}$  mit den entsprechenden spektralen Anteilen  $M_{0(A)}$  und  $M_{0(B)}$  erreicht werden.

Die Ergebnisse werden in der Tabelle 7.5 zusammengestellt.

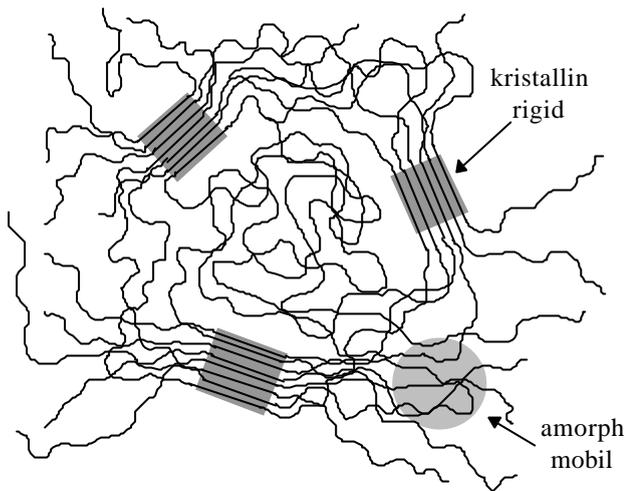
**Tab. 7.5:** Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Least-Square-Fits der  $T_{CP}$ -Kurven in der Abbildung 7.12.

$^{13}\text{C}$ -Kern	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
<u>Standard-PBCA (kristallin)</u>					
$M_{0(A)}$ [%]	44	41	49	44	42
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [%]	14	9.2	6.9	6.0	7.5
<u>Standard-PBCA (amorph)</u>					
$M_{0(B)}$ [%]	56	59	51	56	58
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [%]	11	10	5.8	4.9	8.1
<u>Standard-PBCA (kristallin)</u>					
$T_{CP(A)}$ [ms]	0.0090	0.029	0.019	0.035	0.090
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	0.0037	0.0058	0.0030	0.0038	0.0072
<u>Standard-PBCA (amorph)</u>					
$T_{CP(B)}$ [ms]	0.17	0.65	0.42	0.56	1.4
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	0.044	0.15	0.067	0.067	0.29
<u>Standard-PBCA</u>					
$T_{1\rho H}$ [ms]	11	11	11	13	16
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	1.3	1.9	1.1	1.2	3.2

Aus dem Vergleich der  $T_{CP}$ -Zeiten geht hervor, dass im Standard-PBCA zwei Phasen mit einer unterschiedlichen Mobilität vorhanden sind. Im Falle sehr beweglicher  $^{13}\text{C}$ -Kerne sind die dipolaren Kopplungen der Kohlenstoffspins zu den umgebenden  $^1\text{H}$ -Kernen relativ schwach, und die Kreuzpolarisation ist daher wenig effizient, was sich in einer relativ langen Kreuzpolarisationskonstanten widerspiegelt. Aufgrund dieser Tatsache kann die längere Kreuzpolarisationskonstante  $T_{CP(B)}$  eindeutig den Kohlenstoffkernen zugeordnet werden, die sich in einer relativ mobilen Umgebung befinden. Die kürzere Kreuzpolarisationskonstante  $T_{CP(A)}$  repräsentiert die Kohlenstoffkerne, die sich in einer relativ rigiden Umgebung befinden.

Beide Phasen zeigen spektrale Anteile in einem ungefähren Verhältnis  $M_{0(A)} / M_{0(B)}$  von 1:1. Dieser Befund kann damit erklärt werden, dass sich im Standard-PBCA bei der Synthese kristalline ( $T_{CP(A)}$ ) und amorphe ( $T_{CP(B)}$ ) Domänen ausbilden, die sich in ihrer Mobilität unterscheiden. Für fadenförmige Makromoleküle werden u. a. Verhältnisse gefunden, wie sie in der Abbildung 7.13 dargestellt sind. Fadenförmige Makromoleküle sind im allgemeinen ungeordnet und ineinander verschlungen. Nur in kleinen Bezirken (Domänen) können Kettenabschnitte geordnet vorliegen und damit kristalline

Eigenschaften aufweisen, wie z.B. eine eingeschränkte Beweglichkeit und eine höhere mechanische Festigkeit<sup>7</sup>.

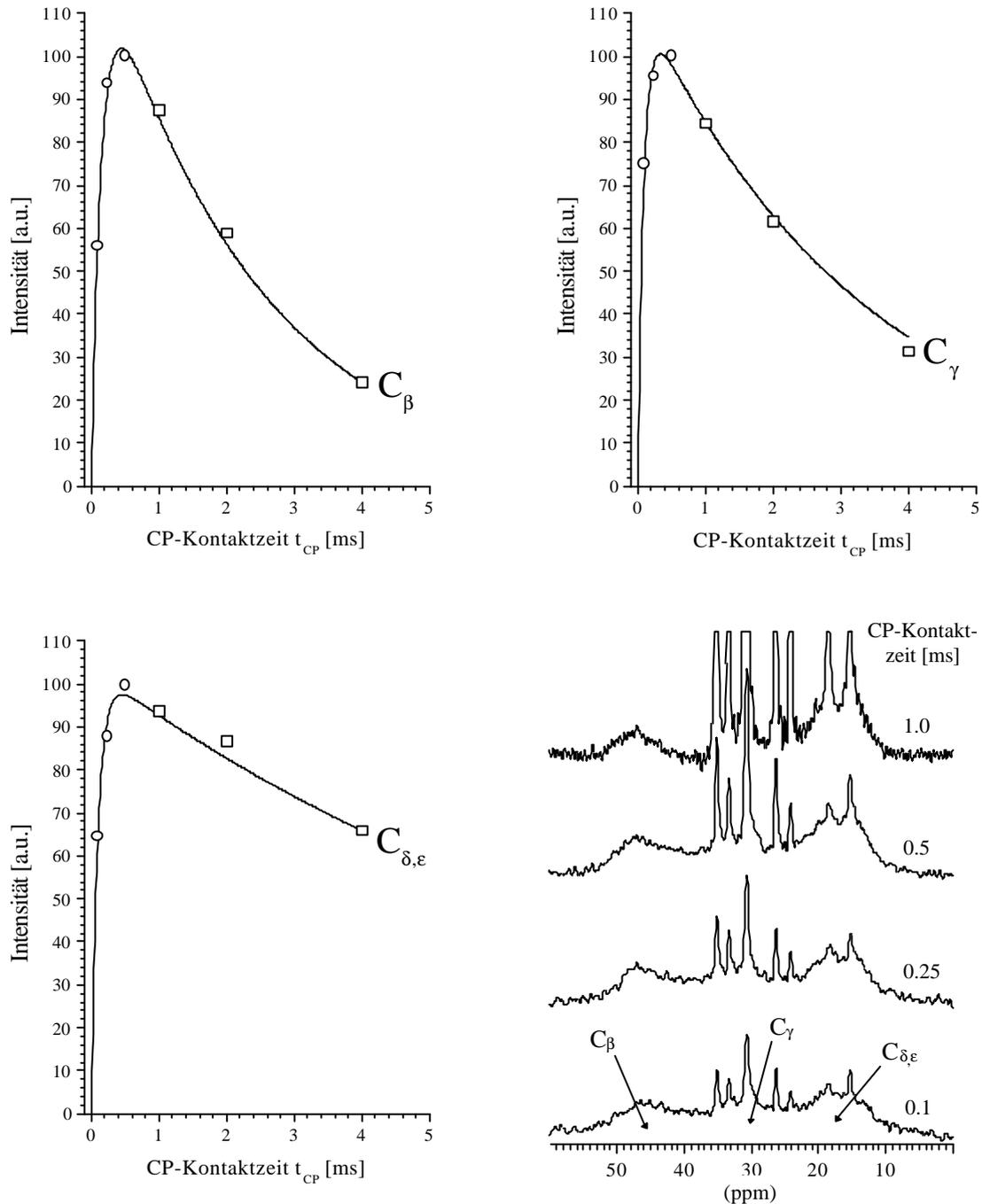


**Abb. 7.13:** Anordnung fadenförmiger Makromoleküle in einem Polymer. Die innere Struktur teilt sich auf in kristalline und amorphe Domänen.

Des Weiteren werden über die Least-Square-Fits im Experiment zur Ermittlung der Kreuzpolarisationskonstanten die Relaxationszeiten der Protonen im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho H}$  gefunden. Diese sind, wie es die Theorie verlangt, in guter Übereinstimmung mit denen, die im Unterkapitel 7.3.2 (Tab. 7.4) für das Standard-PBCA ermittelt wurden.

Für einen Vergleich wurden die Kreuzpolarisationskonstanten für die Kohlenstoffkerne im PBCA der Nanokapselwand ermittelt. Die Ergebnisse werden in der Abbildung 7.14 vorgestellt. Allerdings ist die Bestimmung der  $T_{CP}$ -Zeiten hier schwieriger. Aufgrund von Peaküberlagerungen ist es prinzipiell nicht möglich, den Intensitätsverlauf der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Polymer der Nanokapsel für Kontaktzeiten, die länger als eine Millisekunde sind, zu untersuchen. Im Bild rechts unten in der Abbildung 7.14 ist ein Stackplot der Dispersions-Spektren mit Kontaktzeiten in einem Bereich zwischen 0.1 und 1 Millisekunde dargestellt. Man sieht, dass die Intensität der ebenfalls kreuzpolarisierenden Öl- und Tensidkomponenten mit steigender Kontaktzeit so hoch wird, dass eine vernünftige Auswertung der Signalintensitäten der PBCA-Resonanzlinien nicht mehr möglich ist. Deshalb kann mit der verwendeten Methode nur der Signalanstieg untersucht werden. Der  $T_{1\rho H}$ -Ast der Kurve muss über einen Umweg vervollständigt werden. Für den Fit wurden die entsprechend normierten Signalintensitäten und die gefitteten  $T_{1\rho H}$ -Werte eingesetzt, die bei den  $T_{1\rho H}$ -Messungen der Protonen im PBCA der Nanokapselwand aus dem Unterkapitel 7.3.2 (s. Abb. 7.9, s. Tab. 7.4, PBCA (Kapsel)) gefunden wurden. Die sich hieraus ergebenden Kurven mit den erhaltenen Least-

Square-Fits werden in der Abbildung 7.14 aufgeführt. Die entsprechenden  $T_{CP}$ -Werte werden in der Tabelle 7.6 zusammengefasst und denen aus der Tabelle 7.5 gegenübergestellt.



**Abb. 7.14:** o: Intensitätsverläufe der dekonvoluierten und integrierten Peaks des Polymer der Nanokapselwand im  $T_{CP}$ -Experiment. □: Intensitätsverläufe aus dem  $T_{\rho H}$ -Experiment (s. Unterkapitel 7.3.2, Abb. 7.9). Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der Least-Square-Fits.

Bild rechts unten: Bei einem Kontaktpuls, der länger als 1 ms ist, können die Signalintensitäten  $C_\beta$ ,  $C_\gamma$ ,  $C_{\delta,\epsilon}$  nicht mehr dekonvoluiert werden. Es kommt hier zu starken Signalüberlagerungen mit den ebenfalls kreuzpolarisierenden Öl- und Tensidkomponenten.

**Tab. 7.6:** Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Least-Square-Fits. Für die Ermittlung der  $T_{CP}$ -Zeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im PBCA der Nanokapselwand wurden die separat ermittelten  $T_{\rho\text{H}}$ -Zeiten aus der Tabelle 7.4 PBCA (Kapsel) verwendet. Zum Vergleich werden hier noch einmal die  $T_{CP}$ -Zeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Standard-PBCA aufgeführt. a: Die  $T_{CP}$ -Zeit der Resonanz  $C_{\alpha}$  konnte mit dem Dispersionsspektrum nicht ermittelt werden. b: gemittelte  $T_{CP}$ -Zeit, ermittelt über den Verlauf des Peaks  $C_{\delta\epsilon}$  (vergl. Abbildung 7.14 rechts unten).

$^{13}\text{C}$ -Kern	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
<u>PBCA (Kapsel)</u>					
$T_{CP}$ [ms]	- <sup>a</sup>	0.15	0.090	0.10 <sup>b</sup>	0.10 <sup>b</sup>
$\pm$		$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]		0.030	0.011	0.0070	0.0070
<u>Standard-PBCA (kristallin)</u>					
$T_{CP(A)}$ [ms]	0.0090	0.029	0.019	0.035	0.090
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	0.0037	0.0058	0.0030	0.0038	0.0072
<u>Standard-PBCA (amorph)</u>					
$T_{CP(B)}$ [ms]	0.17	0.65	0.42	0.56	1.4
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
Fehler [ms]	0.044	0.15	0.067	0.067	0.29

Die Kreuzpolarisationskurve der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in der Nanokapselwand konnte befriedigend mit nur einer Kreuzpolarisationskonstanten gefittet werden. Es fällt auf, dass die  $T_{CP}$ -Zeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in der Nanokapselwand zwischen den  $T_{CP}$ -Zeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den amorphen und kristallinen Domänen im Standard-PBCA liegen. In früheren Kapiteln wurde bereits erwähnt, dass die Nanokapselwand nur wenige Polymerfäden dick ist. Deshalb ist die innere Struktur keinesfalls mit der des Standard-Polymers nicht vergleichbar. Die Beweglichkeit innerhalb der Polymerfäden in der Nanokapselwand sollte wegen der vermutlich lockereren Packung eher höher sein, als die der Polymerfäden in den amorphen Phasen des Standard-PBCAs. Mit dieser höheren Beweglichkeit würde gleichzeitig aber auch eine längere  $T_{CP}$ -Zeit als die der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den amorphen Bereichen des Standard-PBCAs einhergehen. Der Widerspruch lässt sich auch bei dieser Untersuchung mit einer starken Verknäuelung und/oder Verhakung der Polymerfäden in der Nanokapselwand erklären. Durch eine intensive Verwebung der einzelnen Polymerfäden wird die Beweglichkeit der Molekülsegmente so weit eingeschränkt, dass relativ kurze Kreuzpolarisationskonstanten gemessen werden, obwohl die Nanokapselwand eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweist. Der Vergleich der Kreuzpolarisationskonstanten zeigt weiterhin, dass die physikalische Vernetzung im Polymer der Kapselwand effektiver ist, als die in den amorphen Bereichen des Standard-PBCAs.

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Präparationswegen bei der Darstellung der Nanokapseln und des Standard-PBCAs.

## Literatur

1. C.S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, 15, 201, (1982)
2. H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag (1984)
3. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th edition 1999-2000, CRC-Press, Boca-Raton, London, New York, Washington D.C.
4. O. Södermann, U. Olsson, *Micellar Solutions & Microemulsions*, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 3046, Volume 5, Wiley (1996)
5. D.D. Traficante, *Relaxation: An Introduction*, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 3988, Volume 6, Wiley (1996)
6. D. Hoffmann, C. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 112, 9, (2000)
7. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*, Band 2, Salle + Sauerländer (1992)