

## 8 Kreuzpolarisation durch temporäre Adsorption an Nanokapseloberflächen

### 8.1 Relaxationszeiten unter dem Einfluss von Austauschvorgängen

Wenn sich Moleküle, wie in der Abbildung 8.1 angedeutet ist, in unterschiedlich mobilen Phasen befinden, so weisen die untersuchten Kerne verschiedene Relaxationszeiten auf. In der Praxis kann das auch experimentell gefunden werden, wenn die Relaxationszeiten in den entsprechenden Phasen numerisch weit genug auseinander liegen und z.B. Spin-Diffusions-Effekte eine untergeordnete Rolle spielen. Für dieses Verhalten gibt es eine Vielzahl von Beispielen aus der Festkörper-NMR-Polymeranalytik<sup>1,2,3,4</sup>. In solchen Fällen wird der Magnetisierungsverlauf durch biexponentielle Zerfallskurven wiedergegeben, die durch die relativen Signalanteile  $P^{\text{ads}}$  und  $P^{\text{mob}}$  und die Relaxationszeiten  $T_{\rho\text{H}}^{\text{ads}}$  und  $T_{\rho\text{H}}^{\text{mob}}$  charakterisiert sind.

$$I(t_{\text{SL}}) = P^{\text{ads}} \exp\left(\frac{-t_{\text{SL}}}{T_{\rho\text{H}}^{\text{ads}}}\right) + P^{\text{mob}} \exp\left(\frac{-t_{\text{SL}}}{T_{\rho\text{H}}^{\text{mob}}}\right) \quad (8.1)$$

Die weiteren Erläuterungen beziehen sich auf ein konkretes Beispiel, nämlich die Relaxation von Protonen im rotierenden Koordinatensystem in einer Probe, in der eine adsorbierte und eine mobile Phase vorliegen. Was passiert nun, wenn die Moleküle zwischen den unterschiedlich mobilen Phasen austauschen?

Diese Verhältnisse sind in der Abbildung 8.2 dargestellt.

<u>ohne Austausch</u>		<u>mit Austausch</u>	
mobile Phase	○ $P^{mob} T_{1\rho H}^{mob}$	mobile Phase	○ $P'^{mob} T'^{mob}_{1\rho H} \tau^{mob}$
adsorbierte Phase	● $P^{ads} T_{1\rho H}^{ads}$	adsorbierte Phase	● $P'^{ads} T'^{ads}_{1\rho H} \tau^{ads}$
			
<p><b>Abb. 8.1:</b> Moleküle in zwei verschiedenen Phasen ohne Austauschvorgänge. Die Parameter P und T stehen für Signalanteile und Relaxationszeiten in den entsprechenden Phasen.</p>		<p><b>Abb. 8.2:</b> Moleküle, die zwischen zwei verschiedenen Phasen austauschen. Die Parameter P' und T' stehen für apparente Signalanteile und Relaxationszeiten der beiden Phasen, <math>\tau</math> für die mittlere Aufenthaltsdauer.</p>	

Ähnliche Fragestellungen wurden schon im Jahre 1957 von Zimmerman et al. behandelt, die die Adsorption von Wassermolekülen an die Oberflächen von Silika-Gelen untersuchten und eine erste Theorie vorstellten<sup>5</sup>. Diese Theorie wurde in späteren Jahren von Woessner und Wennerström erweitert und verfeinert<sup>6,7,8</sup>.

Bei einem Austausch, der nicht zu schnell ist, wird der Magnetisierungsverlauf zunächst auch durch eine biexponentielle Zerfallskurve gemäß der Gleichung 8.2 beschrieben.

$$I(t_{SL}) = P'^{ads} \exp\left(\frac{-t_{SL}}{T'^{ads}_{1\rho H}}\right) + P'^{mob} \exp\left(\frac{-t_{SL}}{T'^{mob}_{1\rho H}}\right) \quad (8.2)$$

Allerdings werden im Falle eines Austausches die inhärenten Parameter  $P^{ads}$ ,  $P^{mob}$ ,  $T_{1\rho H}^{ads}$  und  $T_{1\rho H}^{mob}$  aus der Gleichung 8.1 durch die apparenten Parameter  $P'^{ads}$ ,  $P'^{mob}$ ,  $T'^{ads}_{1\rho H}$  und  $T'^{mob}_{1\rho H}$  ersetzt. Zusätzlich werden die mittleren Verweildauern  $\tau^{ads}$  und  $\tau^{mob}$  der Moleküle in den einzelnen Phasen eingeführt.

Der Zusammenhang zwischen den inhärenten und den apparenten Parametern wird durch die Gleichungen 8.3 bis 8.7 beschrieben.

$$\frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{ads}}} = C_1 - C_2 \quad (8.3)$$

$$\frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{mob}}} = C_1 + C_2 \quad (8.4)$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{ads}}} + \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{mob}}} + \frac{1}{\tau_{\text{ads}}} + \frac{1}{\tau_{\text{mob}}} \right) \quad (8.5)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{mob}}} - \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{ads}}} + \frac{1}{\tau_{\text{mob}}} - \frac{1}{\tau_{\text{ads}}} \right)^2 + \frac{4}{\tau_{\text{ads}} \tau_{\text{mob}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.6)$$

$$P^{\text{mob}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \left[ (P^{\text{mob}} - P^{\text{ads}}) \left( \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{ads}}} - \frac{1}{T_{\text{I\rho H}}^{\text{mob}}} \right) + \frac{1}{\tau_{\text{ads}}} + \frac{1}{\tau_{\text{mob}}} \right] / C_2 \quad (8.7)$$

Die Normierungsbedingung lautet:

$$P^{\text{ads}} + P^{\text{mob}} = P^{\text{ads}} + P^{\text{mob}} = 1 \quad (8.8)$$

Unter der Annahme, dass im Gleichgewicht für jedes neu adsorbierte Molekül aus der mobilen Phase ein bereits adsorbiertes Molekül in die mobile Phase abwandert, gilt die folgende Gleichung

$$\frac{P^{\text{ads}}}{\tau_{\text{ads}}} = \frac{P^{\text{mob}}}{\tau_{\text{mob}}} \quad (8.9)$$

Letztendlich sagt die Gleichung 8.9 aus, dass die Anzahl der am Austausch beteiligten Moleküle in beiden Phasen konstant ist (steady state). Abschließend muss noch erwähnt werden, dass die vorgestellten Gleichungen nur für  $\nu_0^{\text{ads}} = \nu_0^{\text{mob}}$  gültig sind. Das heißt, dass die Resonanzfrequenzen

der detektierten Kerne (hier Protonen) in beiden Phasen identisch sind. Eine weitere Bedingung ist, dass die inhärenten Relaxationszeiten  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{ads}}$  und  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{mob}}$  durch den Austausch nicht beeinflusst werden.

Die Konsequenz eines solchen Austausches auf die beobachteten Relaxationszeiten und Signalanteile sei an einem einfachen Beispiel dargestellt.

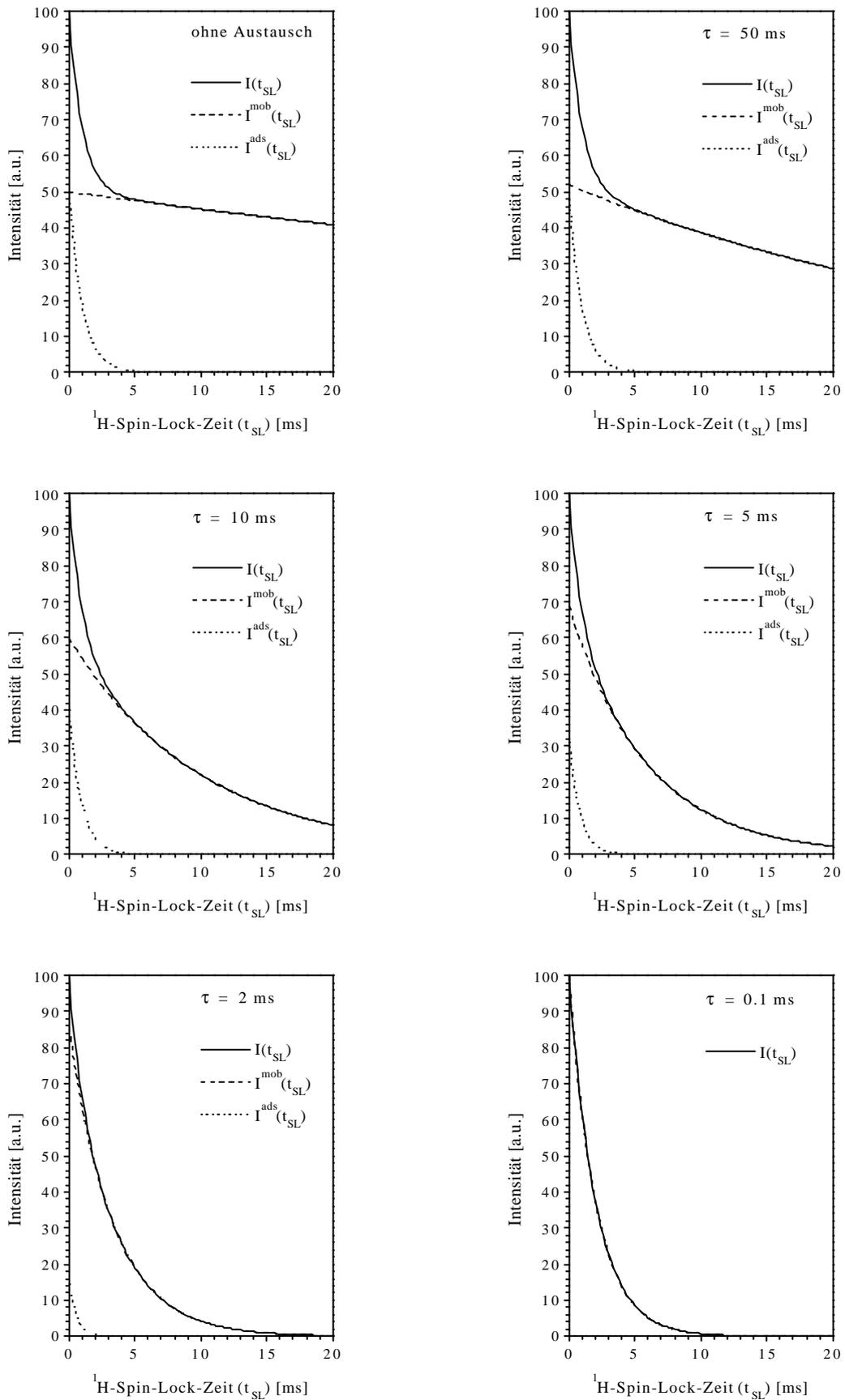
Grundlage für die folgenden Überlegungen ist eine identische Ausgangs- $^1\text{H}$ -Signalintensität  $P^{\text{ads}} = P^{\text{mob}}$  für nicht austauschende Moleküle in der adsorbierten und mobilen Phase. Daneben sollen sich die Relaxationszeiten  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{ads}}$  und  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{mob}}$  um den Faktor 100 unterscheiden. In Tabelle 8.1 wird gezeigt, wie sich die Signalintensitäten und die Relaxationszeiten verändern, wenn ein Austausch einsetzt und die mittleren Verweildauern  $\tau$  der Moleküle in den einzelnen Phasen von 50 ms auf 0.1 ms verkürzt werden. Weiterhin gilt:  $\tau^{\text{ads}} = \tau^{\text{mob}} = \tau$ .

**Tab. 8.1:** Änderung der Signalanteile und der Relaxationszeiten beim Übergang von einem Zustand ohne Austausch zu einem Zustand mit austauschenden Molekülen. Die Parameter zeigen eine starke Abhängigkeit von der mittleren Verweildauer der Moleküle in beiden Phasen.

	$P^{\text{ads}}$ [a.u.]	$P^{\text{mob}}$ [a.u.]	$T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$ [ms]	$T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$ [ms]
ohne Austausch	0.50	0.50	1.00	100
$\tau$ [ms]	$P^{\text{ads}}$ [a.u.]	$P^{\text{mob}}$ [a.u.]	$T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$ [ms]	$T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$ [ms]
50	0.48	0.52	0.98	33.8
10	0.41	0.59	0.90	10.0
5	0.32	0.68	0.80	5.84
2	0.15	0.85	0.58	3.32
0.1	0.01	0.99	0.05	2.03

Für kleine Austauschraten  $1/\tau = 1/50$  ms sind die apparenten Werte  $P^{\text{ads}}$ ,  $P^{\text{mob}}$  und  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$  nahezu identisch mit den inhärenten Werten  $P^{\text{ads}}$ ,  $P^{\text{mob}}$  und  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$ , allerdings ist die apparente Relaxationszeit in der mobilen Phase  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$  bereits merklich kleiner geworden. Mit steigenden Austauschraten wird  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$  stetig kleiner und weicht schließlich gänzlich vom Ausgangswert  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$  ab. Gleichzeitig steigt scheinbar der Anteil an Molekülen in der mobilen Phase bei gleichzeitiger Abnahme des Anteiles der Moleküle in der adsorbierten Phase. Wenn die Austauschrate eine Größenordnung erreicht, die  $1/T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$  entspricht, so wird  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$  drastisch kürzer und der Anteil an Molekülen in der adsorbierten Phase nimmt scheinbar weiterhin ab. Im Grenzfall für sehr große Austauschraten wird eine monoexponentielle Zerfallskurve gefunden.

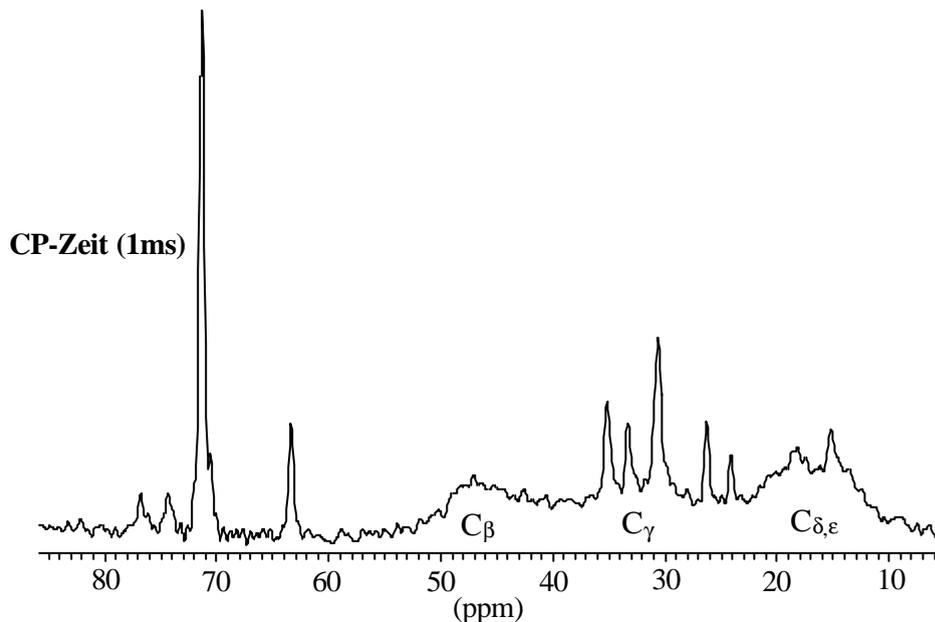
Zur Visualisierung werden die in der Tabelle 8.1 aufgeführten Parameter mit Hilfe der Gleichungen 8.1 und 8.2 geplottet (s. Abb. 8.3).



**Abb. 8.3:** Änderung des Kurvenverlaufes beim Übergang von einer Ausgangssituation ohne Austauschvorgänge zu einem Austausch mit steigenden Austauschraten für die Verhältnisse in der Tabelle 8.1.

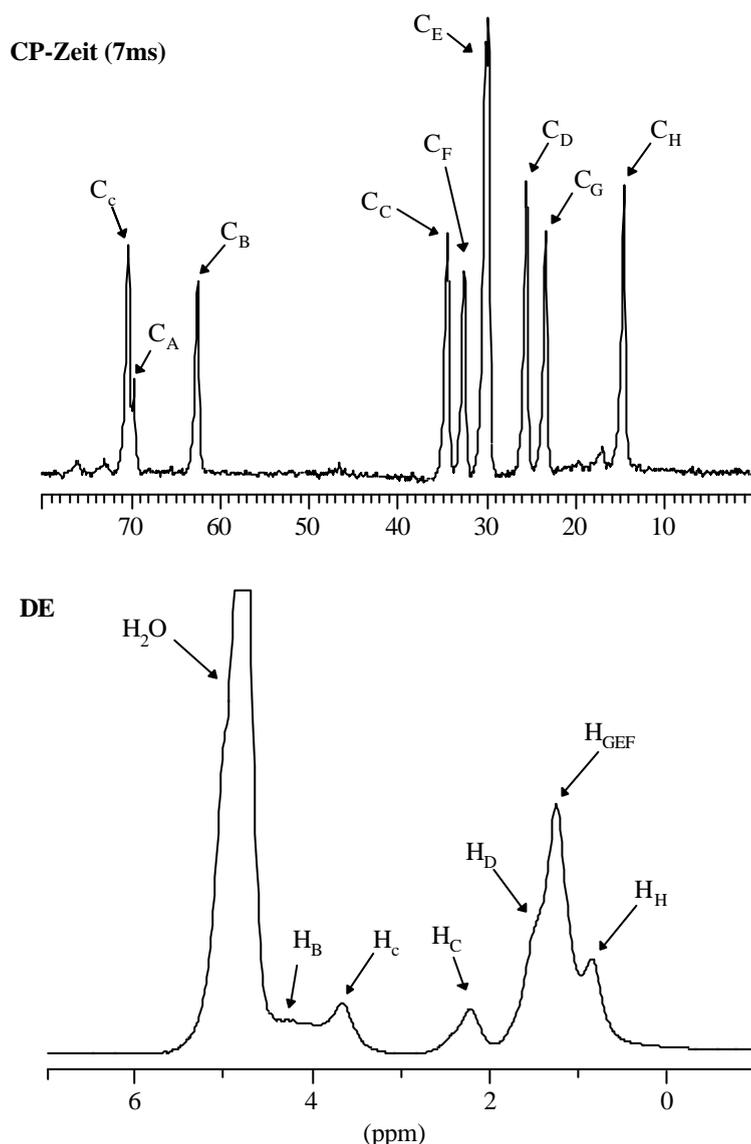
## 8.2 Die $T_{1\rho}$ -Zeiten der Öl- und Tensid-Protonen im Vergleich zwischen der Direktanregung (DE) und der Kreuzpolarisation (CP)

In diesem Unterkapitel sollen die Ergebnisse der Relaxationsmessungen im rotierenden Koordinatensystem an den Protonen in den Öl- und Tensidmolekülen vorgestellt und diskutiert werden. Dabei wurden diese Untersuchungen vergleichend unter Direktanregungs (DE)- und Kreuzpolarisationsbedingungen (CP) statisch durchgeführt. Zunächst soll dem Leser noch einmal ein CP-Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion präsentiert werden (s. Abbildung 8.4)<sup>9</sup>. Wie bereits in den Unterkapiteln 7.3.2 und 7.3.3 erläutert wurde, werden bei Anwendung der Kreuzpolarisation an einer Nanokapsel-Dispersion gleichzeitig zum erwarteten breiten Festkörper-Spektrum mit den Signalen  $C_\beta$ ,  $C_\gamma$  und  $C_{\delta,\epsilon}$  schmale Peaks sichtbar, die den Öl- und Tensidmolekülen zugeordnet werden können. Die Detektion von schmalen Signalen sehr beweglicher Moleküle in der Kreuzpolarisation unter statischen Versuchsbedingungen ist insofern widersprüchlich, als die Grundvoraussetzung für einen Magnetisierungstransfer in der Kreuzpolarisation eine ungemittelte dipolare Kopplung zwischen den  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ -Spins ist. Effektive dipolare Kopplungen werden nur in rigid Systemen gefunden, deren Spektren unter statischen Versuchsbedingungen breite Signale aufweisen.



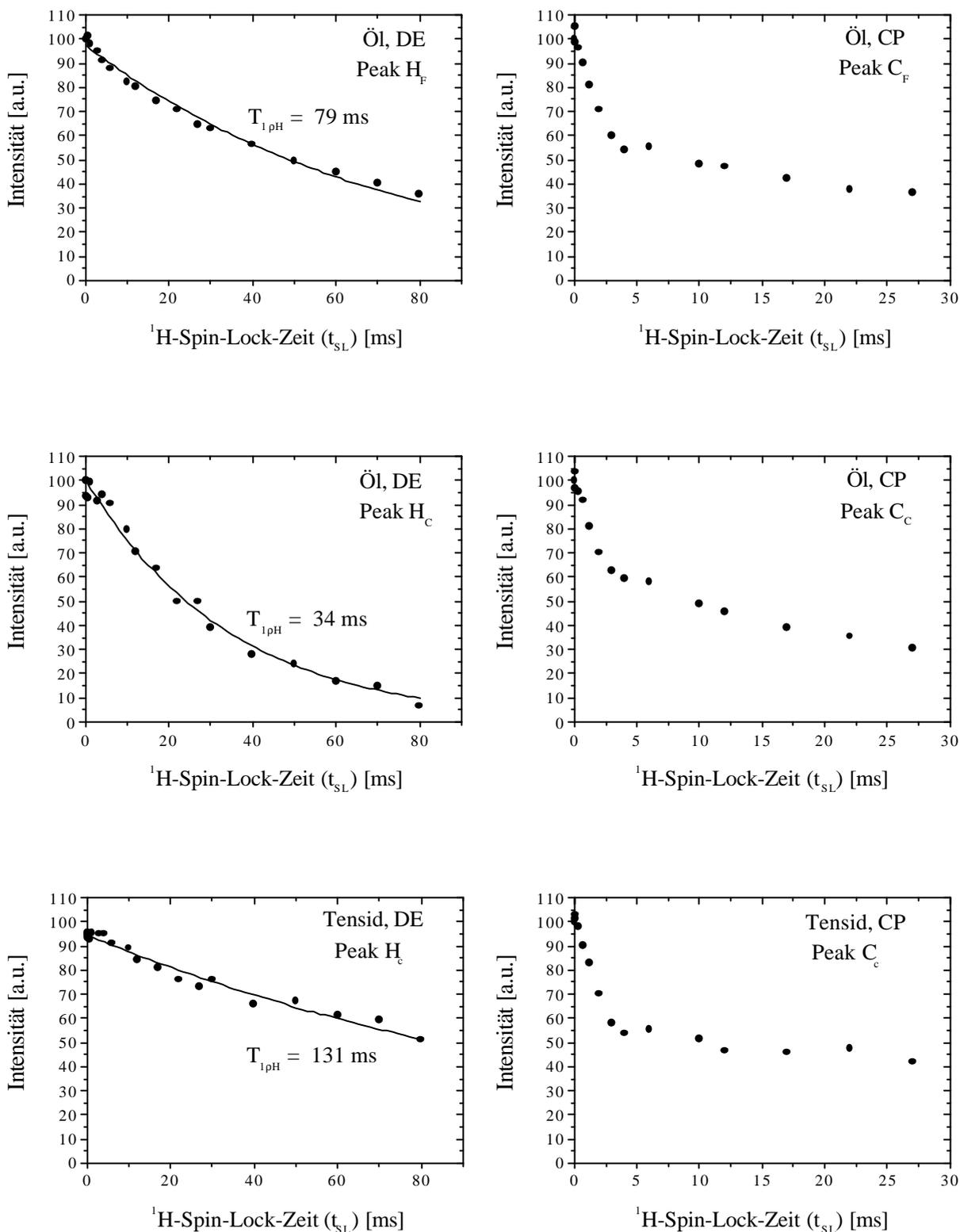
**Abb. 8.4:**  $^{13}\text{C}$ -Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion unter Kreuzpolarisationsbedingungen mit einer Kontaktzeit (CP-Zeit) von 1 ms. Deutlich sichtbar sind bewegungsgemittelte, schmale Peaks der Öl- und Tensidkomponenten. Das Spektrum wurde unter statischen Versuchsbedingungen aufgenommen.

Die Messungen der Protonen-Relaxationszeiten der Öl- und Tensid-Komponenten im rotierenden Koordinatensystem unter CP-Bedingungen wurden mit einer Kontaktpulslänge von 7 ms durchgeführt. Ein typisches Spektrum dieser Spektrenreihe ist in der Abbildung 8.5 oben wiedergegeben. Unter diesen Bedingungen ist das die Kapselwände aufbauende PBCA nicht mehr sichtbar. Vielmehr ist bei dieser relativ langen Kontaktzeit die Protonenmagnetisierung im Polymer entsprechend den Kurvenverläufen in der Abbildung 7.14 im Unterkapitel 7.3.3 bereits stark relaxiert.



**Abb. 8.5:** Oberes Spektrum:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion aus der Spektrenreihe zur Ermittlung der  $T_{1\rho\text{H}}$ -Zeiten unter Kreuzpolarisationsbedingungen (CP). Die schmalen Peaks der Öl- und Tensidkomponenten sind deutlich bewegungsgemittelt. Unteres Spektrum:  $^1\text{H}$ -Spektrum einer Nanokapsel-Dispersion aus der Spektrenreihe zur Ermittlung der  $T_{1\rho\text{H}}$ -Zeiten unter Direktanregungsbedingungen (DE).

Außerdem werden die eventuell vorhandenen, intensitätsschwachen Festkörperpeaks von den unter diesen Versuchsbedingungen intensitätsstärkeren Öl- und Tensidpeaks überlagert. Das untere Spektrum in der Abbildung 8.5 zeigt ein Protonenspektrum der Nanokapsel-Dispersion aus der Spektrenreihe der DE- $T_{1\rho H}$ -Messungen mit der entsprechenden Peakzuordnung<sup>9</sup>. Zur Bestimmung der Relaxationszeiten wurden die detektierten Spektren dekonvoluiert und die Signalintensitäten gegen die variable Spin-Lock-Zeit  $t_{SL}$  aufgetragen. Die Intensitätsverläufe sollen am Beispiel dreier Peaks im Vergleich zwischen Direktanregungsbedingungen und Kreuzpolarisationsbedingungen geplottet werden. Dabei handelt es sich um die Signalintensitäten der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Kerne in ausgewählten Methylen-Segmenten des Öls ( $H_F$ ,  $H_C$ ,  $C_F$  und  $C_C$ ) und der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Kerne in den Ethylenoxid-Einheiten des Tensids ( $H_c$  und  $C_c$ )<sup>9</sup>.

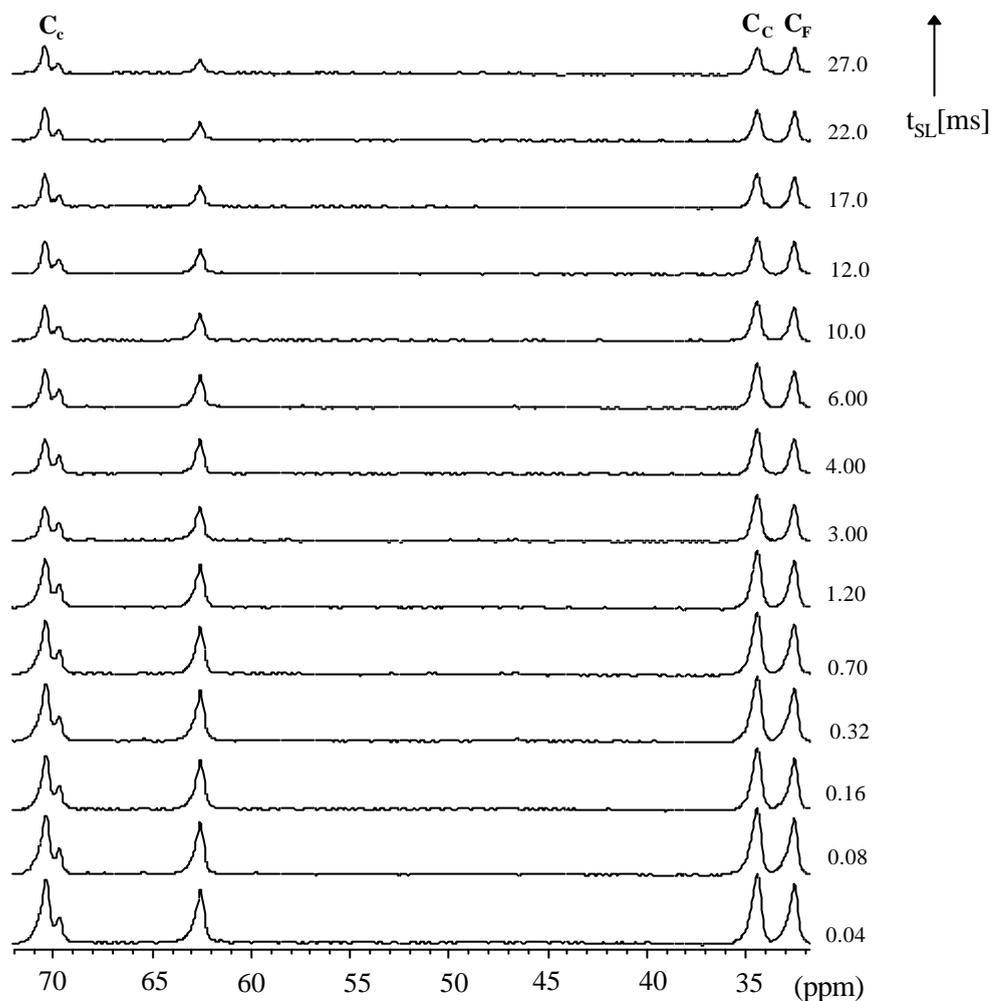


**Abb. 8.6:** Protonen-Relaxationskurven im rotierenden Koordinatensystem. Die Anfangsintensitäten ( $t_{\text{SL}} = 0$ ) sind auf den Wert 100 normiert. Bei den Experimenten unter Direktanregungsbedingungen (linke Spalte) kann der Kurvenverlauf monoexponentiell gefittet werden (durchgezogene Linie). Bei den Experimenten unter Kreuzpolarisationsbedingungen ist der Kurvenverlauf komplizierter.

Alle Protonen-Relaxationskurven, die über Direktanregungsbedingungen (s. Abb. 8.6 linke Spalte) erhalten wurden, können monoexponentiell mit der Gleichung 3.41 angefitet werden. Die Relaxationszeiten liegen zwischen 34 und 131 ms. Die Signalintensitäten, die über Kreuzpolarisationsbedingungen ermittelt wurden, zeigen einen anderen Verlauf (s. Abb. 8.6 rechte Spalte). Innerhalb der ersten fünf Millisekunden im Spin-Lock fällt die Magnetisierung steil ab und geht dann bei Spin-Lock-Zeiten, die größer als fünf Millisekunden sind, in einen weniger steilen Verlauf über. Die Steigung der Relaxationskurven für  $t_{SL} > 5$  ms ist qualitativ vergleichbar mit der, die unter DE-Bedingungen gefunden wird.

Wie ist das unter CP-Bedingungen detektierbare Relaxationsverhalten innerhalb der ersten fünf Millisekunden Spin-Lock-Zeit zu erklären?

Zunächst kann man sagen, dass die Kreuzpolarisation sensitiv ist für die weniger mobilen Bestandteile in der flüssigen Nanokapsel-Dispersion. Damit wird unter CP-Bedingungen das Relaxationsverhalten der Protonen in weniger mobilen Öl- und Tensidmolekülen sichtbar. Aus der Linienbreite des Polymers in der Nanokapselwand (s. Abb. 8.4), den Ergebnissen der Einstein-Stokes-Gleichung (7.1) und der Relaxationsmessungen im Unterkapitel 7.3.2 wird ersichtlich, dass die Nanokapseln die einzigen wenig mobilen Bestandteile der Dispersion bilden, an denen eine effektive Kreuzpolarisation stattfinden kann. Das heißt aber, dass Tensid- und Ölmoleküle während der CP-Phase mit den Nanokapseln in Berührung kommen müssen. Gleichzeitig können die Signale aus den CP-Relaxationsmessungen nicht von Protonen in Öl- und Tensidmolekülen stammen, die während der Akquisitionszeit fest an die Nanokapseloberfläche gebunden sind. Dafür sind die Linienbreiten zu schmal. Vielmehr werden während der gesamten Spin-Lock-Phase schmale, bewegungsgemittelte Signale detektiert. Dieser Sachverhalt wird durch die Abbildung 8.7 verdeutlicht<sup>9</sup>.



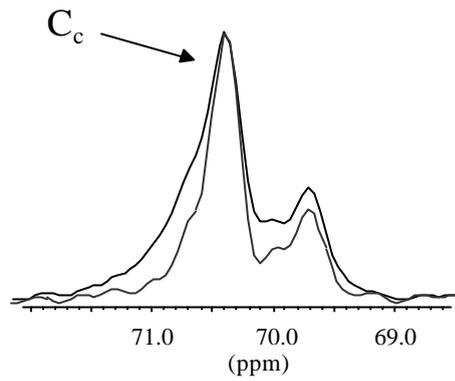
**Abb. 8.7:** Linienbreite der in der Abbildung 8.6 geplotteten Signalintensitäten unter CP-Bedingungen entlang der variierten Spin-Lock-Zeit  $t_{SL}$ . Man sieht deutlich, dass sich die Linienbreiten nicht signifikant verändern.

Damit liegt ein Widerspruch vor. Die Relaxationskurven der Protonen des Öls und des Tensids unter CP-Bedingungen deuten eindeutig die Existenz zweier Komponenten mit stark unterschiedlichen Beweglichkeiten an. Diese unterschiedlichen Beweglichkeiten sollten mit einer signifikanten Änderung der Linienbreiten beim Übergang von kurzen zu längeren Spin-Lock-Zeiten einhergehen. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren in der Abbildung 8.7 nur eine nahezu einheitlich bewegliche Komponente über den gesamten Messbereich.

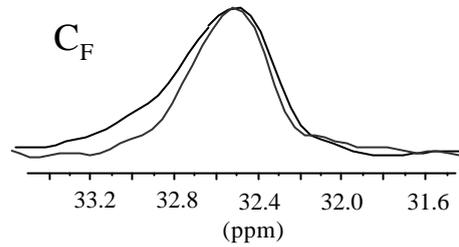
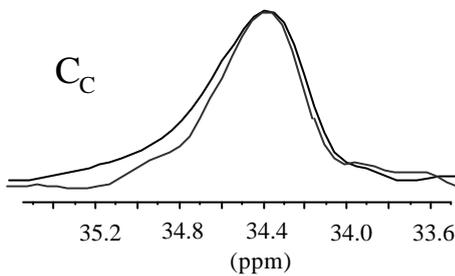
Die auf den vorhergehenden Seiten aufgeführten Beobachtungen können mit dem folgenden Modell erklärt werden:

- Der Großteil der Öl- und Tensidmoleküle liegt gelöst in der Dispersion vor und kommt während der gesamten Spin-Lock-Zeit  $t_{SL}$  nicht mit der Kapseloberfläche in Berührung. Dieser Anteil an Molekülen ist verantwortlich für das Relaxationsverhalten für  $t_{SL} > 5$  ms und wird in der folgenden Betrachtung mit dem Index „frei“ bezeichnet.
- Ein kleiner Anteil der Öl- und Tensidmoleküle befindet sich in der Umgebung der Nanokapsel-Oberflächen und ist an einem schnellen Austauschprozess beteiligt. Damit liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bereits in der Abbildung 8.2 beschrieben wurden. Der Austausch findet statt zwischen einem immobilisierten (adsorbierten) Zustand auf der Nanokapseloberfläche (im folgenden mit dem Index „ads“ bezeichnet) und einem mobilen (desorbierten) Zustand (im folgenden mit dem Index „mob“ bezeichnet) in der Dispersion. Die austauschenden Moleküle werden im Kreuzpolarisationsexperiment für  $t_{SL} < 5$  ms sichtbar. Die Kreuzpolarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  findet statt, wenn die austauschenden Moleküle auf der Nanokapseloberfläche während der CP-Phase des Experimentes adsorbiert sind und damit in einem immobilen Zustand vorliegen. Wenn die Moleküle desorbiert werden, wird die übertragene Magnetisierung mit den Molekülen in die mobile Phase transportiert, wobei nun, wegen der hohen Mobilität, schmale Signale detektiert werden. Genauer gesagt, zeigt das detektierte Signal durch den Austausch bedingt eine mittlere Linienbreite zwischen derer, die gemessen würde, wenn die Moleküle ausschließlich an der Nanokapselwand adsorbiert wären und jener, wenn sich die Moleküle ausschließlich desorbiert in der Dispersion befinden würden.

Die letzte Aussage könnte mit einem Vergleich zwischen den Linienbreiten in Spektren mit kurzen Spin-Lock-Zeiten und den Linienbreiten in Spektren, die bei langen Spin-Lock-Zeiten detektiert wurden, bestätigt werden. Die Linienbreite der Spektren mit langen Spin-Lock-Zeiten sollte geringer sein, weil hier der Anteil an breiteren spektralen Komponenten in austauschenden und damit partiell immobilisierten Öl- und Tensidmolekülen bereits wegrelaxiert ist. Diese Theorie wird, wie die Abbildung 8.8 zeigt, in der Praxis bestätigt. Tatsächlich ist ein marginaler aber wichtiger Unterschied in den Linienbreiten sichtbar.



**Abb. 8.8:** Die Halbwertsbreite der Spektren bei einer Spin-Lock-Zeit  $t_{SL}$  von 0.04 ms (schwarze Linie) ist größer als die bei einer Spin-Lock-Zeit von 27.0 ms (graue Linie).



Die temporäre Adsorption der Öl- und Tensidmoleküle ist für das komplexe Relaxationsverhalten der Protonen im CP-Experiment verantwortlich. Der Austausch kann demnach prinzipiell mit der in dem Unterkapitel 8.1 dargestellten Theorie von Woessner beschrieben werden. Allerdings muss die Gleichung 8.2 für das vorliegende System um einen weiteren exponentiellen Term erweitert werden, um das Relaxationsverhalten der Protonen in freien, nicht austauschenden Öl- und Tensidmolekülen zu erfassen. Daraus folgt die Gleichung 8.10:

$$I(t_{SL}) = P'^{ads} \exp\left(\frac{-t_{SL}}{T'_{1\rho H}{}^{ads}}\right) + P'^{mob} \exp\left(\frac{-t_{SL}}{T'_{1\rho H}{}^{mob}}\right) + P^{frei} \exp\left(\frac{-t_{SL}}{T_{1\rho H}{}^{frei}}\right) \quad (8.10)$$

Für die austauschenden Komponenten gelten weiterhin alle Beziehungen, die in den Gleichungen 8.3 bis 8.6 aufgeführt wurden.

Allerdings müssen die Gleichungen 8.7 und 8.8 den aktuellen Bedingungen angepasst werden. Daraus resultieren die folgenden Beziehungen<sup>9</sup>:

$$P'^{\text{mob}} = \frac{(1 - P^{\text{frei}})}{2} - \frac{1}{4} \left[ (P^{\text{mob}} - P^{\text{ads}}) \left( \frac{1}{T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}} - \frac{1}{T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}} \right) + (1 - P^{\text{frei}}) \left( \frac{1}{\tau^{\text{ads}}} + \frac{1}{\tau^{\text{mob}}} \right) \right] / C_2 \quad (8.11)$$

$$P^{\text{ads}} + P^{\text{mob}} + P^{\text{frei}} = P'^{\text{ads}} + P'^{\text{mob}} + P^{\text{frei}} = 1 \quad (8.12)$$

Mit diesen Gleichungen wurden die Protonen-Relaxationskurven unter Kreuzpolarisationsbedingungen entsprechend den Parametern  $T_{\text{lpH}}^{\text{frei}}$ ,  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$ ,  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$ ,  $P^{\text{frei}}$ ,  $\tau^{\text{ads}}$  und  $\tau^{\text{mob}}$  angepasst. Problematisch ist die relativ große Anzahl an frei wählbaren Parametern, doch können die Startwerte zur Optimierung der Parameter  $T_{\text{lpH}}^{\text{frei}}$ ,  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$  und  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$  eingegrenzt werden. Der Startwert für den Parameter  $T_{\text{lpH}}^{\text{frei}}$  wurde für jeden Peak über einen Least-Square-Fit der CP-Relaxationskurven für Spin-Lock-Zeiten  $> 5$  ms bestimmt. Die Startwerte der übrigen Parameter wurden auf folgende Weise abgeschätzt:

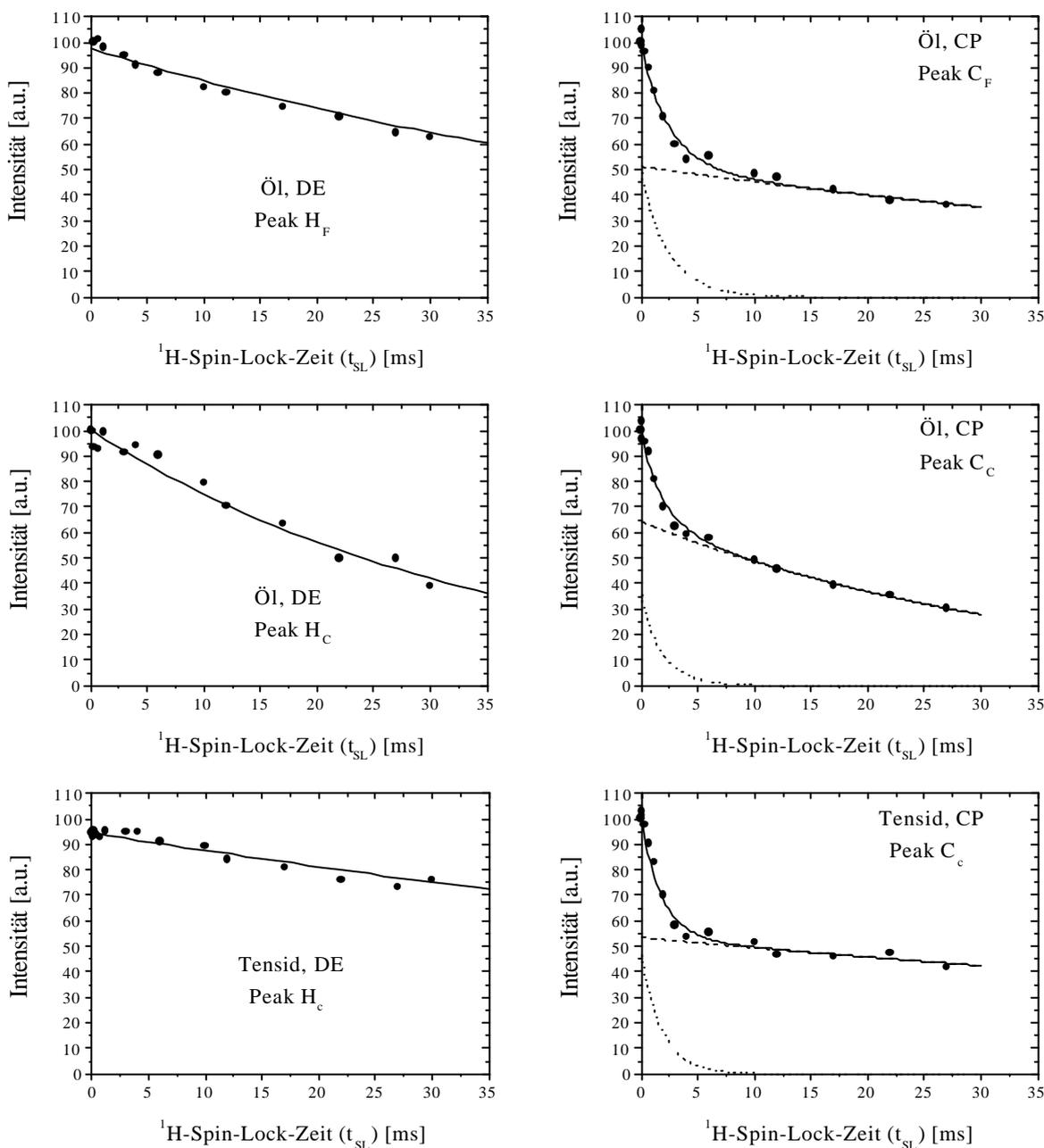
- Der Parameter  $T_{\text{lpH}}^{\text{mob}}$  wurde gleichgesetzt mit dem Wert des Parameters  $T_{\text{lpH}}^{\text{frei}}$
- Der Parameter  $T_{\text{lpH}}^{\text{ads}}$  wurde mit dem Mittelwert angenähert, der für die Relaxationszeiten der Protonen im PBCA der Nanokapselwand gefunden wurde (s. Tabelle 7.4).
- Der Parameter  $P^{\text{frei}}$  wurde mit dem Wert angenähert, bei dem der „Knick“ im Intensitätsverlauf beim Übergang von kurzen zu den längeren Spin-Lock-Zeiten im CP-Experiment in der Abbildung 8.6 gefunden wird.

Mit diesen festgesetzten Startwerten wurde eine Least-Square-Fit-Routine unter Optimierung der Parameter  $\tau^{\text{ads}}$  und  $\tau^{\text{mob}}$  durchlaufen. Die mittleren Verweildauern stehen über die Gleichungen  $P^{\text{ads}} + P^{\text{mob}} + P^{\text{frei}} = 1$  und  $P^{\text{ads}}\tau^{\text{mob}} = P^{\text{mob}}\tau^{\text{ads}}$  in direkter Beziehung zu den intrinsischen Parametern  $P^{\text{ads}}$  und  $P^{\text{mob}}$ . Die Parameter  $\tau^{\text{ads}}$  und  $\tau^{\text{mob}}$  haben einen wesentlichen Einfluss auf die Krümmung des anfänglichen steilen Relaxationsverlaufs in den CP-Kurven.

- Die optimierten Werte für  $\tau^{\text{ads}}$  und  $\tau^{\text{mob}}$  wurden nun als neue Startwerte für die letztendliche Anpassung unter Variation aller Parameter benutzt.

In der Abbildung 8.9 sind die Fit-Kurven der ausgesuchten Peaks  $C_F$ ,  $C_C$  und  $C_c$  dargestellt.

Die gefitteten Werte werden in der Tabelle 8.2 für weitere Peaks aus dem oberen Spektrum in der Abbildung 8.5 zusammengefasst<sup>9</sup>.



**Abb. 8.9:** Protonen-Relaxations-Kurven ( $T_{1\rho\text{H}}$ ) ausgesuchter Signale der Öl- und Tensidmoleküle. Die Kurven aus den Experimenten unter Direktanregung (linke Spalte) können monoexponentiell gefittet werden (vgl. auch Abb. 8.6, linke Spalte). Die  $T_{1\rho\text{H}}$ -Kurven aus den CP-Experimenten (rechte Spalte) wurden unter der Annahme eines Austausch-Prozesses mit den Parametern aus der Tabelle 8.2 angepasst. Dabei repräsentieren die punktierten Linien den Anteil der Moleküle, die am Austausch beteiligt sind und die gestrichelten Linien jene, die sich frei in der Dispersion bewegen.

**Tab. 8.2:** Ergebnisse aus den besten Anpassungen der Relaxationskurven unter CP-Bedingungen, gemäß der vorgestellten Fit-Routine mit den entsprechenden Fehlergrenzen.

Signal	Öl C <sub>B</sub>	Öl C <sub>C</sub>	Öl C <sub>D</sub>	Öl C <sub>E</sub>	Öl C <sub>F</sub>	Öl C <sub>G</sub>	Öl C <sub>H</sub>	Tensid C <sub>c</sub>
T <sub>ipH</sub> <sup>frei</sup> [ms]	25 ± 3.0	36 ± 2.8	52 ± 4.6	80 ± 8.0	81 ± 8.1	85 ± 8.5	90 ± 13	130 ± 13
T <sub>ipH</sub> <sup>ads</sup> [ms]	1.2 ± 0.13	1.2 ± 0.12	1.2 ± 0.13	1.5 ± 0.16	1.5 ± 0.15	1.2 ± 0.10	1.3 ± 0.15	1.1 ± 0.11
T <sub>ipH</sub> <sup>mob</sup> [ms]	25 ± 4.0	34 ± 3.4	52 ± 7.8	80 ± 11	80 ± 8.0	85 ± 12	90 ± 10	130 ± 15.6
P <sup>frei</sup> [%]	66 ± 10	65 ± 12	60 ± 15	56 ± 14	51 ± 15	52 ± 14	44 ± 10	54 ± 15
P <sup>ads</sup> [%]	25 ± 15	25 ± 15	30 ± 11	33 ± 13	35 ± 15	36 ± 14	42 ± 11	31 ± 15
P <sup>mob</sup> [%]	9.0 ± 15	10 ± 11	10 ± 13	11 ± 11	14 ± 13	12 ± 12	14 ± 13	15 ± 12
τ <sup>ads</sup> [ms]	3.0 ± 0.36	3.0 ± 0.36	3.0 ± 0.30	3.0 ± 0.33	3.0 ± 0.30	3.0 ± 0.39	3.0 ± 0.45	1.0 ± 0.12
τ <sup>mob</sup> [ms]	1.0 ± 0.11	1.2 ± 0.13	1.0 ± 0.10	1.0 ± 0.10	1.2 ± 0.11	1.0 ± 0.13	1.0 ± 0.15	0.5 ± 0.05

Es sollte erwähnt werden, dass die Parameter  $P^{\text{mob}}$ ,  $P^{\text{ads}}$  und  $P^{\text{frei}}$  die Anteile der einzelnen Fraktionen in der Nanokapsel-Dispersion nicht quantitativ angeben, weil die Signalintensitäten über die Kreuzpolarisation ermittelt wurden. Wie schon mehrmals in dieser Arbeit erwähnt, haben immobilisierte Komponenten eine höhere Kreuzpolarisationsrate und damit eine höhere Signalintensität. Aufgrund dieser Tatsache konnte mit dem CP-Experiment die Beobachtung der am Austausch beteiligten Moleküle erst möglich gemacht werden. Im Direkterregungs-experiment dagegen (linke Spalte Abb. 8.6 und Abb. 8.9) bleiben die austauschenden Moleküle unsichtbar, weil deren Anteil in der Dispersion sehr klein ist. Nur in dem Kreuzpolarisationsexperiment, welches als „Filter“ für weniger mobile Bestandteile in der Dispersion wirkt, werden die austauschenden und damit im zeitlichen Mittel weniger beweglichen Moleküle sichtbar (rechte Spalte Abb. 8.6 und Abb. 8.9). In diesen ist die Kreuzpolarisation effektiver.

Nach der vorgestellten Theorie sollten die Werte für die Parameter DE- $T_{1\rho\text{H}}$  (Relaxationszeit aus der Direktanregung),  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{frei}}$  und  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{mob}}$  identisch sein. Der Vergleich in der Tabelle 8.3 zeigt eine gute Übereinstimmung<sup>9</sup>.

**Tab. 8.3:** Vergleich der Protonen-Relaxationszeiten bei Raumtemperatur, die unter DE-Bedingungen ermittelt wurden mit den intrinsischen Werten, die mit der erweiterten Woessner-Theorie bei den CP-Experimenten gefunden wurden. a: Der Kurvenverlauf des Peaks mit der Bezeichnung  $H_B$  konnte aufgrund von Peaküberlagerungen nicht ermittelt werden.

Signal	Öl $H_B$	Öl $H_C$	Öl $H_D$	Öl $H_E$	Öl $H_F$	Öl $H_G$	Öl $H_H$	Tensid $H_c$
DE- $T_{1\rho\text{H}}$ [ms]	- <sup>a</sup>	34 ± 1.7	52 ± 4.1	79 ± 2.3	79 ± 2.3	79 ± 2.3	110 ± 16.5	131 ± 3.9
Signal	Öl $C_B$	Öl $C_C$	Öl $C_D$	Öl $C_E$	Öl $C_F$	Öl $C_G$	Öl $C_H$	Tensid $C_c$
CP- $T_{1\rho\text{H}}^{\text{frei}}$ [ms]	25 ± 3.0	36 ± 2.8	52 ± 4.6	80 ± 8.0	81 ± 8.1	85 ± 8.5	90 ± 13	130 ± 13
CP- $T_{1\rho\text{H}}^{\text{mob}}$ [ms]	25 ± 4.0	34 ± 3.4	52 ± 7.8	80 ± 11	80 ± 8.0	85 ± 12	90 ± 10	130 ± 15.6

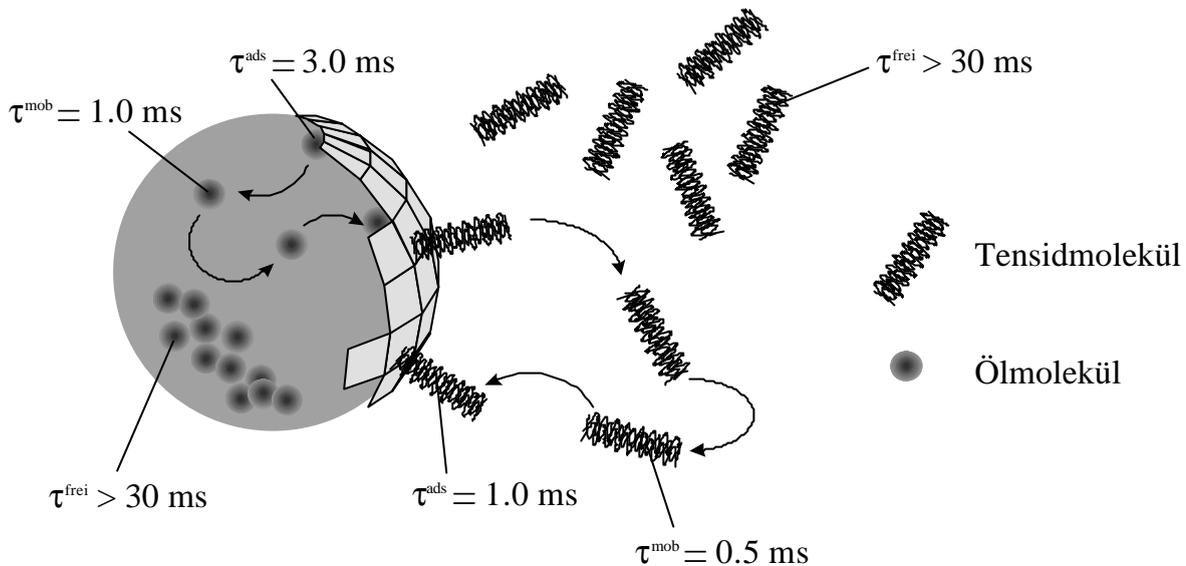
In der Tabelle 8.4<sup>9</sup> wird gezeigt, dass die intrinsischen Relaxationszeiten  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{ads}}$  in der gleichen Größenordnung liegen wie die Relaxationszeiten, die für die Protonen im PBCA der Nanokapselwand gemessen wurden (vgl. Tab. 7.4, Unterkapitel 7.3.2). Auch dieses Ergebnis deckt sich gut mit den Erwartungen der vorgestellten Theorie.

**Tab. 8.4:** Vergleich der intrinsischen Protonen-Relaxationszeiten  $T_{1\rho\text{H}}^{\text{ads}}$  in Öl- und Tensidmolekülen, die während des Austausches mit der Nanokapselwand in Berührung kommen, mit den  $T_{1\rho\text{H}}$ -Zeiten im PBCA der Nanokapselwand. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Signal	Öl $C_B$	Öl $C_C$	Öl $C_D$	Öl $C_E$	Öl $C_F$	Öl $C_G$	Öl $C_H$	Tensid $C_c$
CP- $T_{1\rho\text{H}}^{\text{ads}}$ [ms]	1.2 ± 0.13	1.2 ± 0.12	1.2 ± 0.13	1.5 ± 0.16	1.5 ± 0.15	1.2 ± 0.10	1.3 ± 0.15	1.1 ± 0.11
Signal	PBCA (Kapsel) $C_\beta$	PBCA (Kapsel) $C_\gamma$	PBCA (Kapsel) $C_\epsilon$	PBCA (Kapsel) $C_\delta$				
CP- $T_{1\rho\text{H}}$ [ms]	2.4 ± 0.12	3.4 ± 0.18	8.8 ± 0.56	8.8 ± 0.56				

Die vorgestellte Methode ist ein gutes Werkzeug, um die Kinetik von Austauschprozessen an Oberflächen in flüssig-dispersen Systemen zu untersuchen. Die Abbildung 8.10 soll die Verhältnisse in der vorliegenden Dispersion zusammenfassen<sup>9</sup>. Danach haben die Ölmoleküle in der mobilen Phase eine mittlere Aufenthaltsdauer  $\tau^{\text{mob}}$  von 1.0 ms und in der adsorbierten Phase eine mittlere Aufenthaltsdauer  $\tau^{\text{ads}}$  von 3.0 ms. Für die Tensidmoleküle gilt:

$\tau^{\text{mob}} = 0.5$  ms und  $\tau^{\text{ads}} = 1.0$  ms.



**Abb. 8.10:** Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der mittleren Aufenthaltsdauer austauschender Öl- und Tensidmoleküle in aufgerahmten Nanokapsel-Dispersionen bei Raumtemperatur.

## Literatur

1. D.G. Cory, W. M. R. Ritchey, *Macromolecules*, 22, 1611, (1989)
2. A.A. Parker, J.J. Marcinko, Y.T. Shieh, C. Shields, D.P. Hendrick and W.M. Ritchey, *Polymer Bulletin*, 21, 229, (1989)
3. E. M. Menger, W.S. Veeman, E. de Boer, *Macromolecules*, 15, 1406, (1982)
4. L.W. Jelinski, J.J. Dumais, P.I. Watnick, A.K. Engel, M.D. Sefcik, *Macromolecules*, 16, 409 (1983)
5. J.R.Zimmerman, W.E. Brittin, *J. Phys. Chem.*, 61, 1328, (1957)
6. D.E.Woessner, *J. Chem. Phys.*, 35, 41, (1961)
7. H. Wennerström, *Mol. Phys.*, 24, 69, (1972)
8. D.E. Woessner, „Relaxation Effects of Chemical Exchange“, *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, Wiley, 4018, (1996)
9. D. Hoffmann, C. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 112, 9, (2000)