Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser und Blockcopolyetherestern mit Methoden der Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation von

Martin Horstmann

aus Oberhausen

Referent : **Prof. W.S. Veeman**

Korreferent : **Prof. W. Borchard**

Tag der mündlichen Prüfung: **12.11.2003**

Danksagung

Besonders bedanke ich mich bei **Prof. W.S. Veeman** für die Überlassung des interessanten Themas und die fortwährende Unterstützung und die vielen anregenden und aufschlussreichen Diskussionen.

Prof. W. Borchard danke ich für die Übernahme des Korreferates und die konstruktiven Diskussionen über das Quellungsverhalten von Polymeren.

Manfred Zähres danke ich für die vielen praktischen Tipps im Umgang mit den NMR-Spektrometern.

Der Firma DSM in Geleen (NL) danke ich, für die Bereitstellung der Proben und insbesondere **Dr. Angelika Schmidt** für die vielen Diskussionen und Information bezüglich der Arnitel Proben.

Meinen lieben **Kollegen/-innen** der Abteilung **Physikalischen Chemie** an der Universität-Duisburg-Essen danke ich für das freundliche Arbeitsklima.

Einen besonderen Dank spreche ich meinen lieben Kollegen **Hermann Kampermann**, **Christian O. Galle** und **Christiane Finder** für die vielen anregenden Diskussionen und die aufopfernde Durchsicht des Manuskripts aus.

Meiner **Familie** danke ich für die fortwährende Unterstützung, und ganz besonders danke ich meinem Bruder **Michael** der mir oft geholfen hat und eine starke moralische Unterstützung war.

Das fetteste Dankeschön gilt meiner Frau **Miriam**. Du liebe Miriam hast mich die ganze Zeit unterstützt und an mich geglaubt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Aufbau und Eigenschaften der verwendeten Polymere **5**

2.1 Chemischer Aufbau der Arnitel Polymere 6

2.1.1 Arnitel P 2200/25 7

2.1.2 Arnitel P 2200/55 8

2.1.3 Arnitel E 2000/60 9

2.1.4 Arnitel PEO 4000/66 10

2.1.5 Zusammenfassung des Aufbaus 11

2.2 Physikalische Eigenschaften der Arnitel Polymere 12

3 Diffusion **15**

3.1 Transportdiffusion 15

3.2 Selbstdiffusion 17

3.2.1 *Random Walk*-Modell 18

3.2.2 Der Propagator der Zufallsbewegung 20

4 Wasser in Polymeren **27**

4.1 Hydrophilie der Polymere 28

4.2 Thermodynamische Betrachtung der Wasseraufnahme 29

4.2.1 Isotherme Quellung 29

4.2.2 Flory-Huggins-Staverman-van Santen Ansatz 33

5 NMR-Methoden **35**

5.1 Der Zeemaneffekt 35

5.2 Der Effekt des Radiofrequenzpulses auf das Spinsystem 37

5.3 PFG-NMR-Spektroskopie 38

5.3.1 Diffusion 44

5.4 Festkörper NMR-Spektroskopie 46

5.4.1 Dipolare Kopplung 47

5.4.2 Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) 48

5.4.3 Rotation um den „magischen“ Winkel (MAS) 49

5.5 Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE) 52

5.5.1 Zweispin System 56

5.5.2 Korrelation von NOE und chemischer Verschiebung, das 2D-NOESY-Experiment 58

5.5.3 Kreuzrelaxation in der PFG-NMR-Spektroskopie 61

6 Experimenteller Teil **67**

6.1 Probenvorbereitung 67

6.2 NMR-Messungen 68

6.2.1 PFG-NMR-Spektroskopie 68

6.2.2 2D-NOESY-Experimente 69

6.2.3 ^{1}H-MAS-NMR 70

7 Ergebnisse und Diskussion der Quellungsmessungen **71**

7.1 Wasseraufnahme (Quellung) 71

7.2 Thermodynamische Betrachtung 75

8 Ergebnisse der NMR-Spektroskopie **87**

8.1 Selbstdiffusion von freiem Wasser 87

8.2 Arnitel P 2200/55 91

8.2.1 PFG-NMR 91

8.2.2 2D-NOESY 101

8.2.3 ^{1}H-MAS-NMR . . . 103
8.3 Arnitel P 2200/25 . . . 107
8.3.1 PFG-NMR . . . 107
8.3.2 2D-NOESY . . . 113
8.3.3 ^{1}H-MAS-NMR . . . 115
8.4 Arnitel PEO 4000/66 . . . 119
8.4.1 PFG-NMR . . . 119
8.4.2 2D-NOESY . . . 125
8.4.3 ^{1}H-MAS-NMR . . . 127
8.5 Arnitel E 2000/60 . . . 131
8.5.1 PFG-NMR . . . 131
8.5.2 ^{1}H-MAS-NMR . . . 134

9 Zusammenfassende Diskussion 137
9.1 Ergebnisse der Quellungsmessungen . . . 137
9.2 Diskussion der NMR-Ergebnisse . . . 139
9.3 Zusammenfassung . . . 149

A Mathematica Programme 151
A.1 *Random Walk* 3D . . . 151
A.2 *Random Walk* Histogramm . . . 151

B Puls Programme 152
B.1 gs-NOESY . . . 152
B.2 Stimuliertes-Echo mit Gradienten Pulsen . . . 153

Kapitel 1

Einleitung

Wasser spielt eine bedeutende Rolle in allen lebenden Organismen. Der Mensch benötigt täglich ca. 2,5 Liter Wasser, um den Wasserverlust durch das Ausatmen, die Harnentleerung und das Schwitzen auszugleichen [1]. Unter extremer Belastung schwitzt ein menschlicher Körper mehrere Liter in wenigen Stunden aus. Die Kleidung, die als Schutz gegen die Witterung dient, muss daher Wasserdampf durch die Kleidung nach außen führen können. Daher rührt das Interesse, die Permeation des Wassers durch die Kleidung zu verstehen und zu steuern.

So bildet z.B. das bekannte Gore-Tex®-Gewebe eine Barriere für flüssiges Wasser (Regen), wohingegen gasförmiges Wasser die Membrane passieren kann. Damit kann die beim Schwitzen abgeführte Wärme mit dem Wasserdampf die Kleidung verlassen.

Neben der Gewebestruktur von Gore-Tex ® setzt man Folien aus Polymerwerkstoffen ein. Diese sind besser als Gewebe zu verarbeiten und günstiger in der Herstellung. Empfindliche Lebensmittel können so vor dem oxidativen Angriff durch den Sauerstoff der Luft geschützt werden. Ebenso werden Gebäudeteile mit semipermeablen Folien geschützt [2]. Die erlauben, dass die Feuchtigkeit an die Umgebung abgeben werden kann, aber vor dem direkten Eindringen des Wassers schützen. Die Permeation des Wassers ist daher auch eine technologisch wichtige Eigenschaft von Polymeren [3].

Bei der Firma DSM in den Niederlanden entstand die Überlegung, ein Polymer herzustel-

len, das ähnliche Eigenschaften wie das Produkt Gore-Tex® aufweist, nämlich durchlässig für gasförmiges Wasser, aber abweisend für flüssiges Wasser zu sein.
Eine industriell wichtige Gruppe der thermoplastischen Elastomere (TPE) sind die segmentierten Blockcopolyetherester. Unter dem Namen Arnitel® produziert die Firma DSM TPE, die Blockcopolymere aus Polybutylentherephthalat (PBT) und verschiedenen Ethern sind. Diese Materialien vereinen eine hohe Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, eine ausgeprägte Resistenz gegen viele Chemikalien und eine hohe mechanische und oxidative Stabilität [4]. Daher setzt man diese Materialien für Anwendungen ein, in denen eine dauerhafte Stabilität unter verschiedenen thermischen Bedingungen notwendig ist. Die segmentierten Blockcopolyetherester sind daher potenzielle Materialien für den Anwendungsfall einer semipermeablen Membran.
Die Permeation von Wasser setzt sich zumindest aus drei Prozessen zusammen [5]:

1. Absorption des Wassers in der Polymeroberfläche,

2. Transport durch das Polymer via Diffusion,

3. Desorption des Wassers an der Polymeroberfläche.

In dieser Arbeit wird die Diffusion von Wasser in verschiedenen Arnitel-Polymeren untersucht. Die untersuchten TPE sind Blockcopolyetherester aus PBT und verschiedenen Ethern wie Polytetramethylenoxid (PTMO), Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) und Polyethylenoxid (PEO).
Im ersten Schritt wurde die Wasseraufnahme der verschiedenen Polymere als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt. Zur Beschreibung dieses Prozesses wurde ein thermodynamisches Modell entwickelt [6].
Die Diffusion des Wassers in der Polymermatrix wurde mit der Pulsed-Field-Gradient (PFG)-NMR-Spektroskopie untersucht [7]. Diese Experimente zeigten, dass die Ergebnisse durch die Wechselwirkungen von Wasser und Polymer beeinflusst werden. Die auftretenden Wechselwirkungen stammen von Wasserstoffbrückenbindungen, die durch schnellen Austausch von freiem mit assoziiertem Wasser in ^{1}H-Magic-Angle-Spinning(MAS)-Spektren beobachtet werden. Ferner wurden in 2D-Nuclear Overhauser Effect Spectros-

copy (NOESY)-Experimenten unterschiedliche Verweilzeiten des Assoziiats beobachtet. Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die verwendeten Polymere vorgestellt. In Kapitel 3 werden die Grundlagen der Diffusion, insbesondere die Selbstdiffusion, erläutert. Kapitel 4 stellt das thermodynamische Modell der Wasseraufnahme (Quellung) von vernetzten Polymeren (Gel) als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit vor. In Kapitel 5 werden die Grundlagen der verschiedenen NMR-Messungen skizziert. Kapitel 6 bietet einen Überblick über die experimentellen Bedingungen und Parameter. Die Ergebnisse der Wasseraufnahme werden in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert. Inhalt des Kapitels 8 sind die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie (PFG-NMR-, ^{1}H-MAS- und 2D-NOESY-Experimente) die in Kapitel 9 diskutiert werden.

Kapitel 2

Aufbau und Eigenschaften der verwendeten Polymere

Für die experimentellen Arbeiten standen vier verschiedene Polymere der Firma DSM[1] zur Verfügung, die auf dem Produkt Arnitel® basieren. Arnitel ist ein registriertes Warenzeichen der Firma DSM aus den Niederlanden, unter dem verschiedene Kunststoffe kommerziell vertrieben werden.
Die in dieser Arbeit verwendeten Arnitel-Proben sind segmentierte Blockcopolyetherester Polymere aus Polybutylenterephthalat (PBT) *(Hartsegment)* und Polytetramethylenoxid PTMO (E-Typ), Polyethylenoxid/Polypropylenoxid PEO-PPO-PEO (P-Typ) oder Polyethylenoxid PEO (PEO-Typ) *(Weichsegment)* und gehören zur Gruppe der thermoplastischen Elastomere (TPE) [8]. Die Weichsegmente sind durch kristalline PBT-Bereiche physikalisch vernetzt. Das Polymer mit dem Weichsegment PEO-PPO-PEO (P-Typ) steht mit Gewichtsanteilen des Weichsegments von 25 % und 55 % bereit. Die chemische Struktur und die Eigenschaften der untersuchten thermoplastischen Elastomere werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

[1] Firma DSM NL Forschung und Entwicklung in Geleen NL

2.1 Chemischer Aufbau der Arnitel Polymere

Die Blockpolymere bestehen jeweils aus einem Hartsegment und einem Weichsegment. Das harte Segment bildet bei allen Arnitel-Typen Polybutylentherephthalat (PBT). Als weiches Segment werden PEO-PPO-PEO, PTMO oder PEO Einheiten verwendet (**Abbildung 2.1**).

Die Probenbezeichnung Arnitel A b/c beschreibt die Art des Weichsegments (P, E oder PEO), die Molmasse des Weichsegments (b in g/mol) und den Anteil des Weichsegments an der gesamten Masse des Polymers (c in Gew. %). Die chemischen Strukturen der Bausteine, aus denen sich die drei Typen zusammensetzen, sind in der **Abbildung 2.1** zusammengefasst.

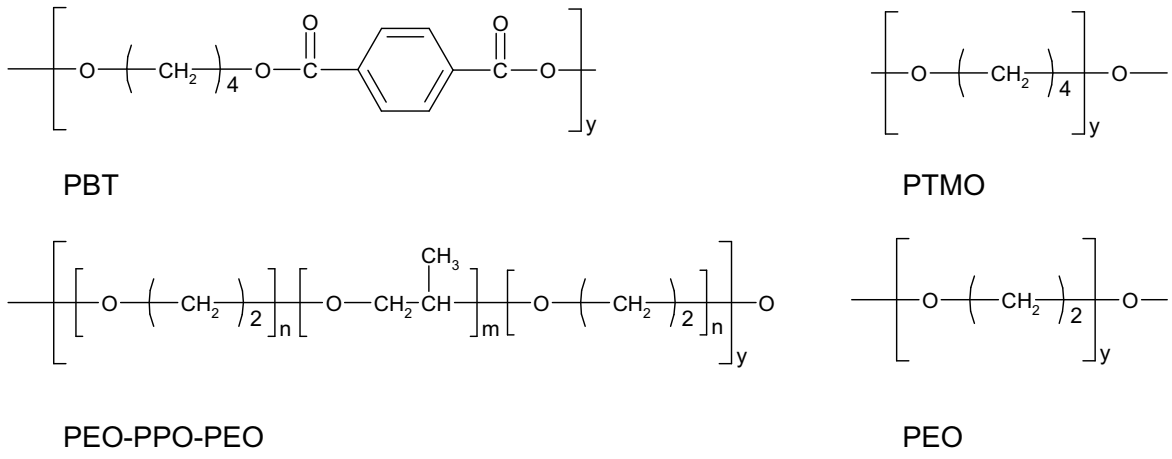


Abbildung 2.1: Chemische Struktur des Hartsegments Polybutylenterephthalat (PBT) und der Weichsegmente Polytetramethylenoxid (PTMO), Triblock Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) und Polyethylenoxid (PEO).

2.1.1 Arnitel P 2200/25

Arnitel P 2200/25 ist ein Blockcopolymer, bestehend aus PBT als hartem Segment und dem Triblock (PEO-PPO-PEO) als weichem Segment. Die Struktur ist in **Abbildung 2.2** schematisch dargestellt.

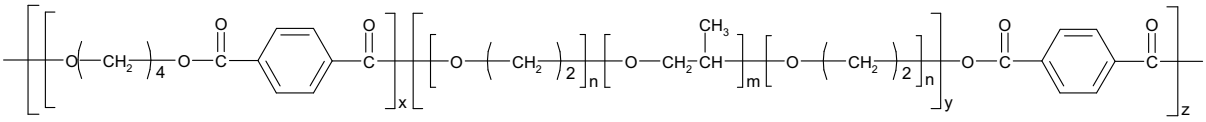


Abbildung 2.2: Arnitel P-Typ mit PBT dem Hartsegment und dem Triblock PEO-PPO-PEO als Weichsegment.

Die Firma DSM hat zur Aufklärung der Morphologie Aufnahmen mit der Rasterkraftmikroskopie [9] (engl. Atomic Force Microscope AFM) erstellt. Diese Aufnahmen sind im „*tapping mode*“ aufgenommen, bei dem die Spitze des Cantilevers nicht direkt auf der Probe liegt, sondern eine Schwingung vertikal über der Probe ausführt, wodurch die Belastung der Probe minimiert wird. Die Abbildungen der Rasterkraftmikroskopie werden in zwei Auflösungen wiedergegeben.
Erste Auflösung : Abtastbereich 2 μm.
Zweite Auflösung : Abtastbereich 400 nm.
In den Aufnahmen der Rasterkraftmikroskopie spiegelt der Kontrast die Härte der Oberfläche wider. Ein heller Bereich bedeutet, dass die Probe dort sehr hart ist, und ein dunkler Bereich weist auf ein weiches Gebiet hin.

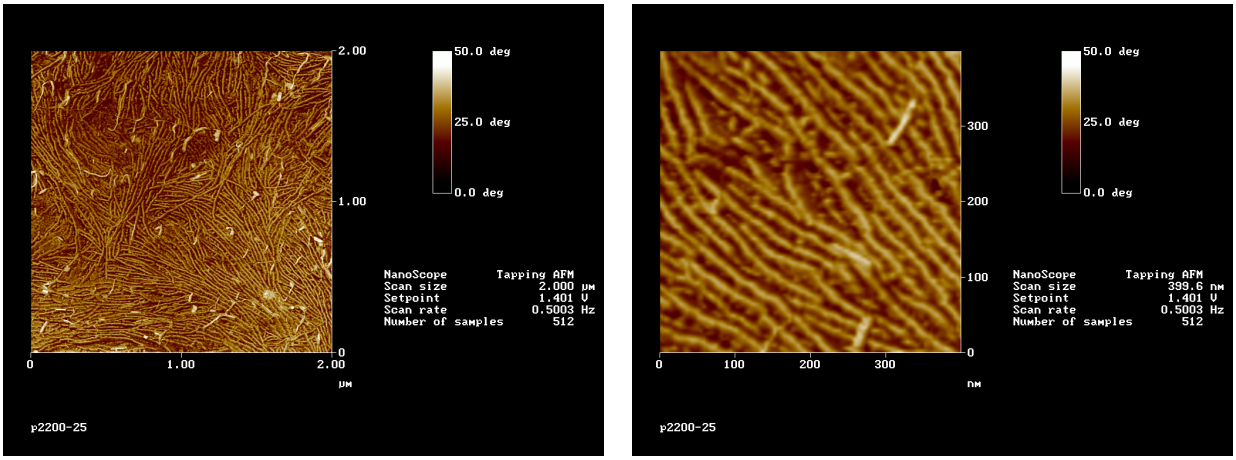


Abbildung 2.3: AFM-Aufnahmen von Arnitel P2200/25.

In der **Abbildung 2.3** sind deutlich Phasen mit weichen und elastischen Segmenten W (dunkel) und den harten, starren Segmenten H (hell) zu erkennen. Betrachtet man die Morphologie der Probe, so erkennt man, dass PBT-Kristallite entstehen, die in zwei Richtungen eine relative räumliche Beschränkung besitzen und sich in eine dritte Richtung ausdehnen. Diese nadelförmige Ausdehnung zeigt eine Ordnung im nahen Bereich, die deutlich in **Abbildung 2.3** zu erkennen ist.

2.1.2 Arnitel P 2200/55

Arnitel P 2200/55 ist wie Arnitel P 2200/25 ein Blockcopolymer aus PBT und dem Triblock (PEO-PPO-PEO). Die Struktur ist mit der von Arnitel P 2200/25 in **Abbildung 2.2** identisch.
Die Aufnahmen der Rasterkraftmikroskopie von Arnitel P 2200/55 lassen deutlich die separierten Phasen der kristallinen Gebiete des PBT und der amorphen Gebiete des Triblocks (PEO-PPO-PEO) anhand der hellen und dunklen Bereiche erkennen (**Abbildung 2.4**).

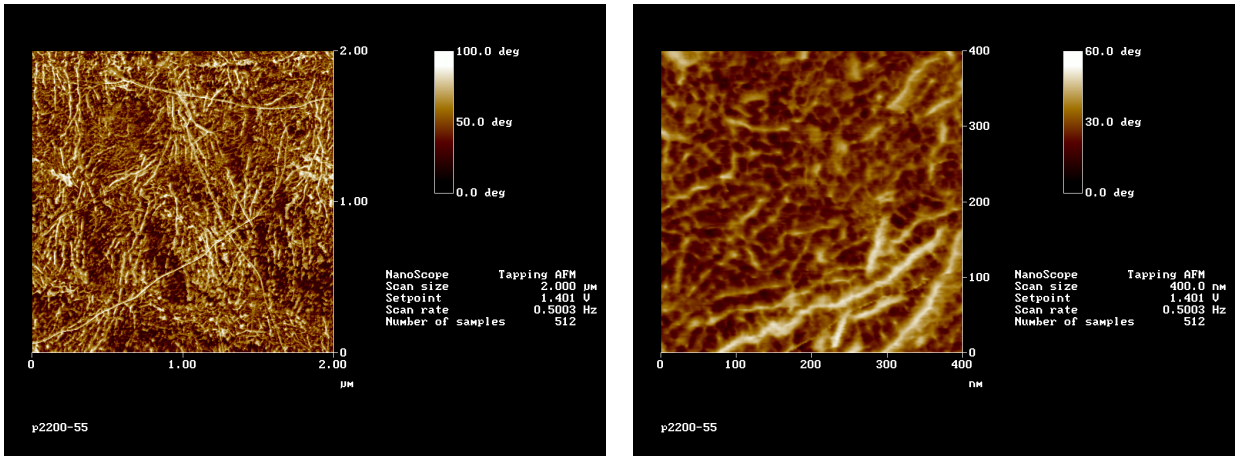


Abbildung 2.4: AFM-Aufnahmen von Arnitel P 2200/55.

Im Vergleich zu Arnitel P 2200/25 zeigt Arnitel P 2200/55 in den Bildern der Rasterkraftmikroskopie mehr weiche Bereiche (dunkel). Arnitel P 2200/55 zeigt die Ausbildung der Ordnung im nahen Bereich nicht so deutlich wie Arnitel P 2200/25.

2.1.3 Arnitel E 2000/60

Arnitel E 2000/60 ist ein Blockcopolymer aus PBT und dem Weichsegment PTMO. Die Struktur hat die in **Abbildung 2.5** angegebene Form.

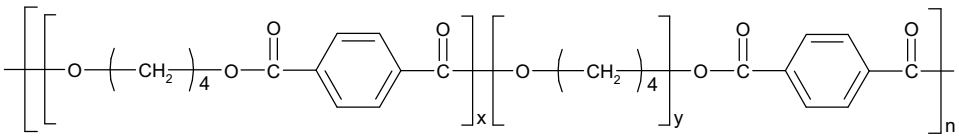


Abbildung 2.5: Arnitel E-Typ mit PBT dem Hartsegment und PTMO als Weichsegment.

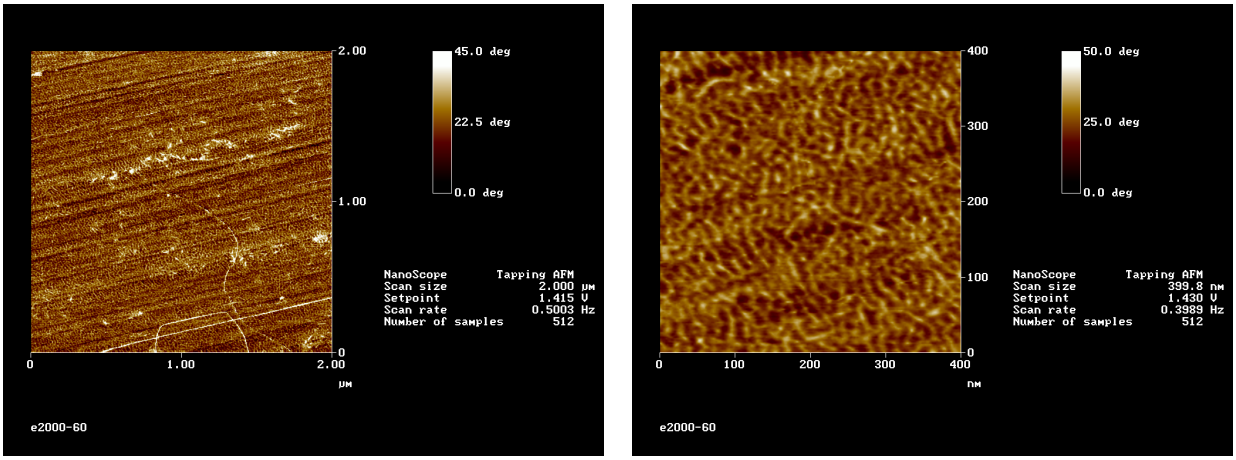


Abbildung 2.6: AFM-Aufnahmen von Arnitel E 2000/60.

Arnitel E 2000/60 unterscheidet sich deutlich in der Morphologie vom Arnitel P-Typ und bildet kleinere Phasengebiete aus. Es zeigt sich, dass die weiche Phase dominiert, was durch einen größeren Anteil dunkler Bereiche im Bild der Rasterkraftmikroskopie repräsentiert wird. Bei einem Vergleich der AFM-Aufnahmen von Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55, die einen geringeren „weichen“ Anteil besitzen, mit denen von Arnitel E 2000/60 wird dies besonders deutlich.

2.1.4 Arnitel PEO 4000/66

Arnitel PEO 4000/66 ist ein Blockcopolymer aus PBT und PEO. Die Struktur von Arnitel PEO 4000/66 ist in **Abbildung 2.7** wiedergegeben.

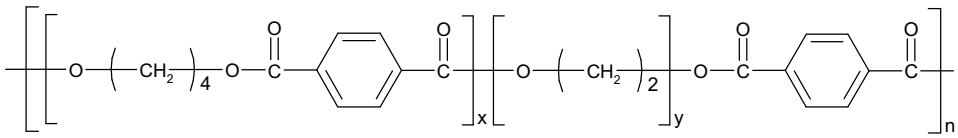


Abbildung 2.7: Arnitel PEO-Typ mit PBT dem Hartsegment und PEO als Weichsegment.

2.1.5 Zusammenfassung des Aufbaus

In der **Tabelle 2.1** sind die vier Proben und ihre Strukturparameter der Weichsegmente zusammengefasst. In der letzten Spalte ist die Anzahl der Monomerbausteine wiedergegeben. Für den Arnitel P-Typ wird eine hypothetische mittlere Molmasse von $M_{PEO-PPO-PEO} = 53,87\ g/mol$ für eine gemitteltes Monomer aus PEO und PPO berechnet. Diese ergibt sich aus der Zusammensetzung des Weichsegments des Arnitel P-Typs (PEO:PPO $\approx$ 30%:70%), woraus sich die Werte m=26,5 und n=7,5 (in Summe 15 PEO Einheiten) nach **Abbildung 2.1** ergeben. Die Molmassen der Monomere sind: $M_{PBT} = 220,022\ g/mol$, $M_{PEO} = 44,053\ g/mol$, $M_{PPO} = 58,080\ g/mol$ und $M_{PTMO} = 72,107\ g/mol$.

Tabelle 2.1: Struktur der verwendeten Polymere im Überblick. Angegeben sind die Daten der Weichsegmente.

Arnitel Probe	Weichsegment	Molmasse des Weichsegments	Anteil des Weichsegments	Anzahl der Monomere[a]
P 2200/25	PEO-PPO-PEO[b]	2200 g/mol	25 %	y $\approx$ 41
P 2200/55	PEO-PPO-PEO[b]	2200 g/mol	55 %	y $\approx$ 41
E 2000/60	PTMO	2000 g/mol	60 %	y $\approx$ 28
PEO 4000/66	PEO	4000 g/mol	66 %	y $\approx$ 91

[a]Polymerisationsgrad des Weichsegments. Anzahl der Monomerbausteine y entsprechend **Abbildung 2.1**

[b]Die PPO Einheiten sind mit den PEO Gruppen endverknüpft. Das Massenverhältnis PEO:PPO ist ca. 30%:70%.

2.2 Physikalische Eigenschaften der Arnitel Polymere

Arnitel gehört zur Gruppe der thermoplastischen Elastomere [8], welche die Eigenschaften von Elastomeren [10] (gummielastisches Verhalten) und Thermoplasten (plastische Formbarkeit) vereinen [11]. Diese Merkmale findet man bei Kunststoffen, die gleichzeitig weiche und elastische Segmente mit hoher Dehnbarkeit und einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) [12] sowie harte, kristallisierbare Segmente mit geringer Dehnbarkeit besitzen und zur Assoziatbildung neigen. Die Phasen von Weich- und Hartsegment müssen unverträglich sein und als separierte Phasen vorliegen (**Abbildung 2.8**). Thermoplastische Elastomere zeichnen sich deshalb durch thermolabile, reversibel spaltbare Vernetzungsbereiche aus, die meist physikalischer Natur sind.

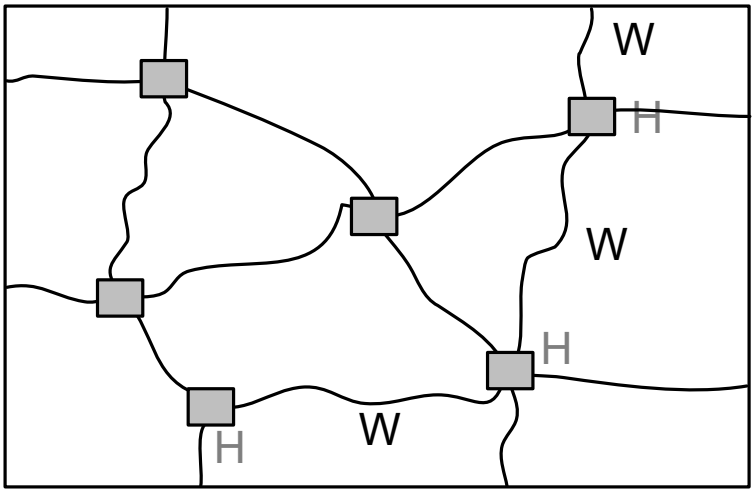


Abbildung 2.8: Thermoplastische Elastomere mit weichen und elastischen Bereichen W sowie harten und starren Segmenten H.

Typische Morphologien von TPE aus Blockpolymeren sind [12]:

1 Lamellen aus gleich großen Blöcken eines Diblockpolymers,

2 Kugeln der kleinen endständigen Blöcke eines Triblockpolymers in der kontinuierlichen Mikrophase der großen mittelständigen Blöcke,

3 Diblockpolymere an einer Grenzfläche.

Eine schematische Darstellung dieser Morphologietypen erfolgt in **Abbildung 2.9**.

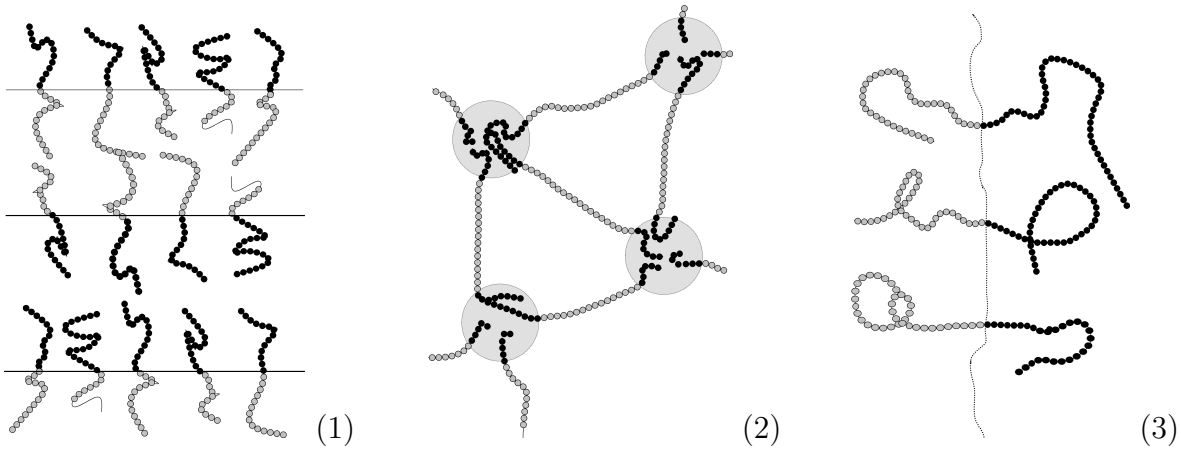


Abbildung 2.9: (1) Lamellen aus Blöcken eines Diblockpolymers, (2) Kugeln endständiger Blöcke eines Triblockpolymers und (3) Diblockpolymere an einer Grenzfläche. Dunkle Kugeln: partiell kristalliner Bereich. Helle Kugeln: amorpher Bereich

Kapitel 3

Diffusion

Die Diffusion kann in zwei Kategorien, *Transportdiffusion* und *Selbstdiffusion*, unterteilt werden. *Transportdiffusion* wird durch äußere Einflüsse wie Druck-, Temperatur- und Konzentrationsgradienten oder allgemeiner durch einen Gradienten des chemischen Potentials μ hervorgerufen. *Selbstdiffusion* folgt dem zufälligen Bewegungsmuster der Brownschen-Molekularbewegung und kann daher durch statistische Prozesse beschrieben werden.
Die Selbstdiffusionskoeffizienten $\mathcal{D}$ von Gasen können Werte in der Größenordnung von 10^{-4} bis $10^{-5}\ m^2/s$ annehmen. Die Werte von Flüssigkeiten liegen im Bereich von $10^{-9}\ m^2/s$ und in Festkörpern im Bereich von $10^{-14}\ m^2/s$ [13].

3.1 Transportdiffusion

Die Transportdiffusion ist durch das Bestreben nach maximaler Entropie angetrieben. Fick erkannte, dass sich die Diffusion in ähnlicher Form zu Fouriers Wärmeleitung [14,15] beschreiben lässt:

$$J_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \ . \tag{3.1}$$

Hier bedeuten λ die Wärmeleitfähigkeit, J_Q ist der Wärmestrom und $\partial T/\partial z$ ist der Gradient der Temperatur.
Betrachten wir nun die Diffusionsstromdichte J_n , welcher der Fluss einer Stoffmenge pro

Zeitintervall durch eine Flächeneinheit ist (**Abbildung 3.1**). Die Diffusionsstromdichte J_n und die erste Ableitung der Konzentration $\partial c/\partial z$ sind proportional zueinander, wie z.B. in einem Behälter mit einem Konzentrationsgradienten, in dem der Stofftransport in Richtung der z-Achse beobachtet wird (**Abbildung 3.1**).

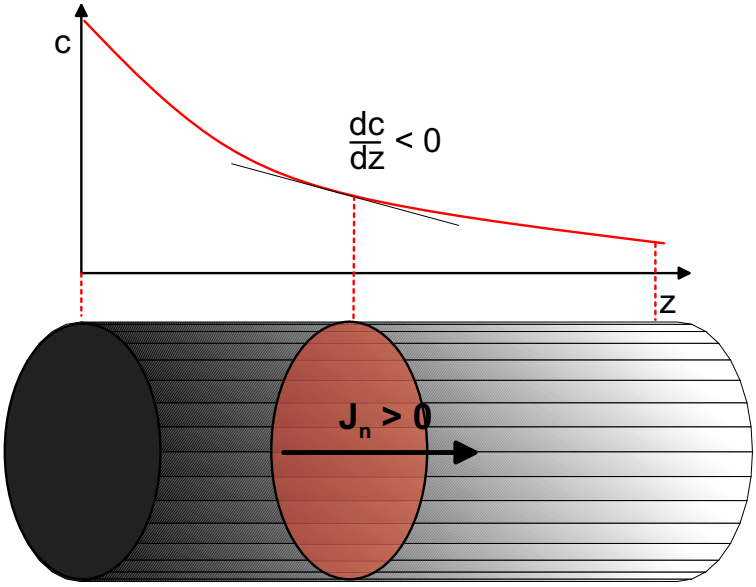


Abbildung 3.1: Der Fluss J_n der Teilchen in Richtung des Gradienten der Konzentration $\mathrm{d}c/\,\mathrm{d}z$.

Der Diffusionsstrom J_n ist besonders stark, wenn der Konzentrationsgradient an dieser Position sehr groß ist. Dagegen tritt kein Stofftransport auf, wenn die Konzentration an jedem Ort gleich ist. Diese Proportionalität des Flusses und des Konzentrationsgradienten beschreibt das erste Fick´sche Gesetz:

$$J_n = -D\frac{\partial c}{\partial z} \ . \tag{3.2}$$

Die Diffusionsstromdichte $J_n > 0$ ist positiv und $\partial c/\partial z < 0$ ist negativ, sodass für eine positive Proportionalitätskonstante D in Gleichung (3.2) $-D$ geschrieben wird. D ist der Diffusionskoeffizent und wird in Einheiten von m^2/s angegeben.

Da die Massenbilanz ausgeglichen sein muss, gilt das zweite Fick´sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \ . \tag{3.3}$$

Das zweite Fick´sche Diffusionsgesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration, die proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration bezüglich des Ortes ist.
Ein starker Sprung der Konzentration bewirkt eine schnelle Änderung der Konzentration. Ist dagegen der Gradient der Konzentration über die ganze Probe konstant ($\partial c/\partial z =$ konst.), ist die Konzentration zeitunabhängig, da $\partial c/\partial t = 0$ ist. Dies ist der Fall, wenn die Funktion der Konzentration $c(z)$ eine Gerade mit einer negativen Steigung ist. Dann fließt an jeder Stelle von der einen Seite soviel Substanz zu, wie nach der anderen Seite abfließt, sodass die Konzentration zeitlich konstant bleibt.
Eine Lösung des zweiten Fick´schen Gesetzes (Gleichung (3.3)) ist [14]:

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}}\,\mathrm{e}^{-\frac{z^2}{4Dt}}\ . \tag{3.4}$$

Durch Differenzieren lässt sich leicht prüfen, dass Gleichung (3.4) eine Lösung des zweiten Fick´schen Gesetzes ist. Daraus ergibt sich eine Lösung für einen Behälter, der eine unendliche Ausdehnung in Richtung der z-Achse hat, die die Verteilung der Konzentration zu allen Zeiten beschreibt. A ist eine Konstante und M entspricht der ganzen Menge der Substanz die diffundiert:

$$\frac{c(z,t)}{M} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\,\mathrm{e}^{-\frac{z^2}{4Dt}}\ . \tag{3.5}$$

Gleichung (3.5) beschreibt den Fall, dass sich zum Zeitpunkt $t = 0$ die ganze Menge der Substanz M am Ort $z = 0$ befindet. Dann beschreibt der rechte Teil der Gleichung (3.5) die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen, welches zur Zeit $t = 0$ im Ursprung gestartet ist, nach der Zeit t an der Stelle z anzutreffen ist. Dies wird als der Propagator bezeichnet, der im folgenden Abschnitt aus statistischen Überlegungen abgeleitet wird.

3.2 Selbstdiffusion

Als Selbstdiffusion wird die zufällige thermische Bewegung der Atome oder Moleküle eines Systems im Gleichgewicht bezeichnet. Viele wichtige Eigenschaften der Selbstdiffusion können mit dem Modell des *Random Walk* verstanden und beschrieben werden.

3.2.1 *Random Walk*-Modell

Mittlere Verschiebung

Zur Vereinfachung betrachten wir den einfachsten Fall eines *Random Walk*, ein eindimensionales System mit Schritten der Länge $\pm l$, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit entlang der z-Richtung auftreten. Die Sprünge erfolgen in konstanten Zeitintervallen Δ, was einer Frequenz $1/\Delta$ entspricht. Eine weitere Annahme ist, dass jeder Sprung unabhängig von seinem vorherigen Sprung stattfindet. Das Mittel der quadratischen Verschiebung nach n Schritten lautet dann:

$$\langle z^2(n)\rangle = (l_1 + l_2 + l_3 + \ldots + l_n)^2 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} l_i l_j \ . \tag{3.6}$$

l_i ist der Sprung der Länge $(\pm l)$ im Schritt i. Die Sprünge sind bezüglich ihrer Richtung vollkommen unkorreliert und die Schrittweite ist konstant. So sind die Ausdrücke $l_i l_j$ leicht zu untersuchen, da die Wahrscheinlichkeit für die Sprünge $+l$ und $-l$ jeweils 0,5 ist. Daraus ergeben sich vier Fälle mit gleicher Wahrscheinlichkeit, die in der **Tabelle 3.1** aufgelistet sind.

Tabelle 3.1: Wahrscheinlichkeiten der Schrittkombinationen einer unkorrelierten Zufallsbewegung (*Random Walk*).

l_i	l_j	$l_i l_j$	Wahrscheinlichkeit
$+l$	$+l$	$+l^2$	0,25
$+l$	$-l$	$-l^2$	0,25
$-l$	$+l$	$-l^2$	0,25
$-l$	$-l$	$+l^2$	0,25

Damit ergibt sich für das Produkt $l_i l_j$ für $i \neq j$, $\ +l^2$ bzw. $-l^2$, jeweils mit der Wahrscheinlichkeit 0,5, was einen Erwartungswert $\langle l_i l_j\rangle = 0$ liefert. Die Werte der Glieder $l_i l_i$ betragen $+l^2$ für jedes $i = 1, \ldots, n$. Somit lässt sich die mittlere quadratische Verschiebung (Gleichung (3.6)) als Summe zweier Terme bilden, wobei der zweite Summand 0 ist:

$$\langle z^2(n)\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle l_i^2\rangle + \underbrace{\sum_{i\neq j}\langle l_i l_j\rangle}_{0} \ . \tag{3.7}$$

Gleichung (3.6) bzw. (3.7) für das mittlere Quadrat der Verschiebung vereinfacht sich somit zu dem einfachen Ausdruck:

$$\langle z^2(n)\rangle = nl^2 \ . \tag{3.8}$$

Die Anzahl der Schritte n in der Zeit t ist $n = t/\Delta$. So kann man Gleichung (3.8) als Funktion der Zeit darstellen. Diese Formel wurde schon von Einstein und Smoluchowski gefunden und wird daher als *Einstein-Smoluchowski Formel* bezeichnet [16]:

$$\langle z^2(t)\rangle = 2\mathcal{D}t \tag{3.9}$$

mit

$$\mathcal{D} = \frac{l^2}{2\Delta} \ . \tag{3.10}$$

$\mathcal{D}$ in Gleichungen (3.9-3.10) ist der Selbstdiffusions- oder Autodiffusionskoeffizient.
Die Überlegungen des eindimensionalen *Random Walk* lassen sich leicht auf zwei oder drei Dimensionen erweitern, indem man in Gleichung (3.6) bzw. (3.7) den Schritt l durch entsprechende Vektoren ersetzt. Bedingung ist, dass die Schritte unkorreliert und ohne bevorzugte Richtung auftreten. Dann sind die Kreuzterme wie in Gleichung (3.7) gleich 0. In einem zweidimensionalen oder dreidimensionalen *Random Walk* treten nur die Hälfte bzw. ein Drittel aller Sprünge in eine gegebene Richtung auf. Berücksichtigt man die Bewegung in drei Dimensionen erhält man die mittlere Verschiebung im Raum. In folgendem Ausdruck sieht man, dass entsprechend dem *Random Walk* in drei Dimensionen die Wahrscheinlichkeit der Zufallsbewegung in z-Richtung ein Drittel gegenüber dem 1D-*Random Walk* ist:

$$\langle r^2(t)\rangle = 6\mathcal{D}t \ . \tag{3.11}$$

Als Beispiel für einen 3D-*Random Walk* ist eine grafische Darstellung von 6 Stichproben einer Zufallsbewegung mit jeweils 6000 Schritten in **Abbildung 3.3** wiedergegeben.

Die Simulation des *Random Walk* (Diffusion) sowie die Darstellung wurde mit Hilfe des Computer Algebra System (CAS) Mathematica [17] durchgeführt. Das dazugehörige Programm ist im Anhang A aufgeführt.

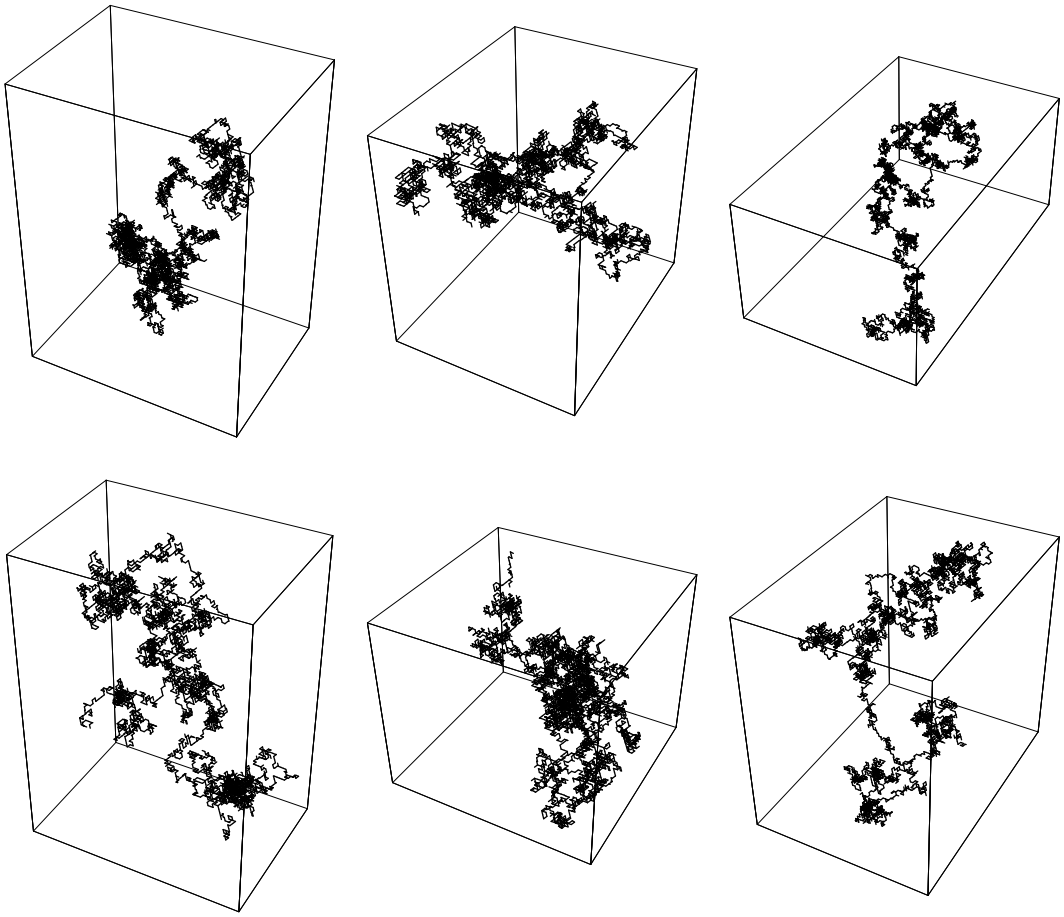


Abbildung 3.2: Darstellung der Spuren der chaotischen Bewegung des *Random Walk* mit 6000 Schritten in drei Dimensionen.

3.2.2 Der Propagator der Zufallsbewegung

Die Beschreibung der mittleren quadratischen Verschiebung im Modell des *Random Walk* kann durch die Ausbreitung einer großen Zahl solcher Teilchen mit ihrer Zufallsbewegung unter identischen Bedingungen beobachtet werden. Diese Beobachtung liefert zusätzlich die Verteilungskurve der Teilchen zu jeder Beobachtungszeit t. Solche Verteil-

lungskurven lassen sich als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(0, z, t)$ ausdrücken, in der $P(0, z, t)\,\mathrm{d}z$ die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen mit der Startposition $z = 0$ nach der Zeit t im Intervall von z nach $z + \mathrm{d}z$ anzutreffen. Diese Funktion wird als der *Propagator* $P(0, z, t)$ [14, 18] bezeichnet und beschreibt die Verteilungskurve für eine chaotische Zufallsbewegung (**Abbildung 3.2**) mit immer der gleichen Form der Verteilung [19] (**Abbildung 3.3**).

Beziehen wir uns zur Veranschaulichung noch mal auf die vorangegangen Überlegungen des *Random Walk*. Aus den Überlegungen ist bekannt, dass die Gesamtverschiebung gleich 0 und der Erwartungswert des Verschiebungsquadrats (Gleichung (3.10)) proportional zu t ist. Ein kleines Computerexperiment der chaotischen Zufallsbewegung mit der Vereinfachung, dass $l = 1$ ist, von 10000 Stichproben nach jeweils 100 Schritten ist in **Abbildung 3.3** dargestellt.

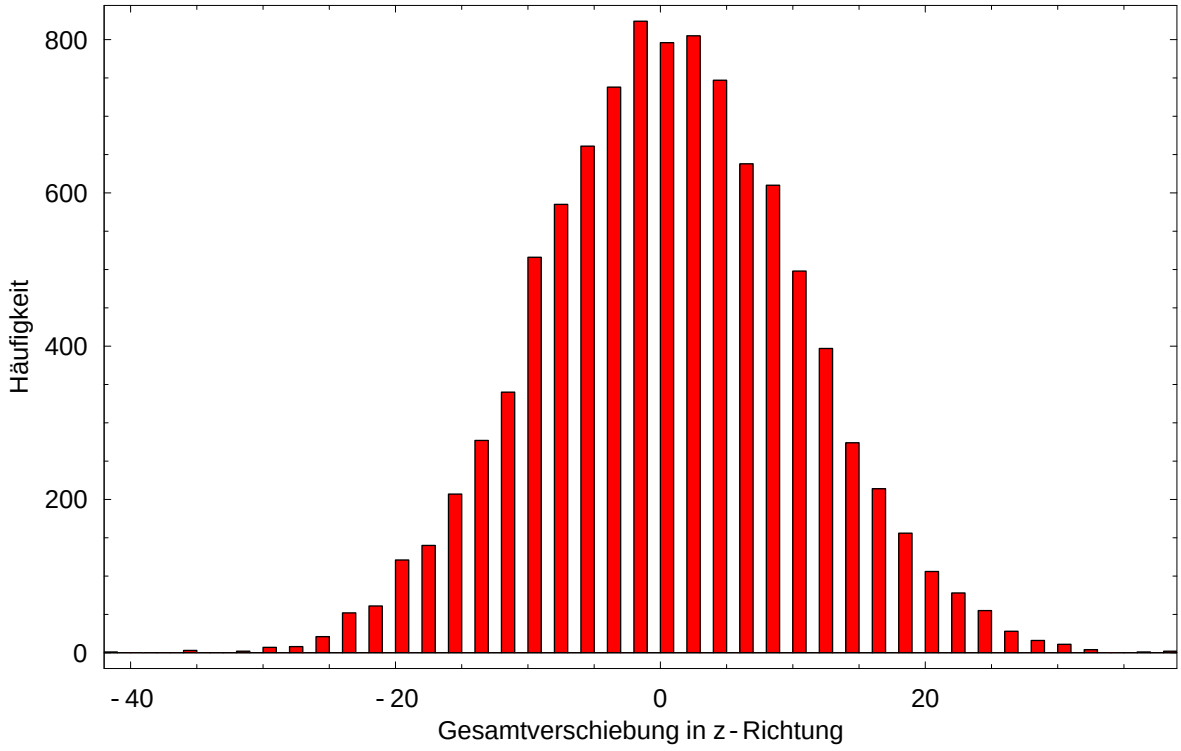


Abbildung 3.3: *Random Walk* von 10000 Teilchen die jeweils 100 Schritte zufällig entweder +1 oder -1 auf der z-Achse wandern.

Die Abbildung hat die Form der *Gauß´schen* Verteilung mit ihrer typischen *Glockenform*.

Um diesen Prozess statistisch zu beschreiben, nehmen wir N äquidistante Schritte auf einer Linie mit der Wahrscheinlichkeit p für Schritte in positiver Richtung, und q als Wahrscheinlichkeit für einen Schritt in negativer Richtung an. Die Größen n_+ und n_- beschreiben entsprechend die Sprünge in positiver (n_+) und in negativer Richtung (n_-). So sei m die Verschiebung in positive Richtung, sodass folgende Relationen gelten:

$$\begin{aligned} p+q &= 1 \\ N &= n_+ + n_- \\ m &= n_+ - n_- \text{ oder } m = 2n_+ - N \\ n_+ &= \frac{m+N}{2} \ . \end{aligned} \tag{3.12}$$

Mit den Relationen (3.12) lässt sich eine Binomialverteilung darstellen, die eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schritte in positiver Richtung (n_+) beschreibt [20, 21]:

$$Q(n_+, N) = \frac{(n_+ + n_-)!}{n_+!\ n_-!} p^{n_+} q^{n_-} \tag{3.13}$$

$$= \frac{N!}{n_+!\ (N-n_+)!} p^{n_+} q^{n_-} \ . \tag{3.14}$$

Dies ist das Produkt von drei Faktoren. Der erste Term repräsentiert die Anzahl der möglichen Sequenzen mit n_+ den Schritten in positive und mit n_- den Schritten in negative Richtung. Der zweite und dritte Term beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Sequenzen in positive und negative Richtung in N Schritten. Mit der Voraussetzung, dass die Wahrscheinlichkeiten in beide Richtungen gleich sind ($p = 1/2$ und $q = 1/2$), ergibt sich mit Gleichung (3.12) die Verteilungsfunktion $Q(m, N)$ (Gleichung (3.15)) als Funktion von m und N:

$$Q(m, N) = \frac{N!}{((N+m)/2)!\ ((N-m)/2)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \ . \tag{3.15}$$

Für eine große Anzahl Schritte N lassen sich die Fakultäten durch die Näherung der Stirlingformel [1] (3.16) in einen analytischen Ausdruck umformen [21]:

$$\ln(N!) \approx \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \ . \tag{3.16}$$

[1] In der Stirlingformel wird $N!$ durch $\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ angenähert und bereits ab $N = 10$ beträgt der Fehler nur ca. 1 %. Hier wird die Stirlingformel in der logarithmierten Form verwendet.

Drückt man Gleichung (3.15) durch den logarithmierten Ausdruck aus und benutzt Gleichung (3.16), ergibt sich nach einigem Umformen:

$$\ln Q(n_+, N) = \ln \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} - \frac{1}{2}(N+m+1)\ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \frac{1}{2}(N-m+1)\ln\left(1-\frac{m}{N}\right) \ . \quad (3.17)$$

Die Verschiebung m kann hier als klein gegenüber der Anzahl der Schritte N betrachtet werden, sodass sich der Ausdruck $\ln(1 \pm \frac{m}{N})$ durch die Approximation (Taylorreihe nach dem zweiten Glied abgebrochen) aus Gleichung (3.18) nähern lässt:

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x - \frac{x^2}{2} \quad \text{für} \ \ 0 < |x| \ll 1 \ . \quad (3.18)$$

Verknüpfung der Gleichung (3.17) mit Gleichung (3.18) ergibt unter der Voraussetzung, dass $m \ll N$ ist, den folgenden Ausdruck:

$$\ln Q(m, N) \approx \ln \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} - \frac{m^2}{2N} \ . \quad (3.19)$$

Dieser logarithmierte Ausdruck kann leicht in folgende Form überführt werden:

$$Q(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\, \mathrm{e}^{\frac{-m^2}{2N}} \ . \quad (3.20)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Zufallsbewegung im Intervall von z nach $z + \mathrm{d}z$ nach der Zeit t anzutreffen, wird durch den Ausdruck $P(0, z, t)\,\mathrm{d}z$ beschrieben. Ersetzen wir dazu m (Verschiebung in positive Richtung) durch z/l (z Verschiebung der Teilchen auf der Achse und l ist die Schrittlänge) und bringen die Zeit t durch die Relation $N = t/\Delta$ in Gleichung (3.20) ein, so lässt sich der Ausdruck $P(0, z, t)\,\mathrm{d}z$ in folgende Form bringen:

$$P(0, z, t)\,\mathrm{d}z = Q\left(\frac{z}{l}, \frac{t}{\Delta}\right)\frac{\mathrm{d}z}{2l} = \sqrt{\frac{2\Delta}{\pi t}}\, \mathrm{e}^{\frac{-z^2\Delta}{2l^2 t}}\, \frac{\mathrm{d}z}{2l} \ . \quad (3.21)$$

Die mögliche Anzahl der Punkte im Intervall $\mathrm{d}z$ wird durch den Faktor $\mathrm{d}z/2l$ beschrieben. Die Distanz von einem zum nächsten Punkt ist $2l$, da ein Schritt mehr in positiver Richtung bei konstantem N in der Zeit t einen Schritt weniger in negative Richtung impliziert. So lässt sich Gleichung (3.21) mit Gleichung (3.10) zu folgendem Ausdruck umformen:

$$P(0, z, t)\,\mathrm{d}z = \frac{1}{\sqrt{4\pi \mathcal{D} t}}\, \mathrm{e}^{\frac{-z^2}{4\mathcal{D}t}}\, \mathrm{d}z \ . \quad (3.22)$$

Gleichung (3.22) lässt sich leicht in die Funktion des Propagators, für eine eindimensionale, freie Diffusion, überführen:

$$P(0,z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}}\, \mathrm{e}^{\frac{-z^2}{4\mathcal{D}t}} \quad . \tag{3.23}$$

Gleichung (3.23) beschreibt die Ausbreitungswahrscheinlichkeit $P(0,z,t)$ eines Teilchens, das zur Zeit $t = 0$ an Position $z = 0$ gestartet ist, nach der Zeit t mit der Verschiebung z anzutreffen.

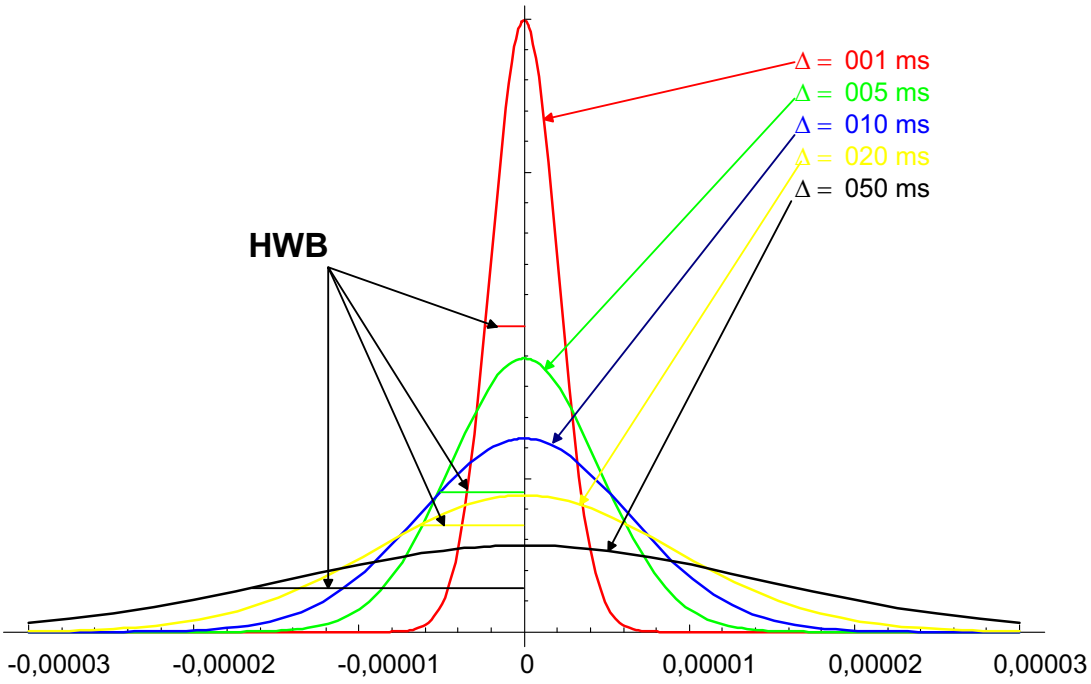


Abbildung 3.4: Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Propagator) für die freie Diffusion von Wasser ($D \approx 2{*}10^{-9} m^2/s$ [22]) zu verschiedenen Zeiten t . Auf der Ordinate ist die Wahrscheinlichkeit aufgetragen, ein Molekül Wasser an der Position anzutreffen, das an Position $z = 0$ gestartet ist. Die halbe Halbwertsbreite (HWB) des Propagators ist $\sqrt{2Dt} * \sqrt{\ln(4)} = \sqrt{< z^2 >}\sqrt{\ln(4)}$.

In **Abbildung 3.4** ist die Funktion des Propagators für eine Zufallsbewegung dargestellt. Die Verteilungen werden mit zunehmender Zeit breiter. Der Propagator $P(0, \pm z_{HWB}, t)$ hat für $z_{HWB} = \sqrt{2Dt}\ \sqrt{\ln(4)}$ die halbe Ausgangshöhe, sodass eine direkte Verknüpfung zwischen Halbwertsbreite und Diffusionskoeffizent D und Diffusionszeit t besteht.

Durch Integration über den ganzen Bereich erhält man schließlich:

$$\langle z^2(t)\rangle = \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} z^2 P(0,z,t)\,\mathrm{d}z = 2\mathcal{D}t \ . \tag{3.24}$$

Das Ergebnis entspricht dem aus Gleichung (3.9). Es zeigt außerdem, dass Gleichung (3.23) einer *Gauß´schen* Normalverteilung entspricht und mit den simulierten Ergebnissen in **Abbildung 3.3** übereinstimmt.

Vergleich Transport und Selbstdiffusion

Selbstdiffusion ist durch die mittlere quadratische Breite der Gauß'schen Verteilung beschrieben (**Abbildung 3.4**). Diese ist nach Gleichung (3.9) direkt mit der Zeit verknüpft. Die Transportdiffusion ist für den Fall, dass die Schritte der Zufallsbewegung unkorreliert sind, unabhängig von der Konzentration. Dann ist Gleichung (3.9) ebenso gültig für Transportdiffusion, und man kann $\mathcal{D}$ durch D ersetzen [14].
Viel häufiger ist die Diffusion komplizierter, da die Schritte nicht mehr unkorreliert sind, sondern die Wahrscheinlichkeit von der lokalen Konzentration abhängt. Dies lässt sich als „nicht" *Random Walk* verstehen, was für den Fall der Transportdiffusion in Form eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben wird.

Anmerkung zur Simulation des *Random Walk*

Für die Computerexperimente benötigt man normalverteilte (Gauß'schen) Zufallszahlen, die durch eine große Summe von gleichverteilten Zufallszahlen gebildet werden, was bei einer Simulation ein sehr zeitaufwändiger Vorgang ist. Effizienter ist die Box-Muller Methode [23], die zwei gleichverteilte Zufallszahlen in zwei normalverteilte Zufallszahlen transformiert [24, 25]. Die Box-Muller Methode ist damit schneller als das oben vorgestellte Verfahren, welches auch Monte-Carlo Simulation genannt wird [25]. Das Box-Muller Verfahren beschleunigt die Berechnung der Zufallszahlen ca. um den Faktor der im Monte-Carlo Verfahren benutzten Schritte. In dem noch nicht optimalen Fall von 100 Schritten ergibt sich bereits eine 100-fache Berechnungsgeschwindigkeit. Dadurch ist die Rechenzeit auf ca. 1 % gegenüber dem klassischen Monte-Carlo Verfahren reduziert.

Kapitel 4

Wasser in Polymeren

Die Gleichgewichtsabsorption von Wasser im Polymer lässt sich über so genannte Absorptionsisothermen beschreiben.
Aus den Überlegungen von Vieth [5] und Iordanski [26] kann man grundlegend drei Arten von Absorptionsisothermen unterscheiden, die in **Abbildung 4.1** skizziert sind.

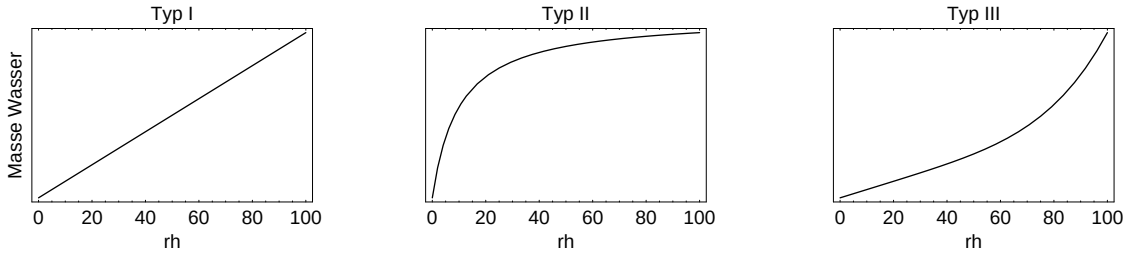


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Absorptionsisothermen, Wasserabsorption in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit (rh): linear (Typ I), konkav (Typ II) und konvex (Typ III).

Im idealen System Wasser/Polymer ist die absorbierte Menge Wasser proportional zum Partialdampfdruck p_{H_2O} und folgt dem Henry-Gesetz (Typ I). Ein konkaves Verhalten der Absorptionsisotherme kann durch die Langmuir-Isothermen beschrieben werden. Langmuirverhalten kann dabei als Chemiesorption von Wasser an den hydrophilen, funktionellen Gruppen des Polymers verstanden werden (Typ II). Eine konvexe Absorptionsiso-

therme kann hingegen mit dem Flory-Huggins Ansatz beschrieben werden, der von einer statistischen Verteilung des Absorbates im Polymer ausgeht (Typ III).
Mit dem Flory-Huggins Modell lässt sich aber nur eine moderatere Konvexität mit einem konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameter χ beschreiben. Stärkere Konvexität wird oft durch die Bildung von Wasser-Clustern beschrieben [27, 28]. Dies basiert auf der Idee, dass Wassermoleküle nicht einzeln vorliegen, sondern Cluster oder Aggregate bilden. Man interpretiert dieses Verhalten der Selbstassoziation oft mit der Cluster-Theorie von Zimm und Lundberg [29]. Die drei vorgestellten Absorptionsisothermen stellen im Prinzip nur die Grundlage der Absorption dar. In der Praxis können auch Kombinationen dieser drei Typen beobachtet werden, die mit Hilfe von Dual- und Multi-Sorptionsmodellen beschrieben werden [5, 26].

4.1 Hydrophilie der Polymere

Die Hydrophilie der Polymere wird in zwei Klassen eingeteilt [26, 30]:
Hydrophobe Polymere haben eine Wasseraufnahme im Gleichgewicht (25 ° C und 100 % relative Luftfeuchtigkeit) zwischen 0,5 bis ca. 1 %. Typische Vertreter der hydrophoben Polymere sind: Polyolefine, Elastomere (Gummi), Polysiloxane, Polyester, Polymere mit Fluor und PVC ohne Weichmacher. Die Wasseraufnahme folgt normalerweise dem Henry-Gesetz und zeigt ein lineares Verhalten (Typ I).
Als Hydrophil werden Polymere ab einer Wasseraufnahme von 10 % bezeichnet. Typische Vertreter sind: Polyalkohole, Zellulose, Proteine und einige Polyamide. Die Absorptionsisothermen der hydrophilen Polymere zeigen schon im Bereich geringer relativer Luftfeuchtigkeit (rh) eine Abweichung vom linearen Anstieg. In der Literatur werden drei unterschiedliche Ansätze verwendet [5, 26]:

1. Mehrschichtige Brunauer, Emmett und Teller (BET) Adsorption
2. Polymerlösungen nach Flory-Huggins
3. Cluster Bildung nach Zimm-Lundberg.

Die Klassifizierung in hydrophile und hydrophobe Polymere sagt nichts über den Zustand des Wassers im Polymer aus. Die Menge des aufgenommenen Wassers hängt nur von der Struktur und den hydrophilen/hydrophoben funktionellen Gruppen im Polymer ab.

4.2 Thermodynamische Betrachtung der Wasseraufnahme

Da die vorgestellten Modelle den Zustand der Wasseraufnahme der hier verwendeten Proben nur unzureichend beschreiben, wurde von Prof. Borchard mit Hilfe der Thermodynamik ein Modell entwickelt, das diesen Sachverhalt besser wiedergibt. In diesem Modell wird ein erweiterter Flory-Huggins-Staverman-van Santen Ansatz mit einem konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter χ verwendet, der die Wasseraufnahme eines Polymers als Quellung betrachtet [6]. Als Quellung wird die Aufnahme einer Substanz von einem System unter Vergrößerung des Volumens verstanden.
Der Vorgang der Quellung von chemisch vernetzten Polymeren in Flüssigkeiten oder anderen Quellmitteln ist theoretisch und experimentell aus thermodynamischer Sicht behandelt worden [31, 32, 33, 34]. Die Vernetzung der Polymere kann entweder durch chemische Bindungen oder durch partielle Kristallisation erfolgen.

4.2.1 Isotherme Quellung

Im Fall des heterogenen Gleichgewichts besteht Koexistenz zwischen dem quellenden System (Gel) und dem umgebenden Quellmittel. Das Quellmittel muss hier nicht unbedingt in flüssiger Form vorliegen, genauso kann das Quellmittel gasförmig sein [35, 36, 37, 38, 39, 40].
Zur Beschreibung gehen wir von einer lösemittelfreien, vernetzten, im inneren thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Probe aus. Diese wird einem gasförmigen Quellmittel bis zum Einstellen des heterogenen Gleichgewichts ausgesetzt. Die Quellung verläuft unter isothermen Bedingungen bis eine maximale Menge des Lösemittels aufgenommen

worden ist.

Hier wird der Partialdampfdruck des Wassers im System durch gesättigte Salzlösungen eingestellt. Die Partialdrücke sind bei einer vorgegeben Temperatur konstant. Unter der Annahme, dass die anderen Gase (N_2,O_2) im System das Polymer nicht durchdringen, folgt $p_1 = P = p_{01}$ mit p_{01} dem Dampfdruck der reinen Komponente (H_2O).

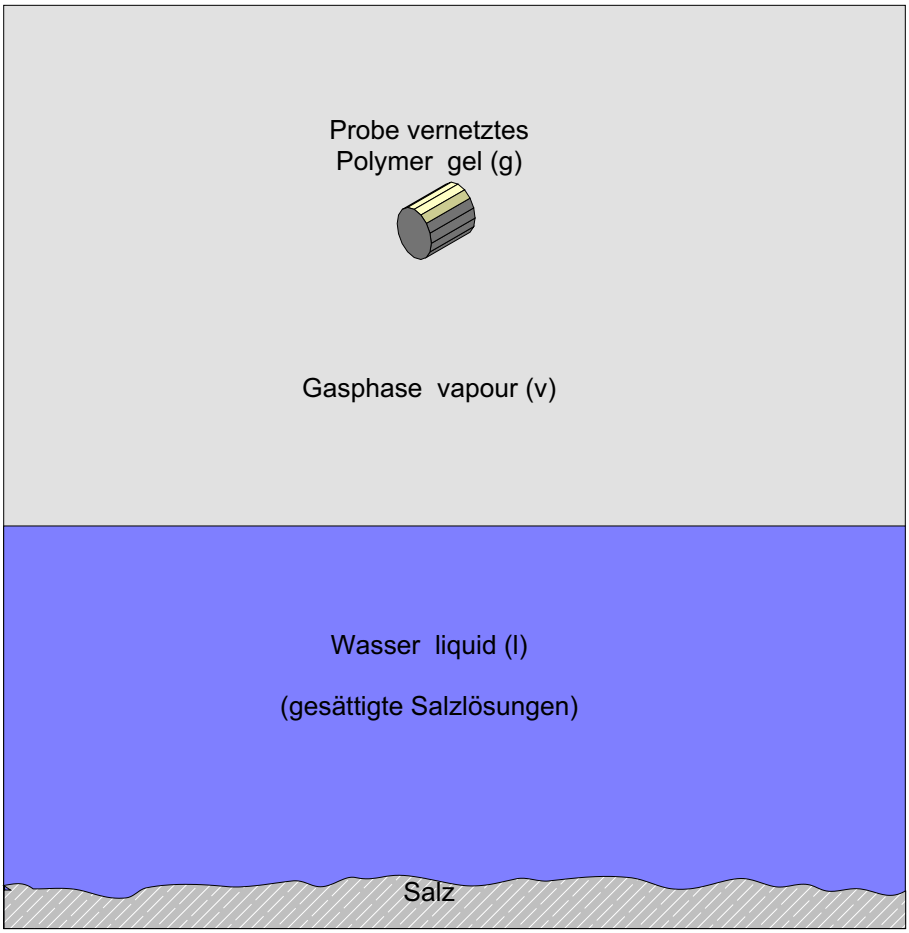


Abbildung 4.2: Isotherme Quellung der vernetzten Probe bei konstantem Partialdampfdruck des Lösemittels durch definierte gesättigte Salzlösung.

Das Quellungsgleichgewicht des Gels (g=gel) liegt mit dem Quellmittel aus dem Dampf (v=vapour) vor (**Abbildung 4.2**). Im Fall eines reinen Gases der Komponente 1 gilt für das heterogene Quellungsgleichgewicht:

$$\mu_{01}^{v} = \mu_{1}^{g} \ . \tag{4.1}$$

Dabei ist μ_{01}^{v} das chemische Potenzial des reinen Quellmittels in der Gasphase und μ_1^g entsprechend das chemische Potenzial des Quellmittels in der Gelphase. Ausgehend von Gleichung (4.1) erhält man durch subtrahieren von $\mu_{01}^{l}(T, P^*)$:

$$\mu_{01}^{v}(T, p_1) - \mu_{01}^{l}(T, P^*) = \mu_1^g(T, p_1, x_1^g) - \mu_{01}^{l}(T, P^*) \ . \tag{4.2}$$

Mit der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i \ , \tag{4.3}$$

wobei V_i das partielle Molvolumen der Komponente i ist, wird das chemische Potenzial auf den Druck P^* überführt:

$$\mu_{01}^{v}(T, P^*) = \mu_{01}^{v}(T, p_1) + \int_{p_1}^{P^*} V_{01}^{v} \, \mathrm{d}P \tag{4.4}$$

und

$$\mu_1^g(T, P^*, x_1^g) = \mu_1^g(T, p_1, x_1^g) + \int_{p_1}^{P^*} V_1^g \, \mathrm{d}P \ . \tag{4.5}$$

Hier sind V_{01}^{v} das Molvolumen des reinen Quellmittels (Wasser) in der Gasphase und V_1^g das partielle Molvolumen des Quellmittels im Gel.

$$\mu_{01}^{v}(T, P^*) - \int_{p_1}^{P^*} V_{01}^{v} \, \mathrm{d}P - \mu_{01}^{l}(T, P^*) = \mu_1^g(T, P^*, x_1^g) - \int_{p_1}^{P^*} V_1^g \, \mathrm{d}P - \mu_{01}^{l}(T, P^*) \tag{4.6}$$

So ergibt sich mit der Beziehung, dass die chemischen Potenziale auf der Verdampfungskurve in beiden Phasen gleich sind:

$$\mu_{01}^{v}(T, P^*) = \mu_{01}^{l}(T, P^*) \ . \tag{4.7}$$

Mit Hilfe der Definition

$$\Delta\mu_1^{g/l} \equiv \mu_1^g(T, P^*, x_1^g) - \mu_{01}^{l}(T, P^*) \tag{4.8}$$

lässt sich Gleichung (4.6) umformen zu :

$$\Delta\mu_1^{g/l} = -\int_{p_1}^{P^*} (V_{01}^{v} - V_1^g) \, \mathrm{d}P \ . \tag{4.9}$$

Unter der Voraussetzung der Volumenadditivität ($V_1^g \approx V_{01}^l$) lässt sich das Integral in Gleichung (4.10) durch folgende Näherung bestimmen:

$$\int_{p_1}^{P^*} V_1^g \, \mathrm{d}P \approx V_{01}^l \left(P^* - p_1\right) \ . \tag{4.10}$$

Das in Gleichung (4.9) benutzte Molvolumen des Quellmittels (Wasser) in der Dampfphase V_{01}^v kann durch eine Zustandsgleichung oder den Virialansatz ausgedrückt werden [41]. Der Virialansatz lautet dann:

$$PV_{01}^v = RT + BP + CP^2 + \ldots \tag{4.11}$$

bzw.

$$V_{01}^v = \frac{RT}{P} + B + CP + \ldots \quad . \tag{4.12}$$

B und C sind unabhängig vom Druck P, aber abhängig von der Temperatur T. Die Kombination von Gleichung (4.12) mit Gleichung (4.9) ergibt:

$$\begin{aligned} \int_{p_1}^{P^*} V_{01}^v \, \mathrm{d}P &= \int_{p_1}^{P^*} \left[\frac{RT}{P} + B + CP + \ldots\right] \mathrm{d}P \\ &= RT \ln \frac{P^*}{p_1} + B\left(P^* - p_1\right) + \frac{1}{2}C\left(P^{*2} - p_1^2\right) + \ldots \\ &\approx RT \ln \frac{P^*}{p_1} + \left(P^* - p_1\right)\left[B + \frac{1}{2}C\left(P^* + p_1\right)\right] \ . \end{aligned} \tag{4.13}$$

Aus den Gleichungen (4.9, 4.10 und 4.13) ergibt sich schließlich ein Ausdruck für $\Delta\mu_1^{g/l}$, der eine quantitative Beschreibung der Differenz des chemischen Potenzials erlaubt:

$$\Delta\mu_1^{g/l} = -\left\{RT \ln \frac{P^*}{p_1} + \left(P^* - p_1\right)\left[B - V_{01}^l + \frac{1}{2}C\left(P^* + p_1\right)\right]\right\} \ . \tag{4.14}$$

Betrachtet man den Fall, dass $P = P^* = p_1$ ist, was dem Fall des Gels im flüssigen Quellmittel entspricht, verschwinden die Terme auf der rechten Seite der Gleichung (4.14), wie es für die Quellung im flüssigen Quellmittel sein muss.

4.2.2 Flory-Huggins-Staverman-van Santen Ansatz

Der erweiterte Flory-Huggins-Staverman-van Santen Ansatz liefert einen Ausdruck $\Delta\mu_1^{g/l}$, der die Differenz des chemische Potenzials aus der statistischen Mischungstheorie beschreibt und folgende Form hat [32, 42, 33, 34]:

$$\Delta\mu_1^{g/l} = RT\left(\ln x_1^* + x_2^* + \chi_x x_2^{*2} + \frac{A\hat{\eta}}{z_x} x_2^{*1/3}\right) \ . \tag{4.15}$$

Die Größe x_1^* ist der Grundmolenbruch des Lösemittels, χ_x ist der dimensionslose Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter in der Grundmolenbruchskala von x^*. Der letzte Term in Gleichung (4.15) beschreibt das elastische Verhalten des Gels.

Der Term $A = 1 - 2/f$ hängt linear vom reziproken Wert der Funktionalität f der Netzwerkknotenpunkte ab. Die Größe z_x ist der Polymerisationsgrad und $\hat{\eta}$ wird als der Memory-Term bezeichnet [43]. Der Memory-Term ist das Verhältnis des mittleren quadratischen End-zu-End-Abstandes der Netzwerkketten und der freien Netzwerkketten.

Der Flory-Huggins-Staverman-van Santen [44, 45, 46] Parameter χ_x hängt bekanntermaßen von der Konzentration ab, was im Einklang mit den Grenzgesetzen von Raoult und Henry steht und wird durch den folgenden Ansatz beschrieben [32, 42]:

$$\chi_x = \chi_{x,1} + \chi_{x,2} x_2^* + \chi_{x,3}(x_2^*)^2 + \dots \ . \tag{4.16}$$

Die empirischen Parameter $\chi_{x,1}, \chi_{x,2}$ etc. sind unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Temperatur und dem Druck. Die Druckabhängigkeit ist nur bei sehr hohen Drücken des Systems von Bedeutung.

Aus der Kombination der Gleichungen (4.14) und (4.15) folgt Gleichung (4.17), welche eine quantitative Beschreibung der isothermen Quellung als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit erlaubt:

$$\begin{aligned} - \quad & \left[RT \ln \frac{P^*}{p_1} + (P^* - p_1)\left(B - V_{01}^l + \frac{1}{2} C\,(P^* + p_1)\right)\right] = \\ & RT\left[\ln x_1^* + x_2^* + \chi_x x_2^{*2} + \frac{A\hat{\eta}}{z_x} x_2^{*1/3}\right] \ . \end{aligned} \tag{4.17}$$

Wenn im Gleichgewicht die Konzentration des Quellmittels bekannt ist und diese für verschiedene Werte von p_1 bestimmt sind, ist es möglich, die χ_x Funktion und den Ausdruck

$\frac{A\hat{\eta}}{z_x}$ zu bestimmen. Den Virialkoeffizienten B erhält man aus der Literatur [47]. Für C wurde berechnet, dass bei diesen niedrigen Drücken dieser Virialkoeffizient vernachlässigt werden kann. Somit lassen sich aus diesem Ansatz die $\chi_{x,i}$ Parameter und der Netzwerkterm $\bar{A} = \frac{A\hat{\eta}}{z_x}$ berechnen.

Der verwendete Grundmolenbruch x_1^* wird durch die Beziehungen aus Gleichung (4.18) ausgedrückt:

$$\begin{aligned} x_1^* &= \frac{n_1}{n_1 + n_2^*} \\ mit \;\; n_1 &= \frac{m_1}{M_1} \;\; und \;\; n_2^* = \frac{m_2}{M_0} \end{aligned} \tag{4.18}$$

und

$$x_1^* + x_2^* = 1 \quad . \tag{4.19}$$

Hier sind n_1 die Stoffmenge des Lösemittels und n_2^* die Stoffmenge der Monomerbausteine des Polymers. Entsprechend sind m_1 und m_2 die Masse des Lösemittels (1) mit der Molmasse M_1 und die des Polymers (2) mit der Molmasse M_0 des Monomers. Für Copolymere muss Gleichung (4.18) noch leicht erweitert werden:

$$x_1^* = \frac{n_1}{n_1 + \sum_{i=2}^{N} n_i^*} \quad \text{und} \quad x_1^* + \sum_{i=2}^{N} x_i^* = 1 \quad . \tag{4.20}$$

Mit $n_i^* = m_i/M_{0i}$ $(i = 2, 3, \ldots N)$. n_i^* ist die Stoffmenge der Monomerkomponente i mit der Masse m_i und ihrer Molmasse M_{0i} . Nur wenn die Molmassen der Monomerbausteine annähernd gleich sind, kann Gleichung (4.20) durch Gleichung (4.18) ausgedrückt werden.

Kapitel 5

NMR-Methoden

Der Effekt der kernmagnetischen Resonanz, im Englischen *N*uclear *M*agnetic *R*esonance (NMR), wurde von Felix Bloch und Edward Mills Purcell in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts unabhängig von einander entdeckt. Beide Wissenschaftler erhielten 1952 gemeinsam den Nobelpreis der Physik für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet.

5.1 Der Zeemaneffekt

Atome mit einem von null verschiedenen Kerndrehimpuls $I > 0$ zeigen die Zeemanaufspaltung in einem Magnetfeld. Atome mit Kernspin $I = 1/2$ (z.B.: ^{1}H,^{3}He, ^{13}C, ^{15}N ,^{19}F und ^{129}Xe usw.) richten ihre magnetischen Momente entweder parallel (α) oder antiparallel (β) zum angelegten Magnetfeld B_0 aus. Die Entartung der Energieniveaus wird durch die Aufspaltung aufgehoben, weil der parallele Zustand (α) energetisch günstiger ist als der antiparallele (β). In **Abbildung 5.1** ist die Zeemanaufspaltung skizziert.

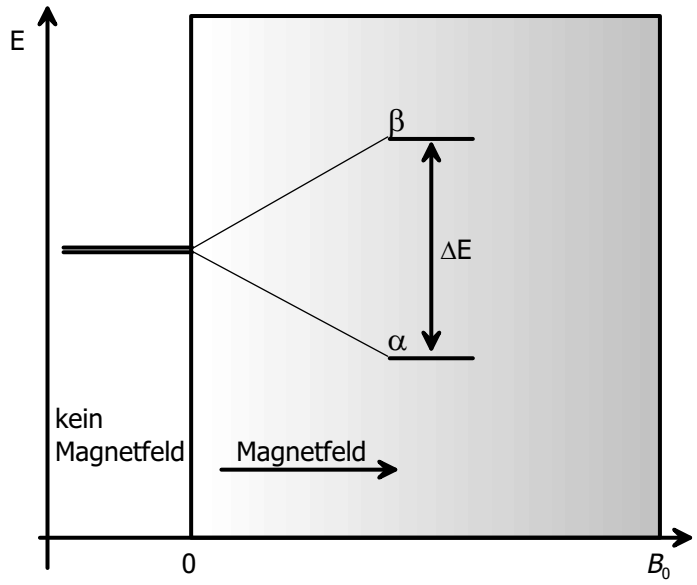


Abbildung 5.1: Zeemanaufspaltung in zwei Energieniveaus im Magnetfeld (B_0) mit der Energiedifferenz ΔE.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen beträgt

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{5.1}$$

und ist damit direkt proportional zum angelegten Magnetfeld B_0. γ ist das gyromagnetische Verhältnis und eine für jedes Isotop spezifische Konstante. Die Besetzung der Zustände α und β entspricht der Boltzmannverteilung mit den Besetzungszahlen N_α und N_β für den α- und β- Zustand :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \mathrm{e}^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad . \tag{5.2}$$

Im thermischen Gleichgewicht des Spinsystems liegt ein Besetzungsüberschuss des α Zustands vor. Das Besetzungsverhältnis beträgt in einem Magnetfeld von B_0=9,398 Tesla bei einer Temperatur $T = 298K$ für Protonen (400 MHz ^{1}H-Frequenz) $N_\beta/N_\alpha = 0,999936$. Die Kernspins führen im Magnetfeld eine Präzessionsbewegung mit der Frequenz ω_0, der Larmorfrequenz, aus. Diese Larmorfrequenz ist proportional zur Stärke des angelegten Magnetfelds B_0 und dem gyromagnetsichen Verhältnis γ des beobachteten Kerns:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad . \tag{5.3}$$

5.2 Der Effekt des Radiofrequenzpulses auf das Spinsystem

In der Praxis verwendet man zur Anregung des Kernspinsystems einen hochfrequenten Puls (RF-Puls), der die Magnetisierung aus der z-Achse rotiert. Der Drehwinkel ist dabei abhängig von der Pulslänge τ_p, der Stärke des B_1-Feldes des RF-Pulses und dem Kern (γ). Die Kernspins präzidieren nach der Anregung mit der Larmorfrequenz ω_0 in der x,y-Ebene und induzieren in der RF-Spule einen Strom, der als Signal detektiert wird. Ein $\pi/2$ RF-Puls erzeugt ein maximales Signal im Empfänger, da die RF-Spule in der x, y-Ebene sendet und detektiert. Die Phasen (z.B. x,y,-x,-y) der RF-Pulse werden durch Phasenverschiebungen in der Anregungsfrequenz erzeugt, und für die Detektion wird die gleiche Methode verwendet, um die Achsen zu selektieren.

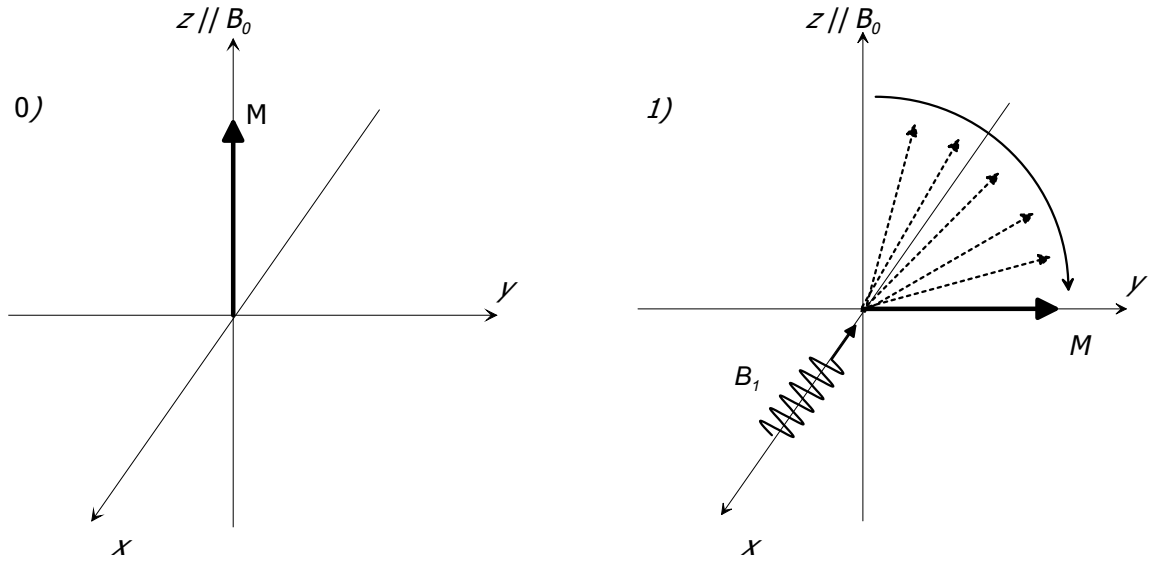


Abbildung 5.2: Wirkung des RF-Pulses auf die Magnetisierung im Gleichgewicht . In 1) ist der Effekt des $\pi/2$ RF-Pulses dargestellt. Der Puls aus Richtung x dreht die Magnetisierung in die x,y-Ebene. (Darstellung ist vereinfacht)

Im Spektrometer wird das Anregungssignal (ω im MHz Bereich) mit dem Signal des Empfängers (ω_0) gemischt. Dadurch wird nur die Differenz der beiden Frequenzen $|\omega - \omega_0|$ beobachtet (kHz Bereich).

5.3 PFG-NMR-Spektroskopie

Die *P*ulsed *F*ield *G*radient-NMR-Spektroskopie (PFG-NMR-Spektroskopie) erschließt die Möglichkeit, Diffusionskoeffizienten von Molekülen oder Atomen mit Hilfe von gepulsten Magnetfeldgradienten zu bestimmen [7, 18, 48, 49, 50]. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgt durch die Beobachtung der Molekülverschiebungen in der Diffusionszeit Δ.

Üblicherweise verwendet man als Pulssequenz ein Stimuliertes- oder ein Hahn-Echo (**Abbildung 5.4**) in Verbindung mit gepulsten linearen Feldgradienten, von denen nur die Feld-Komponente parallel zum B_0-Feld || z-Achse einen Einfluss auf die Spins hat. Der verwendete Feldgradient $\vec{g}_z$ ist eine Vektor aus drei Komponenten:

$$\vec{g_z} = \left(\frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y}, \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \quad . \tag{5.4}$$

In unserem Fall wird der Gradient in z-Richtung generiert, der durch $\vec{g}_z = \partial B_z / \partial z = konstant$ beschrieben wird.

In **Abbildung 5.3** ist schematisch die Wirkungsweise des linearen gepulsten Feldgradienten $\vec{g}_z$ auf das Magnetfeld B als Funktion des Ortes wiedergegeben.

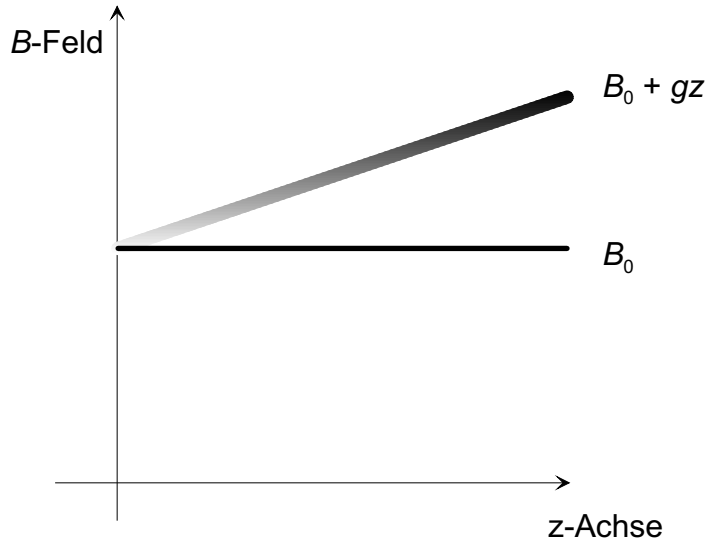


Abbildung 5.3: Linearer Gradient $\vec{g}_z$ der zum Magnetfeld B_0 die Komponente gz addiert.

Das Magnetfeld $B(z)$ lässt sich als Funktion von z beschreiben:

$$B(z) = B_0 + gz \quad . \tag{5.5}$$

Folglich ist die Larmorfrequenz während der Gradientenpulse ortsabhängig, sodass durch Kombination von Gleichung (5.3) mit (5.5) die Larmorfrequenz eine ortsabhängige Funktion $\omega(z)$ ist:

$$\omega(z) = \gamma(B_0 + gz) \quad . \tag{5.6}$$

Für eine präzedierende Magnetisierung, senkrecht zur z-Achse, führt dies zu einem Phasenwinkel $\phi(t, z)$ in der x,y-Ebene, der ortsabhängig ist:

$$\phi(t+\delta, z) = \underbrace{\gamma B_0(t+\delta)}_{\text{statisches Feld}} + \underbrace{\gamma \int_t^{t+\delta} gz \, \mathrm{d}t}_{\text{gepulster Gradient}} \tag{5.7}$$

$$\phi(t+\delta, z) = \omega_0(t+\delta) + \gamma g \delta z \quad . \tag{5.8}$$

Der erste Term auf der rechten Seite korrespondiert zur Phasenverschiebung durch das statische homogene Magnetfeld B_0 und der zweite Term zum Effekt des Gradienten. Der gradientabhängige Term der Phasenverschiebung ist proportional zu γ, dem Gradienten g, der Dauer des Pulses δ und der Verschiebung auf der z-Achse. Die Spins erhalten durch ihren Phasenwinkel ϕ eine Ortskodierung.
Es ist leicht zu erkennen, dass der Einfluss durch das statische Magnetfeld für alle Spins gleich ist, und nur der Gradientenpuls eine ortsabhängige Phasenverschiebung erzeugt. Aus dieser Überlegung folgt, dass zur Beschreibung nur der Einfluss der Phasenverschiebung $\phi^{'}(\delta, z) = \gamma g \delta z$ des Gradientenpulses nötig ist.

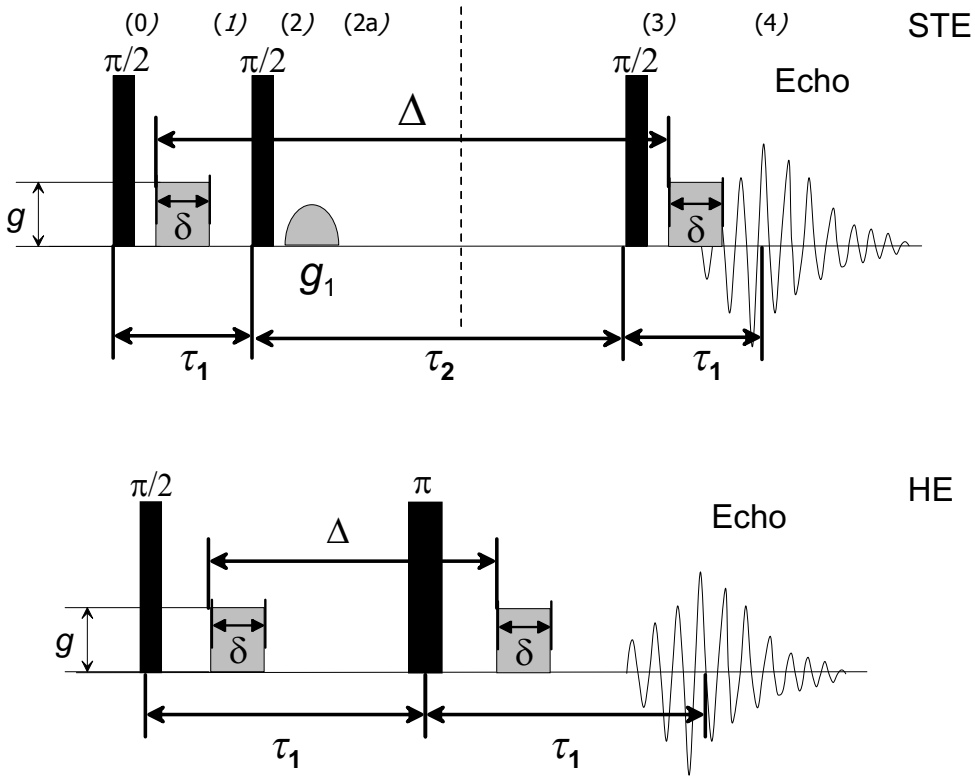


Abbildung 5.4: Pulssequenzen des Stimulierten-Echos (STE) und des Hahn-Echos (HE) mit gepulsten, linearen Feldgradienten. Die eingesetzten Gradientenpulse haben die Pulsdauer δ (ms) und die Stärke g (T/m). Die Diffusionszeit Δ des STE ergibt sich aus den Zeiten τ_1 und τ_2 und im HE nur aus τ_1. Optional kann im STE noch ein Spoilerpuls g_1 eingesetzt werden.

Abbildung 5.5 zeigt die Entwicklung des Spinsystems (Phasenverschiebung ϕ‘) für das PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo (**Abbildung 5.4**), wobei die Abschnitte in der ersten Zeile (0,1,2,3,4) den Abschnitten der STE RF-Pulssequenz entsprechen und so eine Verknüpfung der **Abbildungen 5.4** und **5.5** hergestellt wird.

Das PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo startet im Gleichgewicht, die Magnetisierung ist parallel zum Magnetfeld B_0. Der erste $\pi/2$ Puls (0) entlang einer Achse senkrecht zum Magnetfeld B_0 dreht den Magnetisierungsvektor in die x,y-Ebene, wo er mit der Larmorfrequenz in dieser Ebene präzediert. In dieser Zeit wird durch einen gepulsten linearen Feldgradienten ($\vec{g}$ während der Zeit δ) das Magnetfeld ortsabhängig. Dies führt zu einer ortsabhängigen Phasenverschiebung ϕ‘, die als Helix in Richtung der z-Achse in **Abbildung 5.5 (1)** dargestellt ist.

(0) nach dem ersten $\pi/2$ RF-Puls

(1) nach dem ersten Gradientenpuls g

(2) nach dem zweiten $\pi/2$ RF-Puls

(3) nach dem dritten $\pi/2$ RF-Puls

(4) Echo nach zweitem Gradientenpuls g

(2 a) nach dem zweiten $\pi/2$ RF-Puls + Spoiler g_1

(3 a) nach dem dritten $\pi/2$ RF-Puls

(4 a) Echo nach zweitem Gradientenpuls g

(4 b)

Abbildung 5.5: Wirkung der RF- und Gradienten-Pulse auf den gradientenabhängen Teil der Phasenverschiebung ϕ' des Spinsystems. Idealisiert ohne Relaxation (0,1,2,3,4) und mit Spoiler-Puls (0,1,2a,3a,4a). In (4b) ist das im Empfänger detektierte Signal aus (4a) dargestellt.

Nach der Zeit $\tau_1 << \tau_2$ folgt ein zweiter $\pi/2$ RF-Puls im Abschnitt (2), der die Magnetisierung $\pi/2$ um die x-Achse in die x,z-Ebene dreht, sodass die Magnetisierung nur aus Komponenten in Richtung der x- und der z-Achse besteht. Für den idealisierten Fall ohne Relaxation und Spoilerpuls bewirkt der dritte $\pi/2$ RF-Puls nach der Zeit τ_2 eine Rotation der gesamten Magnetisierung von der x,z-Ebene in die x,y-Ebene. In Abschnitt (3) ist die Helix aus (1) durch die zwei $\pi/2$ RF-Pulse invertiert, sodass durch den anschließenden Gradientenpuls die Wirkung des ersten Gradientenpulses aufgehoben wird und nach der Zeit τ_1 das Echo in (4) durch Refokussierung beobachtet wird.
Der optionale Spoilerpuls im Stimulierten-Echo bewirkt in der Zeit τ_2, dass alle Komponenten in der x,y-Ebene dephasieren und zum Echo keinen Beitrag liefern. Dies hat zur Folge, dass die Ortsinformation nur entlang der z-Achse als Modulation der Magnetisierung M_z gespeichert ist. In (2a) sind die Komponenten der Magnetisierung, die durch den Spoilerpuls dephasiert sind, ausgeblendet, sodass nur die Komponente parallel zur z-Achse übrig bleibt. In dieser Form der Darstellung ist die Modulation nur schwer zu erkennen, daher ist in **Abbildung 5.6** die Magnetisierung M_z als Funktion der Position auf der z-Achse wiedergegeben.

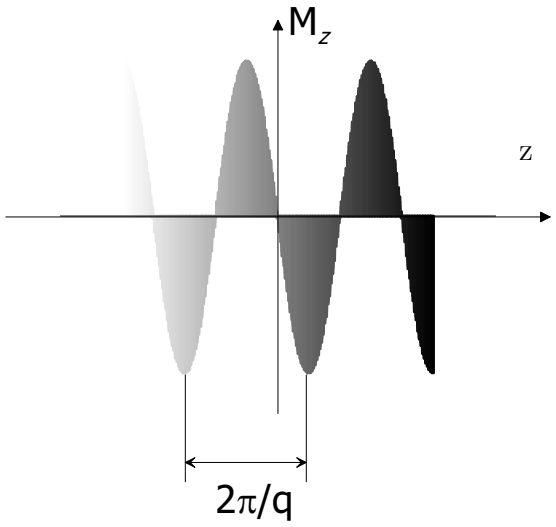


Abbildung 5.6: Magnetisierung während der Phase (2) bzw. (2a) ist als modulierte Magnetisierung M_z parallel zur z-Achse gespeichert. Mit $q = \gamma * \delta * g$.

In (3a) ist die Wirkung des dritten $\pi/2$ RF-Puls nach τ_2 auf die modulierte Magnetisierung aus **Abbildung 5.6** abgebildet. Der zweite Gradientenpuls in der zweiten τ_1 Phase bewirkt ein Rephasieren der Magnetisierung, wie in (4a) zu sehen ist. **Abbildung 5.5(4b)** zeigt den Anteil der Magnetisierung, die im Empfänger detektiert wird. Deutlich erkennt man an dieser Stelle, dass nur die Hälfte der Ausgangsmagnetisierung detektiert wird.
Dies erklärt, warum das Stimulierte-Echo Experiment nur die Hälfte des Ausgangssignals aufweist. Während des Abschnitts (2) ist die Magnetisierung in der x,z-Ebene, sodass durch transversale Relaxation (T_2) die Magnetisierungskomponenten parallel zur x-Achse keinen Beitrag zum Echo liefern. Dagegen relaxiert der Anteil parallel zur z-Achse langsamer über longitudinale Relaxation (T_1). So haben Spoilerpuls und T_2-Relaxation den gleichen Effekt auf die Intensität des Echos.
Die hier vorgestellte Methode ist ein Verfahren mit gepulsten Feldgradienten kombiniert mit der RF-Pulssequenz eines Stimulierten-Echos. Andere Methoden verwenden permanente Magnetfeldgradienten oder anstatt des Stimulierten-Echos eine Hahn-Echo Pulssequenz [51]. Kombinationen aus verschiedenen Gradienten und RF-Pulssequenzen sind ebenfalls möglich. Vorteil des Stimulierten-Echos gegenüber dem Hahn-Echo ist eine Verlängerung der messbaren Diffusionszeiten Δ, da in diesem Fall nicht die T_2-Relaxation wie beim Hahn-Echo, sondern die T_1-Relaxation der beschränkende Faktor ist. Die Relaxations-Zeit T_1 kann für Lösungen mehrere Sekunden betragen, wohingegen die T_2-Relaxation in Größenordnung von ms ablaufen kann.
Für den Fall, dass die Spins, z.B. Protonen des Wassers, eine Diffusionsbewegung ausführen, wird nach dem dritten $\pi/2$ RF-Puls (4) bzw. (4b) eine geringere Amplitude des Echos nach der Zeit τ_1 detektiert. Dieser Signalverlust ist abhängig von der gemittelten Verschiebung der Spins und den Parametern Δ, δ sowie dem Gradienten mit der Amplitude g, was im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.

5.3.1 Diffusion

Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten benutzt man eine Folge von PFG-NMR-Experimenten mit steigender Gradientenstärke g. Dies führt zu einer Folge von Signalen mit abklingender Amplitude. Aus diesen als Echozerfallskurven bezeichneten Grafen lässt sich der Diffusionskoeffizient bzw. die mittlere quadratische Verschiebung (Gleichung (3.10)) bestimmen.
Betrachtet man für das Experiment nur den realen Teil der Magnetisierung, entspricht dies der Komponente der y-Achse. So ergibt sich die Magnetisierung M_y aus der Summe der y-Magnetisierung M_y^i der einzelnen Spins i:

$$M_y = \sum_i M_y^i = \sum_i \cos\phi^i \quad . \tag{5.9}$$

Tritt eine Bewegung der Spins während der Zeit τ_2 auf, ist die rephasierte Magnetisierung M_y im Echo geringer als ohne Bewegung. Die Phasenverschiebung ϕ^i für einen Spin, der sich in der Zeit Δ ein Stück Δz bewegt, ist :

$$\begin{aligned} \phi^i &= \gamma\delta g z_2^i - \gamma\delta g z_1^i \\ mit\ \Delta z^i &= z_2^i - z_1^i \\ \phi^i &= \gamma\delta g \Delta z^i \quad . \end{aligned} \tag{5.10}$$

Des Weiteren definieren wir eine Funktion ψ, die mit Gleichung (5.9) und (5.10) einen relativen Ausdruck bezüglich M_0 liefert:

$$\begin{aligned} \psi &\equiv \frac{M_y}{M_0} \\ \psi &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \cos\left(\gamma\delta g(z_2 - z_1)\right) \rho(z_1) P(z_1, z_2, \Delta)\, \mathrm{d}z_1\, \mathrm{d}z_2 \quad . \end{aligned} \tag{5.11}$$

Hier bedeuten M_0 die Magnetisierung zu Beginn des Experiments, z_1 ist die Position eines Spins vor dem Gradienten-Puls in (1) und z_2 ist die Position dieses Spins zum Zeitpunkt (3). Für eine homogene Probe ist die Wahrscheinlichkeit $\rho(z_1)\,\mathrm{d}z_1$, ein Molekül in dz_1 anzutreffen, konstant. Die Wahrscheinlichkeit ein Molekül nach der Zeit Δ an Position z_2 anzutreffen, das an der Stelle z_1 gestartet ist, wird durch den Propagator (Gleichung

(3.23)) beschrieben.

Da die Funktion $\rho(z_1)$ normiert ist, ist das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z_1)\,\mathrm{d}z_1 = 1\ . \tag{5.12}$$

Somit kann man für $z_2 - z_1 = \Delta z$ schreiben und die Integration in Gleichung (5.11) über Δz ausführen:

$$\psi(\gamma, g, \delta, \Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos\left(\gamma\delta g(\Delta z)\, P(0, \Delta z, \Delta)\,\mathrm{d}\Delta z\right)\ . \tag{5.13}$$

Die Integration (5.13) liefert den wichtigen Ausdruck, der den exponentiellen Verlauf der Echointensität beschreibt:

$$\psi(\gamma, g, \delta, \Delta) = \mathrm{e}^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \mathcal{D}\Delta}\ . \tag{5.14}$$

Gleichung (5.14) gilt nur für den Fall, dass die Diffusionszeit $\Delta >> \delta$ ist. In diesem Fall kann die Diffusion während der Zeit δ des Pulses vernachlässigt werden. Gilt dieser als *s*hort *g*radient *p*ulse limit (SGP-limit) bezeichnete Fall nicht, muss die Diffusion während der Gradientenpulse in Gleichung (5.14) berücksichtigt werden und es gilt [7]:

$$\psi(\gamma, g, \delta, \Delta) = \mathrm{e}^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \mathcal{D}\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}\ . \tag{5.15}$$

Im Experiment werden nicht die Magnetisierung (M), sondern die Intensitäten ($I \propto M$) bestimmt. Daher lässt sich der Ausdruck ψ (Gleichung 5.11)) in Gleichung (5.15) durch die Intensitäten I und I_0 ausdrücken, sodass er folgende Form hat:

$$\frac{I}{I_0} = \mathrm{e}^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \mathcal{D}\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}\ . \tag{5.16}$$

Der Einfluss der Bewegung während des Gradientenpulses wird durch den Term $\frac{\delta}{3}$ korrigiert. Aus Gleichung (5.15) und (5.16) wird ersichtlich, dass zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mindestens zwei Messungen nötig sind, da der Wert für M_0 bzw. I_0 a priori nicht bekannt ist. In **Abbildung 5.7** ist der Verlauf der Funktion aus Gleichung (5.16) als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ dargestellt. Die Steigung der Geraden ist der negative Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}$.

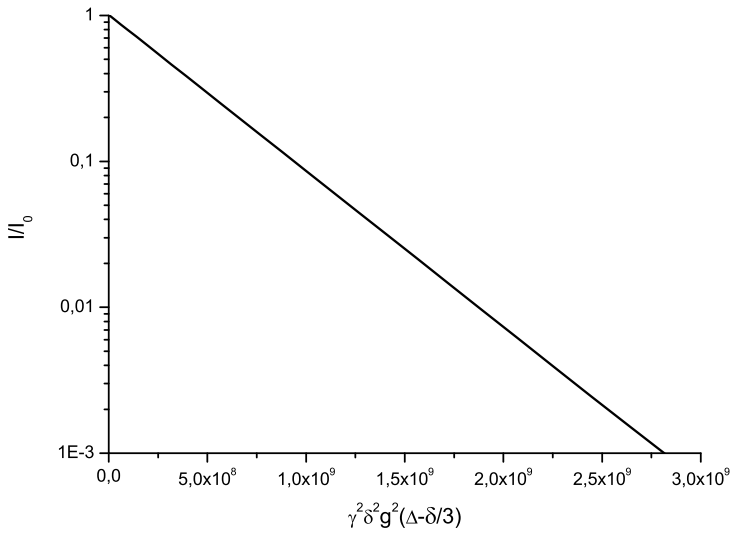


Abbildung 5.7: Relative Intensität (I/I_0) eines PFG-NMR-Experiments als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$.

Somit stehen drei Parameter (δ, g, Δ) zur Verfügung, durch deren Variation die Größe des Diffusionskoeffizienten zugänglich ist. Häufig verwendet man g als Parameter, der variiert wird.

5.4 Festkörper NMR-Spektroskopie

Das NMR-Spektrum eines Festkörpers unterscheidet sich grundlegend von dem einer Probe in Lösung, da der Festkörper (z.B. eine Polymermatrix) die Bewegung der Moleküle stark hemmt [52, 53]. Die Mittelung der dipolaren Wechselwirkungen und der Anisotropie der chemischen Verschiebung tritt daher nicht auf, sodass als Folge kein schmales Signal beobachtet wird.

Für den Fall, dass in der Festkörperprobe nur Kerne mit Spin $I = 0$ und $I = 1/2$ vorhanden sind, gibt es zwei Gründe, die zu einer Verbreiterung der Signale führen. Der erste Grund ist die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung der möglicherweise magnetischen Kerne. Im organischen Festkörper ist diese Dipol-Dipol Wechselwirkung der dominante Teil

der Linienverbreiterung.

Der zweite Grund ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung CSA (*C*hemical *S*hift *A*nisotropy). Mit der MAS-NMR (*M*agic *A*ngle *S*pinning NMR) existiert eine Methode, mit der die oben genannten Effekte eliminiert werden können, sodass vom Festkörper NMR-Spektren mit schmalen Linien zugänglich sind.

5.4.1 Dipolare Kopplung

Der dominante Effekt, der die Signale im Festkörper verbreitert, ist die Dipol-Dipol Wechselwirkung. Das lokale Feld B_{lokal} des Kerns I wird durch den Kern S beeinflusst [54]:

$$B_{lokal} = \pm\mu_S r_{IS}^{-3}(3\cos^2\theta_{IS} - 1) \quad . \tag{5.17}$$

Hier bedeuten :

μ_S magnetisches Moment des Kerns S

r_{IS} internuklearer Abstand von Kern I und S

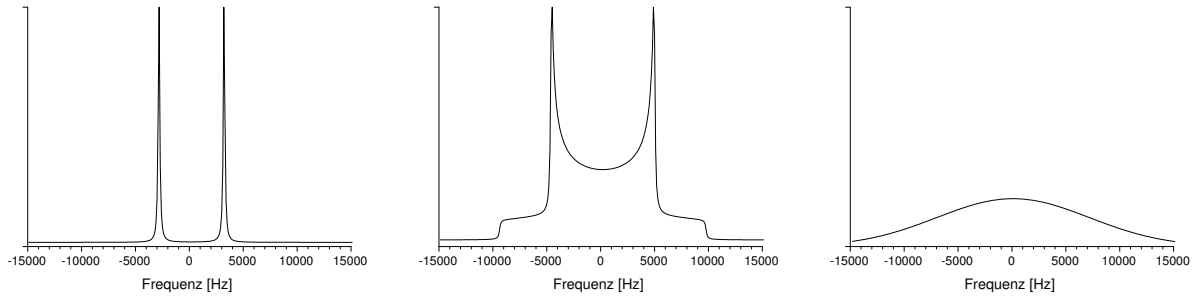
θ Winkel zwischen der Verbindungsachse $I - S$ mit dem Magnetfeld B_0.

Das $\pm$ spiegelt die Möglichkeit wider, dass die Spins ein lokales Feld entweder parallel oder antiparallel zum Feld B_0 erzeugen. Zwei Protonen in einem Kristall erzeugen zwei Linien durch eine Aufspaltung der Signale. Diese Aufspaltung hängt von der Orientierung des Protonen-Spinpaares im Magnetfeld B_0 ab.

Spins, die räumlich sehr nah sind, erzeugen ein lokales Feld B_{lokal} in der Größenordnung von mT (milli Tesla), was eine Aufspaltung im kHz Bereich bewirkt. Die möglicherweise chemisch äquivalenten Protonen erzeugen eine Aufspaltung in zwei Signale, die nicht als Folge der chemischen Verschiebung δ auftreten. Die Aufspaltung kann groß im Verhältnis zur Skala der chemischen Verschiebung sein und ist unabhängig von der Stärke des statischen Feldes B_0.

Eine polykristalline Probe erzeugt ein Spektrum, das die Summe aller möglichen Orientierungen widerspiegelt. In diesem Fall beobachtet man ein charakteristisches Muster, das

als „*Pake Doublet*“ (**Abbildung 5.8**) bekannt ist. Dieses Doublet wurde zuerst in einem ^1H-Spektrum von $CaSO_4 \cdot H_2O$ beobachtet [52].



(0) (1) (2)

Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Spektren unter dem Einfluss dipolarer Wechselwirkungen. (0) Ein isoliertes Spinpaar (z.B. Einkristall) mit einer einheitlichen Orientierung, (1) eine Ansammlung von isolierten Spinpaaren (z.B. Pulver) mit einer zufälligen Verteilung der Orientierungen bezüglich des Feldes B_0 „***Pake Doublet***“, und (2) eine Verteilung der Winkel und Abstände.

Der Effekt der dipolaren Wechselwirkung im Spektrum eines Festkörpers ist wesentlich komplexer als hier wiedergegeben, da ein System mit isolierten Spinpaaren nicht der Realität entspricht. Kerne mit einer großen natürlichen Häufigkeit (z.B. ^{1}H) sind gewöhnlich alle miteinander über starke dipolare Wechselwirkungen verbunden, sodass alle Kopplungen zusammen betrachtet werden müssen. Das Spektrum einer solchen Probe ist meist sehr breit und lässt sich daher oft nicht deuten.

5.4.2 Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA)

Der zweite Unterschied zwischen hochaufgelösten NMR-Spektren von Proben in Lösung und im Festkörper ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung, im Englischen *C*hemical *S*hift *A*nisotropy (CSA). Die chemische Verschiebung wird durch die Elektronen hervorgerufen, die den Kern vom Feld B_0 abschirmen. Da die Verteilung der Elektronen nicht zwingend kugelförmig ist, aber eine definierte räumliche Verteilung hat, ist die chemische Verschiebung abhängig von der Orientierung im Feld B_0. Untersucht man das Spektrum

eines Einkristalls, der keine dipolaren Wechselwirkungen aufweist, sieht man eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung des Kristalls im Feld B_0. Wie die dipolaren Wechselwirkungen besteht auch bei der CSA eine Abhängigkeit vom Term $3\cos^2\theta - 1$. Dabei ist θ der Winkel zwischen dem Feld B_0 und der Achse, die die chemische Verschiebung beschreibt.

In einer pulverförmigen Probe nehmen die Kristalle alle Orientierungen bezüglich des Feldes B_0 ein, sodass man durch die CSA eine feine Verteilung der Signale im Spektrum erhält. Da der Effekt der CSA auf Abschirmung beruht, ist er proportional zum Feld B_0. So ist es möglich, durch Änderung der Feldstärke B_0 zwischen dipolaren Wechselwirkungen und CSA als Ursache für eine Linienverbreiterung zu unterscheiden.

5.4.3 Rotation um den „magischen“ Winkel (MAS)

In Lösungen bewirkt die schnelle zufällige Bewegung der Moleküle eine Mittelung der CSA und der dipolaren Wechselwirkungen zu Null. Im Festkörper dagegen besitzen CSA und dipolare Wechselwirkung eine Winkelabhängigkeit proportional zu $3\cos^2\theta - 1$, sodass für $3\cos^2\theta - 1 = 0$ die Wechselwirkung gleich Null ist. Die Lösung dieser Gleichung ($\theta = \arccos\frac{1}{\sqrt{3}} = 54,7356°$) wird als *magischer* Winkel bezeichnet.

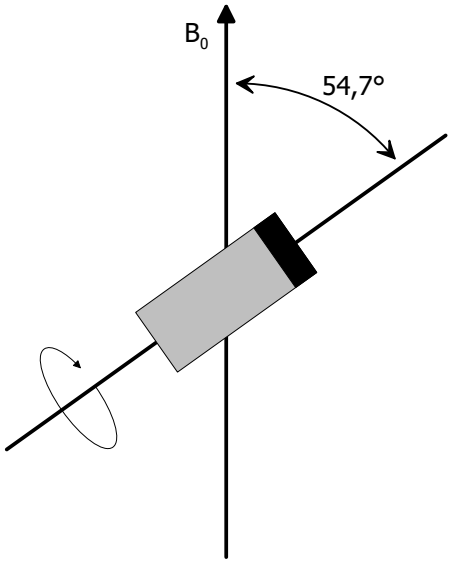


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung einer rotierenden Probe im Feld B_0. Der *magische Winkel* ist zwischen der Achse des B_0-Feldes und der Rotationsachse der Probe aufgespannt.

In einer polykristallinen Probe existieren viele verschiedene Orientierungen, sodass eine breite Verteilung von chemischen Verschiebungen im Spektrum erscheint. Rotiert man eine solche Probe im *magischen* Winkel zur Achse des Magnetfeldes B_0, im Englischen Magic Angle Spinning (MAS), mitteln sich die Orientierungen zum *magischen Winkel*. Als Folge erhält man ein schmales Signal, wozu mindestens eine Rotationsfrequenz in der Größenordnung der CSA erforderlich ist.

Tabelle 5.1: Beispiele für typische Werte der CSA [55, 52]. Angabe in ppm.

Umgebung	CSA[a]
^{13}C	
$^{13}CH_3CH_2OH$	24
CH_3OH	53
$(CH_2)_n$	33
(CH_2CH_2O)	58
Olefine,trans-polybutadien	187
Aromat, PBT	201-215
Ester, PBT	127
^{1}H	
Aliphate	5
Olefine	5-7
Carboxyl	18-32

[a] $|\sigma_{33} - \sigma_{11}|$ in ppm

Wie **Tabelle 5.1** zeigt, benötigt man zum Mitteln der Anisotropie der chemischen Verschiebung aliphatischer Protonen eine Rotationsfrequenz um den *magischen Winkel* von ca. 3 kHz an einem Spektrometer mit 500 MHz Protonenresonanzfrequenz. Um den Einfluss der dipolaren Wechselwirkungen im Spektrum zu mitteln, ist für aliphatische Protonen-Spinpaare eine Rotationsfrequenz von ca. 13 kHz notwendig. Daraus resultiert, dass unter typischen Bedingungen, z.B. einer maximalen Rotations-Frequenz von 10 kHz, der Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung gut eliminiert wird, wohingegen die dipolaren Wechselwirkungen nicht vollständig eliminiert werden können.

5.5 Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE)

Der Ursprung des Kern-Overhauser-Effekts, im Englischen *N*uclear *O*verhauser *E*ffect (NOE) [56, 57], liegt in der Änderung der Besetzungszahlen durch longitudinale Relaxation und der Kreuzrelaxation. Longitudinale Relaxation schließt den Austausch von Energie zwischen den Spinniveaus und dem Gitter ein. Das Gitter beschreibt das fast kontinuierliche Band der Rotations- und Translationsenergieniveaus als Einheit.
Der NOE wird als Änderung der Intensität eines Signals unter Sättigung eines anderen Signals definiert. Allgemein lässt sich der Effekt als das Verhältnis beschreiben:

$$f_I\{S\} = \frac{I - I^0}{I^0} \quad . \tag{5.18}$$

I ist die Intensität des beobachteten Signals, während das Signal S gesättigt wird und I_0 ist die Intensität des Signal I im Gleichgewicht.
In **Abbildung 5.10** ist der einfachste Fall eines homonuklearen Zweispin-Systems mit den Möglichkeiten seiner Übergänge zusammengefasst.

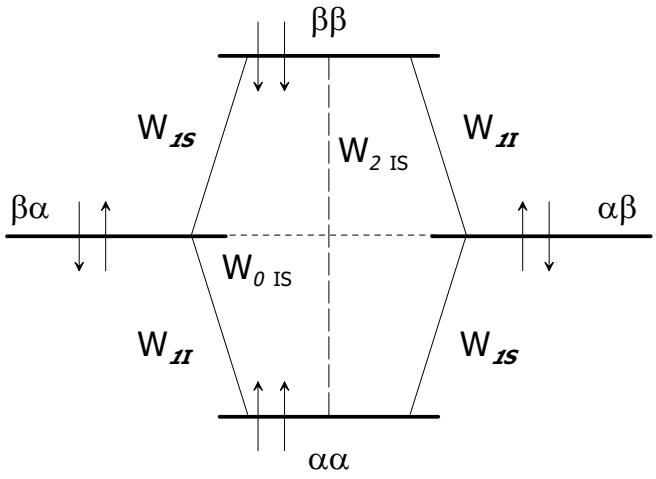


Abbildung 5.10: Energieniveaus eines Zweispin-Systems, das die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge (W_0, W_1, W_2) definiert und die Zustände der Spins ($\alpha\alpha$,$\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$) zeigt. Der Zustand der Spins wird so dargestellt, dass der erste Buchstabe Kern I und das zweite Kern S repräsentiert. Beispiel: $\beta\alpha$ bedeutet Spin I ist im β und Spin S im α Zustand.

Wenn ein Spinniveau mit hoher Energie stärker als im Zustand des Gleichgewichts besetzt ist, relaxiert das System und stellt das Gleichgewicht wieder her. Dabei tritt ein Übergang vom energetisch hohen Niveau zum Niveau mit niedriger Energie auf, bei dem das Gitter die Energiedifferenz aufnimmt. Im umgekehrten Fall, wenn das Spinniveau mit höherer Energie niedriger als im Fall des Gleichgewichts besetzt ist, tritt ein Übergang vom niedrigen zum hohen Niveau auf. Die Energiedifferenz wird aus dem Gitter gedeckt, um Spins in das energetisch höhere Niveau zu heben. Solche Relaxationsprozesse treten durch einen Prozess auf, der die Bewegungen der Moleküle mit den Übergängen der Spinzustände koppelt. Die Bewegungen der Moleküle erzeugen fluktuierende Magnetfelder, welche die Kerne zum Relaxieren benötigen. Diese fluktuierenden Magnetfelder müssen Frequenzkomponenten in der Größenordnung des Übergangs haben. Im Fall der Dipol-Dipol Relaxation stammt dieses lokale Feld von magnetischen Dipolen benachbarter Spins. Bei den W_0 und W_2 Vorgängen führen die beiden Spins gleichzeitig einen Spinflip aus. Das Gitter liefert die Energiedifferenz oder nimmt sie auf. In **Abbildung 5.11** sind die Wechselwirkungen der verschiedenen Relaxationsprozesse mit dem Gitter schematisch dargestellt.

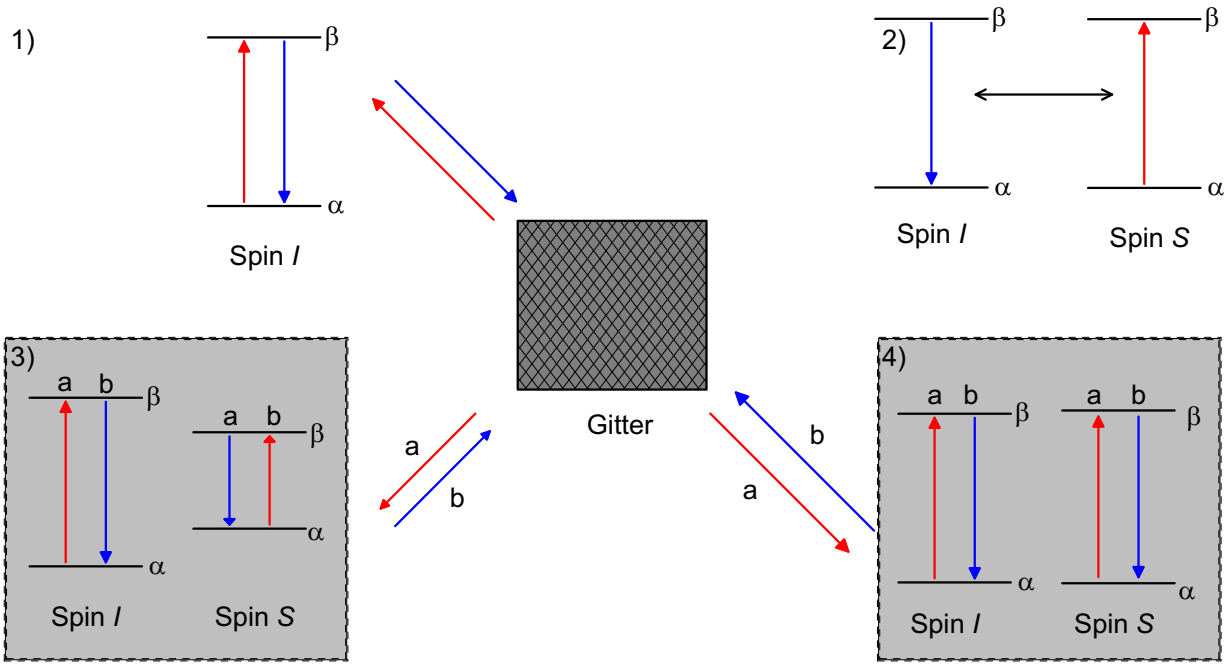


Abbildung 5.11: Relaxationsprozesse und deren Energieaustausch mit dem Gitter. 1) Spin-Gitter-Relaxation, das Gitter liefert die Energie oder nimmt sie auf. 2) Kreuzrelaxation eines homonuklearen Spinsystems benötigt kaum Energietransfer mit dem Gitter (W_0 Übergang). 3) Kreuzrelaxation eines heteronuklearen Spinsystems, Gitter unterstützte Kreuzrelaxation (W_0 Übergang). 4) Zwei-Spin Gitter-Relaxation eines homonuklearen Spinsystems (W_2 Übergang).

Der NOE wird durch zwei unterschiedliche Übergänge hervorgerufen. Eine Möglichkeit ist, dass zwei Spins simultan den gleichen Übergang, mit der Wahrscheinlichkeit W_2, ausführen. Dabei gleicht das Gitter die Summe der beiden Enegiedifferenzen zwischen den Zuständen aus. Damit diese W_2 Übergänge, die auch als Zweiquantenübergänge bezeichnet werden, auftreten, muss das lokale Feld durch Bewegung der Moleküle eine Fluktuationsfrequenz in der Größe der Summe der Frequenzen $(\omega_I + \omega_S)$ besitzen. An einem Spektrometer mit einer Feldstärke $B_0 = 9,4$ Tesla (400 MHz Resonanzfrequenz für Protonen) ergibt sich für den W_2 Übergang von zwei Protonen eine Frequenz in der Größenordnung von 800 MHz.

Der zweite Übergangstyp mit der Wahrscheinlichkeit W_0, auch Nullquantenübergang genannt, zeichnet sich durch einen gegenseitigen Spinflip aus, z.B. $\alpha\beta$ nach $\beta\alpha$. Daraus

resultiert im homonuklearen Fall eine viel geringere Energie, die durch das Gitter ausgeglichen werden muss. Hier liegt die Frequenz im Bereich des Unterschieds der chemischen Verschiebungen der beiden Spins. Für die W_0 Übergänge muss das lokale Feld mit der Differenz der Frequenzen $(\omega_I - \omega_S)$ fluktuieren.

Die zwei Arten der Relaxationsübergänge unterscheiden sich im Vorzeichen des NOE (Gleichung (5.18)). Der Spin S wird durch Anregen der $\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$ und $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$ Übergänge gesättigt. Dabei werden die Populationen der Zustände $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$ sowie der Zustände $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ ausgeglichen.

Für alle Relaxationsprozesse, an denen Spin S beteiligt ist, verzeichnet man einen Überschuss der Übergänge von hohen zu niedrigen Energieniveaus, da die Zustände höherer Energie des Spins S stärker als im Gleichgewicht besetzt sind. Der Überschuss an Übergängen vom hohen zum niedrigen Energieniveau durch einen einzelnen Spinflip von S, hat keinen Einfluss auf die Intensität von I. Andererseits tritt bei der Relaxation durch einen W_2 Übergang gleichzeitig ein Spinflip für Spin I auf. Dies bewirkt eine Vergrößerung der Besetzungsdifferenz zwischen den Energieniveaus von Spin I. Wenn der Übergang W_2 gegenüber W_0 dominiert, erzeugt die Sättigung von Spin S eine Erhöhung der Intensität von Spin I. Dies bezeichnet man als *positiven* NOE. Dominiert dagegen der W_0 Übergang, erfolgt eine Erniedrigung der Besetzungsdifferenz zwischen den Energieniveaus des Spin I. In diesem Fall macht bei einem Spinflip des Spins S der Spin I einen entgegengesetzten Flip und man erhält einen *negativen* NOE.

Ein messbarer NOE deutet auf einen kurzen internuklearen Abstand von weniger als 400 bis 500 pm zwischen zwei Spins hin. Der NOE ist eine Funktion des Abstandes $(\propto r^{-6})$, die unabhängig von der Struktur der kovalenten Bindungen ist. Daraus resultiert die Stärke des NOE zur Aufklärung von Konformationen und stereochemischen Konfigurationen. Andererseits ist die Interpretation der NOE Daten erschwert, weil der NOE nicht nur vom Abstand abhängt. Die Beweglichkeit der Moleküle ist ein besonderer Faktor, der die quantitative Analyse erschwert.

5.5.1 Zweispin System

Für ein isoliertes System mit zwei Spins kann der NOE quantitativ beschrieben werden. Die Solomongleichung bildet die Grundlage der NOE-Theorie [57,58]. Für ein System mit zwei isolierten Spins I und S mit $I = 1/2$ und $S = 1/2$ beschreibt die Gleichung [59]

$$\frac{dI_z}{dt} = -(I_z - I_z^0)(W_{0IS} + 2W_{1I} + W_{2IS}) - (S_z - S_z^0)(W_{2IS} - W_{0IS}) \tag{5.19}$$

die longitudinale Magnetisierungskomponente von Spin I. Sättigt man S, bis sich ein stationärer Zustand einstellt, sind $\frac{dI_z}{dt} = 0$ und $S_z = 0$. Einsetzen von $I_z^0 = \gamma_I/\gamma_S S_z^0$ in Gleichung (5.19) und Kombination mit Gleichung (5.18) liefert:

$$f_I\{S\} = \frac{I_z^0 - I_z}{I_z^0} = \frac{W_{2IS} - W_{0IS}}{W_{0IS} + 2W_{1I} + W_{2IS}} \quad . \tag{5.20}$$

Für den einfachen Fall von zwei Spins mit Kernspin I und $S = 1/2$, die nur durch ihre gegenseitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen relaxieren, lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten durch

$$\begin{aligned} W_{0IS} &= \frac{1}{20}K^2 J(\omega_I - \omega_S), \\ W_{1I} &= \frac{3}{40}K^2 J(\omega_I) \text{ und} \\ W_{2IS} &= \frac{3}{10}K^2 J(\omega_I + \omega_S) \end{aligned} \tag{5.21}$$

ausdrücken [60]. Hier ist $K = \frac{\mu_0}{4\pi}\hbar\gamma_I\gamma_S r_{IS}^{-3}$ und zeigt, dass alle Relaxationsraten die durch internuklearen Dipol-Dipol Wechselwirkungen entstehen, proportional zu r_{IS}^{-6} sind, da der Ausdruck K nur in quadratischer Form auftritt. Dabei ist r_{IS} der Abstand der Spins I und S, μ_0 die magnetische Suszeptibilität des Vakuums, γ_x das gyromagnetische Verhältnis des Kerns ($x = I$ oder $x = S$) und $\hbar$ ist $h/2\pi$ (h Planck´sche Konstante).
Die spektrale Dichtefunktion $J(\omega)$ stellt einen Zusammenhang zwischen der molekularen Bewegung und der Übergangswahrscheinlichkeit her und beschreibt die Fähigkeit, Relaxation bei einer bestimmten Frequenz ω durch die Bewegung der Moleküle anzuregen. Eine isotrope Molekülbewegung lässt sich durch eine Korrelationsfunktion, die ein einfacher exponentieller Abfall mit einer Korrelationszeit τ_c ist, beschreiben. Diese führt zu einer

spektralen Dichtefunktion der Form [59]:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad . \tag{5.22}$$

Kleine Moleküle führen sehr schnelle Bewegungen aus, was sich in einer sehr kurzen Korrelationszeit τ_c ausdrückt. Dagegen tritt bei großen Molekülen diese schnelle Bewegung nicht auf, sodass die hohen Frequenzkomponenten der W_1 und W_2-Übergänge nicht mehr durch die Bewegung von Molekülen zur Relaxation angeregt werden.

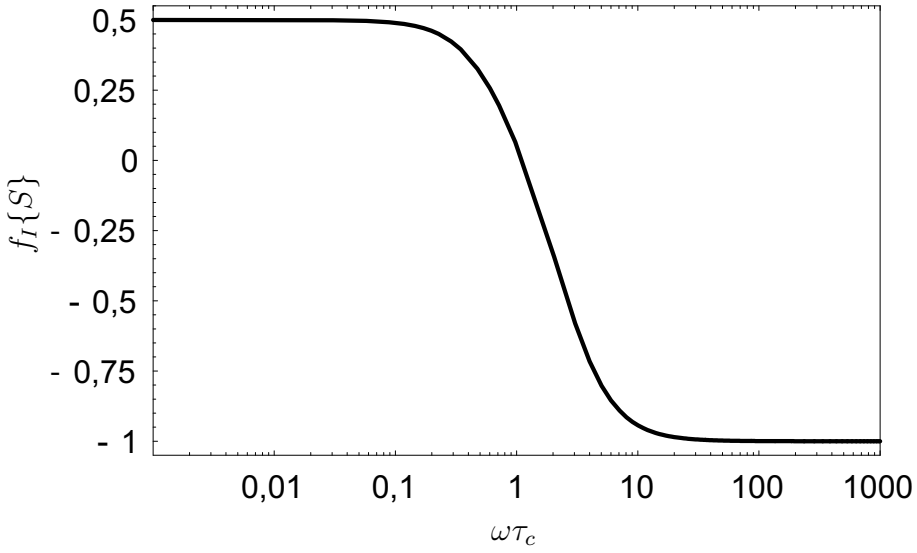


Abbildung 5.12: Theoretischer maximaler NOE ($f_I\{S\}$) als Funktion von $\omega\tau_c$ für ein homonukleares System mit zwei Spins, das nur über Dipol-Dipol-Wechselwirkung relaxiert.

Mit den Gleichungen (5.19-5.22) lässt sich für ein ideales System aus zwei homonuklearen Dipolen der maximale NOE als Funktion von $\omega\tau_c$ berechnen [60].

In der **Abbildung 5.12** erkennt man, dass für den Grenzfall $\omega\tau_c << 1$ ein maximaler *positiver* NOE mit dem Faktor 0,5 bzw. für den anderen Grenzfall $\omega\tau_c >> 1$ ein maximaler *negativer* NOE mit dem Faktor -1,0 beobachtet wird. Im Fall $\omega\tau_c \approx 1$ ist kein oder kaum ein NOE zu beobachten, da die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge W_0 und W_2 ungefähr gleich sind.

5.5.2 Korrelation von NOE und chemischer Verschiebung, das 2D-NOESY-Experiment

Das 2D-NOESY-Experiment ist ein 2D-NOE-NMR-Experiment, das den Effekt der dipolaren Wechselwirkung (NOE) mit der chemischen Verschiebung verknüpft [54,57,60,61,62]. *NOESY* leitet sich von ***N***uclear ***O***verhauser ***E***ffect ***S***pectroscop***y*** ab. Dieses Experiment liefert ein 2D-Spektrum, bei dem im homonuklearen Fall die Diagonale das normale 1D-Spektrum repräsentiert. Die Achsen F1 und F2 entsprechen den normalen 1D-Spektren. Kreuzsignale weisen auf dipolare Wechselwirkungen zwischen den Kernen hin. Dieses Experiment ermöglicht eine Zuordnung der dipolaren Wechselwirkung von Spinpaaren mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung.

In **Abbildung 5.13** kann man deutlich die Signale des Spektrums auf der Diagonalen und die Kreuzsignale erkennen. Diagonalsignale haben immer ein positives Vorzeichen. Die Kreuzsignale haben bei einem *positiven* NOE (W_2-Übergänge überwiegen) ein negatives Vorzeichen und bei einem *negativen* NOE (W_0-Übergänge überwiegen) ein positives Vorzeichen.

Das Vorzeichen der Kreuzsignale wird durch die Kreuzrelaxationsrate σ_{IS}^{NOE} der Spins I und S bestimmt. Diese ist die Differenz der Übergangswahrscheinlichkeiten W_{2IS} und W_{0IS} (Gleichung (5.21) und beschreibt wie schnell die Übertragung des NOE zwischen Spin I und Spin S stattfindet: [57, 60].

$$\sigma_{IS}^{NOE} = W_{2IS} - W_{0IS}. \tag{5.23}$$

Einsetzten der Wahrscheinlichkeiten aus Gleichung (5.21) liefert einen Ausdruck, der eine Funktion der Spektralendichtefunktion $J(\omega)$ ist:

$$\sigma_{IS}^{NOE} = \frac{1}{20} K^2 \{6J(\omega_I + \omega_S) - J(\omega_I - \omega_S)\}. \tag{5.24}$$

Die Frequenzen $\omega_I + \omega_S = 2\omega_0$ entspricht dem Zweiquantenübergang (W_2 in **Abbildung 5.10**) und die Frequenz $\omega_I - \omega_S \sim 0$ entspricht dem Nullquantenübergang (W_0). K (siehe Seite 56) ist eine Konstante die von dem gyromagnetsichen Verhältnis γ und dem Abstand und weiteren Größen abhängt [63]. Das Vorzeichen und die Intensität der Kreuzsignale

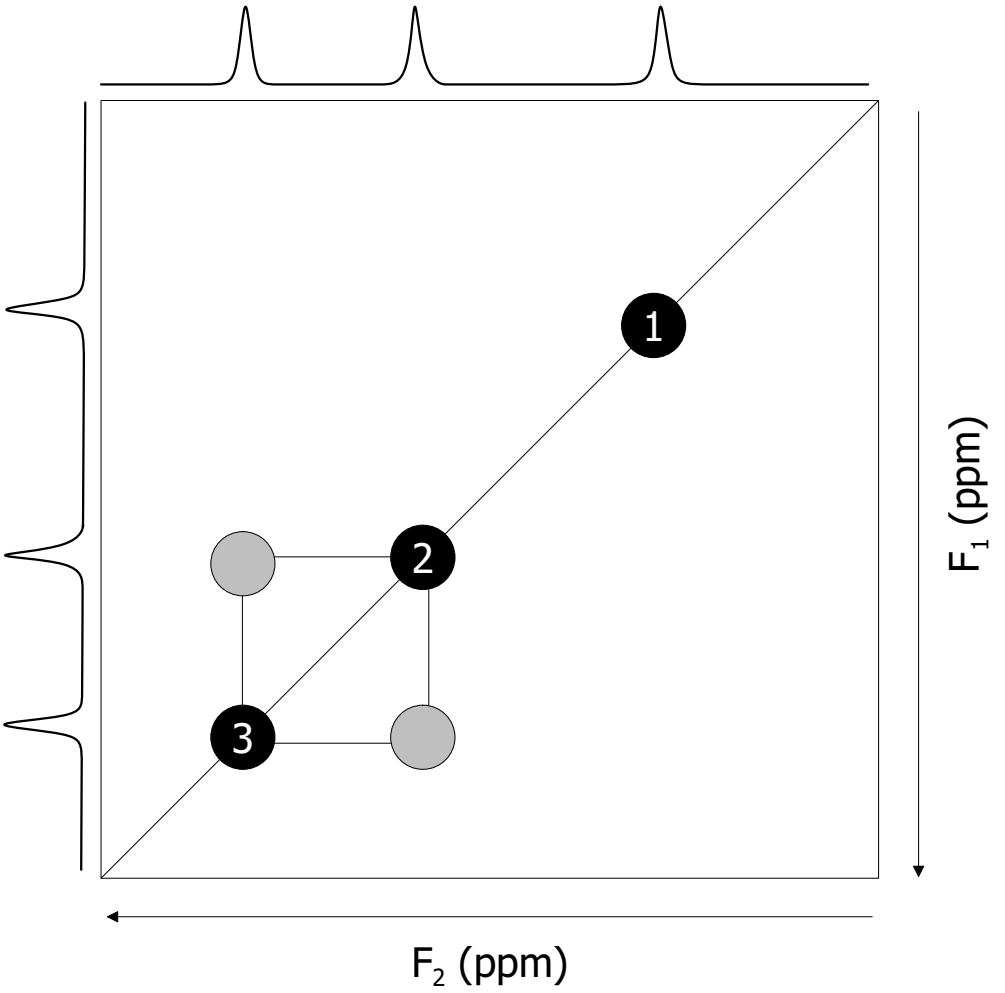


Abbildung 5.13: 2D-NOESY-Spektrum (schematisch): Auf der Diagonalen sind mit schwarzen Kreisflächen die Signale (1,2 und 3) des Spektrums dargestellt. Die grauen Kreisflächen sind die Kreuzsignale und zeigen einen NOE zwischen Spin 2 und 3 an.

werden durch das Zusammenspiel von $J(2\omega_0)$ und $J(0)$ bestimmt.

Aus Gleichung (5.23) wird klar, dass die NOE-Kreuzrelaxationsrate σ^{NOE} positiv oder negativ sein kann. Eine negative NOE-Kreuzrelaxationsrate σ^{NOE} korrespondiert zu einem positiven Kreuzsignal im 2D-NOESY-Spektrum, wie es in den Wasser/Arnitel Systemen beobachtet wird. Dies bedeutet, dass der Wert der spektralen Dichtefunktion $J(0)$ gegenüber $6J(2\omega)$ dominiert.

Die integrierten Intensitäten der Diagonal- und Kreuzsignale lassen sich für eine homo-

nukleares System aus zwei Spins als Funktion der Mischzeit τ_{mix} beschreiben [54]. Für $\omega_I \simeq \omega_S = \omega_0$ lassen die integrierten Intensitäten als Funktion von σ_{IS}^{NOE}, einer Funktion der Korrelationszeit τ_c, und der Mischzeit τ_{mix} ausdrücken :

$$\begin{aligned} I_{SS}(\tau_{mix}) &= I_{II}(\tau_{mix}) &= \frac{M_0}{2}\left[1 + \mathrm{e}^{-2\sigma_{IS}^{NOE}\cdot\tau_{mix}}\right]\cdot \mathrm{e}^{-R_L\cdot\tau_{mix}} \\ I_{IS}(\tau_{mix}) &= I_{SI}(\tau_{mix}) &= -\frac{M_0}{2}\frac{\sigma_{IS}^{NOE}}{|\sigma_{IS}^{NOE}|}\left[1 - \mathrm{e}^{-2\sigma_{IS}^{NOE}\cdot\tau_{mix}}\right]\cdot \mathrm{e}^{-R_L\cdot\tau_{mix}} \quad . \end{aligned} \tag{5.25}$$

Der Ausdruck R_L beschreibt die Verlustrate die von mehreren Faktoren (W_0, W_1, W_2 siehe **Abbildung 5.10**) abhängt und M_0 ist der Vektor der longitudinalen Magnetisierung im Gleichgewicht. Das Verhältnis der Kreuzsignale I_K (I_{IS} und I_{SI}) zu den Diagonalsignalen I_D (I_{II} und I_{SS}) ist unabhängig von der Verlustrate R_L :

$$I_{K/D}(\tau_{mix},\tau_c) = \frac{I_K(\tau_{mix},\tau_c)}{I_D(\tau_{mix},\tau_c)} = -\frac{\sigma_{IS}^{NOE}}{|\sigma_{IS}^{NOE}|}\frac{\left[1 - \mathrm{e}^{-2\sigma_{IS}^{NOE}\cdot\tau_{mix}}\right]}{\left[1 + \mathrm{e}^{-2\sigma_{IS}^{NOE}\cdot\tau_{mix}}\right]}. \tag{5.26}$$

Dieser Ausdruck beschreibt das Verhältnis der integrierten Intensitäten von Kreuz- und Diagonalsignalen als Funktion der Mischzeit τ_{mix} und der Korrelationszeit τ_c. Für große Mischzeiten τ_{mix} haben die integrierten Intensitäten der Kreuz- und Diagonalsignale die gleiche Größe und der Ausdruck in Gleichung (5.26) strebt gegen 1.
Das in dieser Arbeit verwendete 2D-NOESY-Experiment folgt dem allgemeinen vier Phasen Schema eines 2D-NMR-Experiments: Präparation, Evolution, Mischen und Detektion. **Abbildung 5.14** zeigt das Schema des verwendeten Pulsprogramms. In der Zeit τ_1 wird das Spinsystem für das 2D-Experiment entwickelt und in der Zeit τ_{mix} baut sich der NOE in der Mischzeit auf. Das Spektrum wird im Anschluss an den dritten 90° Puls detektiert.

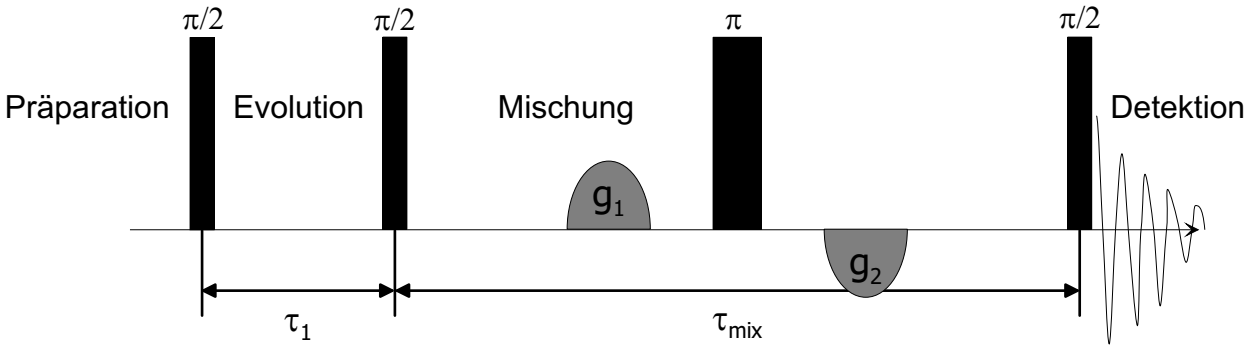


Abbildung 5.14: Schema der gs-NOESY Pulssequenz. In der Zeit τ_{mix} baut sich der NOE auf. Die Kombination aus Gradient g_1 π RF-Puls g_2 dephasiert ungewollte Signale.

Die hier verwendete Pulssequenz unterscheidet sich von den ursprünglichen NOESY-Experimenten [61] durch die Verwendung der Gradientenpulse g_1/g_2. Durch diese Gradientenpulse wird der gewünschte Coherence Pathway [64, 65] selektiert, wodurch ein Scan je Inkrement (τ_1) ausreicht. Im Gegensatz dazu wird bei der klassischen Methode durch Phasenzyklen der gewünschte Coherence Pathway selektiert, was eine längere Messzeit bedeutet. Die „gs-NOESY“ Pulssequenz liefert neben der schnelleren Aufnahme auch Spektren höherer Qualität und ist daher die bevorzugte Methode.

5.5.3 Kreuzrelaxation in der PFG-NMR-Spektroskopie

Es ist bekannt, dass bei PFG-NMR-Experimenten, die als Pulssequenz ein Stimuliertes-Echo verwenden, Kreuzrelaxationseffekte auftreten können [66]. Die Beeinflussung von Diffusionsmessungen durch NOE zeichnet sich meist durch eine Abweichung vom monoexponentiellen Signalabfall aus [67].

Kreuzrelaxation kann bei den hier untersuchten Proben zwischen den Protonen des Wassers und denen des Polymers auftreten. Als Folge scheint das Wasser langsamere und das Polymer schnellere Diffusionsbewegungen auszuführen.

Anschaulich lässt sich der Effekt so verstehen: **Abbildung 5.6** zeigt den Zustand nach dem zweiten $\pi/2$ RF-Puls in der Stimulierten-Echo RF-Pulssequenz. Die Ortsinformationen der Protonen (Polymer und Wasser) sind als Modulation der Magnetisierung entlang

der z-Achse gespeichert. Da das Polymer unbeweglich gegenüber dem Wasser ist, ändert sich die Modulation für das Polymer nicht. Wasser führt eine Diffusionsbewegung aus, die dazu führt, dass sich die Wassermoleküle während der Diffusionszeit von ihrer Startposition entfernen. Die Information der Wegdifferenz wird mit der Phaseninformation übertragen und im Echo der RF-Pulssequenz als Abschwächung des Signals detektiert.
Kommt es während des PFG-Experiments (**Abbildung 5.4**, **5.5**) zu einer Annäherung der Wasserprotonen und der Polymerprotonen von weniger als $400-500\ pm$, kann Kreuzrelaxation auftreten. Für dieses System ist aufgrund der Korrelationszeit τ_c des Polymers der W_0-Übergang der Wahrscheinlichste (**Abbildung 5.12**). Dieser „Flipflop“ kann als Austausch der Ortsinformationen verstanden werden. Als Folge erscheint das Wasser unbeweglicher und das Polymer beweglicher als es tatsächlich ist.
Peschier et al. hat den Einfluss der Kreuzrelaxation im System Wasser/Hydrogel behandelt [66]. Auf das System Wasser/Arnitel lässt sich die Lösung von Peschier et al. so nicht anwenden, da dort die Diffusion und die Magnetisierung des Polymers vernachlässigt werden.

Kreuzrelaxation unter Berücksichtigung der Magnetisierung und der Diffusion des Polymers

Das System Wasser/Arnitel lässt sich mit einem Modell aus zwei Phasen beschreiben. Eine Phase bilden die Protonen des Wassers (Index w), die zweite die Polymerprotonen (Index p). Dieses Modell wird durch modifizierte Bloch-Gleichungen ausgedrückt, die den Einfluss der Kreuzrelaxation der beiden Phasen einschließt [68].
Die Gleichungen der z-Magnetisierung beider Phasen erhält man, indem man den Bloch-Gleichungen [69] Terme, die den Austausch beschreiben, hinzufügt. Dazu definieren wir $M_w(t)$ und $M_p(t)$ als zeitabhängige z-Magnetisierung der Protonen des Wassers und des Polymers mit den Größen M_w^g und M_p^g im Gleichgewicht (Index g), den longitudinalen (T_1) Relaxationsraten R_{1W} und R_{1P} und den entsprechenden Austauschraten k_w und k_p. Eine weitere Bedingung ist, dass $M_w^g k_w = M_p^g k_p$ ist. Bei einem W_0-Übergang wird der Spinzustand (z.B. $\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$) von einem auf den anderen Spin übertragen.

Damit lässt sich ein Paar Differentialgleichungen bilden, das Kreuzrelaxation, formal identisch mit dem Austausch, einschließt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_w(t)}{\partial t} &= -R_{1w}\left[M_w(t) - M_w^g\right] - k_w\left[M_w(t) - M_w^g\right] + k_p\left[M_p(t) - M_p^g\right] \\ \frac{\partial M_p(t)}{\partial t} &= -R_{1p}\left[M_p(t) - M_p^g\right] - k_p\left[M_p(t) - M_p^g\right] + k_w\left[M_w(t) - M_w^g\right] \quad . \end{aligned} \tag{5.27}$$

Um den Einfluss der Kreuzrelaxation im PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo zu beschreiben, muss Gleichung (5.27) um einen Term erweitert werden, der die Diffusion beschreibt.
Die Modulation der Magnetisierung entlang der z-Achse (**Abbildung 5.6**) zum Zeitpunkt $t = 0$ fließt als Startbedingung ein:

$$\begin{aligned} M_w(z,0) =& M_w^g \cos(\gamma\delta g z) = M_w^g \cos(qz) \text{ und} \\ M_p(z,0) =& M_p^g \cos(\gamma\delta g z) = M_p^g \cos(qz) \quad . \end{aligned} \tag{5.28}$$

Bringt man alle diese Relationen zusammen und addiert Terme für die Diffusion, erhält man ein Paar gekoppelter Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_w(z,t)}{\partial t} &= -R_{1w}\left[M_w(z,t) - M_w^g\right] - k_w M_w(z,t) + k_p M_p(z,t) + \mathcal{D}_w \frac{\partial^2 M_w(z,t)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial M_p(z,t)}{\partial t} &= -R_{1p}\left[M_p(z,t) - M_p^g\right] - k_p M_p(z,t) + k_w M_w(z,t) + \mathcal{D}_p \frac{\partial^2 M_p(z,t)}{\partial z^2} \quad . \end{aligned} \tag{5.29}$$

Die Differentialgleichungen wurden mit Hilfe des CAS Mathematica gelöst [17]. Ein Ausdruck entsprechend Gleichung (5.11) lässt sich mit der Lösung der Differentialgleichung für das System Wasser/Polymer beschreiben:

$$\psi_{w/p} = \frac{I}{I_0} = \frac{M_{w/p}(z,\Delta)}{M_{w/p}(z,0)} \quad . \tag{5.30}$$

Hier wird die Magnetisierung M_y durch die berechnete Magnetisierung M_z ersetzt. Außerdem wird angenommen, dass während der ganzen Diffusionszeit Δ die Magnetisierung parallel zur z-Achse ist. Diese Annahme gilt nur unter der Voraussetzung, dass, entsprechend der RF-Pulssequenz (**Abbildung 5.4**), $\Delta \approx \tau_2$ ist. Als Lösung erhält man ein Paar

Gleichungen, die die Echointensität des PFG-NMR-Experiments unter dem Einfluss von T_1-Relaxation und der Kreuzrelaxation (NOE) beschreiben:

$$\begin{aligned}\psi_w(q,\Delta) &= \frac{(a_+ - q^2\mathcal{D}_P - k_w - k_p - R_{1p})\ \mathrm{e}^{-a_+\Delta} - (a_- - q^2\mathcal{D}_p - k_w - k_p - R_{1p})\ \mathrm{e}^{-a_-\Delta}}{a_+ - a_-} \\ \psi_p(q,\Delta) &= \frac{(a_+ - q^2\mathcal{D}_w - k_w - k_p - R_{1w})\ \mathrm{e}^{-a_+\Delta} - (a_- - q^2\mathcal{D}_w - k_w - k_p - R_{1w})\ \mathrm{e}^{-a_-\Delta}}{a_+ - a_-}\ .\end{aligned} \tag{5.31}$$

Wobei die Variablen $a_\pm$ und q den folgenden Ausdrücken entsprechen:

$$q = \gamma\delta g \tag{5.32}$$

$$\begin{aligned}a_\pm = \frac{1}{2}\Big[q^2(\mathcal{D}_w + \mathcal{D}_p) + k_w + k_p + R_{1w} + R_{1p} \\ \pm \sqrt{\{q^2(\mathcal{D}_w - \mathcal{D}_p) + k_w - k_p + R_{1w} - R_{1p}\}^2 + 4k_w k_p}\Big]\end{aligned} \tag{5.33}$$

In den **Abbildungen 5.15** und **5.16** sind simulierte Echozerfallskurven mit typischen Parametern wiedergegeben. In **Abbildung 5.15** ist der Fall ohne bzw. mit einer geringen Kreuzrelaxationsrate und in **Abbildung 5.16** ist der Effekt der Kreuzrelaxation auf die Echointensitätskurve dargestellt. Ein Vergleich der beiden Grafen zeigt, dass durch Kreuzrelaxationseffekte die Diffusion des Wassers langsamer und die des Polymers schneller scheint. Bei großen Kreuzrelaxationsraten scheinen Polymer und Wasser den gleichen Diffusionskoeffizent zu besitzen.

Fazit: Kreuzrelaxationseffekte können bei PFG-NMR-Experimenten mit Stimulierten-Echo beobachtet werden, wenn das System entsprechende Korrelationszeiten τ_c besitzt und sich die Kerne bis auf weniger als 500 *pm* annähern können, da damit die Möglichkeit des Magnetisierungstransfers (NOE/Kreuzrelaxation) während der Messung gegeben ist. In diesen Fällen ist ein Vergleich, z.B. mit einer Hahn-Echo RF-Pulssequenz hilfreich. Bei dieser RF-Pulssequenz sind die Besetzungszahlen der Zustände ausgeglichen, sodass keine Kreuzrelaxationseffekte auftreten können und der Effekt der Kreuzrelaxation von anderen Effekten, wie z.B. dem chemischen Austausch unterschieden werden kann.

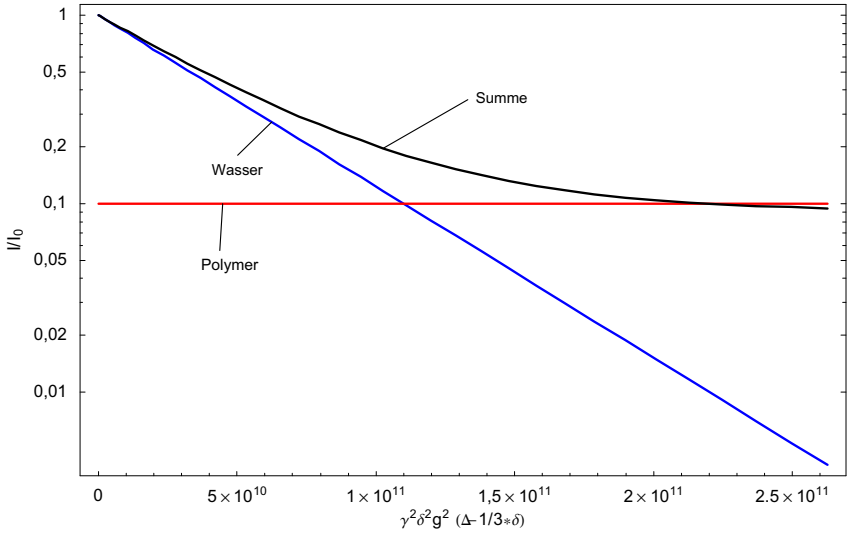


Abbildung 5.15: Intensitätskurve simuliert mit Gleichung (5.31) für ein System ohne Kreuzrelaxation. Parameter : $\mathcal{D}_w = 2,0 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$, $\mathcal{D}_p = 1,0 \cdot 10^{-14}\ m^2/s$, $M_w^g = 1$, $M_p^g = 0,1$ und der Kreuzrelaxationsrate $k_p = 0,0001$. Der Graf der Summe ist normiert.

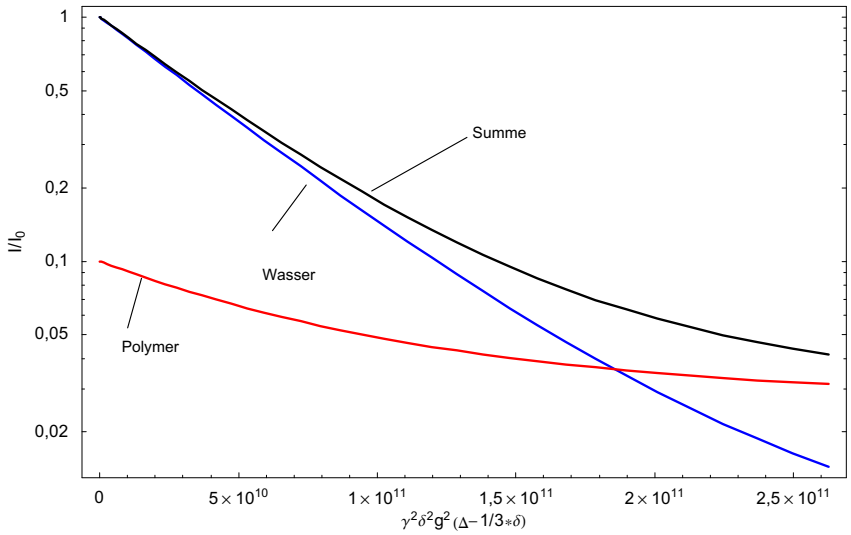


Abbildung 5.16: Intensitätskurve simuliert mit Gleichung (5.31) für ein System mit Kreuzrelaxation. Parameter : $\mathcal{D}_w = 2,0 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$, $\mathcal{D}_p = 1,0 \cdot 10^{-14}\ m^2/s$, $M_w^g = 1$, $M_p^g = 0,1$ und der Kreuzrelaxationsrate $k_p = 100$. Der Graf der Summe ist normiert.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Probenvorbereitung

Die Proben der Polymere liegen als Granulat mit einer mittleren Kantenlänge von 2 mm vor. Die isotherme Quellung wird gravimetrisch durch die Wasseraufnahme des Polymers bei verschiedenen Partialdrücken des Lösemittels Wasser bestimmt. Zur Vorbereitung werden die Proben 48 h bei ca. 373 K im Vakuum (10^{-5} bar) getrocknet.
In Exsikkatoren mit gesättigten Salzlösungen wird ein definierter Partialdampfdruck des Lösemittels Wasser eingestellt. Unter diesen sechs definierten Partialdampfdrücken (**Tabelle 6.1**) wird die Aufnahme des Quellmittels (Wasser) bis zur Einstellung des Gleichgewichts beobachtet. Die maximale Quellung im Gleichgewicht wurde mit einer Satorius Präzisionswaage mit einer Messgenauigkeit von 0,1 mg ermittelt.

$$rh = \frac{p_1}{p_{H_2O}} \cdot 100\ \% \tag{6.1}$$

Aus der Definition der Luftfeuchtigkeit (rh) Gleichung (6.1) und dem Partialdampfdruck für Wasser ($p_{H_2O} = 3167,28\ Pa\ (298K)$) erhält man einen einfachen Ausdruck, der den Zusammenhang zwischen rh und p_1 beschreibt:

$$p_1 = \frac{rh}{100\ \%} \cdot p_{H_2O}\ . \tag{6.2}$$

Die relativen Luftfeuchtigkeiten wurden mit einem Hygrometer verifiziert.

Tabelle 6.1: Relative Luftfeuchtigkeit (rh) über gesättigten Salzlösungen.

rh	gesättigte Salzlösung	Hersteller
100 %	dest. H_2O	VE-Wasser
90 %	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Riedel de Haën
79 %	NH_4Cl	Riedel de Haën
65 %	$Mg(CH_3COO)_2$	E Merck
52 %	$NaHSO_4 \cdot 1H_2O$	Riedel de Haën
32 %	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	J.T. Baker

6.2 NMR-Messungen

6.2.1 PFG-NMR-Spektroskopie

Die PFG-NMR-Messungen wurden mit einem *DRX 500* MHz und einem *Avance 400* MHz Spektrometer der Firma Bruker-BioSpin GmbH (früher Bruker Analytik GmbH) mit einem *Diff 30*-Probenkopf durchgeführt. Der *DIFF 30*-Probenkopf ist ein kommerzieller Probenkopf, der einen maximalen Gradienten von 1200 G/cm=12 T/m bei einem elektrischen Strom von 40 A erzeugt [70]. Weitere Ausstattungsmerkmale sind: active shielding (Unterdrückung von induzierten Wirbelströmen), Wasserkühlung um Konvektion in der Probe zu minimieren und wechselbare RF-Einsätze für verschiedene Kerne. Als Gradientenverstärker wird eine Einheit des Typs *B-AFPA-40* der Firma Bruker-BioSpin GmbH eingesetzt.

Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, alle mit den gleichen Parametern durchgeführt. In **Tabelle 6.2** sind die Standardparameter aufgelistet. Das Granulat wurde für die Messung in Probenröhrchen mit 5 *mm* Durchmesser gefüllt. Um den Einfluss der umgebenden relativen Luftfeuchtigkeit im Probenröhrchen zu minimieren, wurde eine Füllhöhe von ca. 10 cm gewählt, und die Proben wurden mit einer Kappe und Parafilm verschlossen.

Tabelle 6.2: Die wichtigsten Parameter der PFG-NMR-Messungen am DRX 500 und Avance 400.

Parameter	Wert
$\pi/2$ RF-Puls τ_p	ca. 6,8 μs
Recycle Delay `d0`	5 s
Diffusionszeit Δ	15 ms
Gradientenpuls δ	2 ms
Startgradient g_{min}	0 T/m
Endgradient g_{max}	8 T/m
Gradientenstufen	32
akkumulierte Spektren NS	16*4
Zeit aus STE τ_1	3,5 ms
Gradienten Rampe	ein
Spoiler g	1 T/m
Spoiler δ	1 ms

6.2.2 2D-NOESY-Experimente

Die 2D-NOESY-Spektren wurden mit einem *Avance 400* Spektrometer der Firma Bruker-BioSpin GmbH mit einem HR-MAS 4 mm Messkopf aufgenommen. Dieser HR-MAS Messkopf ist mit Gradientenspulen (maximal 3 T/m bei einem elektrischen Strom von 10 A) ausgestattet, die einen Gradienten entlang der Probenrotationsachse erzeugen können. Die Proben wurden mit 2500 Hz rotiert. Bei höheren Rotationsfrequenzen wird das Wasser durch die Zentripetalkraft aus dem Polymer gedrückt.

Es wurde eine gs-NOESY Pulssequenz mit den Standardparametern eingesetzt [71]. Die Aufnahme erfolgte im TPPI-Modus mit 2048x1024 Datenpunkten. Die verwendeten Parameter sind in **Tabelle 6.3** aufgelistet.

Tabelle 6.3: Die wichtigsten Parameter der 2D-NOESY-Experimente am *Avance 400* Spektrometer.

Parameter	Wert
$\pi/2$ RF-Puls τ_p	8,57 μs
π RF-Puls τ_p	17,14 μs
Recycle Delay d0	5 s
akkumulierte Spektren NS	4
Gradient g_1	1,2 T/m
Gradient g_2	-1,2 T/m

6.2.3 ^{1}H-MAS-NMR

Die ^{1}H-MAS-NMR-Messungen wurden an dem *Avance 400* Spektrometer mit HP-MAS 7 *mm* Probenkopf im High Power Modus (1000 W) durchgeführt. Der $\pi/2$ RF-Puls hatte eine Pulsdauer $\tau_p = 5\mu s$. Als Rotationsfrequenz wurde 2500 Hz gewählt.

Die Beobachtung des Wassersignals als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit ist durch das Überlagern mit den Polymersignalen erschwert. Daher werden Differenzspektren gebildet. Durch Subtraktion des Spektrums einer trockenen Probe, das nur aus Signalen der Polymerprotonen besteht, beobachtet man nur die Wasserprotonen im Differenzspektrum. Die absorbierte Menge Wasser in Arnitel PEO 4000/66 ist so groß, dass Wasser- und Polymersignal deutlich im ^{1}H-MAS-NMR-Spektrum zu unterscheiden sind.

Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion der Quellungsmessungen

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Wasseraufnahme unter Gleichgewichtsbedingungen vorgestellt. Anschließend werden die Polymere entsprechend ihrer Hydrophilie und ihrer Absorptionsisothermen klassifiziert. In einem erweiterten Modell wird dann die Quellung in einer Kombination aus einem thermodynamischen und einem erweiterten Flory-Huggins-Staverman-van Santen Ansatz beschrieben.

7.1 Wasseraufnahme (Quellung)

Die Gleichgewichtswerte der Wasserabsorption sind als Massenverhältnis Wasser/Polymer in Prozent in **Abbildung 7.1** für Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55 und Arnitel E 2000/60 wiedergegeben. In **Abbildung 7.2** sind die Ergebnisse für Arnitel PEO 4000/66 aus Gründen der Übersichtlichkeit in einer anders skalierten Abbildung den anderen gegenübergestellt.

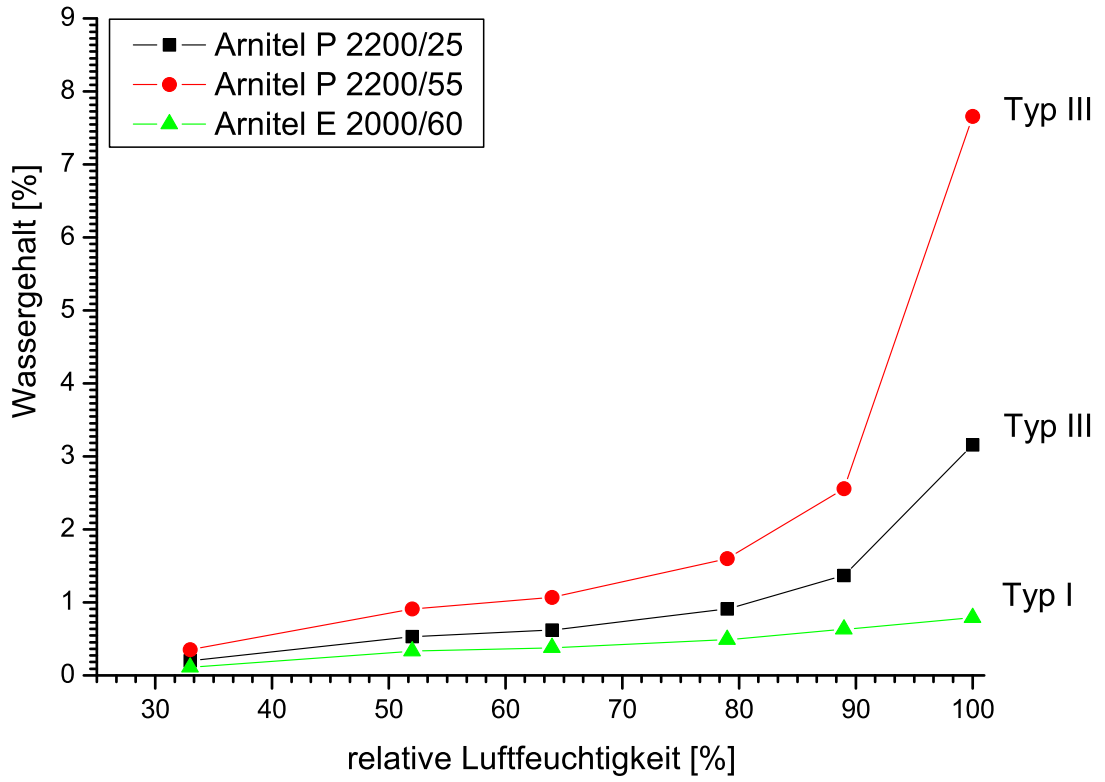


Abbildung 7.1: Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55 und Arnitel E 2000/60. Klassifizierung der Absorptionsisothermen: Arnitel E 2000/60 Typ I und Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 Typ III.

Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 weisen in **Abbildung 7.1** beginnend mit geringer relativer Luftfeuchtigkeit einen linearen Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und relativer Luftfeuchtigkeit auf. Ab ca. 80 % relativer Luftfeuchtigkeit steigt die Menge absorbierten Wassers exponentiell an. Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 gehören formal mit ca. 3 % und 8 % Wasseraufnahme im Gleichgewicht zur Gruppe der hydrophoben Polymere.

Da PBT nicht quillt und nur als physikalischer Vernetzer dient, muss die Menge Wasser in Relation zum Weichsegment gesetzt werden. Betrachtet man den Wassergehalt nur im Weichsegment, gehören Arnitel P 2200/25 mit 12,2 % und Arnitel P 2200/55 mit 12,9 %

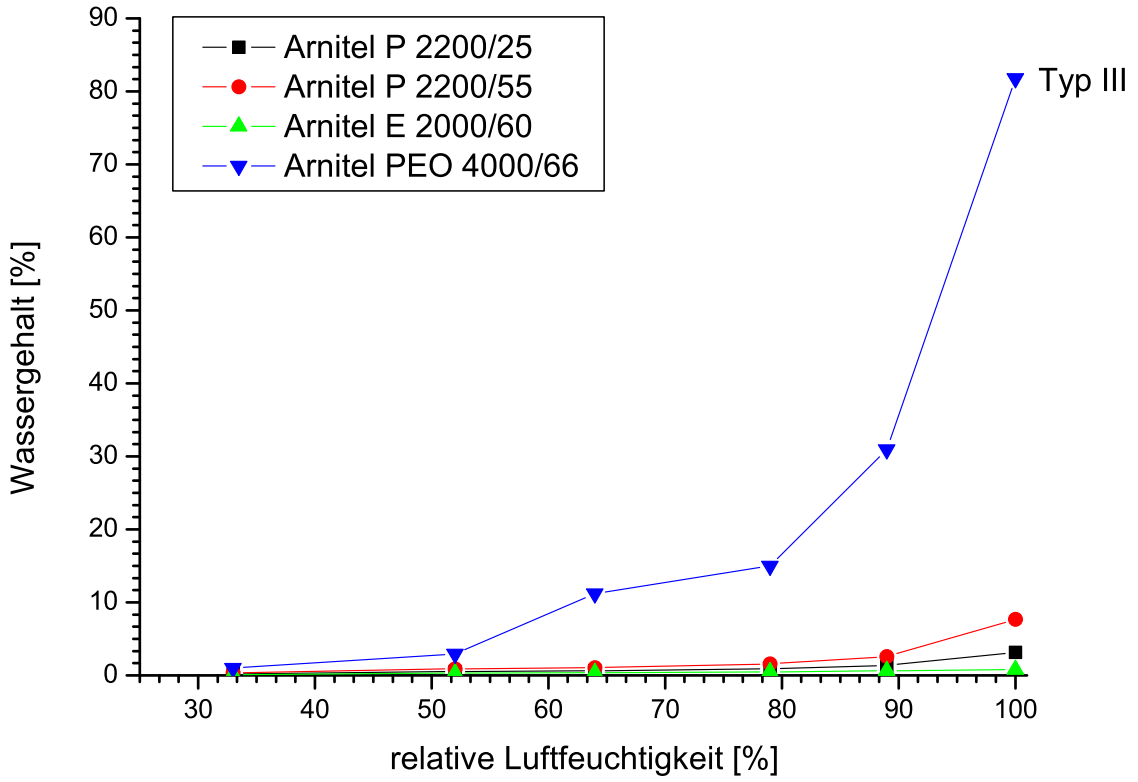


Abbildung 7.2: Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für alle Arnitel Proben. Klassifizierung der Absorptionsisotherme: Arnitel PEO 4000/66 Typ III.

im Gleichgewicht zur Gruppe der hydrophilen Polymere. Dies ist im Einklang mit den Absorptionsisothermen (Typ III). Interessant ist an dieser Stelle, dass beide Polymere fast gleich viel Wasser pro Weichsegment absorbieren.

Die Wasseraufnahme von Arnitel E 2000/60 hängt linear von der relativen Luftfeuchtigkeit ab und folgt damit dem Henry-Gesetz. Arnitel E 2000/60 gehört mit seiner geringen Wasseraufnahme von maximal ca. 1 % unter Gleichgewichtsbedingungen zur Gruppe der hydrophoben Polymere. Auch wenn man die Wasseraufnahme auf das Weichsegment bezieht, ist der Wert nur 1,2 % und damit im Bereich von hydrophoben Polymeren. Die Absorptionsisotherme weist einen entsprechenden Verlauf vom Typ I auf.

Arnitel PEO 4000/66 zeigt ein anderes Verhalten (**Abbildung 7.2**). Auch hier zeigt sich im Bereich geringer relativer Luftfeuchtigkeit ein linearer Zusammenhang, der im Bereich 50-60 % relativer Luftfeuchtigkeit durch einen sprunghaften Anstieg des Wassergehalts von 4 auf 12 % unterbrochen wird. Im weiteren Verlauf steigt der Wassergehalt in ähnlicher exponentieller Form wie bei den Arnitel P-Typen (Absorptionsisotherme Typ III). Arnitel PEO 4000/66 gehört mit seiner starken Wasseraufnahme unter Gleichgewichtsbedingungen wie Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 zur Gruppe der hydrophilen Polymere.

7.2 Thermodynamische Betrachtung

Die Wasseraufnahme x_1^* (Grundmolenbruch Wasser im Weichsegment) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit ist in **Tabelle 7.1** angegeben und in der folgenden **Abbildung 7.3** dargestellt.

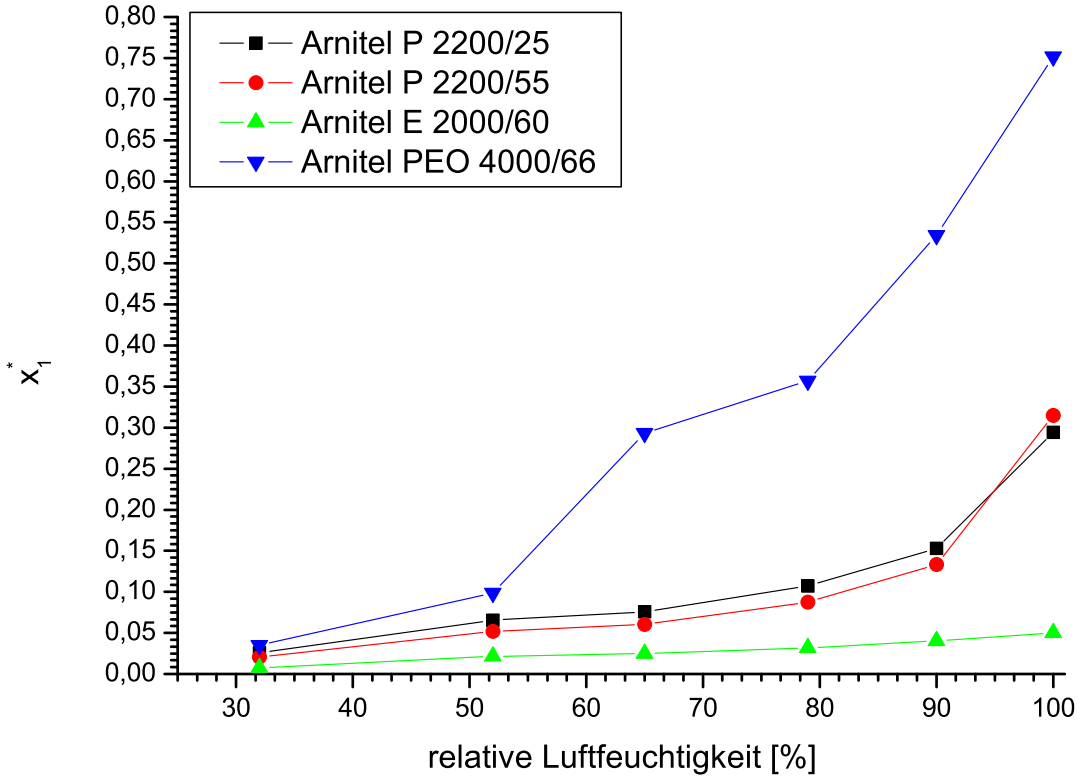


Abbildung 7.3: Wasseraufnahme der Arnitel Proben in der Grundmolenbruchskala x_1^* als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die Proben Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 zeigen in dieser Form der Darstellung einen fast identischen Verlauf. Im Anfangsbereich steigen die Wert x_1^* linear mit der relativen Luftfeuchtigkeit an. Ab einem Wert von ca. 80 % relativer Luftfeuchtigkeit ist eine positive, bei beiden fast gleiche Abweichung vom linearen Anstieg zu erkennen. Arnitel E 2000/60 zeigt über den gesamten Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit einen linearen

Anstieg, und Arnitel PEO 4000/66 zeigt wie in der vorherigen **Abbildung 7.2** einen sprunghaften Anstieg der Wasseraufnahme im Bereich 50-60 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Tabelle 7.1: x_1^* Werte der Gleichgewichts Wasseraufnahme der Arnitel Polymere bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (**Tabelle 6.1**). Berechnet nach Gleichung (4.20), wobei der Anteil des Hartsegments nicht berücksichtigt ist.

	Arnitel P 2200/25	Arnitel P 2200/55	Arnitel E 2000/60	Arnitel PEO 4000/66
rh	x_1^*	x_1^*	x_1^*	x_1^*
100	0,2943	0,3149	0,0503	0,7518
90	0,1532	0,1332	0,0403	0,5342
79	0,1072	0,0876	0,0316	0,3570
65	0,0757	0,0603	0,0247	0,2936
52	0.0654	0,0518	0,0215	0,0988
32	0,0257	0,0206	0,0073	0,0352

Chemisches Potenzial

Die Differenzen der chemischen Potenziale $\Delta\mu_1^{g/l}$ werden mit Gleichung (4.14) für die verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (**Tabelle 6.1**) berechnet. Der Dampfdruck bei T=298 K von Wasser ist $p_{H_2O} = 3167,28\ Pa$. Für P^* wird der Atmosphärendruck= $1,013 \cdot 10^5\ Pa$ eingesetzt, B ist $-9,7 \cdot 10^{-4}\ m^3/mol$ und $V_{01}^l = 1,805 \cdot 10^{-5}\ m^3/mol$ [22]. In **Tabelle 7.2** sind die Differenzen der chemischen Potenziale $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ aufgelistet.

Tabelle 7.2: $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ berechnet nach Gleichung (4.14) für die vorgegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten.

relative Luftfeuchtigkeit (rh)	100	90	79	65	52	32
$\Delta\mu_1^{g/l}/RT$	-3,429	-3,545	-3,664	-3,785	-3,990	-4,567

Die Differenzen der chemischen Potenziale $\Delta\mu_1^{g/l}$ des thermodynamischen Ansatzes (Gleichung (4.14)) und des Ansatzes aus der Mischungstheorie nach Flory-Huggins (Gleichung

(4.15)) sind gleich. So werden durch Kombination der beiden Gleichungen bzw. Kombination der Werte aus **Tabelle 7.1** mit den Werten aus **Tabelle 7.2** die χ_x-Funktionen (Gleichung (4.16)) und die Netzwerk Parameter $\bar{A} = A\hat{\eta}/z_x$ durch eine nichtlineare Regression bestimmt.

Die Ergebnisse für den Netzwerk Term $\bar{A}$ liefern physikalisch sinnlose Werte. Aus diesem Grund wird $\bar{A}$ aus den Parametern der Mikrostruktur $A = 1 - 2/f$, $\hat{\eta}$ und z_x abgeschätzt. Da die Polymerketten des Weichsegments die Verbindung, wie im Modell der kristallinen Fransenmizelle [12, 72], zwischen den Hartsegmenten herstellen, ist die Funktionalität f der Netzwerkknotenpunkte sehr groß. Im Grenzfall $f \to \infty$ ist A=1. Wenn das Wachstum der Kristallisation durch die Diffusion der linearen Ketten bestimmt wird, kann von einer engen Verteilung der Ketten End-zu-End Abstände ausgegangen werden. Dies führt zu $\hat{\eta} \approx 1$. Der Polymerisationsgrad z_x kann der **Tabelle 2.1** entnommen werden. Somit wird der Netzwerkparameter $\bar{A}$ durch den Term $1/z_x$ abgeschätzt.

Eine nichtlineare Regression mit dem CAS Mathematica [17] unter Verwendung der abgeschätzten Netzwerkparameter $\bar{A}$ liefert die drei $\chi_{x,i}$-Parameter der χ_x-Funktion. Die Ergebnisse und die abgeschätzten Werte $\bar{A}$ sind in **Tabelle 7.3** aufgelistet. Die entsprechenden Kurven der χ_x-Funktionen sind in **Abbildung 7.4** dargestellt.

Tabelle 7.3: $\chi_{x,i}$ Werte und Netzwerkparameter $\bar{A}$ der Arnitel Proben.

Probe	$\chi_{x,1}$	$\chi_{x,2}$	$\chi_{x,3}$	$\bar{A}$
P 2200/25	-28,99	46,26	-19,03	0,025
P 2200/55	-21,41	26,58	-6,45	0,025
E 2000/60	-14,25	13,32		0,029
PEO 4000/66	-61,69	123,41	-64,05	0,011

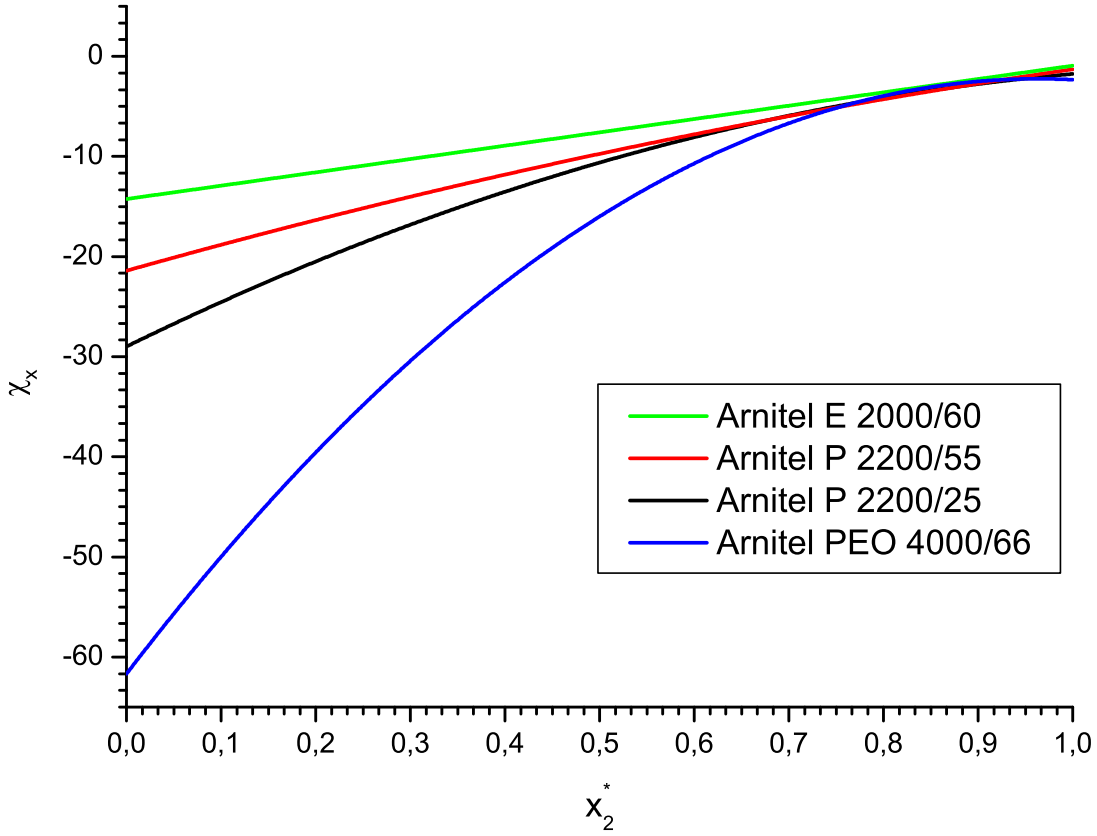


Abbildung 7.4: χ_x-Funktionen der Arnitel Polymere als Funktion des Grundmolenbruchs (Polymer) x_2^*.

Wasser ist als gutes Lösungsmittel für PEO bekannt, und die Löslichkeit steigt mit steigendem Partialdampfdruck des Wassers (relative Luftfeuchtigkeit). Aus den ermittelten $\chi_{x,i}$ Parametern werden die χ_x-Funktionen bestimmt. Anhand der Grafen ist deutlich zu sehen, dass die χ_x-Werte für alle Polymere negativ sind und die Werte mit steigendem x_2^* stark ansteigen. Mit den χ_x-Funktionen werden die Differenzen des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}$ als Funktion von x_2^* berechnet und zur besseren Kontrolle mit den experimentell ermittelten Werten zusammen in **Abbildungen 7.6-7.8** dargestellt.

Bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit ist die Quellung von Arnitel E 2000/60 am geringsten von allen Proben. Entsprechend hat die χ_x-Funktion im ganzen Bereich größere Werte

als die der anderen Polymere. Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 zeigen insgesamt einen größeren Grad der Quellung als Arnitel E 2000/60. Arnitel P 2200/55 ist bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit etwas weniger gequollen als Arnitel P 2200/25. Auffällig ist das sehr ähnliche Quellungsverhalten der beiden Proben. Der höchste Grad der Quellung wird für Arnitel PEO 4000/66 beobachtet.

Die angepassten Kurven als Funktion von x_2^*, in den **Abbildungen 7.5-7.8**, beginnen alle bei $(\Delta\mu_l^{g/l}/RT) = 0$, werden leicht positiv und laufen bei sehr niedrigen x_2^* Werten durch ein sehr kleines Maximum. Die Kurven gehen dann durch 0, den Punkt der Sättigung (index s). In **Abbildung 7.8** ist in der eingebetteten Grafik der Punkt der Sättigung $x_2^* = x_{2,s}^*$ dargestellt. Das Maximum der Kurve korrespondiert zum Stabilitätskriterium der klassischen Thermodynamik. Für das Gel ist dort $(\partial\mu_1/\partial x_2^*)_{T,P} = 0$ oder $(\partial\mu_1/\partial x_1^*)_{T,P} = 0$. Die Sättigungswerte $x_{2,s}^*$ müssen sehr kritisch betrachtet werden, da die experimentellen Daten mit Ausnahme von Arnitel PEO 4000/66 weit von dem Bereich $x_{2,s}^*$ entfernt liegen. Vielmehr haben die Werte einen hypothetischen Charakter, da die Daten, wie in den **Abbildungen 7.5-7.7** wiedergeben, im Bereich $0,7 < x_2^* < 1$ liegen. Die Daten sind durch die angepassten Kurven gut beschrieben und streben alle für $x_2^* = 1$ gegen $-\infty$.

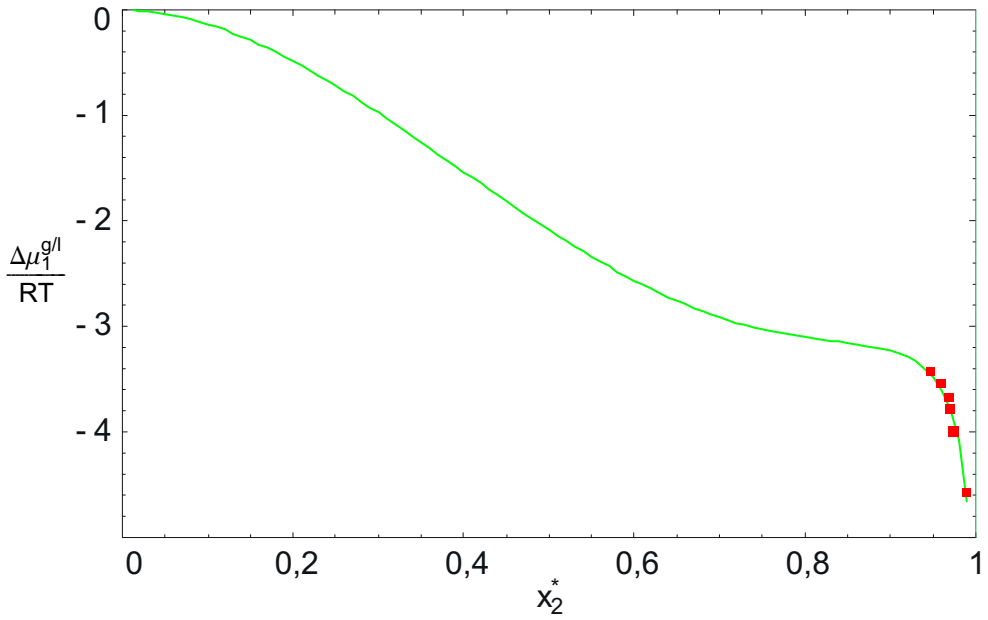


Abbildung 7.5: Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel E 2000/60. Durchgezogene Linie: berechnete χ_x-Funktion; rote Quadrate: experimentell ermittelte Daten.

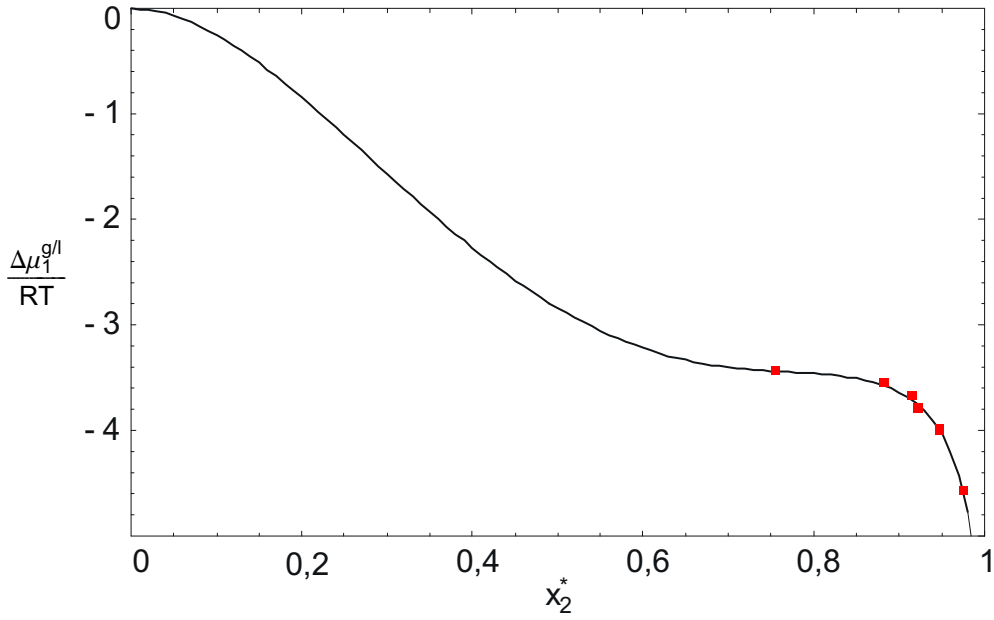


Abbildung 7.6: Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel P 2200/25. Durchgezogene Linie: berechnete χ_x-Funktion; rote Quadrate: experimentell ermittelte Daten.

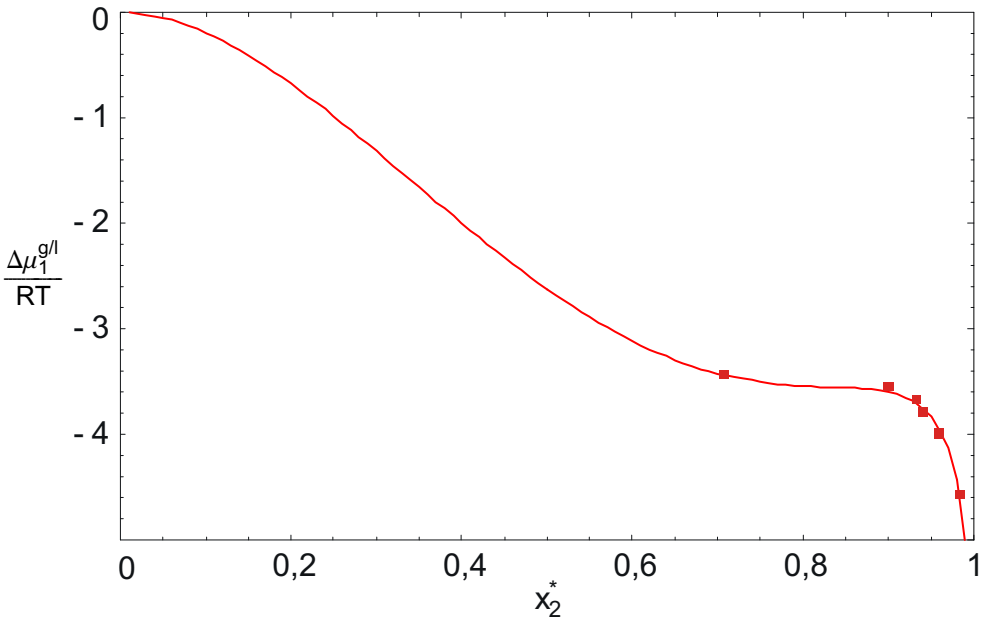


Abbildung 7.7: Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel P 2200/55. Durchgezogene Linie: berechnete χ_x-Funktion; rote Quadrate: experimentell ermittelte Daten.

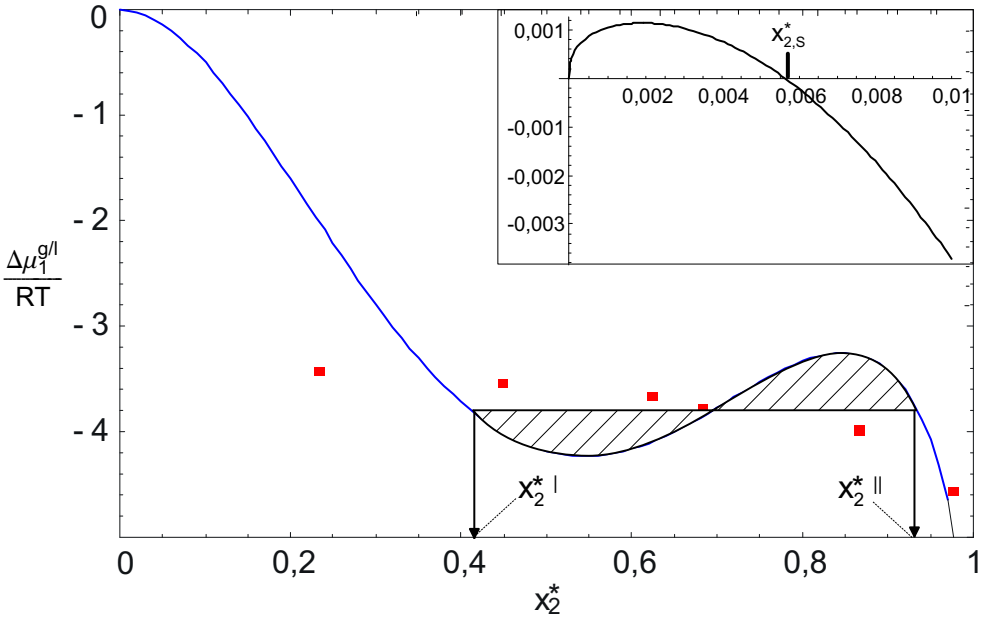


Abbildung 7.8: Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel PEO 4000/66. Durchgezogene Linie: berechnete χ_x-Funktion; rote Quadrate: experimentell ermittelte Daten.

Die Daten von Arnitel PEO 4000/66 in **Abbildung 7.8** liegen nahezu auf einer horizontalen Linie. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung hin. Wenn zwei Phasen ($^{|}$ und $^{||}$) koexistieren, haben die $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$-Grafen als Funktion von x_2^* einen Bereich, in dem die Funktion horizontal verläuft. Dies entspricht den Gleichgewichtsbedingungen $\mu_1^{|} = \mu_1^{||}$ und $\mu_2^{|} = \mu_2^{||}$. Die Lage des horizontalen Abschnitts muss der Maxwell-Bedingung entsprechen, sodass die beiden Flächen zwischen angepasster Kurve (Fit) und der horizontalen Geraden gleich groß sind. Dies ist in der **Abbildung 7.8** skizziert. Der Konzentrationsbereich der koexistierenden Phasen ist $x_2^{*|} \approx 0,42$ und $x_2^{*||} \approx 0,93$.

Ein Vergleich der Eigenschaften des Systems Wasser/Arnitel PEO 4000/66 mit dem nicht vernetzten System Wasser/PEO mit der Molmasse= 4000 g/mol liefert eine weitere Erklärung.

Das Phasendiagramm des Systems Wasser/PEO 1500 mit der Molmasse $M = 1500\ g/mol$ ist in **Abbildung 7.9** dargestellt [73]. Dieses setzt sich aus Solidus- und Liquiduskurve zusammen.

Die Liquiduskurve beschreibt die Löslichkeit von PEO in Wasser und die Soliduskurve beschreibt die Bildung von Mischkristallen in Abhängigkeit der Temperatur. Die Liquidus- und die Soliduskurven für PEO 4000 (PEO II) lassen sich unter der Annahme, dass der Verlauf des Systems Wasser/PEO 4000 (PEO II) ähnlich dem System Wasser/PEO 1500 ist, konstruieren. Dazu werden die Liquidus- und die Soliduskurve in Richtung des Schmelzpunktes von reinem PEO 4000 (PEO II) parallel verschoben. In **Abbildung 7.9** sind die Kurven des Systems Wassser/PEO 1500 (PEO I) und die konstruierten Kurven für das System Wasser/PEO 4000 (PEO II) abgebildet.

Aus dem Diagramm kann man ableiten, dass bei Raumtemperatur (T=298 K) das System Wasser/PEO 4000 (PEO II) im Bereich $0,42 < x_2^* < 0,88$ kristallisiert. In diesem Bereich koexistieren Lösung und Mischkristalle. Die ermittelten Werte stimmen gut mit den $x_2^{*|}$ und $x_2^{*||}$ des Systems Wasser/Arnitel PEO 4000/66 aus **Abbildung 7.8** (Maxwellkonstruktion) überein.

Der horizontale Abschnitt in **Abbildung 7.8** kann nicht durch den verwendeten Ansatz der χ_x-Funktion (Gleichung (4.16)) mit nur drei Parametern beschrieben werden. Aus

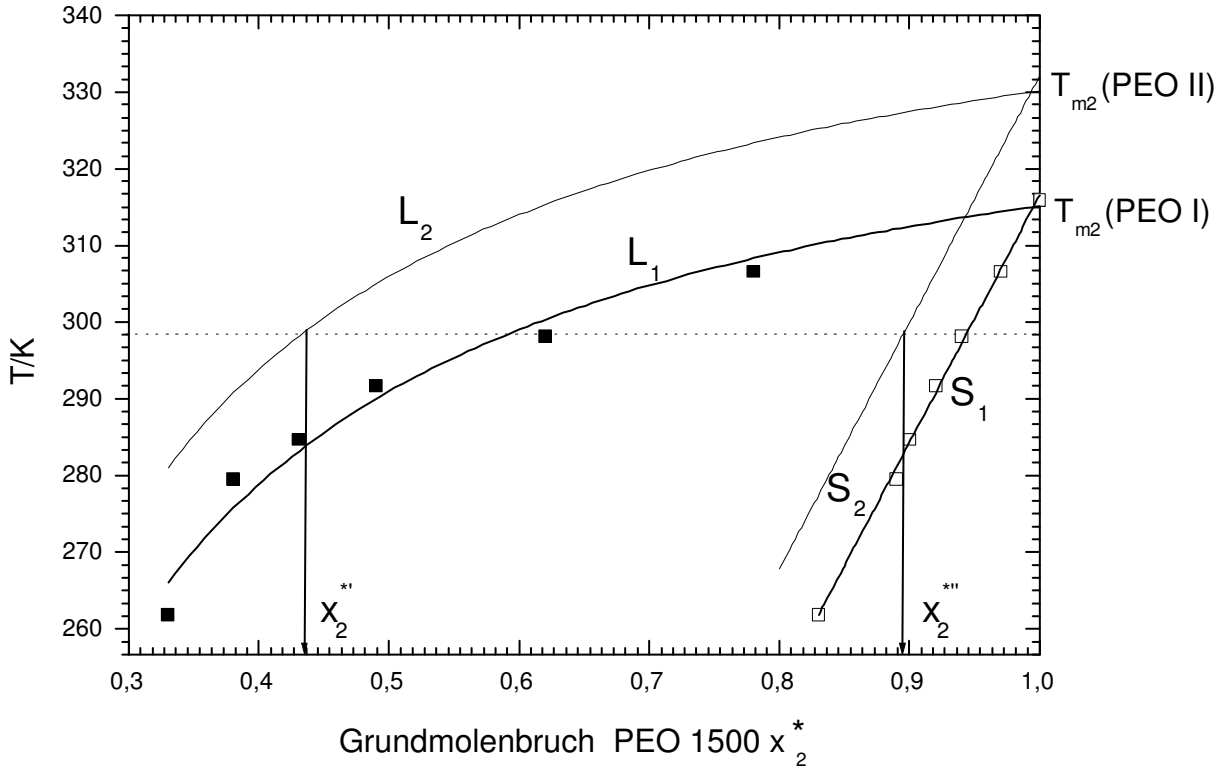


Abbildung 7.9: Phasendiagrammm von PEO 1500 (PEO I) und PEO 4000 (PEO II) mit den Solidus- (S) und Liquiduskurven (L).

dieser Sicht sind die Daten des Experiments nicht gut beschrieben. Aus den vorangegangen Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Bildung der Mischkristalle (Wasser/PEO) im Bereich $x_2^{*|}$ bis $x_2^{*||}$ wahrscheinlich ist. In diesem Konzentrationsbereich ist das System heterogen. Amorphes PEO/Wasser und ein PEO/Wasser Mischkristall koexistieren neben Bereichen des kristallinen PBT (Hartsegments). Daraus resultiert ein System mit drei Bereichen: (*amorphes PEO/Wasser*)-(*kristallines PBT*)-(*Mischkristall PEO/Wasser*). Die Zusammensetzung lässt sich mit Hilfe des Hebelgesetzes durch Anwendung auf **Abbildung 7.9** ableiten.

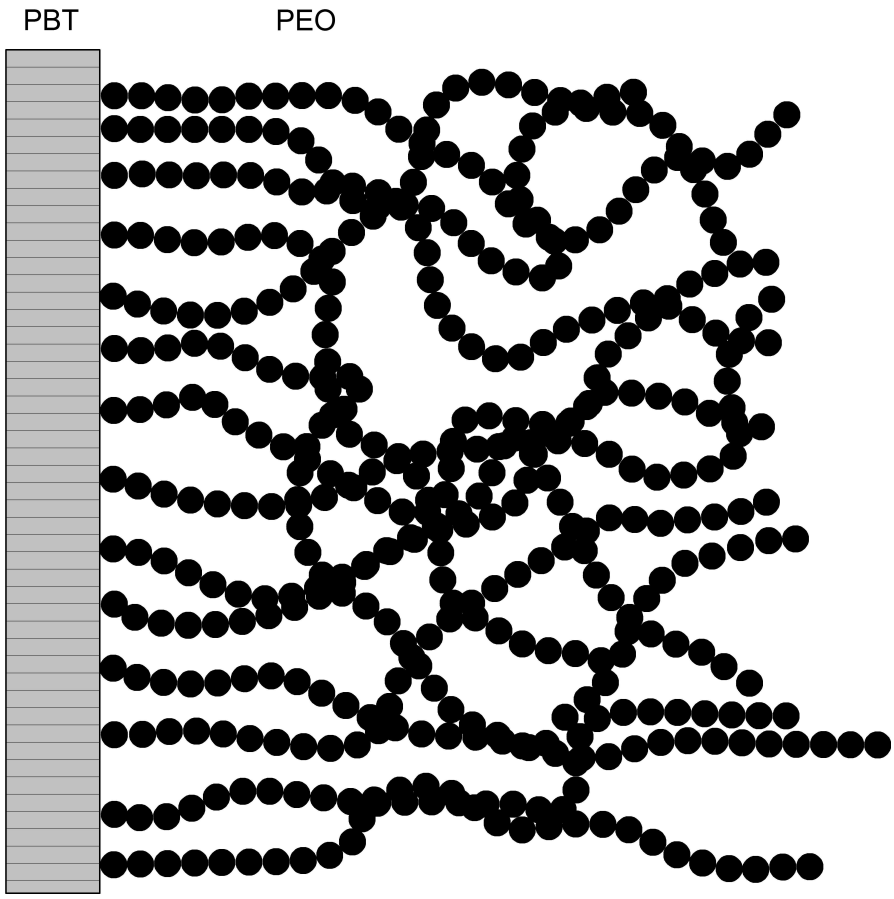


Abbildung 7.10: Vororientierung der PEO Ketten im Grenzbereich PEO-PBT. Schematische Darstellung der PBT-Kristalle als Nadel und daraus resultierend die parallele Ausrichtung der PEO-Ketten im Übergangsbereich.

Da die kristallinen PBT-Bereiche den PEO-Ketten eine parallele Orientierung vorgeben, ist das Kristallisieren des Weichsegments begünstigt. Eine schematische Darstellung ist in **Abbildung 7.10** wiedergegeben. Aus der Orientierung ergibt sich, verglichen mit einer Schmelze, die komplett ungeordnet ist, eine Erniedrigung der Entropieänderung der Phasenumwandlung. Aus der thermodynamischen Relation $T_m = \Delta H_m/\Delta S_m$ (T_m Schmelztemperatur, ΔH_m Schmelzenthalphie und ΔS_m Schmelzentropie des unvernetzen PEO) kann man ableiten, dass im Fall des vernetzten Wasser/Arnitel PEO 4000/66 Systems eine Erhöhung der Schmelztemperatur (T_m) auftritt. Daraus resultiert eine Verschiebung der Solidus- und Liquiduskurven hin zu höheren Temperaturen.

Desweiteren erhöht die Kristallisation des PEO die Vernetzungsdichte, wodurch der amor-

phe Anteil der PEO-Ketten kürzer wird. Daraus folgt, dass z_x nicht als konstant über den ganzen Bereich angenommen werden kann. Dieser Einfluss wurde vernachlässigt.

Mit den ermittelten Parametern $\chi_{x,1}$,$\chi_{x,2}$ etc. und den abgeschätzten Parametern $\hat{A}$ (**Tabelle 7.3**) kann ebenso mit Gleichung (4.17) der Verlauf von x_1^* als Funktion von $p1$ (relative Luftfeuchtigkeit) dargestellt werden (**Abbildung 7.11**). Die Grafen beschreiben im Fall von Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55 und Arnitel E 2000/60 den Verlauf gut. Für Arnitel PEO 4000/66 ist keine Eindeutige Lösung zu finden. Der Verlauf in **Abbildung 7.8** macht deutlich, dass im Bereich $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$= -4 bis -3 bis zu drei x_1^* Werte, als Lösung für eine relative Luftfeuchtigkeit, möglich sind.

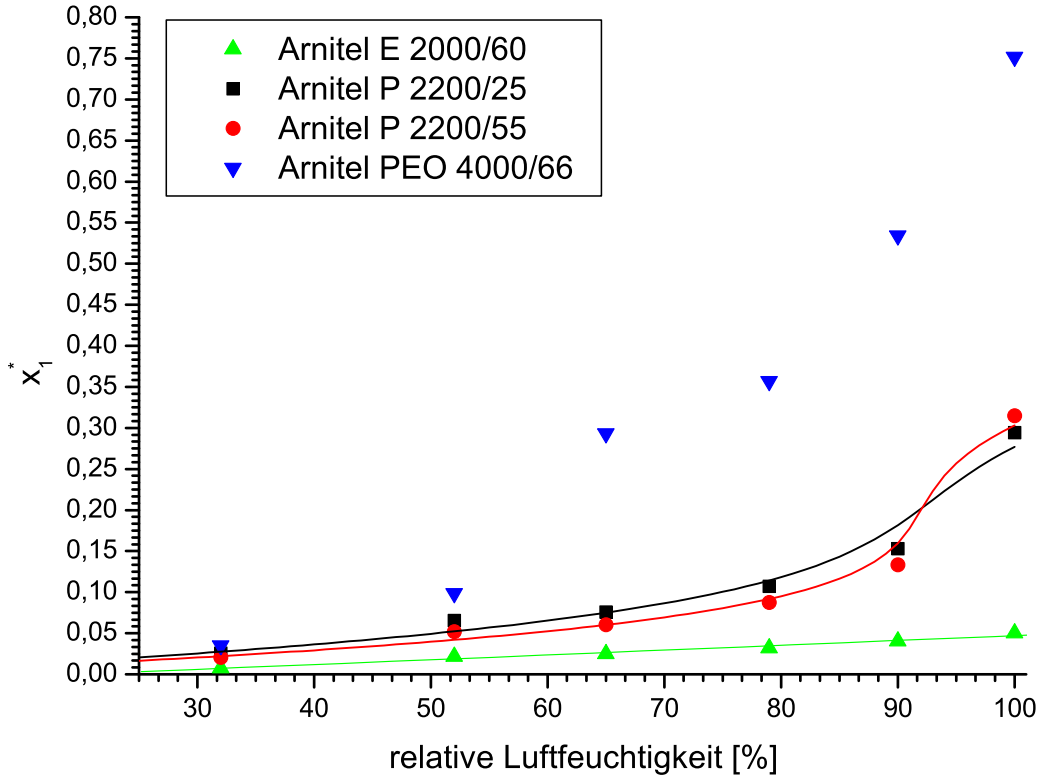


Abbildung 7.11: Wasseraufnahme der Arnitel Proben in der Grundmolenbruchskala x_1^* als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit. Durchgezogene Linie: berechnete x_1^* Werte; ausgefüllte Symbole: experimentell ermittelte Daten.

Fazit:

Die Wasseraufnahme hängt stark von der Art und dem Anteil des Weichsegments im Polymer ab. PTMO als Weichsegment ist hydrophob und Arnitel E 2000/60 weist dementsprechend die geringste Wasseraufnahme auf. Der Triblock PEO-PPO-PEO ist partial hydrophil. PEO ist der hydrophile Teil des Triblocks und PPO ist hydrophob. Die Wasseraufnahme hängt entscheidend von der Anzahl der PEO Bausteine im Polymer ab. Arnitel PEO 4000/66 ist ein Extrembeispiel, die Wasseraufnahme für diesen Typ ist von allen die höchste.

Für Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 ist die Quellung proportional zum PEO-Anteil im Weichsegment. Dies zeigt sich deutlich durch die annähernd gleiche Wasserkonzentration im Weichsegment. Das molare Verhältnis H_2O/PEO ist ca. 1 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und für Arnitel PEO 4000/66 ist das Verhältnis ca. 3 Wassermoleküle pro PEO Einheit. Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 quellen weniger als Arnitel PEO 4000/66, was durch den größeren Anteil kristalliner PBT-Bereiche erklärt werden kann. Die physikalische Vernetzung kann eine weitere Volumenvergrößerung während der Quellung beschränken.

Kapitel 8

Ergebnisse der NMR-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Wechselwirkungen des Wassers mit den Arnitel Polymeren mit Methoden der NMR-Spektroskopie untersucht. Zunächst werden die Ergebnisse der PFG-NMR-Spektroskopie vorgestellt. Ferner werden die auftretenden Effekte beschrieben und gedeutet. Mit ergänzenden NMR-Methoden (2D-NOESY, ^{1}H-MAS) werden die Erklärungen der Effekte verifiziert.
Zum Einstieg in die PFG-NMR-Experimente wird die Selbstdiffusion an einer Wasserprobe vorgestellt und damit der Aufbau der verwendeten Darstellung erklärt.

8.1 Selbstdiffusion von freiem Wasser

Die PFG-NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, Selbstdiffusion bzw. die Beweglichkeit von Molekülen zu bestimmen. Für Wasser ist z.B. die Selbstdiffusion der Wassermoleküle über eine Folge von Experimenten mit steigender Gradientenstärke g bestimmbar. Bei $T = 298\ K$ kann mit $\Delta = 15\ ms$ (Diffusionszeit), $\delta = 1\ ms$ (Gradientenpulsdauer) und Gradienten g, die von 0 bis 2 T/m in 32 Schritten inkrementiert werden, der Diffusionskoeffizient mit dem Stimulierten-Echo (**Abbildung 5.4**) bestimmt werden. Die Auftragung der logarithmierten, integrierten Intensitäten als Funktion eines Teils des Exponenten ($\gamma^2\delta^2g^2(\Delta-\delta/3)$) aus Gleichung (5.15) liefert eine Gerade mit der Steigung $-\mathcal{D}$.

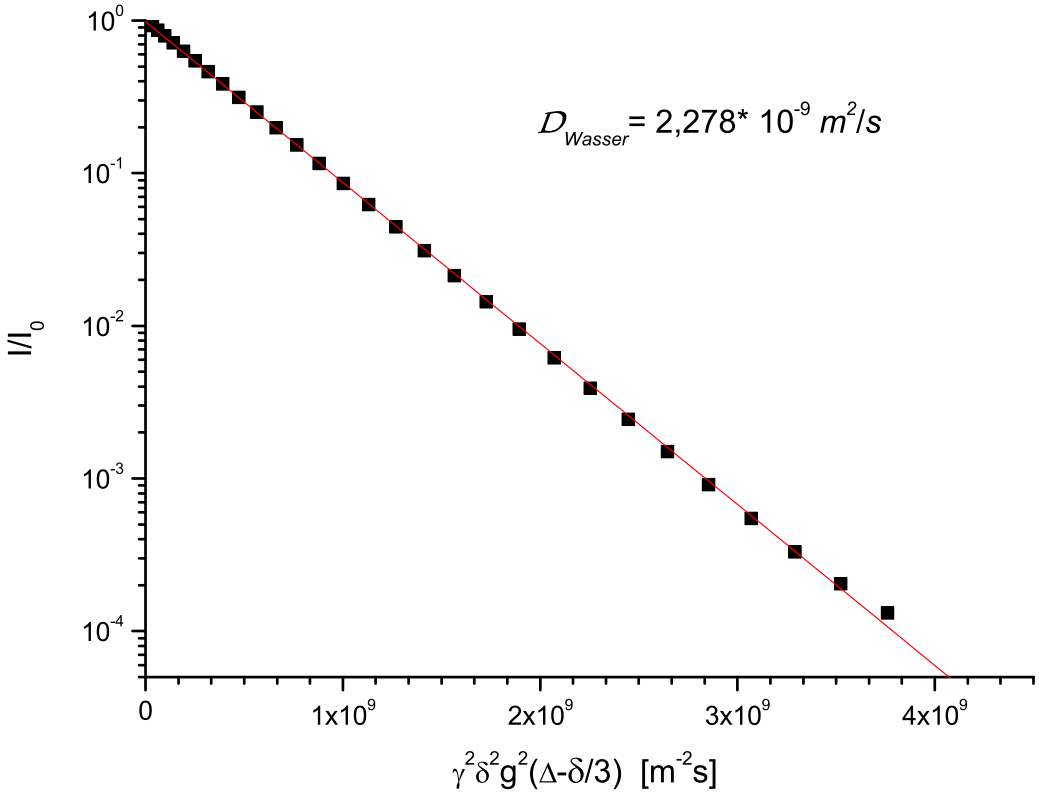


Abbildung 8.1: Logarithmierte Signalintensität von Wasser eines PFG-NMR-Experiments an Wasser bei $T = 298\ K$ als Funktion von $\gamma^2\delta^2g^2(\Delta - \delta/3)$. Die Diffusionszeit ist $\Delta = 15\ ms$, die Dauer des Gradientenpulses ist $\delta = 1\ ms$ und der Gradient g wird in 32 Schritten von 0 T/m auf 2 T/m inkrementiert. Der ermittelte Diffusionskoeffizent ist $\mathcal{D} = 2,278 \cdot 10^{-9}\ m^2/s$ und weicht nur geringfügig von den Werten aus der Literatur bei $T = 298\ K$ ab [22, 74, 75, 76].

In **Abbildung 8.1** ist die Auftragung so gewählt[1], dass die Steigung in jedem Punkt dem negativen Diffusionskoeffizenten entspricht und eine lineare Regression der Daten den Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}$ liefert. Die Regression liefert einen Diffusionskoeffizent $\mathcal{D} = 2,278\ (\pm 0,0075) \cdot 10^{-9}\ m^2/s$, der sehr gut mit dem Wert aus der Literatur ($2,299 \cdot 10^{-9}\ m^2/s$ bei $T = 298\ K$) übereinstimmt [22, 74, 75, 76].

[1]Zur Berechnung wird die Skalierung *natürlich logarithmisch* gewählt. Die dekadische Darstellung bietet einen einfachen Vergleich der Intensitäten und wird deshalb zur Darstellung verwendet. Die Steigung ändert sich durch den Wechsel der Basis nur um einen konstanten Faktor ($1/\ln[10]$).

Das Ergebnis zeigt, dass die Gradienteneinheit abgestimmt ist und der Strom ($I \propto g$) und die Zeit (δ), mit der die Gradientenspule angesteuert werden, kalibriert sind. Die RF-Empfängereinheit des NMR-Spektrometers detektiert den Intensitätsverlust bis auf $0,01\%$ des Ausgangssignals linear. Damit ist gezeigt, dass das NMR-Spektrometer und die Gradienteneinheit in diesem Bereich zuverlässig arbeiten.

8.2 Arnitel P 2200/55

Die Wechselwirkungen des Wassers mit dem Weichsegment (PEO-PPO-PEO) von Arnitel P 2200/55 werden durch Beobachtungen der Selbstdiffusion mit der PFG-NMR-Spektroskopie untersucht. Ferner werden die auftretenden Wechselwirkungen durch weitere NMR-Methoden (2D-NOESY,^{1}H-MAS) charakterisiert.

8.2.1 PFG-NMR

Für das System Wasser/Arnitel P 2200/55 sind die Spektren der PFG-NMR-Messungen als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit und der Gradientenstärke g in **Abbildung 8.2** dargestellt. Das Signal des Polymers besteht nur aus Protonen des Weichsegments, da der DIFF-30-Messkopf ein Hochauflösungsprobenkopf für Flüssigkeiten ist und nur Protonen detektiert, die eine gewisse Freiheit zur Reorientierung besitzen. Daher ist der Anteil der Protonen aus dem kristallinen Hartsegment (PBT) im Spektrum nicht sichtbar.
Die Spektren bei 32 % relativer Luftfeuchtigkeit unterscheiden sich deutlich von den Spektren bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten. Es ist nur ein überlagerndes breites Signal des Polymers und des Wassers zu erkennen, das praktisch keine Änderung mit der Gradientenstärke g aufweist. Die Beiträge von Polymer und Wasser sind nicht zu unterscheiden und weisen auf ein äußerst immobiles Verhalten von Polymer und Wasser hin.

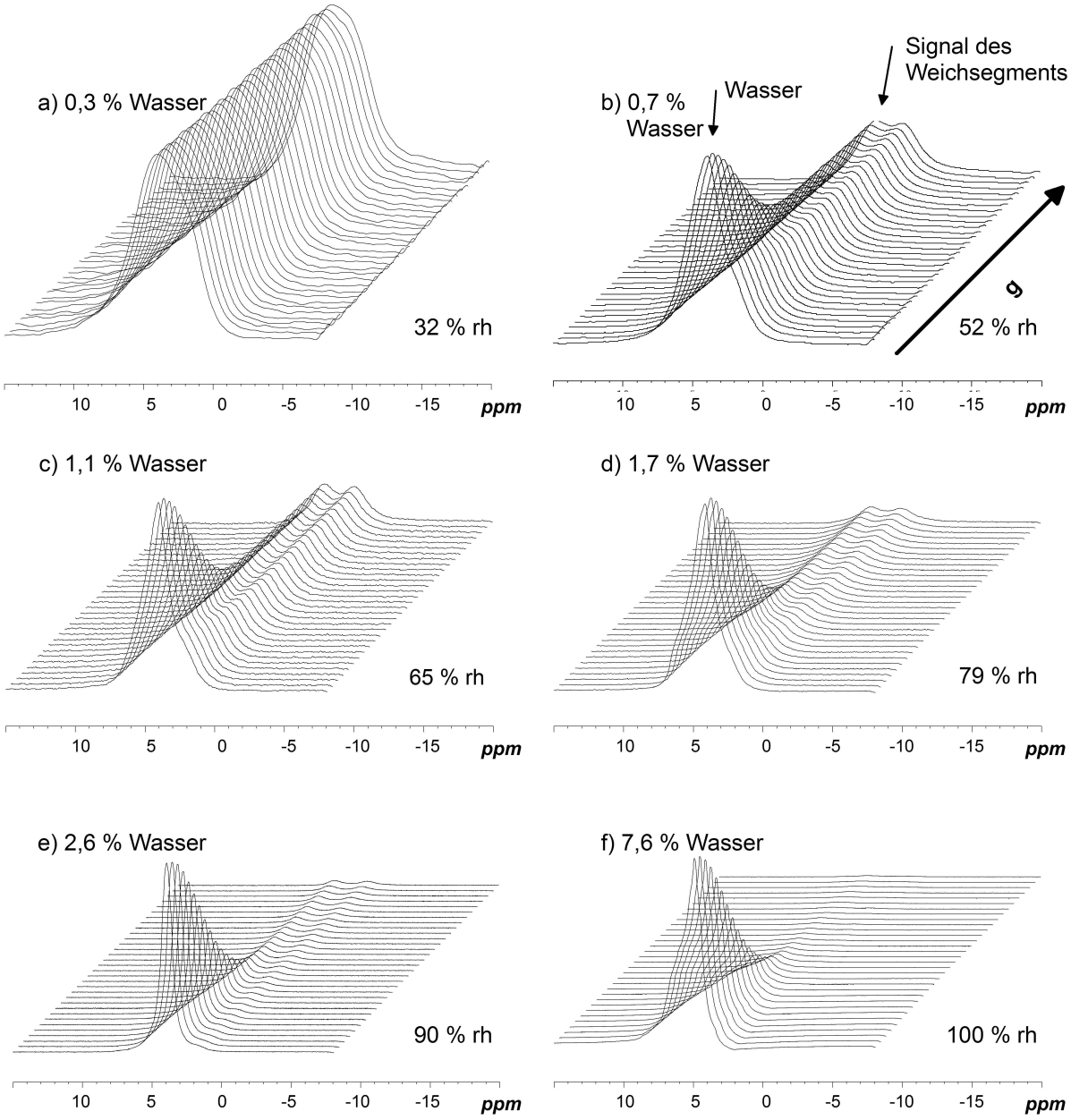


Abbildung 8.2: Spektren der PFG-NMR Messungen an Arnitel P 2200/55 für verschiedene Gleichgewichts Wasseraufnahmen bei: a) 32 %, b) 52 %, c) 65 %, d) 79 %, e) 90 % und f) 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Gradientenstärke g steigt vom vorderen ($0\ T/m$) zum hinteren ($8\ T/m$) Spektrum. Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ und Gradientenpulsdauer $\delta = 2\ ms$.

Das Bild ändert sich deutlich für höhere relative Luftfeuchtigkeiten. Ab 52 % relativer Luftfeuchtigkeit ist die Signalform und die Intensität abhängig von der Gradientenstärke

g. Der Hauptteil des Signals ist schmaler und dem Wasser zugeordnet. Das schmalere Signal nimmt schnell mit der Gradientenstärke g ab und mündet in einem Doublet der Signale des Weichsegments. In **Abbildung 8.2 b)-e)** erkennt man die Signale der -OCH_2 Protonen und der -CH_3 Protonen des Weichsegments als Doublet, die gewissermaßen unabhängig von der Gradientenstärke g sind. Mit steigendem Wassergehalt nimmt der Anteil der schneller abfallenden Komponente des NMR-Signals zu.

Mit Erhöhen der Luftfeuchtigkeiten steigt der Anteil des schnell abklingenden Wassersignals zu dem des Polymers.

Zur Darstellung der Daten wie in **Abbildung 8.1** müssen die integrierten Echointensitäten bestimmt werden. Die Signale überlagern und daher muss die Integration über den ganzen Bereich ausgeführt werden, sodass die ermittelten integrierten Intensität immer die Summe der Signale des Polymers und des Wassers sind.

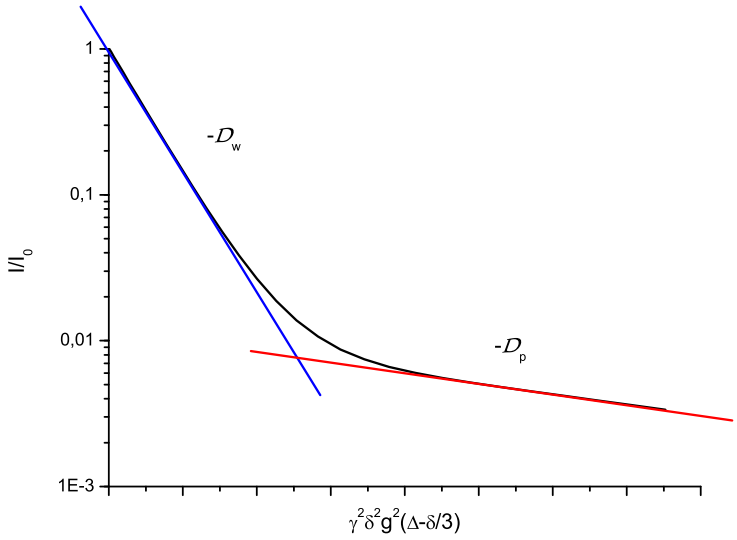


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der Überlagerung eines Systems mit zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Wenn die integrierten Intensitäten eines Systems mit zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten dargestellt werden, muss man im Allgemeinen erwarten, zwei überlagerte

Diffusionskurven zu finden. Eine mit der Steigung $-\mathcal{D}_w$ (w=Wasser) und einen anderen Wert der Steigung $-\mathcal{D}_p$ (p=polymer). In **Abbildung 8.3** ist dies schematisch wiedergegeben.

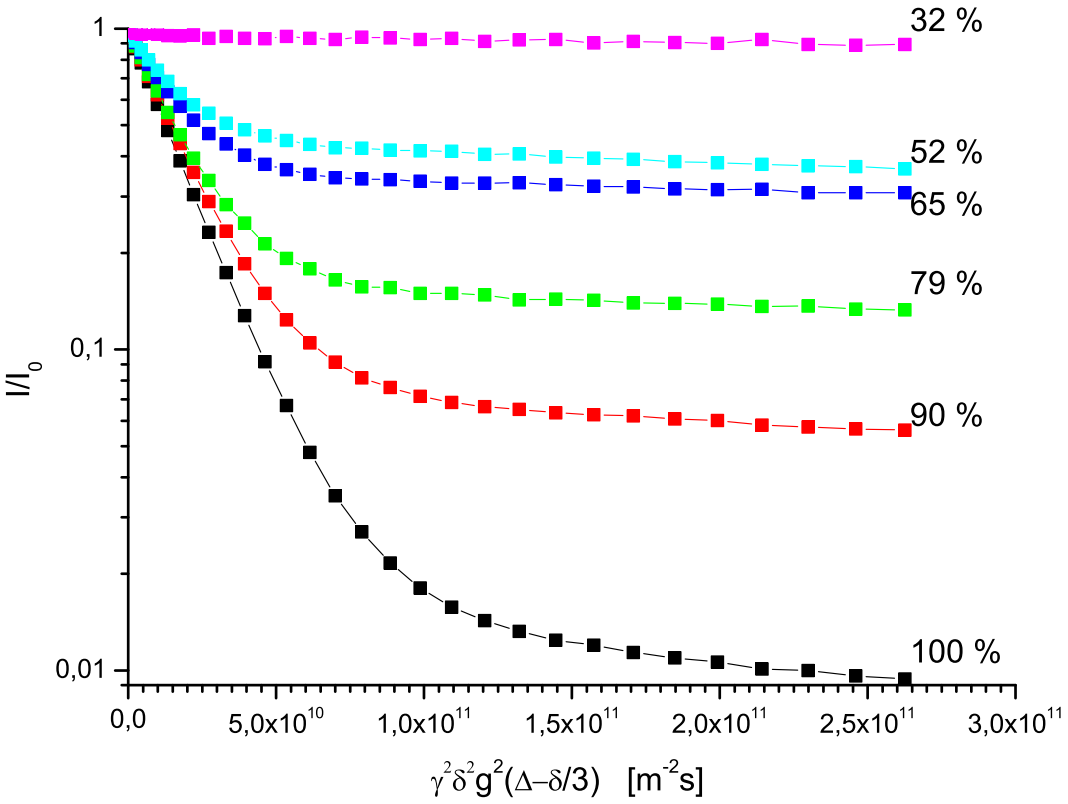


Abbildung 8.4: Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel P 2200/55 als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten.

In **Abbildung 8.4** sind die integrierten Echointensitäten als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ aufgetragen. Die Grafen weisen bis auf die Kurve bei 32 % relativer Luftfeuchtigkeit einen ähnlichen Verlauf auf. Alle beginnen mit einem schnellen Verlust der Intensität, der in einer Gerade mit einer deutlichen Abweichung von einer Horizontalen endet ($\mathcal{D}_p > 0$). Die Anfangssteigung der Wasserdiffusion ist bei allen ungefähr gleich, und das Niveau

auf dem die zweite Gerade ausläuft, spiegelt die Verhältnisse der beobachteten Protonen (Wasser/Polymer) wider. Mit steigendem Wassergehalt sinkt entsprechend die Lage der zweiten langsamer fallenden Gerade.

Mit zunehmendem Wassergehalt steigt scheinbar der Diffusionskoeffizent $\mathcal{D}_p$ des Polymers. Um dies zu verdeutlichen, sind in **Tabelle 8.1** die apparenten Diffusionskoeffizienten für Wasser und Polymer aufgelistet und den entsprechenden Erwartungswerten $\sqrt{< r^2 >}$ nach Gleichung (3.11) für Δ= 15 ms gegenübergestellt.

Tabelle 8.1: Apparente Diffusionskoeffizienten aus biexponentieller Anpassung und daraus apparenter resultierender Erwartungswert $\sqrt{< r^2 >}$ für die Diffusionszeit ($\Delta = 15ms$) des Experiments.

rh	$\mathcal{D}_{Wasser}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$	$\mathcal{D}_{Polymer}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$
100	$5,57 \cdot 10^{-11}$	2,239	$2,75 \cdot 10^{-12}$	0,497
90	$5,30 \cdot 10^{-11}$	2,184	$1,13 \cdot 10^{-12}$	0,319
79	$5,67 \cdot 10^{-11}$	2,259	$6,81 \cdot 10^{-13}$	0,247
65	$6,01 \cdot 10^{-11}$	2,326	$4,90 \cdot 10^{-13}$	0,210
52	$6,14 \cdot 10^{-11}$	2,351	$7,62 \cdot 10^{-13}$	0,262
32	$1,83 \cdot 10^{-11}$	1,283	$2,38 \cdot 10^{-13}$	0,146

Die in **Tabelle 8.1** aufgelisteten resultierenden Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ liegen für Wasser im Bereich 1-2 μm und für die Protonen des Polymers im Bereich 0,1-0,5 μm. Letzterer Wert ist viel zu groß für eine Bewegung einer Polymerkette im Festkörper während der Diffusionszeit (Δ = 15 ms). Für Festkörper erwartet man Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D} \leq 10^{-14}$ m^2/s und daraus resultierend eine mittlere Verschiebung von ca. 30 nm oder weniger während 15 ms Diffusionszeit. Die Diffusionskoeffizienten und die daraus resultierenden Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ des Polymers sind offensichtlich zu groß. Ferner steigt der Wert mit der relativen Luftfeuchtigkeit an.

Erklären lässt sich dieser Effekte durch Austauschphänomene. Möglich sind entweder direkter chemischer Austausch oder ein Austausch der Magnetisierung der Spins durch Kreuzrelaxationseffekte. Die mögliche Ursachen sind [63]:

- **a)** Direkter NOE/Kreuzrelaxation (KR) durch dipolare Wechselwirkungen von Protonen, die näher als 400-500 *pm* sind.
- **b)** Chemischer Austausch von „freiem“ Wasser mit dem über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Wasser, gefolgt von Kreuzrelaxation zwischen einem Polymerproton mit dem assoziierten Wasser. Diesen Effekt findet man z.B. in Proteinlösungen [63]. Es besteht prinzipiell kein Grund warum in Wasser/Polymer Systemen dieser Effekt nicht möglich ist.
- **c)** Direkter chemischer Austausch zwischen Wasser- und Polymerprotonen.

Eine schematische Darstellung der genannten Möglichkeiten ist in **Abbildung 8.5** wiedergegeben.

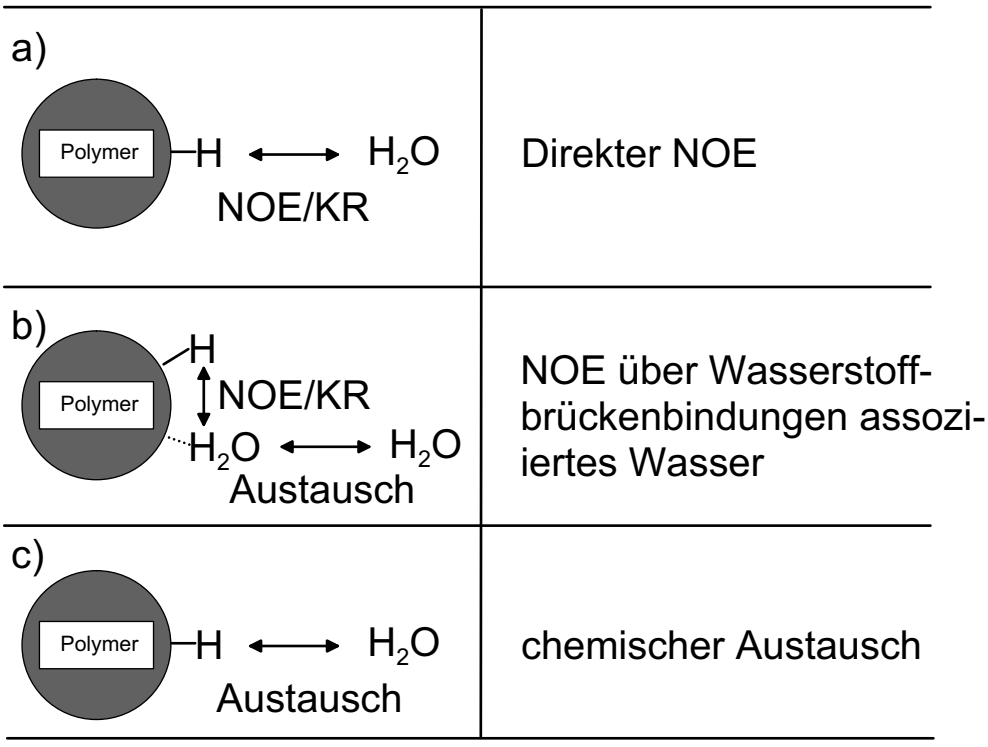


Abbildung 8.5: Drei Möglichkeiten des Austausches zwischen Polymer- und Wasserspins bzw. deren Magnetisierung.

Da direkter chemischer Protonenaustausch zwischen Wasser und Polymer aufgrund der Struktur des Weichsegments (**Abbildung 2.1**) unwahrscheinlich ist, und da kein Grund

besteht, dass NOE/KR via Wasserstoffbrücken assoziiertes Wasser wie in Proteinlösungen nicht auftritt, muss diese Möglichkeit als Ursache besonders in Betracht gezogen werden. Der einfachste Weg, den Effekte der Kreuzrelaxation von chemischen Austauscheffekten zu trennen, ist ein Vergleich der Ergebnisse von PFG-NMR-Experimenten mit Stimulierten- und Hahn-Echo.

In Kapitel 5.3 ist beschrieben, dass während des PFG-NMR-Experiments mit Stimulierten-Echo die Magnetisierung parallel zur z-Achse orientiert ist (**Abbildung 5.6**) und somit die Möglichkeit der Kreuzrelaxation gegeben ist. Im PFG-Experiment mit Hahn-Echo RF-Pulssequenz orientiert sich dagegen die Magnetisierung während der gesamten Messung in der x,y-Ebene, wodurch Kreuzrelaxationseffekte ausgeschlossen sind.

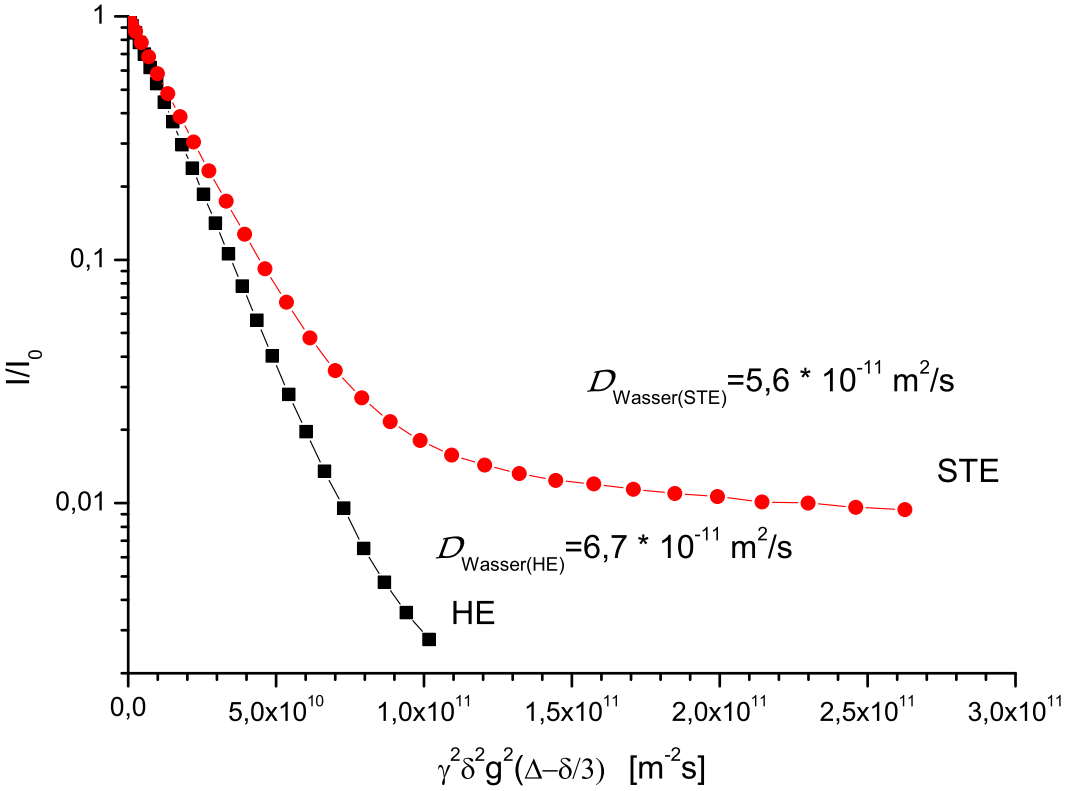


Abbildung 8.6: Echointensitäten des Hahn- und des Stimulierten-Echos im Vergleich für Arnitel P 2200/55 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. ($\Delta = 15\ ms$ und $\delta = 2\ ms$)

Ein Vergleich der Grafen für beide RF-Pulssequenzen in **Abbildung 8.6** unterstützt die Überlegung, dass Effekte der Kreuzrelaxation in diesem System auftreten. Die Deutung ist etwas erschwert, da beide Experimente mit einer Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ durchgeführt werden und dadurch die τ_1-Phase des Hahn-Echos ($\pi/2$-τ_1-π-τ_1-Echo) länger ist als im Stimulierten-Echo ($\pi/2$-τ_1-$\pi/2$-τ_2-$\pi/2$-τ_1-Echo). Dies hat zur Folge, dass die Polymerprotonen aufgrund ihrer kürzeren T_2-Relaxationszeit durch transversale Relaxation keinen merklichen Beitrag zum Signal liefern und so nur eine Gerade für das Hahn-Echo beobachtet wird.

Der Diffusionskoeffizent ($\mathcal{D}_{Wasser} = 5,6 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$) aus der Anfangssteigung des Sti-

mulierten-Echos ist kleiner als der Diffusionskoeffizent ($\mathcal{D}_{Wasser} = 6,7 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$) aus der Steigung des Hahn-Echos. Aus diesem Ergebnis kann chemischer Austausch als Einfluss ausgeschlossen werden, da dieser Effekt beide Experimente gleich beeinflussen würde. Der Diffusionskoeffizient des Hahn-Echos kommt daher der Beweglichkeit des Wassers im Polymer am nächsten. Die zweite Komponente (Polymer) im Grafen des Stimulierten-Echos weist den entgegengesetzten Effekt auf. Die Diffusion des Polymers scheint durch die Kreuzrelaxation beschleunigt.

In Kapitel 5.5.3 wurde ein Modell (Gleichung (5.31)) entwickelt, welches das PFG-NMR-Experiment unter dem Einfluss dipolarer Wechselwirkungen (NOE/Kreuzrelaxation) bzw. chemischen Austausch beschreibt. Parameter in diesem Modell sind die Diffusionskoeffizienten des Wassers und des Polymers ($\mathcal{D}_w$ und $\mathcal{D}_p$), der gradientenabhängige Term $q = \gamma\delta g$, die Diffusionszeit Δ, die Austauschraten k_w und k_p sowie die longitudinalen Relaxationsraten R_{1w} und R_{1p}. In Gleichung (5.31) tauchen die Terme der Gleichgewichtsmagnetisierungen M_w^g und M_p^g nicht auf. Aus der Randbedingung des Austausches ($M_w^g k_w = M_p^g k_p$) ergibt sich aus den Parametern k_w und k_p das Verhältnis M_w^g/M_p^g.

Mit Gleichung (5.31) lässt sich unter Vernachlässigung von T_1-Relaxation ($R_{1w} = 0$ und $R_{1p} = 0$) das System beschreiben. Unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten aus dem Hahn-Echo und Vernachlässigung der Polymerdiffusion ($\mathcal{D}_p = 0$) ist eine nichtlineare Regression mit nur zwei Parametern (k_w, k_p) möglich. Das Ergebnis ist für das System Wasser/Arnitel P 2200/55 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in **Abbildung 8.7** wiedergegeben.

Die Anpassung ($k_w = 7,94$) an die experimentell ermittelten Daten stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Neben der Anpassung sind zwei weitere Extreme durch Simulation zum Vergleich angegeben. Für den Fall das keine bzw. sehr geringe Kreuzrelaxationseffekte ($k_w \sim 0$) auftreten, tritt keine Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten der Komponenten (Wasser/Polymer) auf. Besonders deutlich ist dies an dem horizontalen Verlauf der Polymerkomponente mit $\mathcal{D}_p = 0$ zu erkennen. Im mittleren Bereich der Austauschraten mit $k_w = 7,94$ sieht man nur eine geringe Beeinflussung auf den apparenten Wasserdiffusionkoeffizenten, aber einen deutlichen Anstieg des apparenten Polymerdiffusi-

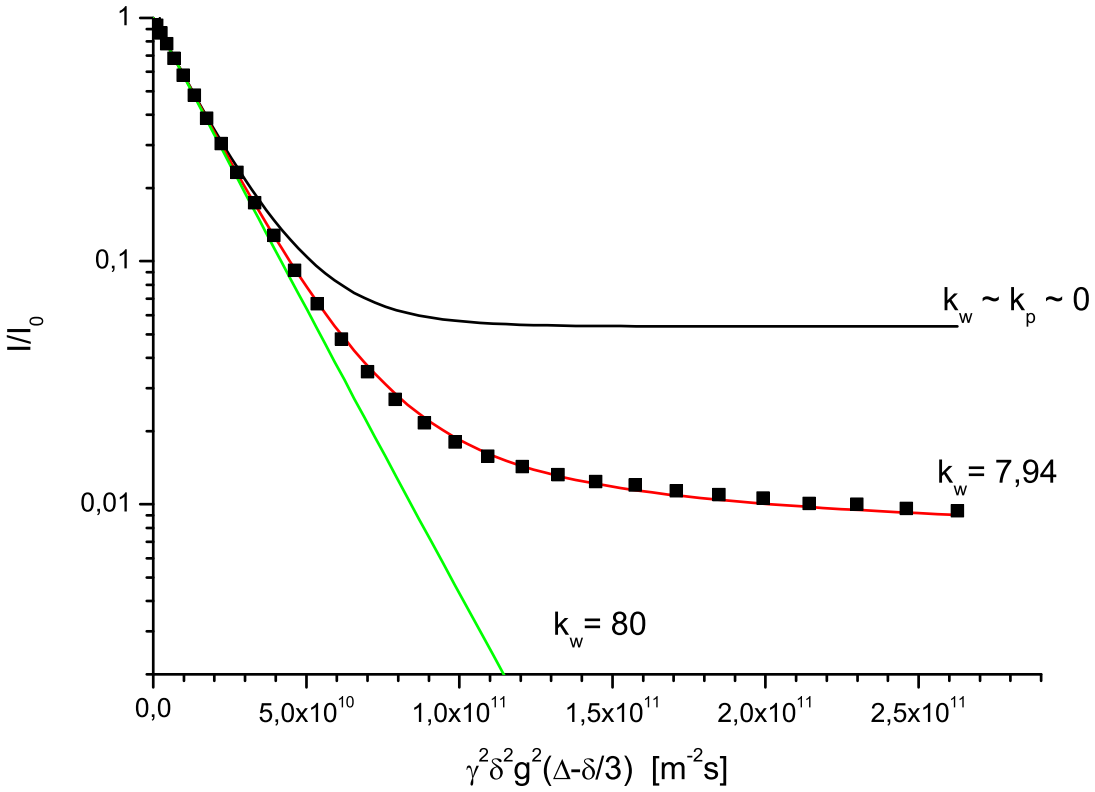


Abbildung 8.7: Simulierte Echointensitäten für verschieden Austauschraten (durchgezogene Linien) und Intensitäten von Arnitel P 2200/55 bei 100 % rh.
Verwendete Parameter : $\Delta = 15\ ms$; $\delta = 2\ ms$;
$\mathcal{D}_w = 6,7 \cdot 10^{-11} m^2/s$; $\mathcal{D}_p = 0$;$M_w^g = 0,94$; M_p^g=0,06
a) $k_w \sim k_p \sim 0$
b) $k_w = 7,94$; $k_p = 124,4$
c) $k_w = 80,0$; $k_p = 1253,3$.

onskoeffizienten ($\mathcal{D}_{p_{apparent}} > 0$). Bei sehr großen Austauschraten ($k_w = 80$) sieht man nur noch eine gemittelte Komponente mit einem gemittelten Diffusionskoeffizienten. Damit zeigt die Simulation exakt den Effekt, der im Experiment beobachtet wird.

Prinzipiell ist somit eine Beschreibung des Systems unter dem Einfluss von dipolaren Wechselwirkungen mit Gleichung (5.31) möglich. Es ist aber nicht sicher, dass alle Protonen, die an dem Austausch teilnehmen, detektiert werden, da:

- **a)** keine speziellen Techniken der Festkörper-NMR angewendet wurden und somit nicht sichergestellt ist, dass alle Protonen des Polymers, die am Austausch beteiligt sind, detektiert werden.

- **b)** unterschiedliche transversale und longitudinale Relaxationsraten von Polymer und absorbiertem Wasser dazu führen, dass die Signale des Echos nicht das Verhältnis der beteiligten Protonen widerspiegeln.

- **c)** eine kritische Betrachtung des Austauschs vermuten lässt, dass nicht alle absorbierten Wassermoleküle beteiligt sind.

Die Auswirkung von **a)** ist direkt verständlich, dagegen macht für **b)** die nochmalige Betrachtung der RF-Pulssequenz des Stimulierten-Echos (**Abbildung 5.4**) diesen Sachverhalt deutlich: In der ersten τ_1-Phase des Stimulierten-Echos klingen die Signale von Polymer und Wasser unterschiedlich schnell durch transversale Relaxation ab. In der folgenden τ_2-Phase können Kreuzrelaxationseffekte auftreten und in der letzten τ_1 Phase relaxieren die beiden Komponenten wiederum mit ihren unterschiedlichen T_2-Relaxationszeiten. Daraus folgt, dass aus dem Verhältnis der integrierten Signalintensitäten des Stimulierten-Echos keine Abschätzung der an dem Austausch beteiligten Magnetisierungen M_w^g und M_p^g möglich ist. Dass nicht alle Protonen des absorbierten Wassers am Austausch beteiligt sind (**c)**), ist ein Effekt, der bei höheren Wasserkonzentrationen auftritt.
Somit ist prinzipiell ein Anpassung der experimentellen Daten durch Gleichung (5.31) möglich. Aus den oben genannten Gründen ist die Lösung aber nicht eindeutig. Es wurde aus diesen Gründen darauf verzichtet, die Regression genauer zu diskutieren.
Eine weitere Möglichkeit, die Anwesenheit von dipolaren Wechselwirkungen zwischen Kernspins zu beobachten, ist das 2D-NOESY-Experiment, das im nächsten Abschnitt besprochen wird.

8.2.2 2D-NOESY

In **Abbildung 8.9** ist das phasensensitive 2D-NOESY-Experiment mit einer Mischzeit von $\tau_{mix} = 100\ ms$ vom System Wasser/Arnitel P 2200/55 (100 % relative Luftfeuchtig-

keit) wiedergegeben.

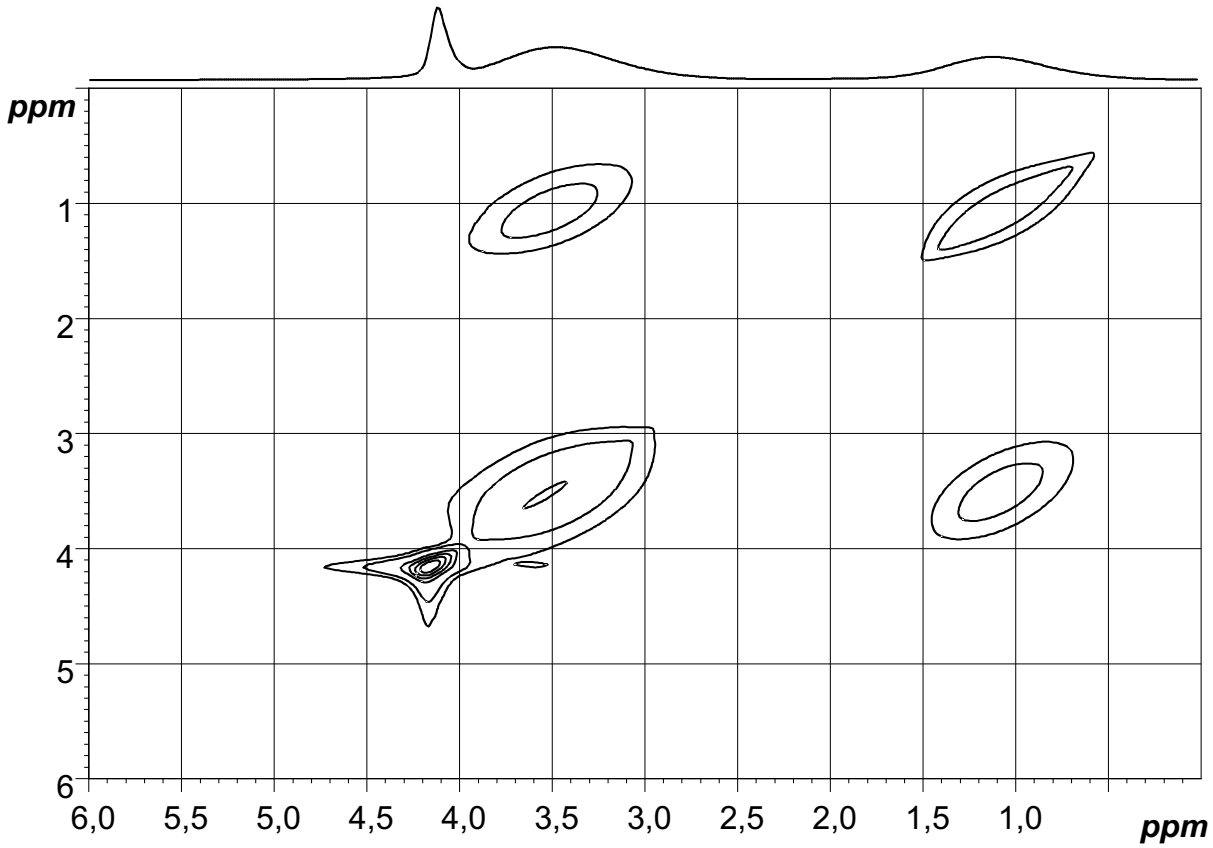


Abbildung 8.8: 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/55, die Mischzeit beträgt $\tau_{mix} = 100\ ms$. Kreuzsignale der -OCH_2 (ca. 3,5 ppm) und den -CH_3 (ca. 1,1 ppm) indizieren intramolekulare Spindiffusion. Messung unter MAS-Bedingung: 2500 Hz.

In dem 2D-Spektrum treten positive Kreuzsignale zwischen den -OCH_2 (ca. 3,5 ppm) und den -CH_3 (ca. 1,1 ppm) Protonen auf. Diese Kreuzsignale können durch Spindiffusion der Polymerprotonen erklärt werden [77]. Wird die Mischzeit auf $\tau_{mix} = 400\ ms$ vergrößert (**Abbildung 8.9**), sind neben den Kreuzsignalen der Polymerprotonen positive Kreuzsignale des Wassers mit den Signalen des Polymers zu beobachten.

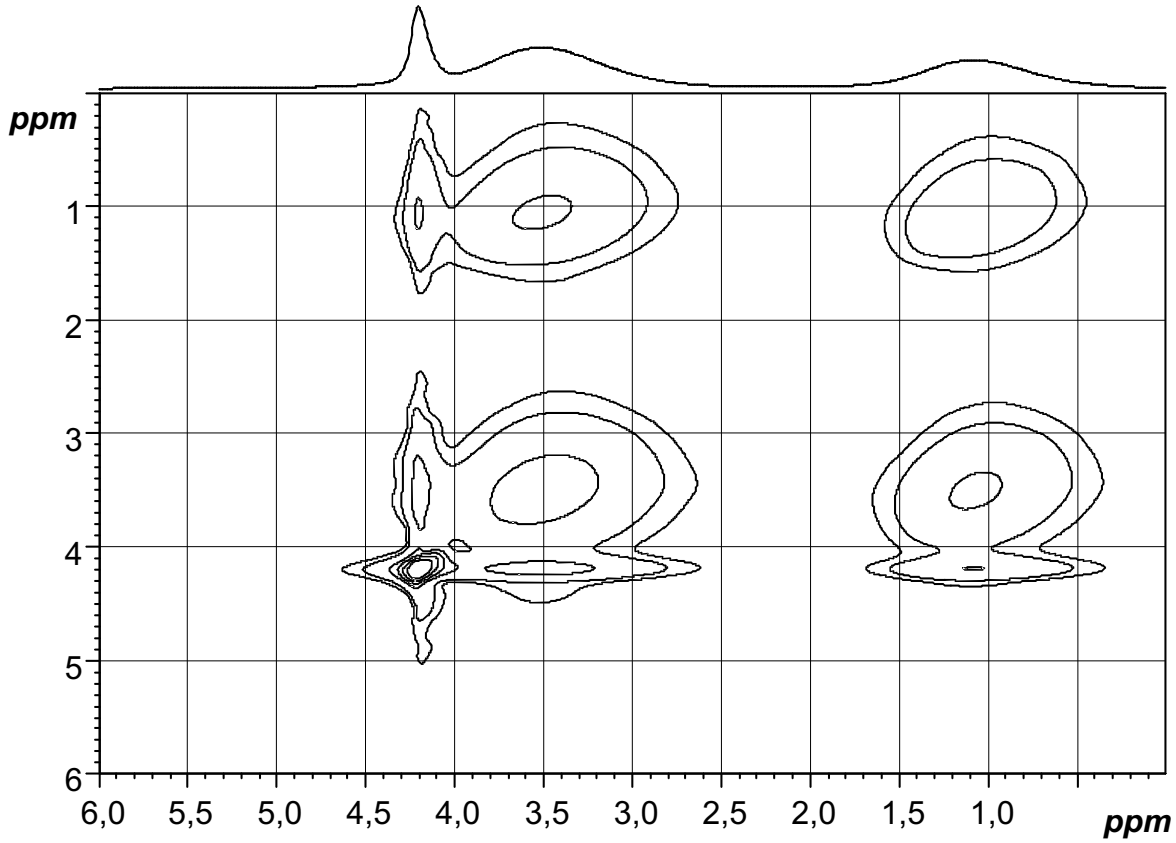


Abbildung 8.9: 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/55, die Mischzeit beträgt $\tau_{mix} = 400\ ms$. Kreuzsignale zwischen allen Protonensignalen. Messung unter MAS-Bedingung: 2500 Hz.

Die Spindiffusion der Polymerprotonen verhindert eine Zuordnung, welche Protonen des Polymers an der Kreuzrelaxation mit dem Wasser beteiligt sind. Die chemische Struktur und die hydrophile Eigenschaft der PEO-Einheiten implizieren, dass die Ethergruppe ($-$O$-$) des PEO für die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich ist und somit Wasser und -CH_2-Protonen zu positiven Kreuzsignalen im Spektrum führen.

8.2.3 ^{1}H-MAS-NMR

Die Signale werden im ^{1}H-MAS-NMR Spektrum den Protonen des Weichsegments von Arnitel P 2200/55 (PEO-PPO-PEO) in **Abbildung 8.10** zugeordnet.

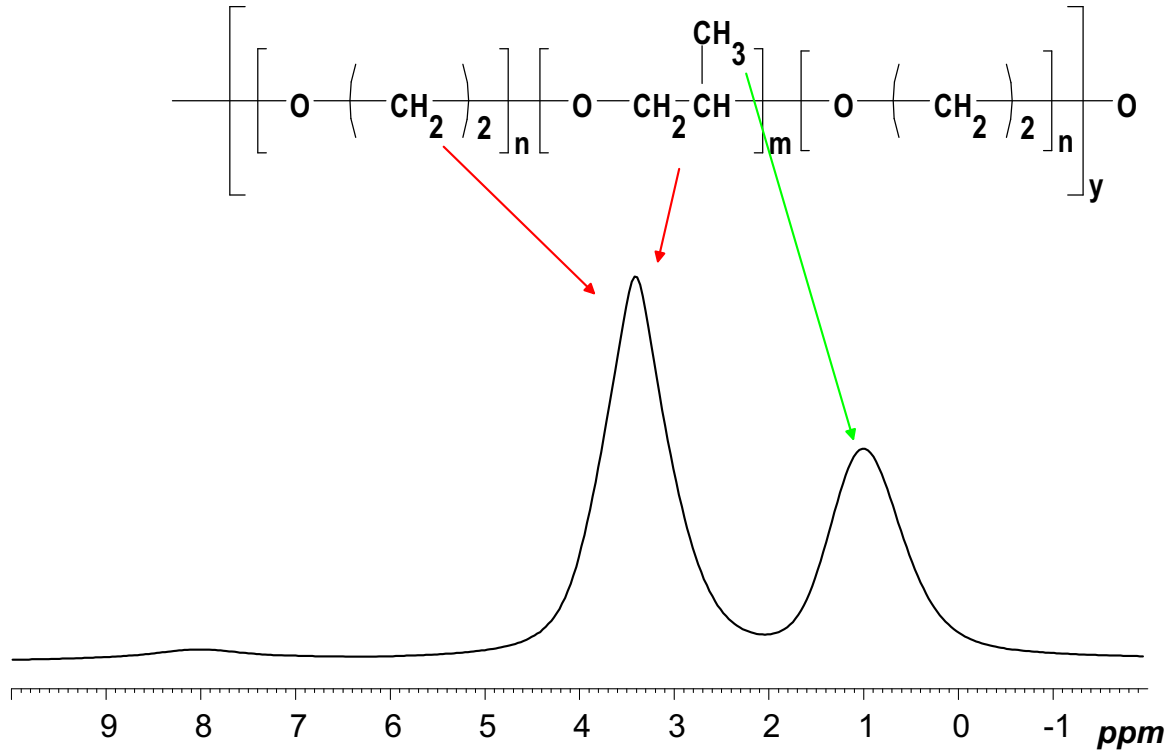


Abbildung 8.10: ^{1}H-MAS-NMR Spektrum von Arnitel P 2200/55 und Signalzuordnung der Protonen des Weichsegments (PEO-PPO-PEO). MAS Frequenz=4000 Hz .

Das ^{1}H-MAS-NMR-Spektrum von Arnitel P 2200/55 zeigt ein Signal bei der chemischen Verschiebung δ =3,5 ppm, das durch die -CH_2-Protonen der PEO-Einheiten und durch die -CH_2- bzw. -CH-O-Protonen der PPO-Einheiten hervorgerufen wird. Die Methylgruppen der PPO-Einheiten haben ein Signal bei ca. δ =1,1 ppm. Die Protonen des Hartsegments sind auch hier nicht oder nur kaum zu erkennen. Bei ca. 8 ppm weist das Spektrum ein schwaches breites Signal der aromatischen Protonen des Hartsegments (PBT) auf. Der kristalline Anteil (PBT) ist so rigid, dass die Protonen kaum einen Beitrag zum Spektrum liefern.

Für Wasserstoffbrückenbindungen werden in der Literatur die Lebensdauer in der Größenordnung von ca. $10^{-12} - 10^{-5}$ s angegeben [78, 79]. Daraus resultiert die Möglichkeit des Austauschs wasserstoffbrückengebundenen Wassers mit „freiem“ Wasser.

Subtraktion der Spektren der trockenen Probe (0 % rh) von denen der feuchten Proben (x % rh) liefert ein Spektrum, das nur das Wasssersignal (Differenzspektrum) aufweist.

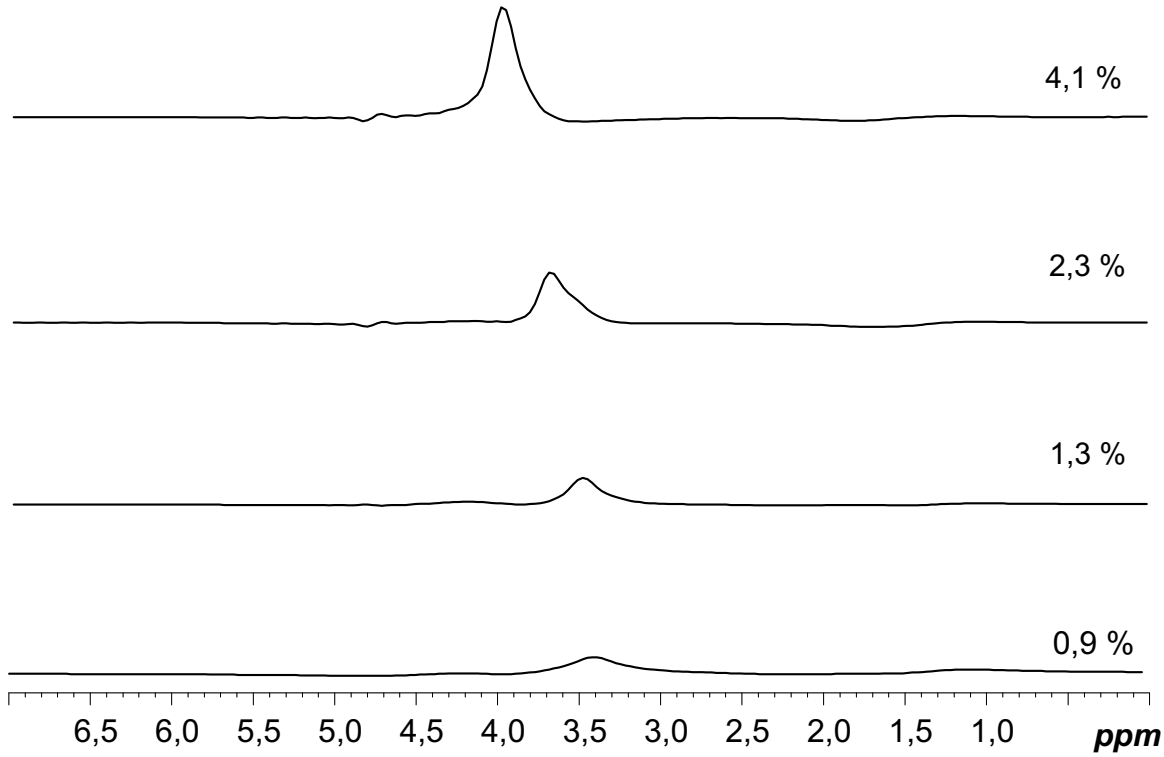


Abbildung 8.11: ^{1}H MAS-NMR-Differenzspektren von Arnitel P 2200/55 als Funktion des Wassergehalts. (Massenverhältnis Wasser/Polymer)

Die Differenzspektren in **Abbildung 8.11** lassen auf einen schnellen Austausch (in der NMR-Zeitskala) zwischen freiem und wasserstoffbrückengebundenem Wasser schließen. Mit steigendem Wassergehalt steigt die chemische Verschiebung in Richtung von freiem Wasser (4,8 ppm). Ausgehend davon, dass die ersten Wassermoleküle an den Etherguppen des PEO angelagert werden, kann durch Extrapolation auf 0% Wassergehalt der Wert der chemischen Verschiebung von wasserstoffbrückengebundenem Wasser abgeleitet werden. Der so erhaltene Wert ist 3,3 ppm, und damit niedriger als der von freiem Wasser. Dies ist im Einklang mit ^{1}H- und ^{2}H-NMR-Relaxationsmessungen an ^{17}O angereichertem Wasser in PEO [80, 81]. Dort fand man eine signifikante Vergrößerung der intramolekularen O-H Bindungslänge gegenüber freiem Wasser. Eine Vergrößerung des Bindungsabstandes korrespondiert mit einer Hochfeldverschiebung (kleinerer Wert der chemischen Verschiebung), wie es in der **Abbildung 8.11** beobachtet wird.

In einer anderen Untersuchung wurde beobachtet, dass die Mobilität von Wassermolekü-

len, die Wasserstoffbrückenbindungen zu PEO ausbilden, verringert ist [82]. Dies erklärt warum in den PFG-NMR-Spektren (**Abbildung 8.2**) für 32 % relative Luftfeuchtigkeit nur ein breites Signal und kein relativ schmales Wassersignal beobachtet wird.

Fazit:

Der Diffusionskoeffizient des Wassers im Polymer ist weitestgehend unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit und wird nur gering von den Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen Wasser und Polymer beeinflusst. Dagegen ist die Diffusion des Polymers apparent beschleunigt und steigt mit dem Wassergehalt.
Im System Wasser/Arnitel P 2200/55 wechselwirken über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiertes Wasser mit der Ethergruppe des PEO. Aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer dieses Assoziiats beobachtet man im Spektrum eine Verschiebung des Signals mit steigendem Wassergehalt in Richtung des Signals von freiem Wasser, da im Fall des schnellen Austausches das Signal im Schwerpunkt der beiden chemischen Verschiebungen von freiem und assoziiertem Wasser erscheint [83, 84].
Das assoziierte Wasser ist den -CH_2 Protonen der PEO-Gruppe des Weichsegments so nahe, dass Kreuzrelaxationseffekte auftreten können. Der Vergleich der PFG-NMR-Messungen mit Stimulierten- und Hahn-Echo schließt chemischen Austausch aus, in dem Weichsegment existieren keine labile Protonen. Daher ist das Auftreten von positiven Kreuzsignalen im 2D-NOESY-Spektrum ein Beweis für Kreuzrelaxationseffkte zwischen Wasser und Polymerprotonen. Dieser Effekt beeinflusst die PFG-NMR-Messung mit Stimulierten-Echo deutlich und kann mit dem Modell (Gleichung (5.31)) beschrieben werden.

8.3 Arnitel P 2200/25

Die Wechselwirkungen des Wassers mit dem Weichsegment (PEO-PPO-PEO) von Arnitel P 2200/25 werden im folgenden Abschnitt durch Beobachtungen der Selbstdiffusion mit der PFG-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Beobachtungen werden in Analogie zu Arnitel P 2200/55 dargestellt und deren Unterschiede herausgestellt.

8.3.1 PFG-NMR

Für das System Wasser/Arnitel P 2200/25 sind die Spektren der PFG-NMR-Messungen als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit und der Gradientenstärke g in **Abbildung 8.12** dargestellt. Auch hier werden nur die Protonen des Wassers und des Weichsegments detektiert.

Die PFG-NMR-Spektren von 32 % bis 65 % relativer Luftfeuchtigkeit sind fast unabhängig von der Gradientenstärke g und weisen ein breites Signal auf, das auf ein immobiles Verhalten der Wasser- und Polymerprotonen hinweist. Das Doublet, das bei Arnitel P 2200/55 auftritt, ist hier nicht zu erkennen. Die Signale weisen auch ein schlechteres Signal zu Rausch Verhältnis als die Arnitel P 2200/55 Proben auf. Ausnahme sind die Spektren bei 32 % relativer Luftfeuchtigkeit. Hier wurde die Anzahl der akkumulierten Spektren wegen des schwachen Signals um den Faktor 8 gegenüber den anderen Messungen erhöht. Daher ist bei diesen Spektren das Signal zu Rausch Verhältnis besser als bei den anderen Proben. Das Signal zu Rausch Verhältnis nimmt mit steigendem Wassergehalt zu. Verglichen mit den Spektren von Arnitel P 2200/55 in **Abbildung 8.2** ist das Signal zu Rausch Verhältnis auch bei vergleichbarem Wassergehalt schlechter.

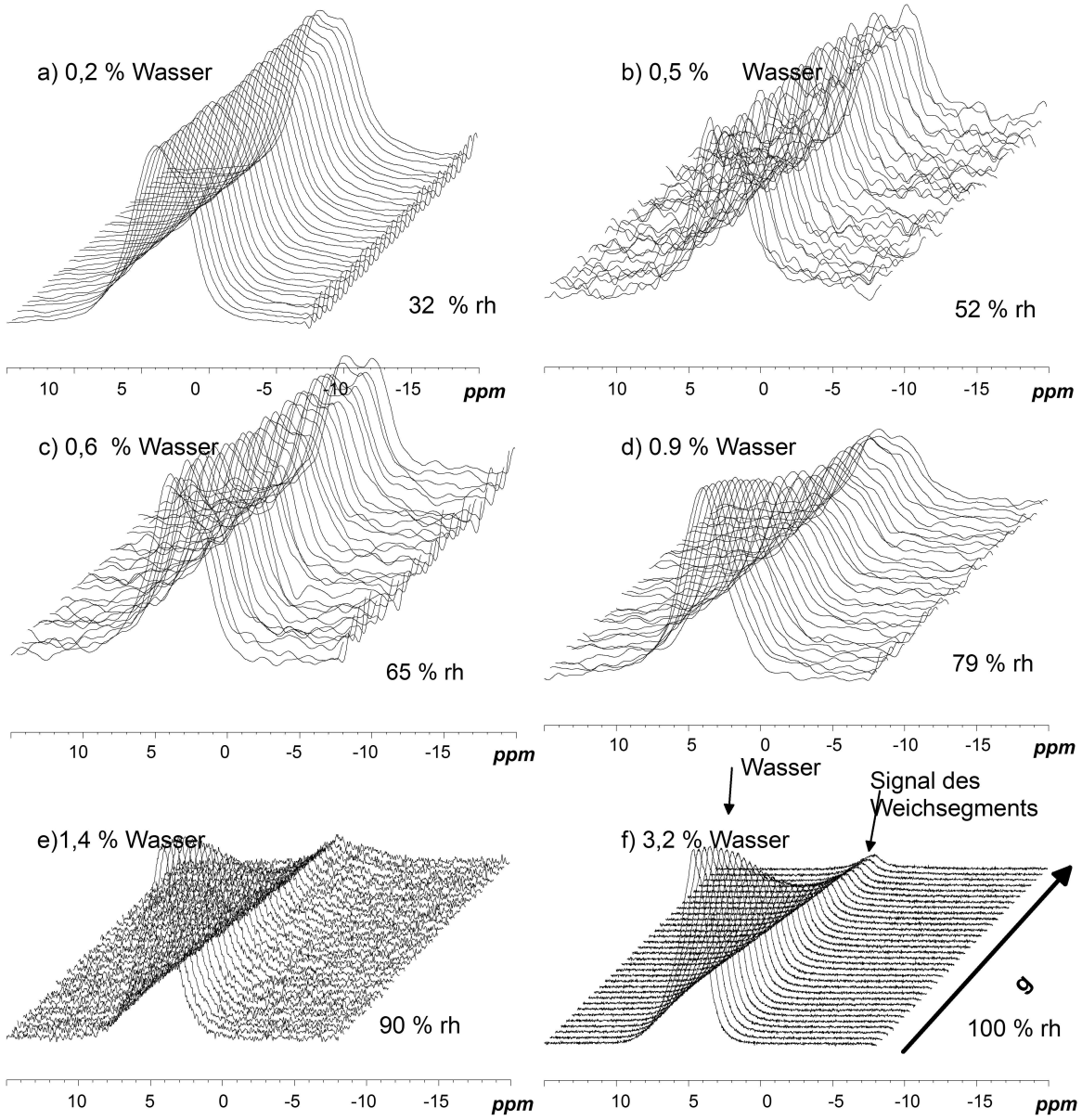


Abbildung 8.12: Spektren der PFG-NMR-Messungen an Arnitel P 2200/25 für verschiedene Gleichgewichtswasseraufnahmen bei: a) 32 %, b) 52 %, c) 65 %, d) 79 %, e) 90 % und f) 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Gradientenstärke g steigt vom vorderen (0 T/m) zum hinteren (8 T/m) Spektrum.

Mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit (**Abbildung 8.12 d)-f)**) ändert sich das Verhalten deutlich. Intensität und Signalform sind nun abhängig von der Gradientenstärke g. Das schmalere Signal des Wassers überlagert das breite Signal des Polymers. In **Abbildung 8.13** sind die integrierten Echointensitäten als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$

aufgetragen.

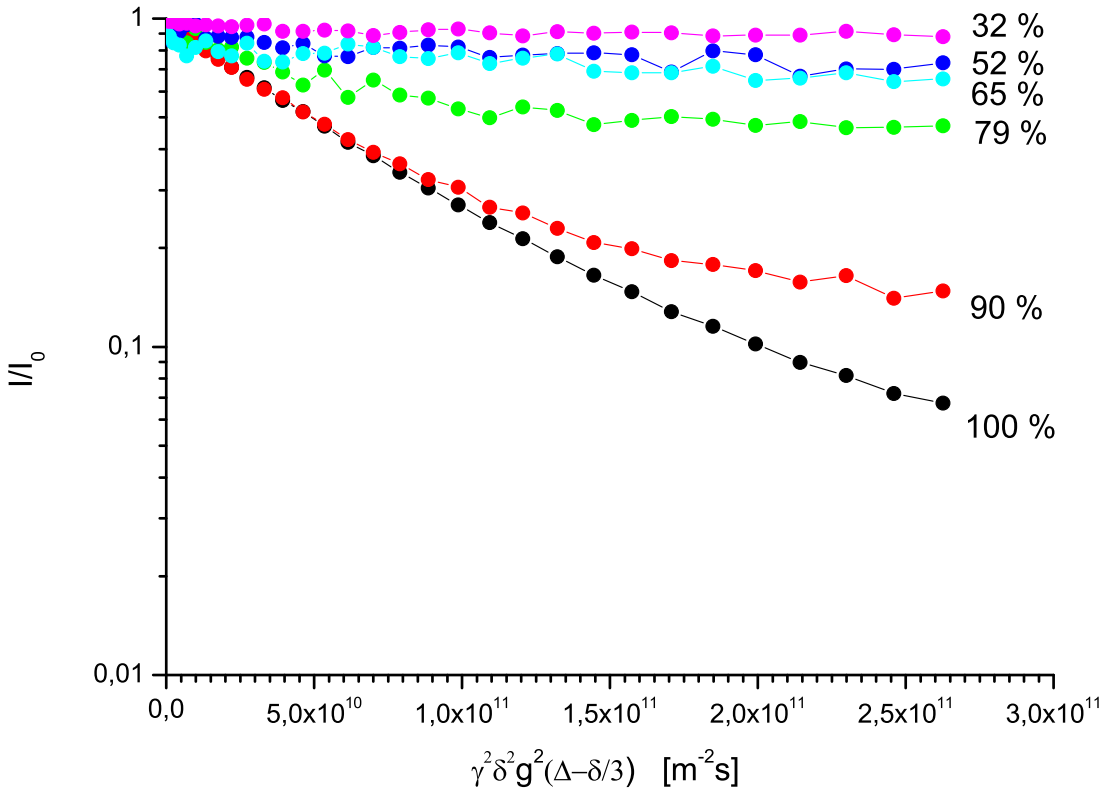


Abbildung 8.13: Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel P 2200/25 für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten

Die Interpretation der Grafen ist wegen des schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses erschwert. Aus diesem Grund wird die Beschreibung auf den Verlauf der Intensitäten bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit konzentriert, da die anderen (bis auf 90 und 79 % rh) Intensitätskurven einen quasi horizontalen Verlauf haben.

Auffälligste Änderung gegenüber den Grafen von Arnitel P 2200/55 in **Abbildung 8.4** ist das scheinbare Auftreten nur einer Geraden. Die Gerade hat eine weniger negative Steigung als die Anfangssteigung des Wassers in **Abbildung 8.4**. Der Effekt, dass scheinbar nur eine Komponente mit einem gemittelten Diffusionskoeffizienten auftritt, wird später diskutiert.

Mit steigendem Wassergehalt scheinen die gemittelten Diffusionskoeffizienten aus Wasser und Polymer größer zu werden. Um dies zu verdeutlichen, sind in **Tabelle 8.2** die apparenten Diffusionskoeffizienten für Wasser und Polymer aufgelistet und den entsprechenden Erwartungswerten $\sqrt{< r^2 >}$ nach Gleichung (3.11) für $\Delta = 15\ ms$ gegenübergestellt.

Tabelle 8.2: Diffusionskoeffizienten aus biexponentieller Anpassung und daraus resultierende Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ für die Diffusionszeit ($\Delta = 15\ ms$) des Experiments.

rh	$\mathcal{D}_{Wasser}\ [m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}\ [\mu m]$	$\mathcal{D}_{Polymer}\ [m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}\ [\mu m]$
100	$1,88 \cdot 10^{-11}$	1,30	$6,29 \cdot 10^{-12}$	0,750
90	$1,93 \cdot 10^{-11}$	1,32	$1,72 \cdot 10^{-12}$	0,390
79	$2,13 \cdot 10^{-11}$	1,39	$2,93 \cdot 10^{-13}$	0,160
65	$4,45 \cdot 10^{-11}$	2,00	$6,43 \cdot 10^{-13}$	0,240
52			$9,19 \cdot 10^{-13}$	0,290
32			$1,08 \cdot 10^{-13}$	0,100

Die resultierenden Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ des Wassers im Polymer liegen im Bereich $1,3 - 2\ \mu m$ und die Werte des Polymers liegen im Bereich $0,1 - 0,5\ \mu m$. Es fällt in diesem Fall genauso schwer zu glauben, dass die mittlere Verschiebung der Polymerprotonen während der Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ im Bereich $0,1 - 0,5\ \mu m$ ist. Eine mögliche Erklärung sind starke Kreuzrelaxationseffekte zwischen assoziiertem Wasser und Polymerprotonen oder chemischer Austausch der Wasser mit den Polymerprotonen, wie in **Abbildung 8.5 b)** vorgestellt. Eine einfache Möglichkeit diese Effekte zu unterscheiden, bietet ein Vergleich von PFG-NMR-Messungen mit Stimulierten- und mit Hahn-Echo.
Ein Vergleich der beiden Grafen der beiden Pulssequenzen in **Abbildung 8.14** beweist, dass chemischer Austausch als Ursache für die Mittelung der Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen ist, da Austausch die gleiche Auswirkung auf beide Experimente hat. Der Diffusionskoeffizient aus dem Hahn-Echo ($\mathcal{D}_{Wasser} = 6,64 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$) ist deutlich größer als der Diffusionskoeffizient des Stimulierten-Echos ($\mathcal{D}_{Wasser} = 1,88 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$).

Daraus wird besonders deutlich, dass Kreuzrelaxationseffekte für die Mittelung der Diffusionskoeffizienten verantwortlich sind.

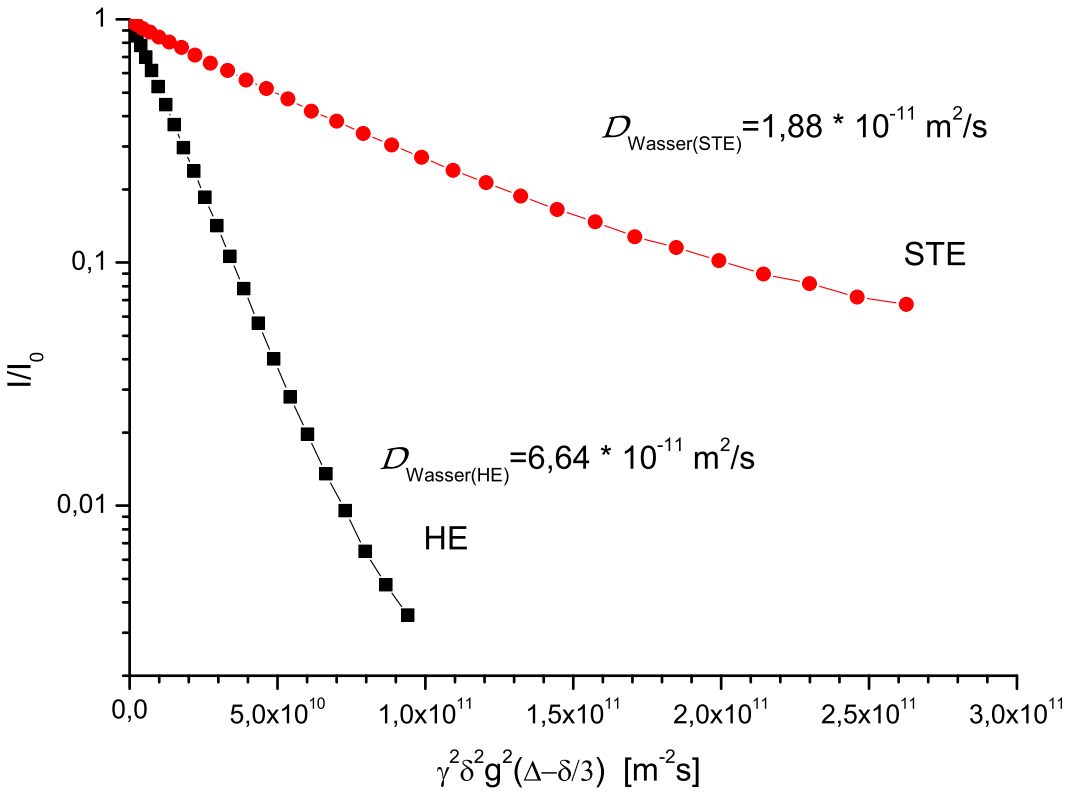


Abbildung 8.14: Vergleich der PFG-NMR-Experimente mit Stimulierten- und mit Hahn-Echo am System Wasser/Arnitel P 2200/25 für 100 % relative Luftfeuchtigkeit. Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ und Gradientenpulsdauer $\delta = 2\ ms$.

Mit Gleichung (5.31) lässt sich unter Vernachlässigung von Relaxation ($R_{1w} = 0$ und $R_{1p=0}$) das System beschreiben. Unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten aus dem Hahn-Echo und Vernachlässigung der Polymerdiffusion ($\mathcal{D}_p = 0$) ist eine nicht lineare Regression mit nur zwei Parametern (k_w, k_p) möglich. Das Ergebnis ist für das System Wasser/Arnitel P 2200/55 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in **Abbildung 8.15** wiedergegeben.

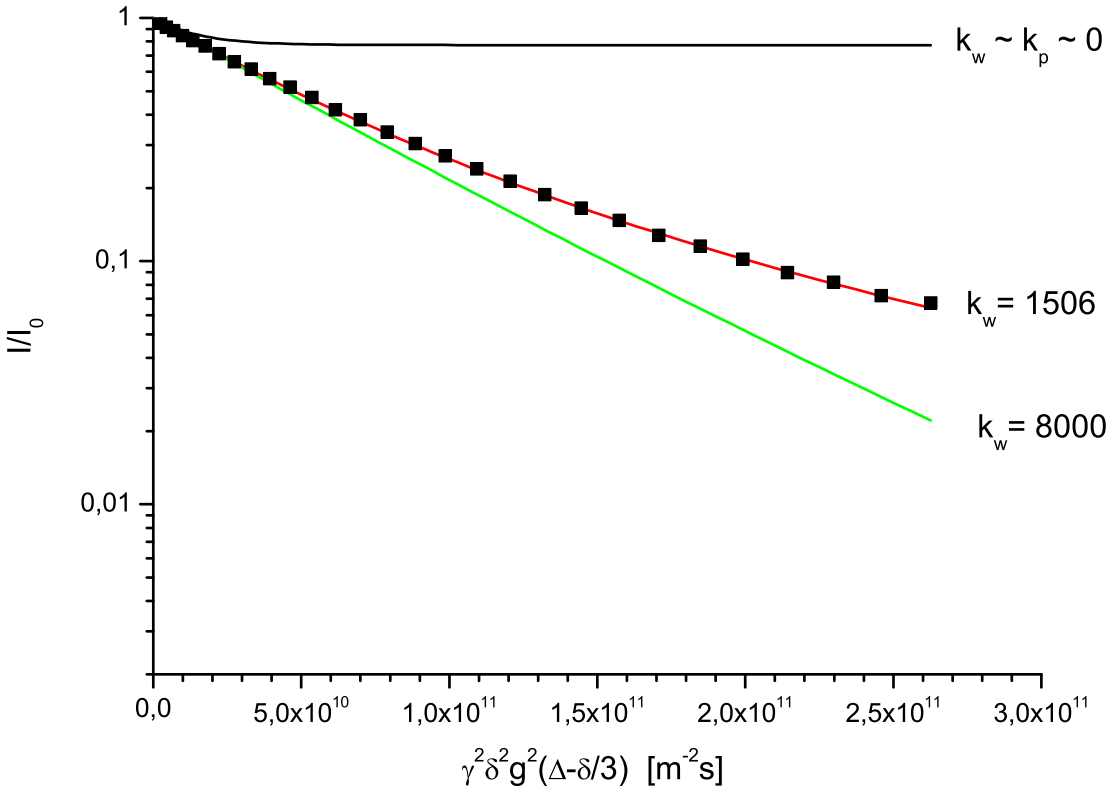


Abbildung 8.15: Simulierte Diffusionskurven für verschieden Austauschraten (durchgezogene Linien) und Intensitäten von Arnitel P 2200/55 bei 100 % rh.
Verwendete Parameter : ($\Delta = 15\ ms$; $\delta = 2\ ms$;
$\mathcal{D}_W = 5,6 \cdot 10^{-11} m^2/s$; $\mathcal{D}_P = 0$; $M_w = 0,23$; $M_p = 0,77$)
a) $k_w \sim k_p \sim 0$
b) $k_w = 1506$; $k_p = 450$
c) $k_w = 8000$; $k_p = 2390$.

Die Anpassung ($k_w = 1506$) liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Zum Vergleich sind der Anpassung noch zwei Extreme gegenübergestellt.

Im Fall, dass keine bzw. nur geringe Kreuzrelaxationseffekte ($k_w \sim 0$) auftreten, wird keine Beeinflussung auf den Kurvenverlauf beobachtet. Dies ist besonders deutlich am horizontalen Verlauf der Intensität der Polymerkomponente ($\mathcal{D}_p = 0$).

Die Anpassung mit $k_w = 1506$ beschreibt den Verlauf der experimentellen Daten sehr gut. Die Werte liegen fast auf einer Geraden, die nur eine schwache Auftrennung in zwei

Komponenten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ermöglicht. Die höheren Austauschraten der Anpassung k_w und k_p gegenüber Arnitel P 2200/55 sind in der höheren Rigidität begründet. Der höhere Anteil des Hartsegments (PBT) führt dazu, dass die Ketten des Weichsegments in einer starren Matrix der PBT-Kristallite eingespannt sind. Dieses spiegelt sich entsprechend in einer längeren Korrelationszeit τ_c des Wassers wider, was stärkere Kreuzrelaxationseffekte durch eine längere Verweilzeit begünstigt.
Bei sehr großen Austauschraten ist nur ein gemittelter Diffusionskoeffizient aus dem Grafen der Simulation abzuleiten, an dem der Einfluss der Gleichgewichtsmagnetisierung (M_w^g und M_p^g) auf den gemittelten Diffusionskoeffizienten deutlich wird. Im Vergleich zur Arnitel P 2200/55 (**Abbildung 8.7**) ist die Steigung für Arnitel P 2200/25 bei hohen Kreuzrelaxationsraten weniger negativ. Dieser Effekt spiegelt das Verhältnis (M_w^g/M_p^g) der beiden Phasen Wasser und Polymer wider.
Die Beschreibung der Ergebnisse mit Gleichung (5.31) beschreibt die auftretenden Effekte sehr gut. Die Simulation darf, aus den im vorherigen Abschnitt genannten Gründen, nicht unkritisch betrachtet werden.
Einen weiteren Aufschluss über Kreuzrelaxationseffekte bietet das 2D-NOESY-Experiment, welches im nächsten Abschnitt besprochen wird.

8.3.2 2D-NOESY

In den **Abbildungen 8.16** und **8.17** sind die 2D-NOESY-Spektren von Arnitel P 2200/25 (100 % rh) für die Mischzeiten $\tau_{mix} = 100\ ms$ und $\tau_{mix} = 400\ ms$ dargestellt. Im System Wasser/Arnitel P 2200/25 beobachtet man schon bei $\tau_{mix} = 100\ ms$ starke positive Kreuzsignale zwischen den Signalen der Polymerprotonen (1,1 ppm und 3,5 ppm) und dem Signal der Wasserprotonen (4,1 ppm). Die Kreuzsignale zwischen den Signalen der Polymerprotonen werden durch Spindiffusionseffekte verursacht. Diese erschweren die Beobachtung des NOE zwischen den Signalen des Wassers und des Polymers, da die Spindiffusion ein „Mischen“ der Polymersignale bewirkt.
Im Unterschied zum System Wasser/Arnitel P 2200/55 (**Abbildung 8.8**) treten im System Wasser/Arnitel P 2200/25 schon bei $\tau_{mix} = 100\ ms$ Kreuzsignale zwischen den

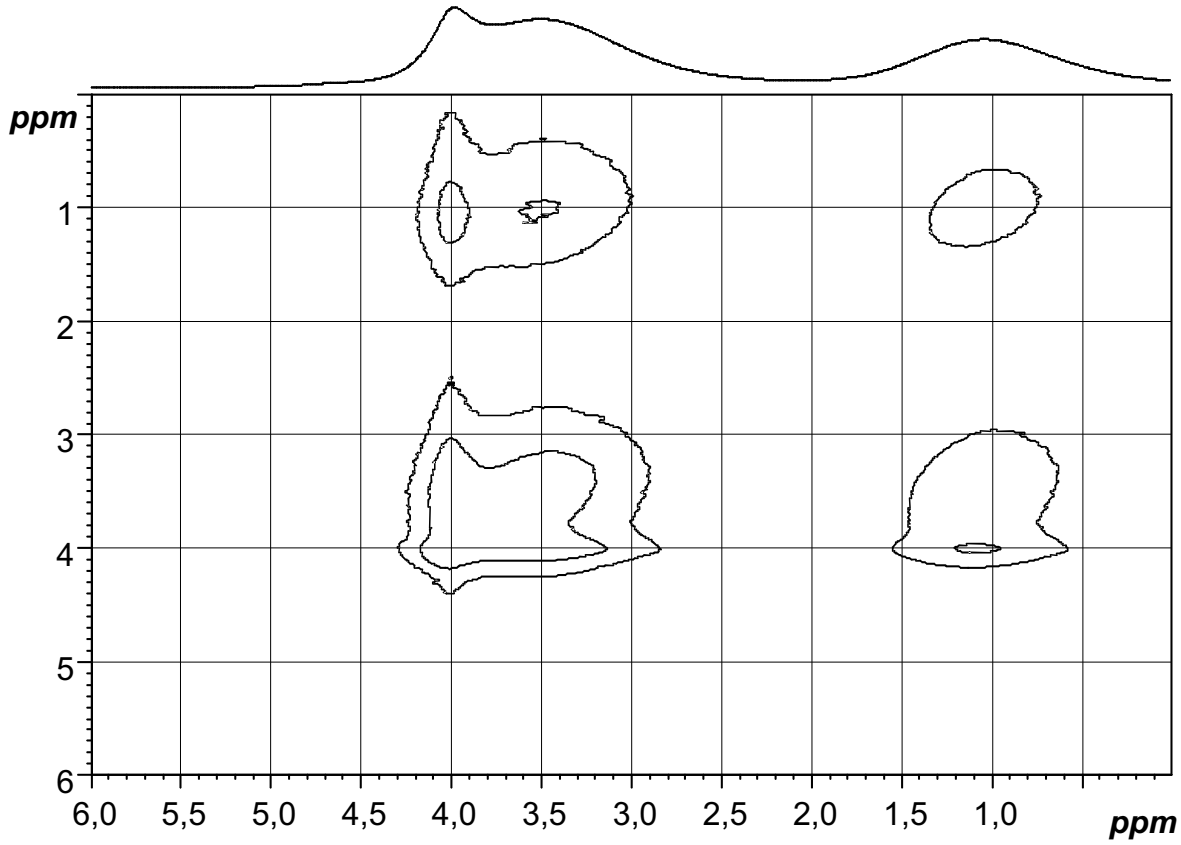


Abbildung 8.16: 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/25. Die Mischzeit ist τ_{mix} = 100 ms. Kreuzsignale der -OCH_2 (ca. 3,5 ppm) und den -CH_3 (ca. 1,0 ppm) indizieren intramolekulare Spindiffusion, und Kreuzsignale zwischen den Wasserprotonen (4,1 ppm) und den Polymerprotonen weisen auf Kreuzrelaxation hin. MAS Rotationsfrequenz = 2500 Hz

Signalen des Wassers und des Polymers auf. Dies wird durch stärkere Keuzrelaxationseffete hervorgerufen. Mit den Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt, dass der größere Anteil des Hartsegments PBT die Beweglichkeit der Polymerketten im Weichsegment reduziert, lassen sich die Kreuzsignale (Wasser/Polymer) schon ab τ_{mix} = 100 ms verstehen. Das Maximum des NOE ist schon nach ca. 100 ms aufgebaut. Der Übergang zu τ_{mix} = 400 ms ändert wenig an der Intensität der Kreuzsignale.

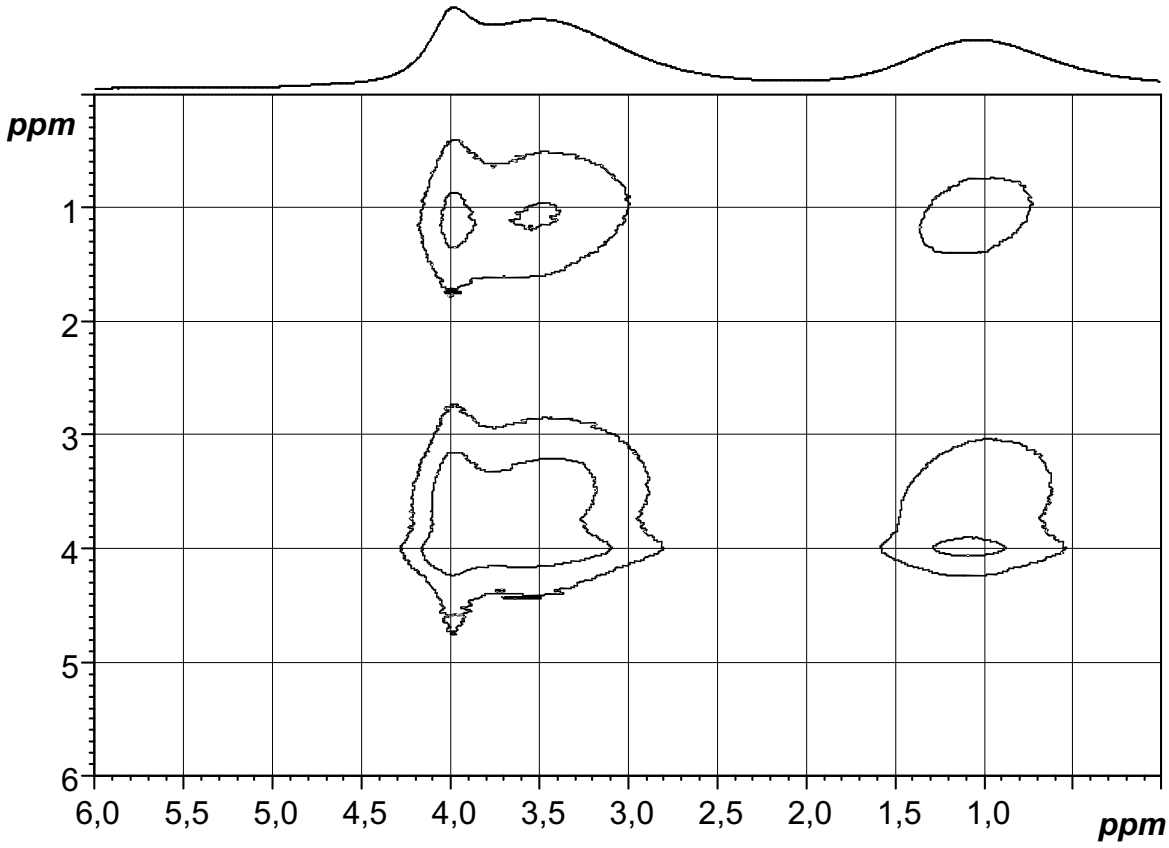


Abbildung 8.17: 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/25. Die Mischzeit ist $\tau_{mix} = 400\ ms$. Kreuzsignale der -OCH_2 (ca. 3,5 ppm) und den -CH_3 (ca. 1,0 ppm) indizieren intramolekulare Spindiffusion, und Kreuzsignale zwischen den Wasserprotonen (4,1 ppm) und den Polymerprotonen weisen auf Kreuzrelaxation hin. MAS Rotationsfrequenz = 2500 Hz

8.3.3 ^{1}H-MAS-NMR

Die ^{1}H-MAS-NMR-Spektren von Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 der trockenen Proben unterscheiden sich nicht, da die beiden Polymere sich nur in der Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses Weichsegment/Hartsegment unterscheiden. Die Signalzuordnung für Arnitel P 2200/55 (**Abbildung 8.10**) kann aus diesem Grund für Arnitel P 2200/25 übernommen werden.

Die Differenzspektren in **Abbildung 8.18** deuten auf schnellen Austausch (in der NMR-Zeitskala) zwischen freiem Wasser und durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziiertem

Wasser hin. Die chemische Verschiebung steigt mit zunehmendem Wassergehalt in Richtung der chemischen Verschiebung von Wasser (4,8 ppm). In Analogie zu Arnitel P 2200/55 wird durch Extrapolation auf 0 % Wassergehalt der Wert für das assoziierte Wasser bestimmt. Für Arnitel P 2200/25 ist die chemische Verschiebung der Assoziiats $\delta = 3,4$ ppm fast identisch mit $\delta = 3,3$ ppm des Systems Wasser/Arnitel P 2200/55.

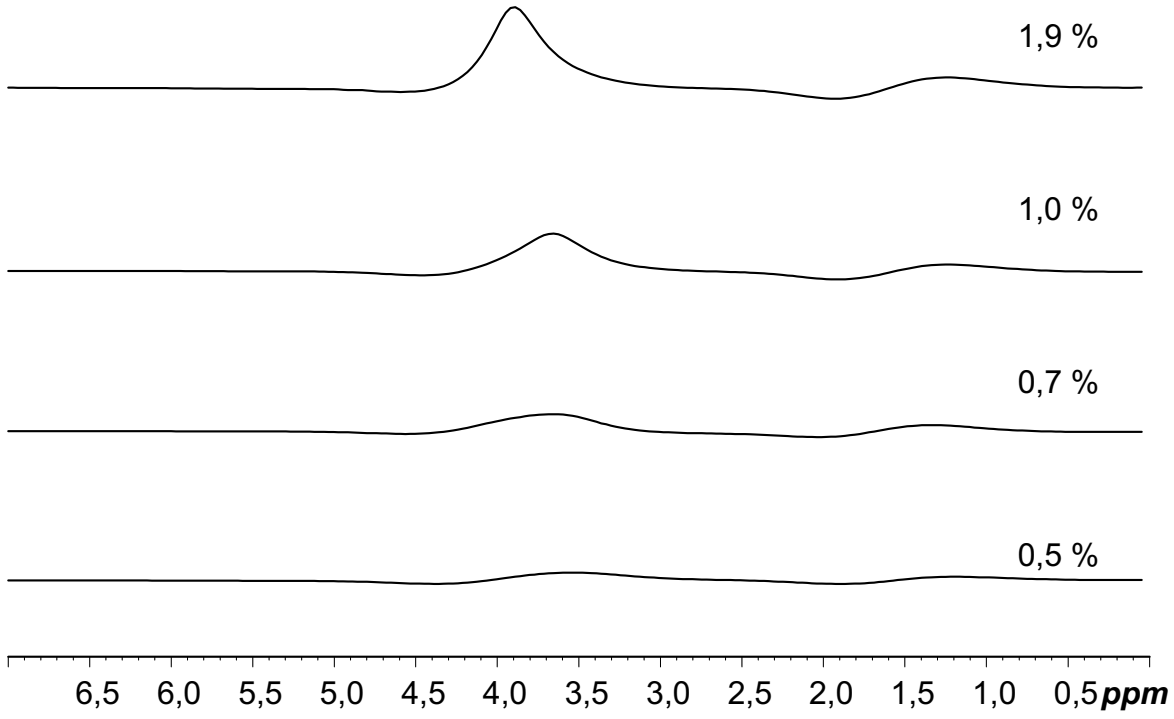


Abbildung 8.18: ^{1}H MAS-NMR-Differenzspektren von Arnitel P 2200/25 als Funktion des Wassergehalts (Massenverhältnis Wasser/Polymer).

Fazit:

Im System Wasser/Arnitel P 2200/25 treten die gleichen Effekte wie im System Arnitel P 2200/55 auf. Dies ist auch verständlich, da beide Systeme grundlegend identisch sind und nur im Verhältnis Weichsegment/Hartsegment Unterschiede aufweisen.
Das Weichsegment von Arnitel P 2200/25 hat durch den höheren Hartsegmentanteil eine geringere Freiheit zur Reorientierung. Damit stiegt die Kontaktzeit des assoziierten Wassers. Dadurch werden die Kreuzrelaxationseffekte wahrscheinlicher, sodass im 2D-NOESY-

Experiment schon ab einer Mischzeit $\tau_{mix} = 100\ ms$ Kreuzsignale zwischen Wasser und Polymer auftreten. Dies spiegelt sich auch in den starken Kreuzrelaxationsraten der Simulation wider. Daher beobachtet man im PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo nur einen gemittelten Diffusionskoeffizienten.

8.4 Arnitel PEO 4000/66

Die Wechselwirkungen und die Diffusion im System Wasser/Arnitel PEO 4000/66 werden im folgenden Abschnitt mit der PFG-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Beobachtungen werden in Analogie zu Arnitel P 2200/55 und Arnitel P 2200/25 dargestellt. Die Diffusion des absorbierten Wassers wird unter Berücksichtigung des höheren Wassergehalts beobachtet.

8.4.1 PFG-NMR

Abbildung 8.19 zeigt die Spektren der PFG-NMR-Messungen als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit und der Gradientenstärke g. Für die kleinste relative Luftfeuchtigkeit 32 % weist das Spektrum starkes Rauschen und eine geringe Intensität des Wassersignals aufgrund der geringen Menge absorbierten Wasser auf. Das Abklingen der Echointensität des Wassers ist deshalb nicht deutlich vom Signal des Polymers zu unterscheiden.
Ab 52 % relativer Luftfeuchtigkeit ist das Abklingen der Echointensität mit steigender Gradientenstärke gut zu beobachten. Die Geschwindigkeit, mit der die Echointensität abnimmt, steigt mit zunehmenden Wassergehalt.
Unter dem breiten Wassersignal ($\nu_{1/2} \sim 1000Hz$) bei 4,8 ppm liegt das Protonensignal des Weichsegments PEO bei ca. 3,5 ppm. Die Protonen des Weichsegments sind als Spur in der **Abbildung 8.19** bei mittlerem Wassergehalt in der Vergrößerung (**c+f**) gut zu erkennen. Die Echointensität des Polymers ist unabhängig von der Gradientenstärke g.
In der logarithmierten Darstellung der integrierten Echointensitäten in **Abbildung 8.20** zeigen die Kurven für den Bereich hoher Gradientenstärke einen horizontalen Verlauf, wie es für eine immobile Komponente (Polymer) unter diesen Bedingungen zu erwarten ist.

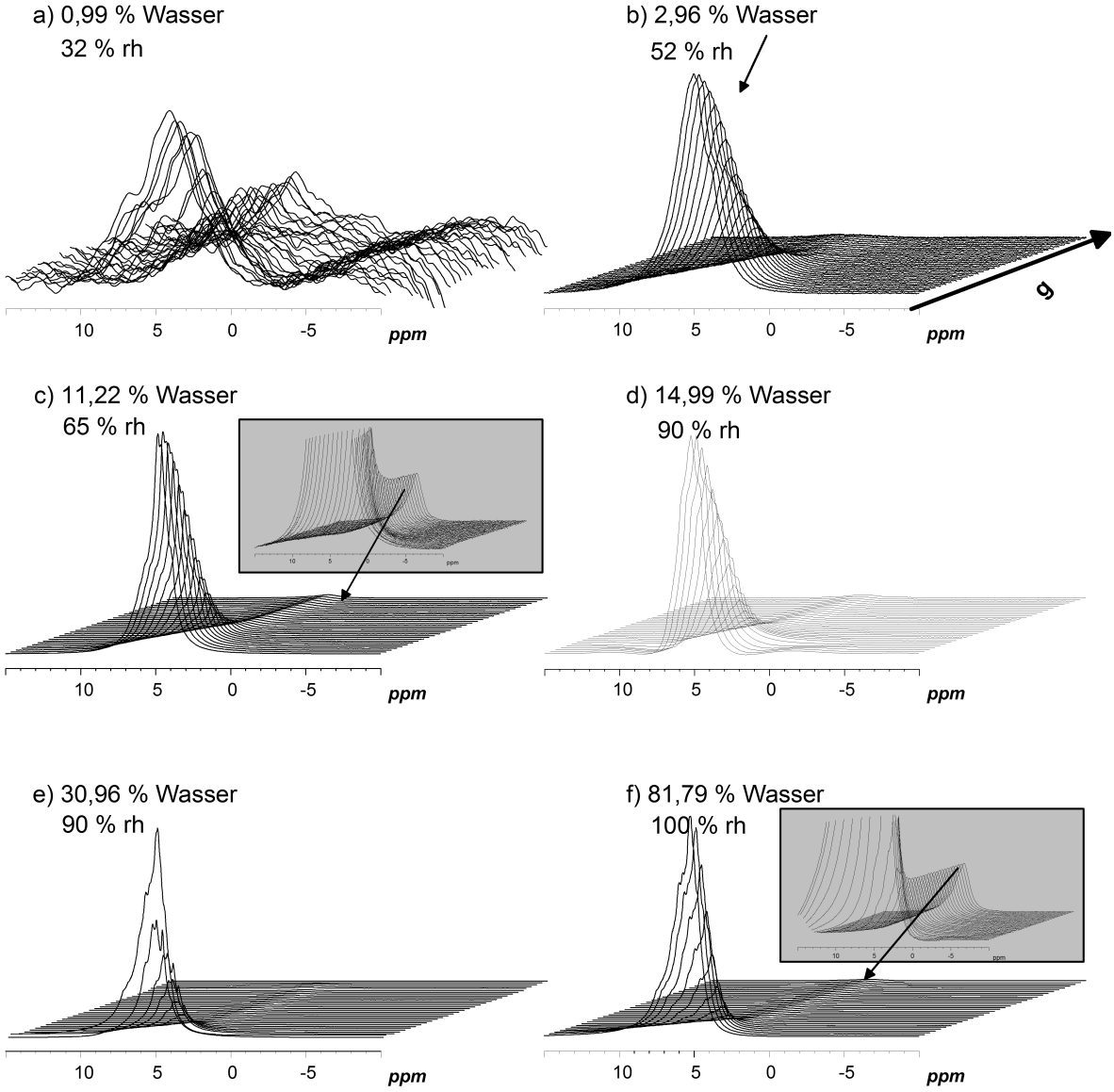


Abbildung 8.19: Spektren der PFG-NMR-Messungen an Arnitel PEO 4000/66 für verschiedenen Wasseraufnahmen im Gleichgewicht bei: a) 32 %, b) 52 %, c) 65 %, d) 79 %, e) 90 % und f) 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Gradientenstärke g steigt vom vorderen (0 T/m) zum hinteren (8 T/m) Spektrum. Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ und Gradientpulsdauer $\delta = 2\ ms$.

Da die Signale des Wassers und des Polymers überlagern, ist eine Trennung der beiden Intensitäten nicht möglich und es wird über den ganzen Bereich der beiden Signale das Integral ermittelt. Diese Echointensitäten sind in der **Abbildung 8.20** für alle relativen Luftfeuchtigkeiten zusammengefasst.

Die Grafen zeigen alle ein ähnliches Bild, erst eine schnelle Erniedrigung der Intensi-

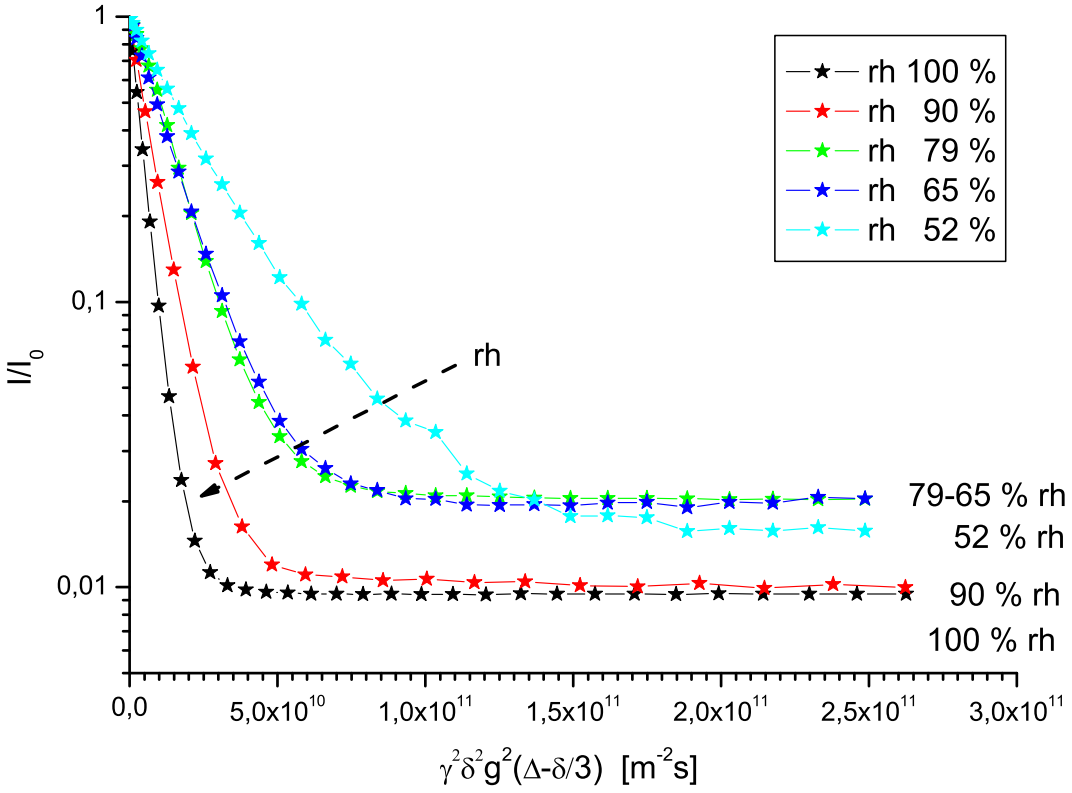


Abbildung 8.20: Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel PEO 4000/66 für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten. Parameter : $\Delta = 15\ ms$ und $\delta = 2\ ms$.

tät mit steigender Gradientenstärke g, die dem Wasser zugeordnet werden kann und im zweiten Teil ein fast horizontaler Verlauf der Intensität, die dem Polymer mit einem sehr kleinen Diffusionskoeffizienten ($\mathcal{D}_p \sim 10^{-14}\ m^2/s$) zugeordnet ist. Die Anfangssteigung der Intensität des Wassers wird mit zunehmender Wasserkonzentration immer negativer, was bedeutet, dass der Diffusionskoeffizent des Wassers mit steigender Wasserkonzentration größer wird. Dagegen zeigt die Intensität des Polymers kaum Änderung mit steigender Gradientenstärke g.

Aus der Auftragung der logarithmierten Echointensitäten gegen $(\gamma\delta g)^2\ (\Delta - \delta/3)$ lassen

sich aus den Steigungen die Diffusionskoeffizienten direkt bestimmen. In **Tabelle 8.3** sind die Diffusionskoeffizienten für Wasser und Polymer aufgelistet.

Tabelle 8.3: Diffusionskoeffizienten aus biexponentieller Anpassung und daraus resultierender Erwartungswert $\sqrt{< r^2 >}$ für die Diffusionszeit ($\Delta = 15ms$) des Experiments.

rh	$\mathcal{D}_{Wasser}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$	$\mathcal{D}_{Polymer}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$
100	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$4,753$	$5,90 \cdot 10^{-14}$	$0,073$
90	$1,45 \cdot 10^{-10}$	$3,612$	$8,19 \cdot 10^{-14}$	$0,085$
79	$7,06 \cdot 10^{-11}$	$2,521$	$1,44 \cdot 10^{-13}$	$0,011$
65	$7,93 \cdot 10^{-11}$	$2,672$	$5,57 \cdot 10^{-14}$	$0,070$
52	$5,62 \cdot 10^{-11}$	$2,249$	$3,19 \cdot 10^{-14}$	$0,054$
32	$5,11 \cdot 10^{-11}$	$2,145$		

Die Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ in **Tabelle 8.3** ergeben sich aus der Wurzel der Formel von Einstein und Smoluchowski (Gleichung (3.11)) mit der für das PFG-NMR-Experiment gewählten Diffusionszeit Δ=15 ms.

Während des Experiments bewegen sich die Wassermoleküle im Mittel eine Wegstrecke von mehreren μm im Polymernetzwerk und die beobachteten Protonen der Polymerketten ca. 0,050-0,100 μm.

Der Einfluss der Kreuzrelaxationseffekte ist hier kaum zu erkennen. Besonders sichtbar wird dies an dem quasi horizontalen Verlauf der Polymerkomponente. Die Steigung ist zwar nicht so klein das $\mathcal{D}_p = 0$ angenommen werden kann, aber deutlich kleiner als bei den beiden vorher behandelten Proben. Dieser Effekt wird von dem Hahn-Echo PFG-Experiment bestätigt. Die Diffusionskoeffizienten aus Hahn- und Stimulierten-Echo sind fast identisch ($\mathcal{D}_{Wasser(HE)} = 2,45 \cdot 10^{-10}$ m^2/s und $\mathcal{D}_{Wasser(STE)} = 2,51 \cdot 10^{-10}$ m^2/s). Dies deutet auf eine geringere Kreuzrelaxationsrate hin.

Eine Beobachtung der integrierten Intensitätskurven als Funktion der Diffusionszeit Δ in **Abbildung 8.21** unterstützt die Überlegungen. Der Anfangsbereich ist in allen Grafen fast identisch und deutet auf eine geringe Beeinflussung durch Kreuzrelaxationseffekte auf

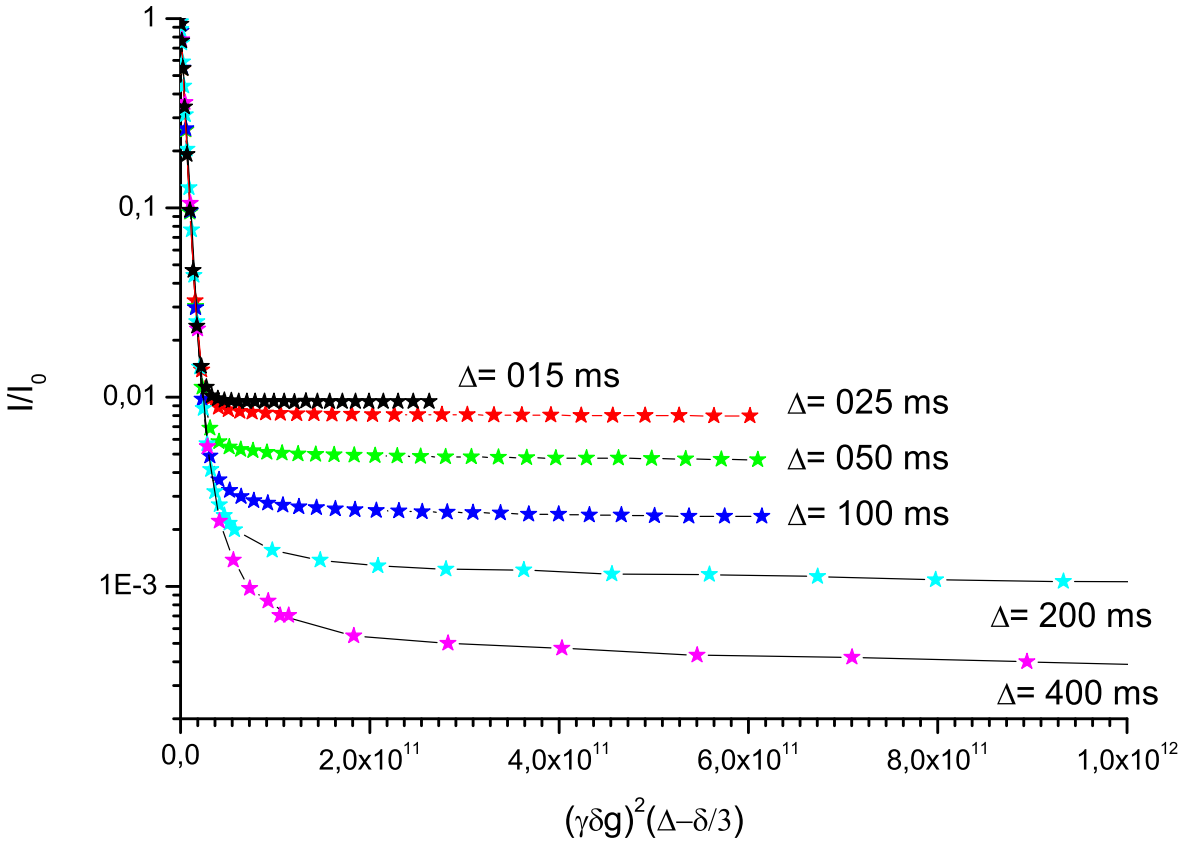


Abbildung 8.21: Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel PEO 4000/66 für 100 % relative Luftfeuchtigkeiten als Funktion der Diffusionszeit Δ.

den apparenten Wasserdiffusionskoeffizienten hin. Der Polymerdiffusionskoeffizient steigt dagegen apparent mit der Diffusionszeit Δ an.

Von $\Delta = 15\ ms$ bis ca. 200 ms ist kein Einfluss zu erkennen. Ab 200 ms Diffusionszeit ist eine leichte Vergrößerung des apparenten Polymerdiffusionskoeffizienten durch eine leicht negative Steigung zu beobachten. Bei 400 ms Diffusionszeit ist die Steigung dann deutlich negativ und dementsprechend ist der apparente Diffusionskoeffizient des Polymers am größten.

Der Anstieg des apparenten Polymerdiffusionskoeffizienten kann als Konsequenz von Kreuz-

relaxationseffekten verstanden werden. In diesem System ist die Kreuzrelaxationsrate viel niedriger als in den Systemen Wasser/Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55. Daher beobachtet man erst bei sehr großen Diffusionszeiten ($\Delta > 200\ ms$) im PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo eine apparente Beschleunigung der Polymerdiffusion.

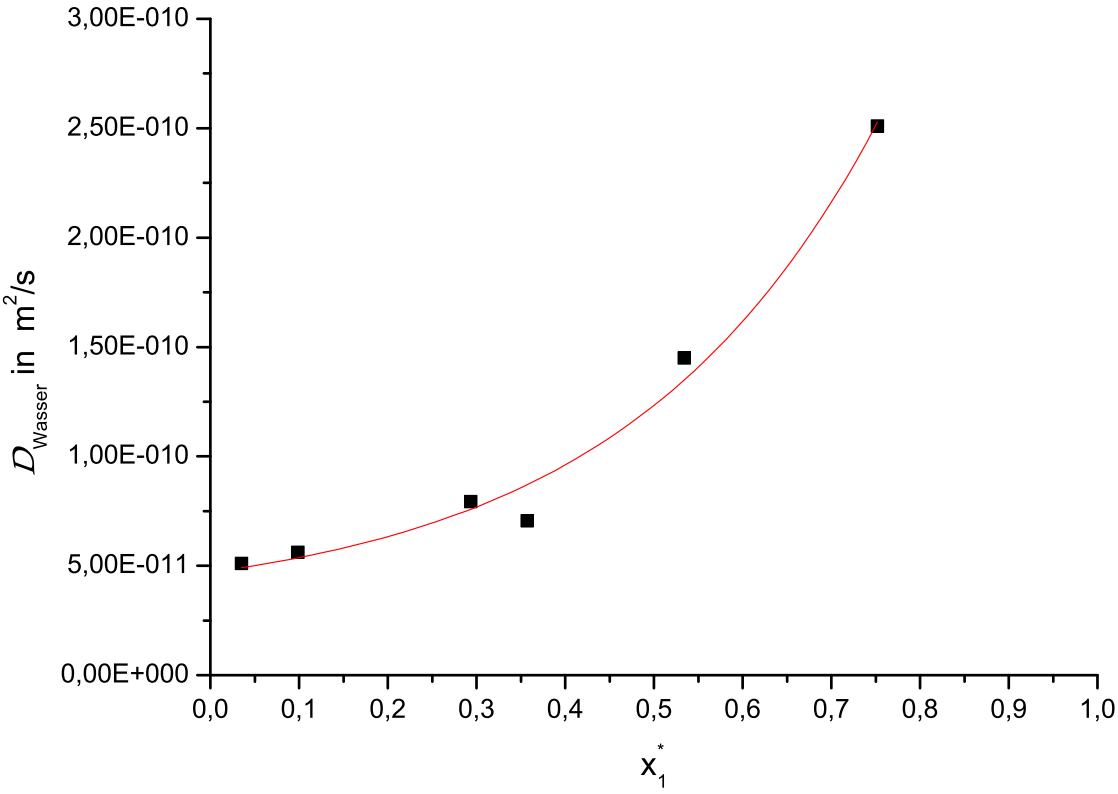


Abbildung 8.22: Diffusionskoeffizienten des Wasser im System Wasser/Arnitel PEO 66 als Funktion des Grundmolenbruchs x_1^* (siehe **Tabelle 7.1**) aufgetragen.

In **Abbildung 8.22** sind die Werte der Diffusionskoeffizienten des Wassers im System Wasser/Arnitel PEO 4000/66 dargestellt. Mit steigendem Wassergehalt (x_1^*) nimmt der Wasserdiffusionskoeffizient zu, wie auch schon in **Abbildung 8.20** deutlich zu erkennen ist.

Aus anderen Wasser/Polymer Systemen ist bekannt, das Wasser den Effekt eines Weich-

machers in Polymeren ausüben kann [28]. In amorphen Polyamiden findet man eine deutliche Verringerung der Glasübergangstemperatur T_g mit steigendem Wassergehalt. Aus einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur T_g leitet sich eine Erhöhung der Mobilität der Netzwerkketten ab. Eine höhere Mobilität der Polymerketten impliziert dabei auch eine höhere Beweglichkeit des Absorbats (Wasser), da die Bewegung des Wassers durch die Beweglichkeit der Polymerketten limitiert ist [5]. So kann man den Effekt verstehen, dass mit zunehmendem Wassergehalt die Beweglichkeit des Polymers und damit auch die Beweglichkeit des Wassers zunimmt, was sich auch in den Diffusionskoeffizienten des Wassers im Polymer widerspiegelt.

8.4.2 2D-NOESY

Die 2D-NOESY-Spektren von Arnitel PEO 4000/66 unterscheiden sich von den vorangegangen Spektren. Erstens liefert das Weichsegment PEO nur ein Signal im Spektrum bei ca. δ=3,6 ppm und zweitens ist die Differenz der chemischen Verschiebung von Wasser und Polymer aufgrund des viel höheren Wassergehalts größer. Deshalb kann die intramolekulare Spindiffusion auch wenn sie auftritt, nicht beobachtet werden.
In den **Abbildungen 8.23** und **8.24** sind die 2D-NOESY-Spektren für die Mischzeiten $\tau_{mix} = 400\ ms$ und $\tau_{mix} = 800\ ms$ dargestellt.

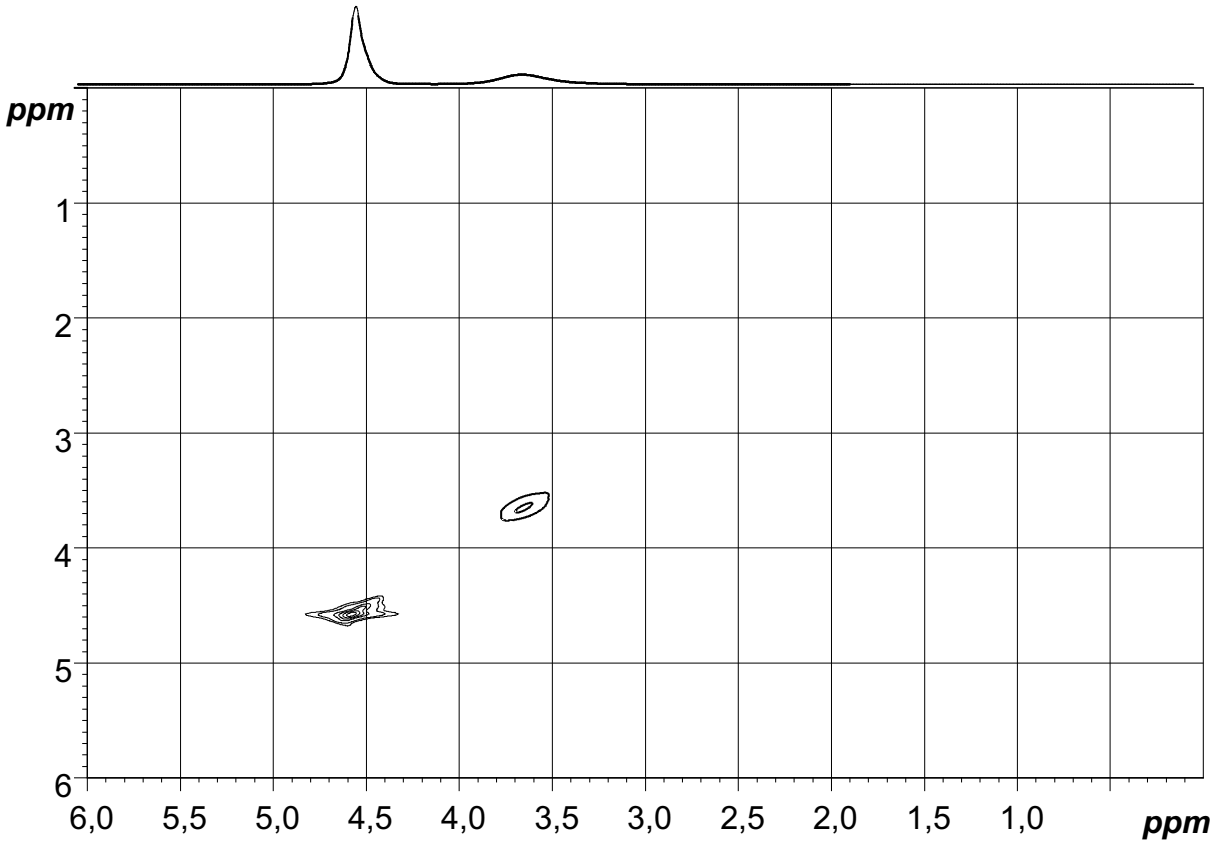


Abbildung 8.23: 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel PEO 4000/66 ohne Kreuzsignale. Mischzeit ist $\tau_{mix} = 400\ ms$ und die MAS Rotationsfrequenz ist 2500 Hz.

Das 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel PEO 4000/66 weist für $\tau_{mix} = 400\ ms$ keine Kreuzsignale auf. Ein Vergrößern der Mischzeit τ_{mix} auf 800 ms führt dazu, dass deutlich positive Kreuzsignale des Wasser- (ca. 4,6 ppm) und des Polymersignals (ca. 3,6 ppm) auftreten. Verglichen mit den vorher besprochenen Proben ist der Effekt hier am geringsten.

Dies zeigt, dass die Kreuzrelaxationsrate in diesem System viel niedriger ist als in den Systemen Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55. Die höhere Mobilität des Polymers führt zu einer kleineren Korrelationszeit τ_c, was zu einer Erniedrigung des NOE führt.

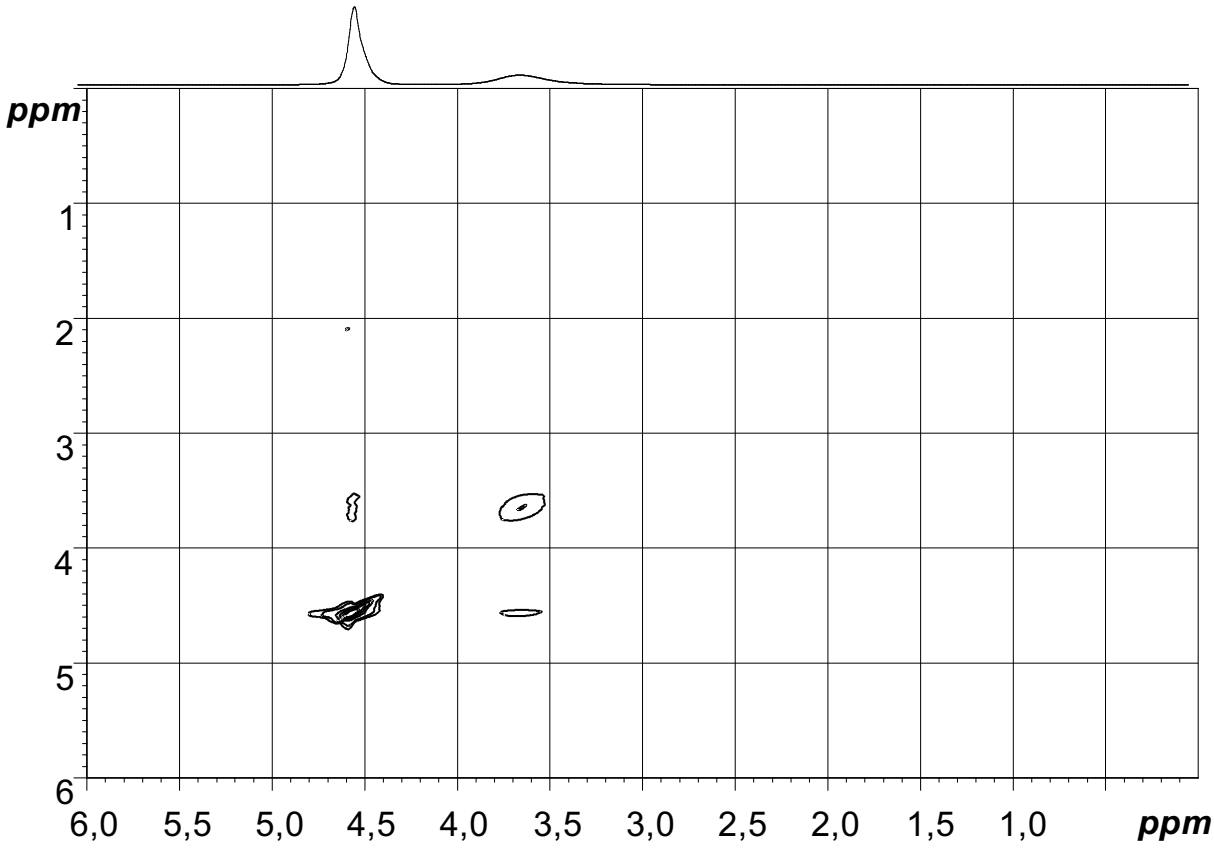


Abbildung 8.24: 2D-NOESY-NMR-Spektrum von Arnitel PEO 4000/66 mit Kreuzsignalen der Wasser- und der Polymersignale. Die Mischzeit ist $\tau_{mix} = 800\ ms$ und die MAS Rotationsfrequenz ist 2500 Hz.

8.4.3 ^{1}H-MAS-NMR

Die ^{1}H-MAS-NMR-Spektren von Arnitel PEO 4000/66 als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit sind in **Abbildung 8.25** wiedergegeben. Die Spektren sind unter MAS Bedingungen aufgenommen worden. Die Signale von Wasser und Polymer sind deutlich zu unterscheiden.

Der Verlauf des Wassersignals indiziert auch hier einen schnellen Austausch zwischen freiem und assoziiertem Wasser. Besonders Interessant ist hier, die große Differenz der chemischen Verschiebung des Wassersignals zwischen den beiden Extremen der Wasseraufnahme. Bei 32 % relativer Luftfeuchtigkeit erkennt man nur das Polymersignal bei ca. 3,5 ppm. Ab 52 % relativer Luftfeuchtigkeit ist auf dem Polymersignal bei ca. 3,6 ppm ein

kleines Wassersignal zu erkennen. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Intensität zu. Die chemische Verschiebung steigt für 100 % relative Luftfeuchtigkeit auf 4,8 ppm, dem Wert von freiem Wasser.

Durch Extrapolation auf 0 % Wassergehalt ergibt sich die chemische Verschiebung δ=3,2 ppm des assoziierten Wassers. Dies ist in dem Bereich der vorher besprochen Polymere. Des Weiteren tritt eine kleine Verschiebung des Polymersignals von 3,5 ppm bei 32 % zu 3,6 ppm bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit auf. Diese Verschiebung kann durch eine Änderung der Orientierung der PEO-Ketten erklärt werden. Der Effekt ist nicht besonders signifikant.

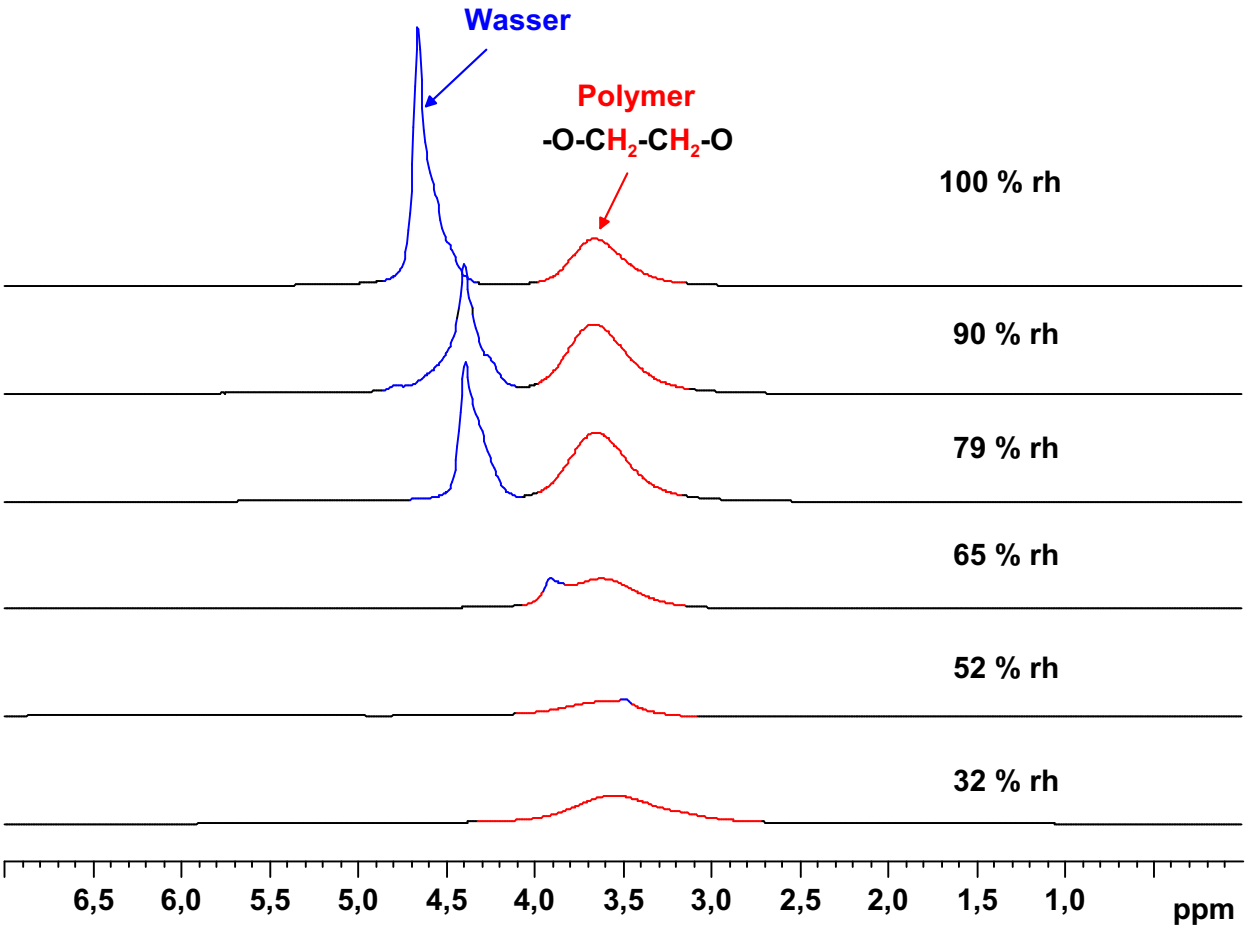


Abbildung 8.25: ^{1}H-MAS-Spektren von Arnitel PEO 4000/66 als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit. Die MAS Rotationsfrequenz ist 2500 Hz.

Fazit:

Im System Wasser/Arnitel PEO 4000/66 ist der Wasserdiffusionskoeffizient eine Funktion des Wassergehalts. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Mobilität des Weichsegments zu, sodass auch die Mobilität des Wassers erhöht ist, wodurch der Diffusionskoeffizient des Wassers steigt. Aufgrund der höheren Mobilität des Polymers und des Wassers sinkt die Wahrscheinlichkeit der Kreuzrelaxation. So treten erst bei $\tau_{mix} = 800\ ms$ im 2D-NOESY-Spektrum positive Kreuzsignale auf, was auf eine sehr geringe Kreuzrelaxationsrate hindeutet. Daher ist bei 15 ms Diffusionszeit im PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo keine Wechselwirkung zu beobachten und erst ab ca. 200 ms Diffusionszeit ist die Polymerdiffusion apparent durch Kreuzrelaxation vergrößert.

8.5 Arnitel E 2000/60

Das System Wasser/Arnitel E 2000/60 wird in dem folgenden Abschnitt bezüglich seiner Wechselwirkung Wasser/Polymer vorrangig mit der PFG-NMR-Spektroskopie untersucht. Wegen der geringen Wasserabsorption ist das 2D-NOESY-Experiment nicht anwendbar und die Austauschphänomene sind in den ^{1}H-MAS-NMR-Spektren nicht zu beobachten.

8.5.1 PFG-NMR

Die PFG-NMR-Spektren sind als Funktion des Gradienten g und der relativen Luftfeuchtigkeit in **Abbildung 8.26** dargestellt.
Für niedrigere Luftfeuchtigkeiten hat das Signal die Form eines überlappenden Doublets. Die Form des Signals und die Intensitäten sind von 32 % bis ca. 79 % relativer Luftfeuchtigkeit scheinbar unabhängig von der Gradientenstärke g. Ab 90 % relativer Luftfeuchtigkeit tritt ein schwaches Abklingen der Signalintensität mit steigender Gardientstärke g auf. Bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit ändert sich die Signalform. Ein schmaleres Signal klingt als Funktion des Gradienten g ab.

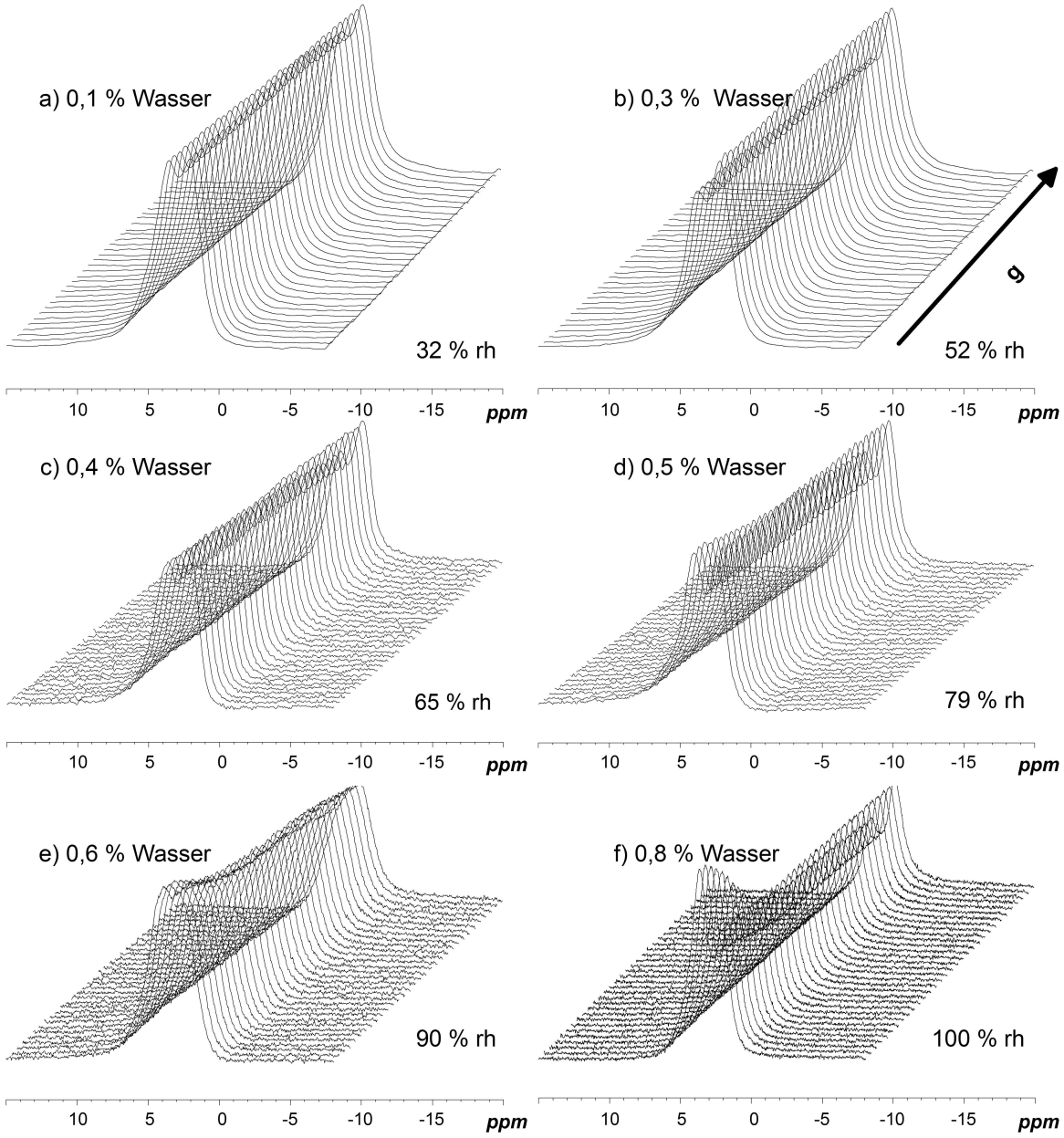


Abbildung 8.26: Spektren der PFG-NMR-Messungen an Arnitel E 2000/60 für verschiedene Gleichgewichts Wasseraufnahmen bei: a) 32 %, b) 52 %, c) 65 %, d) 79 %, e) 90 % und f) 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Gradientenstärke g steigt vom vom vorderen ($0\ T/m$) zum hinteren ($8\ T/m$) Spektrum. Diffusionszeit $\Delta = 15\ ms$ und Gradientenpulsdauer $\delta = 2\ ms$.

Eine Betrachtung der integrierten Echointensitäten als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ erfordert eine Integration über den ganzen Bereich, da auch in diesem System die Signale von

Polymer und Wasser im Spektrum überlagern. In **Abbildung 8.27** sind die integrierten Echointensitäten als Summe der Signale von Polymer und Wasser dargestellt.

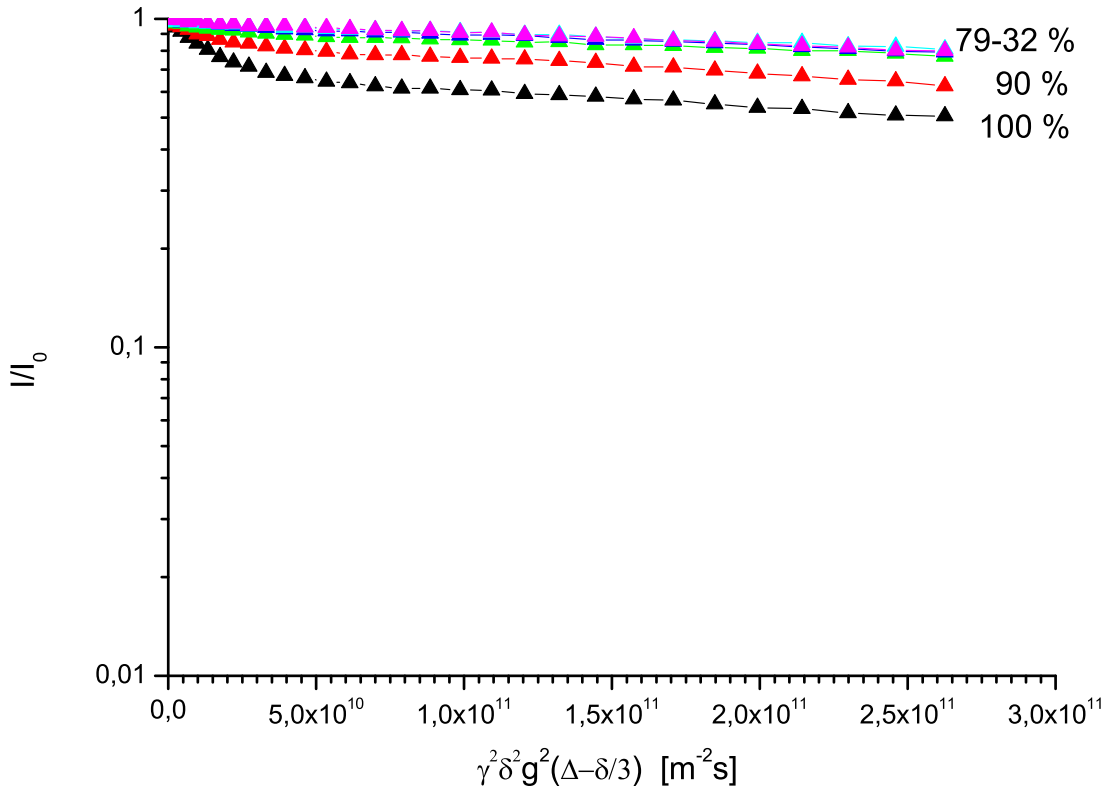


Abbildung 8.27: Integrierte Intensitäten der PFG-NMR-Messungen von Arnitel E 2000/60 als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ für verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten.

Aufgrund der geringen Wasseraufnahme ist die Beobachtung der Wasserdiffusion in diesem System erschwert. Bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit sind zwei Komponenten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zu unterscheiden. Im Anfangsbereich klingt die Echointensität des Wassers schnell ab. Im zweiten Abschnitt beobachtet man die Polymerprotonen. Dieser zweite Abschnitt hat eine signifikante Abweichung von einer Horizontalen. Die Lage der zweiten Gerade repräsentiert das Verhältnis der beobachteten Wasser- und Polymerprotonen im NMR-Spektrum.

Ein besserer Vergleich der Ergebnisse ist in diesem Fall durch Betrachtung der Diffusionskoeffizienten als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit in **Tabelle 8.4** gegeben. Den Diffusionskoeffizienten sind die entsprechenden Erwartungswerte der $\sqrt{< r^2 >}$ für 15 ms Diffusionszeit gegenübergestellt.

Tabelle 8.4: Diffusionskoeffizienten aus biexponentieller Anpassung und daraus resultierende Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ für die Diffusionszeit ($\Delta = 15ms$) des Experiments.

rh	$\mathcal{D}_{Wasser}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$	$\mathcal{D}_{Polymer}$ $[m^2/s]$	$\sqrt{< r^2 >}$ $[\mu m]$
100	$6,45 \cdot 10^{-11}$	2,41	$1,13 \cdot 10^{-12}$	0,32
90	$8,74 \cdot 10^{-11}$	2,80	$1,08 \cdot 10^{-12}$	0,31
79	$9,01 \cdot 10^{-11}$	2,85	$6,34 \cdot 10^{-13}$	0,24
65	$6,89 \cdot 10^{-11}$	2,49	$7,18 \cdot 10^{-13}$	0,25
52	$1,67 \cdot 10^{-11}$	1,24	$6,84 \cdot 10^{-13}$	0,25
32				

In diesem System beobachtet man für Wasser im Polymer in 15 ms Erwartungswerte $\sqrt{< r^2 >}$ von 1,2 -2,4 μm und für das Polymer 0,32 -0,25 μm. Auch diese Werte sind für die Polymerdiffusion viel zu groß. Daher kann auch hier von Kreuzrelaxationseffekten ausgegangen werden, die die Polymerdiffusion apparent beschleunigen. Da die Wasseraufnahme in diesem System sehr gering ist und daher das Signal des Wassers sehr klein im Verhältnis zum Polymersignal ist, ist das anwenden des 2D-NOESY-Experiments nicht sinnvoll.

8.5.2 ^{1}H-MAS-NMR

In **Abbildung 8.28** ist das ^{1}H-MAS-Spektrum von Arnitel E 2000/60 abgebildet. Wegen des geringen Wassergehalts sind die Spektren unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit. Auch die Differenzspektren liefern aufgrund der geringen Wassermenge kein deutliches Wassersignal. Aus diesen Gründen wird in **Abbildung 8.28** nur die Signalzuordnung vorgenommen.

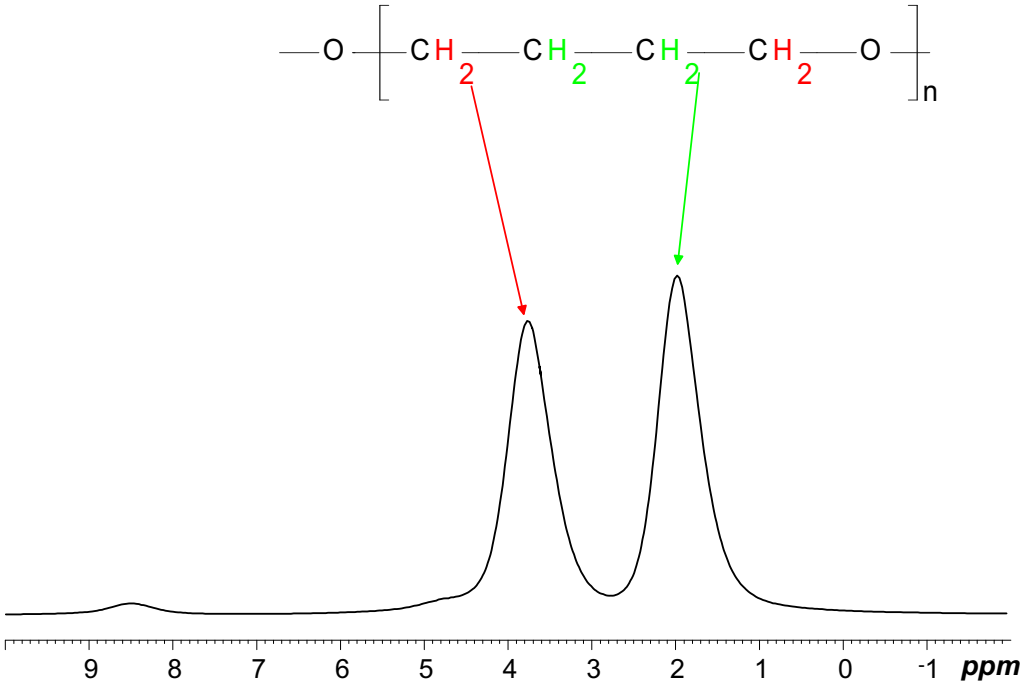


Abbildung 8.28: ^{1}H MAS-NMR Spektrum von Arnitel E 2000/60 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Da auch die Differenzspektren die Beobachtung des Wassersignals nicht ermöglichen, ist ein eventuell vorhandener Austausch von freiem und assoziiertem Wasser nicht mit ^{1}H-MAS-NMR detektierbar. Dieser ist aber wahrscheinlich, da auch hier Kreuzrelaxationseffekte auftreten, die die Polymerdiffusion apparent beschleunigen. Daher können die vorangegangen Deutungen und Überlegungen der vorher behandelten Systeme nicht bestätigt werden.

Fazit:

Die geringe Wasseraufnahme von Arnitel E 2000/60 erschwert die Beschreibung dieses Systems. Es ist kein deutlicher Trend des Wasserdiffusionskoeffizienten als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit zu erkennen. Dagegen scheint die Polymerdiffusion trotz des geringen Wassergehalts durch Kreuzrelaxationseffekte apparent beschleunigt.

Kapitel 9

Zusammenfassende Diskussion

9.1 Ergebnisse der Quellungsmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Quellungsmessungen zeigen, dass die Wasseraufnahme im Gleichgewicht abhängig von dem Weichsegment ist und mit dem Verhältnis Weichsegment/Hartsegment ansteigt. Die Quellung ist für Arnitel PEO 4000/66 am größten. Der Triblock PEO-PPO-PEO in Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 führt mit seinen teilweisen hydrophilen, funktionellen Gruppen zu einer mittleren Wasseraufnahme. Im Weichsegment von Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 ist das Verhältnis Wasser/PEO unabhängig von dem Anteil des Hartsegments aber kleiner als in Arnitel PEO 4000/66. Eine mögliche Ursache ist der höhere Anteil des kristallinen Hartsegments, der die Quellung mit seinem starren Netzwerk limitiert. Ein weiterer Grund ist die partielle Hydrophobie des Weichsegments (PPO). Arnitel E 2000/60 mit dem Weichsegment PTMO ist hydrophob und hat daher die geringste Wasseraufnahme.
Das System Wasser/Arnitel PEO 4000/66 ist im Bereich $x_2^* \approx 0,42$ bis $x_2^* \approx 0,93$ heterogen [6]. Amorphes PEO/Wasser und ein PEO/Wasser Mischkristall koexistieren neben Bereichen des kristallinen PBT (Hartsegments). Daraus resultiert ein System mit drei Bereichen: (*amorphes PEO/Wasser*)-(*kristallines PBT*)-(*Mischkristall PEO/Wasser*).

9.2 Diskussion der NMR-Ergebnisse

In den Systemen Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55 und Arnitel E 2000/60 ist der Diffusionskoeffizient des Wassers weitesgehend unabhängig von der absorbierten Wassermenge (**Tabelle 8.1, 8.2 und 8.4**). Dagegen steigt der Diffusionskoeffizient des Wassers in der PEO-Phase von Arnitel PEO 4000/66 mit x_1^* exponentiell an (**Abbildung 8.22**). Die hohe Wassermenge führt zu einem Weichmachereffekt, der die Polymerbeweglichkeit erhöht, die der limitierende Faktor der Wasserdiffusion im Polymernetzwerk ist [5].
Die Polymerdiffusion ist im Fall von Arnitel E 2000/60, Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 im Experiment mit Stimulierten-Echo durch Kreuzrelaxationseffekte apparent beschleunigt. Ein Vergleich aller Proben bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit ist in **Abbildung 9.1** dargestellt.
Die Polymerdiffusion von Arnitel P 2200/55 scheint im PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo schon deutlich beschleunigt. Der Vergleich mit dem PFG-NMR-Experiment mit Hahn-Echo (**Abbildung 8.6**) zeigt, dass auch die Wasserdiffusion apparent verlangsamt ist. Im System Arnitel P 2200/25 ist der Effekt so groß, dass man quasi nur noch einen gemittelten Wert aus Wasser- und Polymerdiffusionskoeffizienten beobachtet. Arnitel E 2000/60 weist trotz der geringen Wasseraufnahme eine Beeinflussung der Polymerdiffusion durch Kreuzrelaxationseffekte auf. Dagegen beobachtet man im System Arnitel PEO 4000/66 trotz des hohen Wassergehalts keine sichtbare Beeinflussung, was sich bei starken Gradienten als Horizontale (**Abbildung 9.1**) mit $\mathcal{D}_p \sim 10^{-14}\ m^2/s$ (Polymer) zeigt. Die Kreuzrelaxationseffekte sind in diesem System so schwach, dass bei Δ=15 ms Diffusionszeit kein Einfluss beobachtet wird. Erst ab ca. Δ=200 ms Diffusionszeit beobachtet man eine etwas apparent beschleunigte Polymerdiffusion (**Abbildung 8.21**).
Neben den Kreuzrelaxationseffekten von Wasser und Polymer ist auch eine Beeinflussung der PFG-NMR-Experimente mit Stimulierten-Echo durch die Spindiffusion denkbar. Diese intramolekulare Kreuzrelaxation ist ein homonuklearer „flip-flop “ (z.B:$\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$) von zwei antiparallelen Spins. Dieser energieneutrale Prozess (**Abbildung 5.11**), kann wie eine Bewegung der Magnetisierung entlang der Netzwerkketten des Polymers verstanden

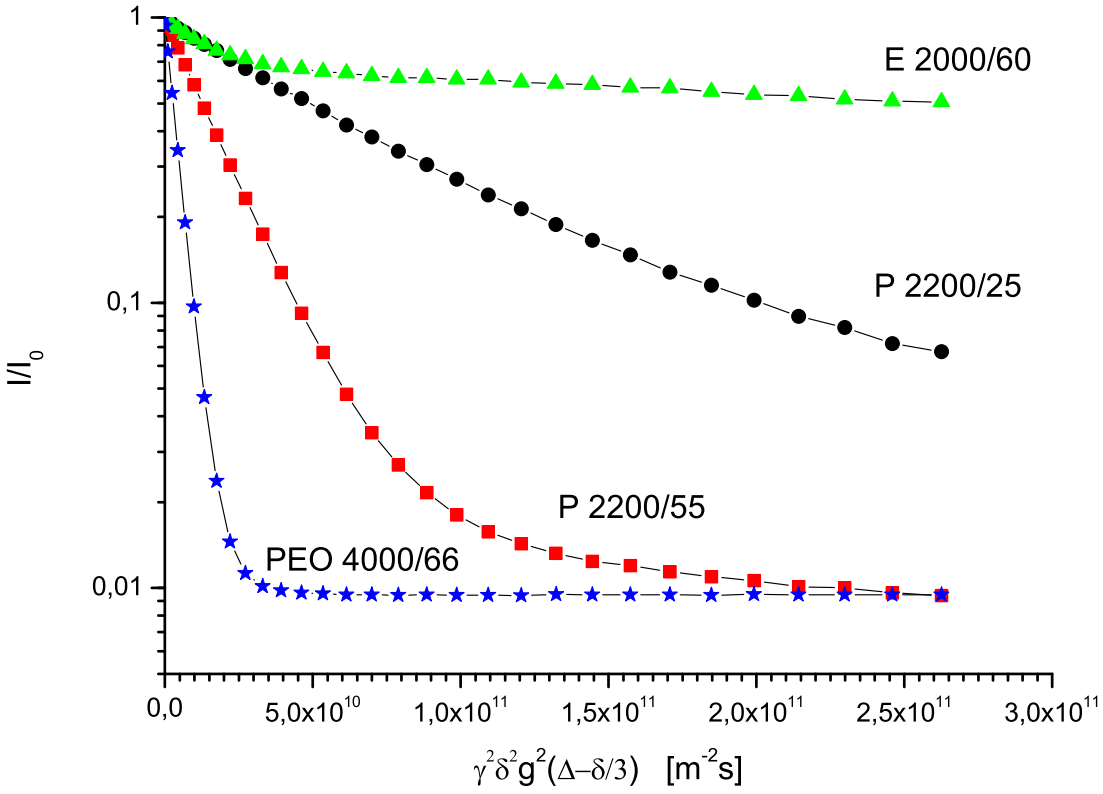


Abbildung 9.1: Integrierte Intensitäten aller Arnitel-Proben für 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Diffusionszeit Δ=15 ms und Gradientenpulsdauer $\delta = 2$ ms.

werden. Die Bewegung der Magnetisierung ist in Analogie zu der Diffusion von Teilchen zu verstehen und es macht für das PFG-NMR-Experiment mit Stimulierten-Echo keinen Unterschied, ob sich die Magnetisierung oder das Molekül mit der Magnetisierung bewegt. Die Diffusionskoeffizienten der Spindiffusion liegen aber für typische Polymere in der Größenordnung $D_{Spindiffusion} \cong 1nm^2/ms = 10^{-15}m^2/s$ [77]. Daher ist eine messbare Beeinflussung des Polymerdiffusionskoeffizienten durch Spindiffusion unter den gegeben Messbedingungen ausgeschlossen. Mit stärkeren Gradienten g sind z.B. in einem CaF_2 Einkristall die Spindiffusionskoeffizienten mit PFG-NMR-Experimenten bestimmt worden [85].

Die chemische Verschiebung des Wassersignals in den ^{1}H-MAS-NMR-Spektren ist eine

Funktion der absorbierten Wassermenge (**Abbildung 8.11, 8.18 und 8.28**), was auf einen Austausch von freiem und assoziiertem Wasser hindeutet. Das Signal erscheint im Schwerpunkt der chemischen Verschiebungen von freiem (4,8 ppm) und assoziiertem Wasser (ca. 3,2 ppm). Die Verweilzeit des Assoziats lässt sich aus der Betrachtung der Intensitäten der Kreuzsignale im 2D-NOESY-Spektrum und der Verschiebungsdifferenz der ^{1}H-MAS-NMR-Spektren abschätzen.

Aus der Differenz der chemischen Verschiebung von freiem und assoziiertem Wasser (ca. 1,6 ppm) lässt sich abschätzen, dass bei 400 MHz (^{1}H-Frequenz) die Lebensdauer des Assoziats deutlich kleiner als 1,6 ms sein muss.

Die Intensität und das Vorzeichen der Kreuzsignale in den 2D-NOESY-Spektren wird durch die Kreuzrelaxationsrate σ^{NOE} (Gleichung (5.24)), die eine Funktion der Korrelationszeit τ_c ist, und durch die Mischzeit τ_{mix} bestimmt. Dazu sind zwei Prozesse mit unterschiedlichen Korrelationszeiten denkbar (**Abbildung 9.2**). Im ersten Fall (a)) ist das assoziierte Wasser eine Zeitspanne $\tau_c^{ver} > \tau_c^{rot}$ am Polymer angelagert, sodass τ_c durch den Prozess der Rotationsbewegung des Polymers mit der Korrelationszeit τ_c^{rot} bestimmt wird. Die zweite Möglichkeit (b)) ist, dass der Austauschprozess ($\tau_c^{ver} < \tau_c^{rot}$) deutlich schneller als die Rotationsbewegung des Polymers ist und τ_c durch die Verweilzeit τ_c^{ver} des Wassermoleküls am Polymer bestimmt wird. In **Abbildung 9.2** sind die Prozesse des Austauschs und die beiden Mechanismen, die die Kreuzrelaxation beeinflussen, schematisch dargestellt.

Die Reihenfolge der Kreuzrelaxationsraten σ^{NOE} kann aus den 2D-NOESY-Spektren abgeschätzt werden. Die positiven Kreuzsignale von Wasser und Polymer in den 2D-NOESY-Spektren treten mit steigender Mischzeit τ_{mix} in folgender Reihenfolge auf: Arnitel P 2200/25 (ab $\tau_{mix} = 100\ ms$), Arnitel P 2200/55 (ab $\tau_{mix} = 400\ ms$) und Arnitel PEO 4000/66 (ab $\tau_{mix} = 800\ ms$). Die Kreuzrelaxationsraten sind alle negativ und die Kreuzrelaxationsraten σ^{NOE} (Wasser/Polymer) haben daher die Reihenfolge:

- $|\sigma^{NOE}_{Arnitel\ P\ 2200/25}| > |\sigma^{NOE}_{Arnitel\ P\ 2200/55}| > |\sigma^{NOE}_{Arnitel\ PEO\ 4000/66}|$,

sodass die Korrelationszeiten τ_c folgende Reihenfolge haben:

- $\tau_c^{Arnitel\ P\ 2200/25} > \tau_c^{Arnitel\ P\ 2200/55} > \tau_c^{Arnitel\ PEO\ 4000/66}$.

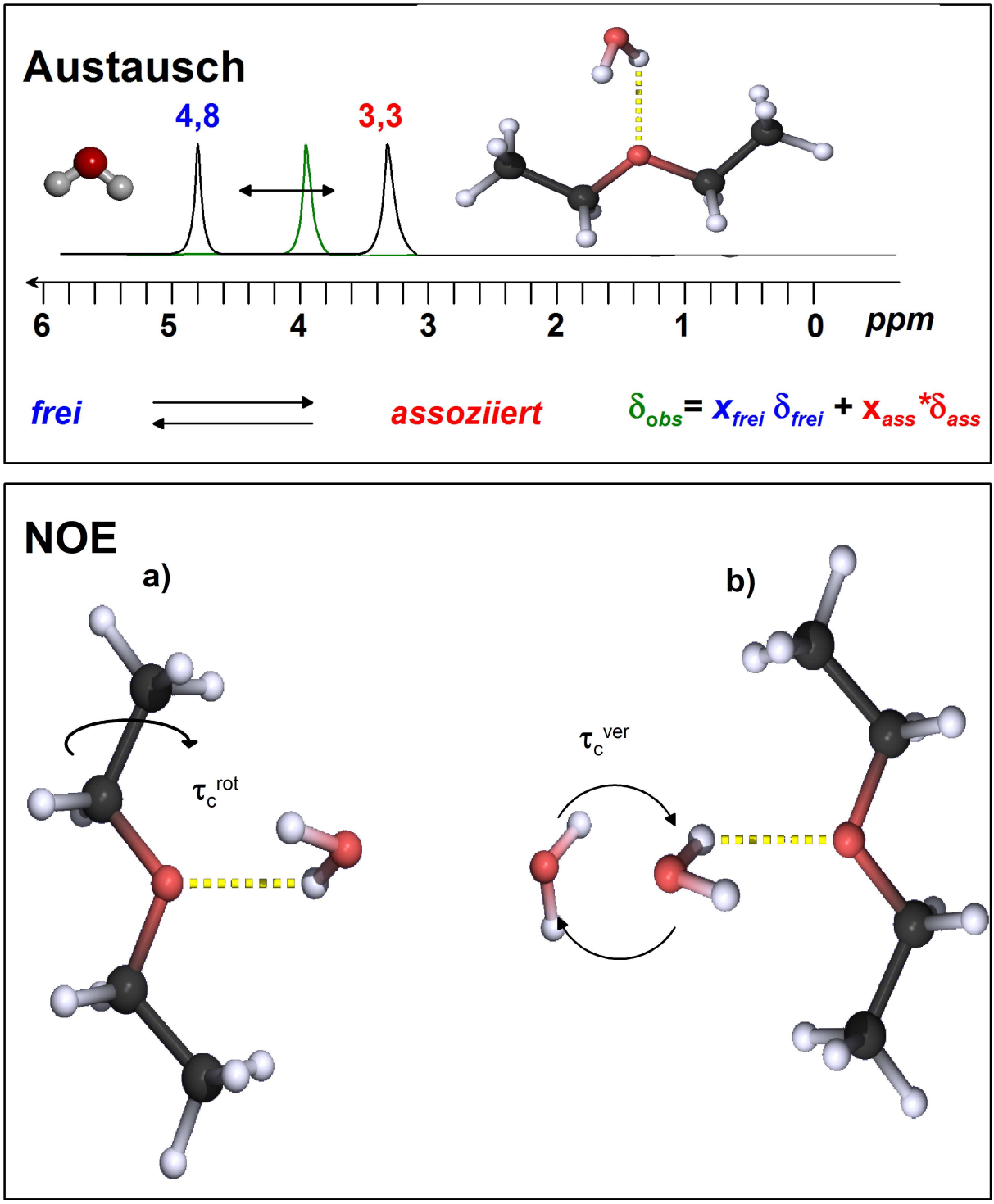


Abbildung 9.2: **Austausch** von assoziiertem und freiem Wasser. Das Signal erscheint im Schwerpunkt der beiden Extreme [83]. **NOE** der Protonen des assoziierten Wassers mit Polymerprotonen. Zwei mögliche Situationen: a) $\tau_c^{ver} > \tau_c^{rot}$, b) $\tau_c^{ver} < \tau_c^{rot}$.

Die Kreuzsignale der Polymer-/Polymersignale in den 2D-NOESY-Spektren von Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 entstehen durch Spindiffusion. Im System Arnitel PEO 4000/66 kann die wahrscheinlich auftretende Spindiffusion im 2D-NOESY-Spektrum nicht beobachtet werden, da die Polymerprotonen nur ein Signal im Spektrum aufweisen. Die Kreuzsignale der Polymerprotonen der anderen Systeme treten schon bei einer Mischzeit $\tau_{mix} = 100\ ms$ auf und haben eine größere Intensität als die Kreuzsignale der Wasser- und Polymerprotonen. Die Kreuzrelaxationsraten σ^{NOE} der Spindiffusion sind daher mehr negativ als die Kreuzrelaxationsraten σ^{NOE} von Wasser- und Polymerprotonen. Unter der Annahme, dass die Abstände der Wasser-/Polymer- und der Polymer-/Polymerprotonen ähnlich sind, folgt, dass die Korrelationszeit τ_c^{rot} der Polymerrotation größer als die Korrelationszeit τ_c^{ver} des Austauschs ist.

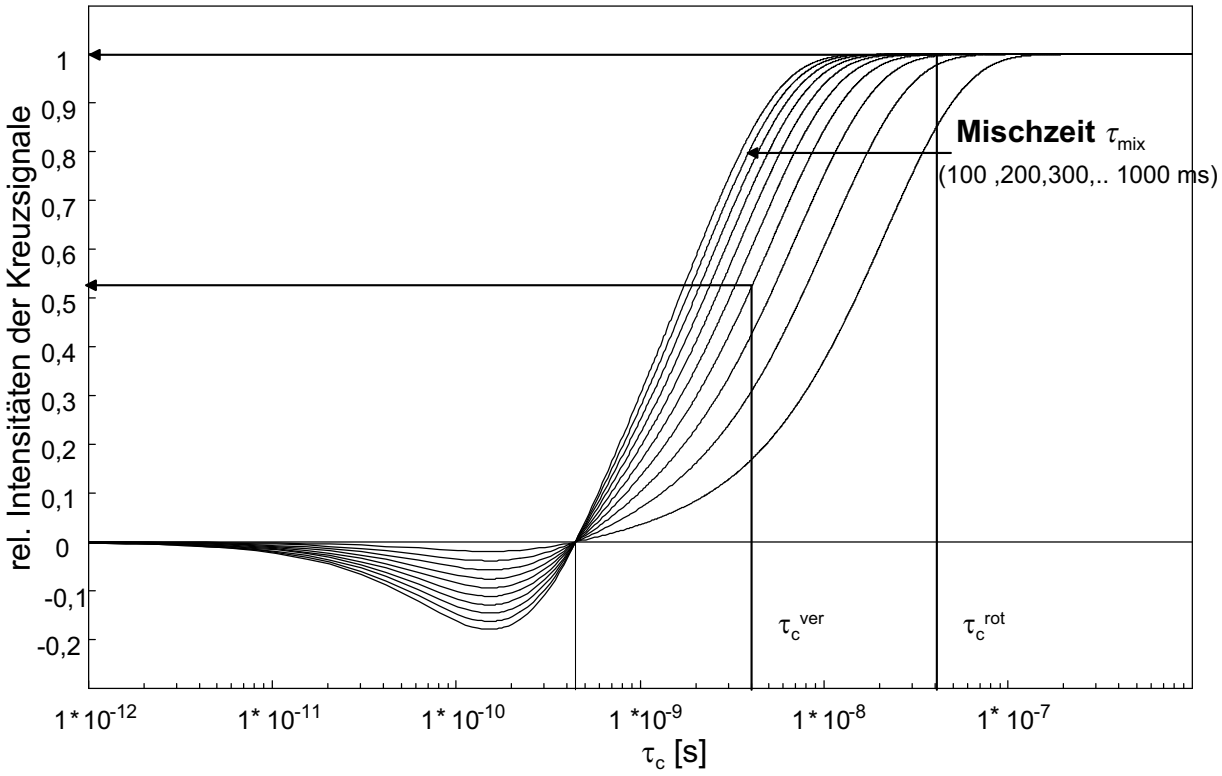


Abbildung 9.3: Intensität der Kreuzsignale als Funktion der Korrelationszeit τ_c [54]. Parameter: Abstand der Protonen $r = 250\ pm$ und $\omega = 2\pi \cdot 400 MHz$.

In **Abbildung 9.3** ist die relative Intensität der Kreuzsignale als Funktion der Korrelationszeit τ_c bei einem Abstand der Protonen von ca. 250 pm an einem 400 MHz Spektrometer (^{1}H-Frequenz) dargestellt [54, 60, 63].

Das Vorzeichen der Kreuzrelaxationsrate σ^{NOE} und damit auch das Vorzeichen der Kreuzsignale im 2D-NOESY-Spektrum ändert sich bei ca. $\tau_c = 4,5 \cdot 10^{-10}\ s$. Daraus resultiert, dass die Korrelationszeiten in dem Bereich $4,5 \cdot 10^{-10}\ s\ < \tau_c^{ver} < \tau_c^{rot} << 1,6 \cdot 10^{-3} s$ liegen. Ferner zeigt **Abbildung 9.3**, dass das Auftreten von Kreuzsignalen mit steigender Mischzeit τ_{mix} von 100 ms auf 400 ms, eine Korrelationszeit τ_c im Bereich 10^{-9} bis $10^{-8} s$ impliziert.

Einen weiteren Einblick erlaubt die Beobachtung der Intensitäten der Kreuzsignale in den 2D-NOESY-Spektren als Funktion der Mischzeit τ_{mix}. Als Beispiel ist hier der Verlauf der relativen Intensitäten der Kreuzsignale von Arnitel P 2200/55 dargestellt. In der **Abbildung 9.4** sind die Grafen für die relativen Intensitäten der Kreuzsignale Polymer/Polymer und Wasser/Polymer wiedergegeben.

Die Korrelationszeiten sind durch eine nichtlineare Regression der Daten an ein Modell, welches aus der Theorie der dipolaren Relaxation stammt und von einer isotropen Bewegung ausgeht [54], bestimmt worden. Dazu wird Gleichung (5.26) verwendet, und als Abstand der Protonen wird $r = 250\ pm$ gewählt. Aus dem Verlauf der Intensitäten der Polymer/Polymer Kreuzsignale ergibt sich die Korrelationszeit der Polymerrotation $\tau_c^{rot} = 3,06 \cdot 10^{-8}\ s$ und aus dem Verlauf der Wasser/Polymer Kreuzsignale die Korrelationszeit des Austauschs $\tau_c^{ver} = 2,89 \cdot 10^{-9}\ s$. Die ermittelte Rotationskorrelationszeit τ_c des Polymers ist überraschend klein, was eine hohe Mobilität des Polymers bedeutet. Daher beobachtet man im NMR-Spektrum relativ schmale Signale der Weichsegmentprotonen. An der Stelle muss noch mal erwähnt werden, dass das verwendete Modell von einer isotropen Bewegung ausgeht, und daher besteht eine gewisse Unsicherheit in den ermittelten Korrelationszeit, da die Polymerbewegung wahrscheinlich anisotrop ist.

Aus den Überlegungen und Betrachtungen folgt, dass ein Zusammenspiel von Austausch und Polymerrotation die Kreuzrelaxationsrate beeinflusst und die beiden Effekte müssen daher in Kombination betrachtet werden. Die effektive Korrelationszeit τ_c^{eff} liefert eine

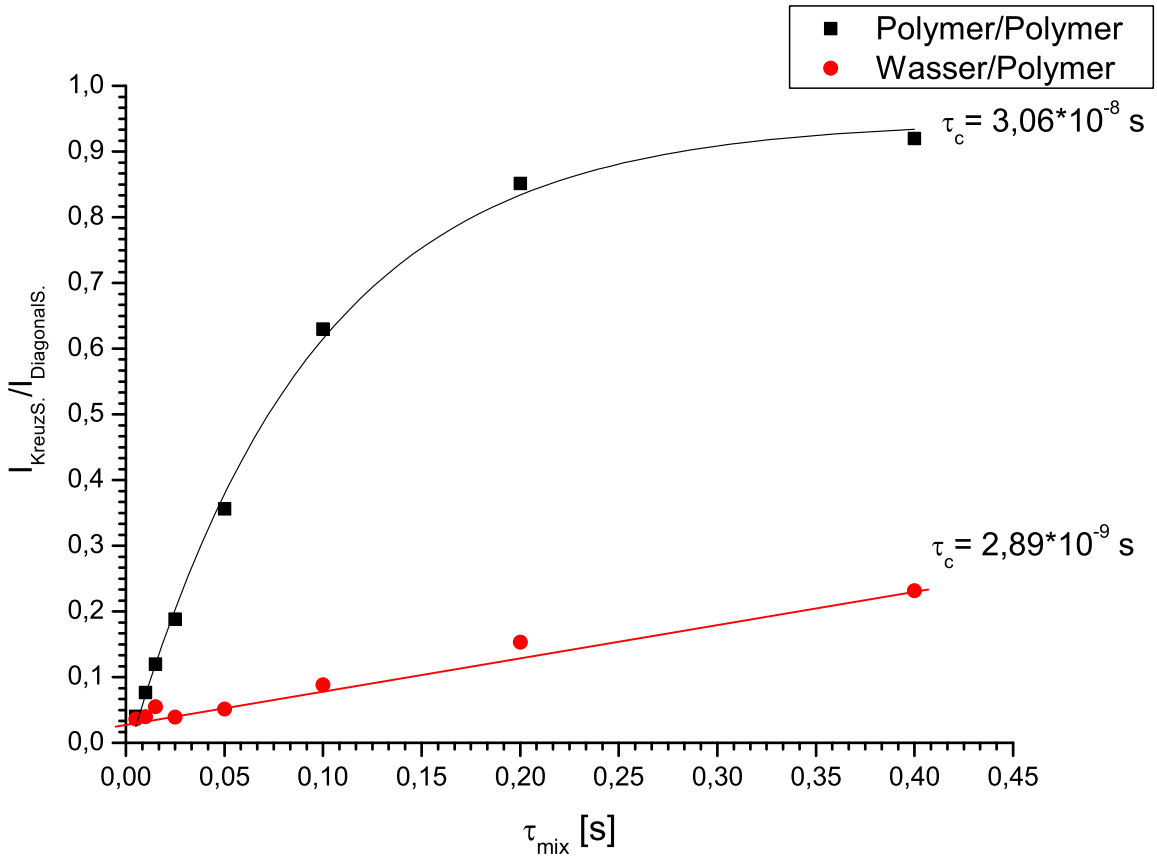


Abbildung 9.4: Aufbau der Kreuzsignale von Arnitel P 2200/55 im 2D-NOESY-Spektrum als Funktion der Mischzeit τ_{mix}. Verwendete Parameter $r = 250pm$

Möglichkeit, diesen Sachverhalt zu beschreiben [63, 86]:

$$\frac{1}{\tau_c^{eff}} = \frac{1}{\tau_c^{ver}} + \frac{1}{\tau_c^{rot}} \quad . \tag{9.1}$$

Dieser Ausdruck hängt von der Verweilzeit τ_c^{ver} und der Korrelationszeit τ_c^{rot} der Rotationsbewegung des Polymermoleküls ab. Dabei wird angenommen, dass das Wasser, während der Zeit τ_c^{ver}, starr an das Polymer gebunden ist und keine weitere Mobilität aufweist. Der Austausch tritt zwischen zwei diskreten Positionen auf, auf der einen Seite assoziiertes und auf der anderen Seite „freies“ Wasser.

Die Verweilzeiten τ_c^{ver} für Arnitel P 2200/25 und Arnitel P 2200/55 könnten wegen den

fast identischen Wasserdiffusionskoeffizienten als ähnlich angenommen werden, sodass die höhere Rigidität von Arnitel P 2200/25 eine größere effektive Korrelationszeit τ_c^{eff} bewirkt. Dies ist im Einklang mit dem größeren Betrag der Kreuzrelaxationsrate $|\sigma^{NOE}|$ und den Kreuzsignalen im 2D-NOESY-Spektrum von Wasser- und Polymerprotonen schon ab einer Mischzeit $\tau_{mix} = 100\ ms$ (**Abbildung 8.16**). Die Simulationen der Echointensitätskurven haben ebenfalls größere Kreuzrelaxationseffekte für Arnitel P 2200/25 als Arnitel P 2200/55 (**Abbildung 8.15** und **8.7**) vorhergesagt.

Das Modell der effektiven Korrelationszeit τ_c^{eff} stellt die Effekte extrem vereinfacht dar, da die Bewegung des Wassermoleküls während des Kontakts vernachlässigt wird. Diese Vereinfachung ist nur erfüllt, wenn die Wassermoleküle z.B. über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polymer und anderen Wassermolekülen assoziiert sind. Diese mehrfach Verknüpfung hat man in einer molekulardynamischen Simulation (MD) eines PEO/Wasser Systems in Lösung beobachtet [87]. Ferner stellt dieses Modell eine starke Vereinfachung der Bewegungen der Wassermoleküle dar.

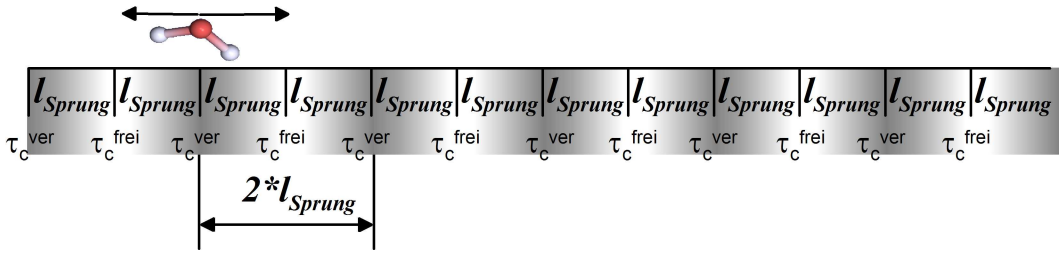


Abbildung 9.5: Zufallsbewegung eines Wassermoleküls zwischen zwei Zuständen. Zustand a) Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindung mit der Verweilzeit τ_c^{ver} und b) Wassermolekül in einer *freien* Position.

Aus diesen Überlegungen kann man ein einfaches Modell ableiten, das die Diffusionsbewegung als einen *Random Walk* auffasst. Die Bewegung des Wassermoleküls setzt sich dabei aus zwei Schritten mit der Sprunglänge l_{Sprung} zusammen. Im ersten Schritt ist das Wassermolekül während der Zeit τ_c^{ver} assoziiert und bewegt sich an einen freien Platz und verweilt dort die Zeit τ_c^{frei} und springt im zweiten Schritt zur nächsten Ethergruppe und bildet ein Assoziat mit der Lebensdauer τ_c^{ver}. In der **Abbildung 9.5** ist dieser Vorgang

schematisch dargestellt, der verdeutlicht, dass für die Bewegung der Länge $2 \cdot l_{Sprung}$ von einer Wasserstoffbrückenbindung zur nächsten, die Zeit $\tau_c^{ver} + \tau_c^{frei}$ benötigt wird. Für diesen eindimensionalen Prozess kann in Anlehnung an die Einstein-Smoluchowski Gleichung die Sprunglänge l_{Sprung} bestimmt werden [88]:

$$(2 \cdot l_{Sprung})^2 = 2 \cdot \mathcal{D}_w \cdot (\tau_c^{ver} + \tau_c^{frei}). \tag{9.2}$$

Die Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_w$ des Wassers sind aus den PFG-NMR-Experimenten mit Hahn-Echo bekannt und die Verweilzeit τ_c^{ver} ist zumindest für Arnitel P 2200/55 bekannt. Die Verhältnisse der Zeiten $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$ lassen sich aus den chemischen Verschiebungen des Wassersignals der ^{1}H-MAS-NMR-Spektren bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit berechnen. Mit der chemischen Verschiebung von freiem Wasser δ_{frei}=4,8 ppm und dem Wert des Assoziats δ_{asso}=3,2 ppm lässt sich das Verhältnis $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$ mit der Formel für schnellen Austausch bestimmen [83]:

$$\delta_{obs} = \frac{\tau_c^{frei}}{\tau_c^{frei} + \tau_c^{ver}} \cdot \delta_{frei} + \frac{\tau_c^{ver}}{\tau_c^{frei} + \tau_c^{ver}} \cdot \delta_{asso} \quad . \tag{9.3}$$

In **Tabelle 9.1** sind die chemischen Verschiebung, die daraus resultierenden Verhältnisse $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$, die Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_w$ und die nach Gleichung (9.2) berechneten Sprunglängen l_{Sprung}, unter Verwendung der Korrelationszeit $\tau_c^{ver} = 2,98 \cdot 10^{-9}\ s$ von Arnitel P 2200/55, angegeben.

Tabelle 9.1: Verhältnis $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$ aus der chemischen Verschiebung der ^{1}H-MAS-NMR-Spektren und Sprunglängen l_{Sprung}.

Probe	chemische Verschiebung	$\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$	$\mathcal{D}_w$ $[m^2/s]$	l_{Sprung} $[pm]$
Arnitel P 2200/25	4,0 ppm	1	$6,6 \cdot 10^{-11}$	450
Arnitel P 2200/55	4,2 ppm	1,66	$6,7 \cdot 10^{-11}$	510
Arnitel PEO 4000/66	4,66 ppm	10	$2,45 \cdot 10^{-10}$	2000

Die Sprunglängen l_{Sprung} sind deutlich größer als die Werte in dem System PEO/Wasser [88]. Dort hat man eine Sprunglänge $l_{Sprung} = 342\ pm$ und eine mittlere Verweilzeit

$\tau_c = 16,4\ ps$ beobachtet. Dies ist ein krasser Unterschied, der in dem einfachen Modell begründet sein kann. Andererseits ist die Beweglichkeit und die Bewegung des Wassers im Festkörper deutlich gegenüber der Lösung eingeschränkt. Dies könnte die längere Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindung erklären. Unwahrscheinlicher ist der Gedanke, dass sich die Verweilzeiten durch die Sprünge von Weichsegment zu Weichsegment ergeben, was im Gegensatz zur Vorstellung einer kontinuierlichen amorphen Phase steht [89].
Das Modell versagt für Arnitel PEO 4000/66 da eine Sprunglänge $l_{Sprung} = 2000\ pm$ höchst unwahrscheinlich ist. Als eine Ursache ist die Verwendung der Korrelationszeit von Arnitel P 2200/55 zusehen. Daneben ist das Verhältnis $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver} \approx 10$, deutlich größer als bei den anderen Proben, was durch die Bildung von Wasserclustern interpretiert werden kann. Das einfache Modell funktioniert dann nicht mehr, da die Bewegung von Wasserculster zu Wassercluster wahrscheinlich ist und nicht berücksichtigt wird.
Da nur die Intensitäten der Kreuzsignale von Arnitel P 2200/55 als Funktion der Mischzeit zur Verfügung stehen, ist ein genauerer Vergleich der Verweilzeiten τ_c^{ver} nicht möglich. Es ist aber deutlich, dass mit steigender Beweglichkeit des Weichsegments das Verhältnis $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$ ansteigt. Daraus lässt sich aber nicht ableiten, ob der Anstieg des Betrags der Kreuzrelaxationsraten σ^{NOE} in der Folge : $|\sigma^{NOE}_{Arnitel\ P\ 2200/25}| > |\sigma^{NOE}_{Arnitel\ P\ 2200/55}| > |\sigma^{NOE}_{Arnitel\ PEO\ 4000/66}|$, durch die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindung τ_c^{ver} oder durch die Beweglichkeit des Polymers mit τ_c^{rot} hervorgerufen wird. Möglich ist auch, dass beide Effekte in die gleiche Richtung laufen, eine erhöhte Mobilität erniedrigt die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindung. Trotz der vielen schwächen bietet das Modell des *Random Walk* einen Einblick in die Diffusion von Wasser in den hier verwendeten Polymeren und schafft damit eine Modellvorstellung.

9.3 Zusammenfassung

Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind, dass:

- die Wasseraufnahme im Gleichgewicht in der Folge: Arnitel E 2000/60, Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55, Arnitel PEO 4000/66 zunimmt.

- ein thermodynamisches Modell entwickelt wurde, das die Wasseraufnahme (Quellung) als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit quantitative beschreibt [6]. Veröffentlicht in *European Polymer Journal*, „Swelling of physically cross-linked copolymers in water vapour“ , **39** (9) 2003, Seiten: 1809-1816.

- die Diffusionskoeffizienten des Wassers für geringe Wasseraufnahmen weitestgehend unabhängig von der absorbierten Wassermenge, und damit auch unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit sind. Arnitel PEO 4000/66 hat eine viel stärkere Wasseraufnahme, die zu einer Erhöhung der Mobilität des Polymers führt, sodass die Wasserdiffusion beschleunigt ist.

- die Wasserstoffbrückenbindung von Wasser und Ether (PEO) des Weichsegments dazu führen, dass sich die Protonen von Wasser und Polymer so weit annähern können, dass durch dipolare Wechselwirkung ein Magnetisierungsaustausch möglich ist. Der Vergleich der Experimente mit Stimulierten- und Hahn-Echo hat gezeigt, dass nicht chemischer Austausch der Protonen sondern ein Magnetisierungsaustausch stattfindet, der die PFG-NMR-Experimente mit Stimulierten-Echo beeinflusst.

- ein Modell (Gleichung (5.31)) entwickelt wurde [90], das die apparent auftretenden Mittelungen von Wasser- und Polymerdiffusionskoeffizienten durch Magnetisierungsaustausch beschreibt. Veröffentlicht in *Macromolecules*, „Self-Diffusion of Water in Block Copoly(ether–ester) Polymers: An NMR Study“ , **36** (17) 2003.

- die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindungen in dem Bereich 1-10 ns (τ_c^{ver}) liegen und kleiner als die Rotationskorrelationszeiten der Polymere $\tau_c^{rot} \approx 10-100\,ns$ sind.

Anhang A

Mathematica Programme

A.1 *Random Walk* 3D

```
RWalk3D[n_] :=  FoldList[Plus, {0, 0, 0}, {{-1, 1, 1}, {-1, -1,
1}, {1, -1, 1}, {1, 1, 1}, {-1, 1, -1}, {-1, -1, -1}, {1, -1, -1},
{1, 1, -1}}[[ Table[Random[Integer, {1, 8}], {n}]]]
ShowWalk[coords_] := Show[Graphics3D[Line[coords], AspectRatio ->
Automatic]] ls=Table[ShowWalk[RWalk3D[6000]], {6}]
```

A.2 *Random Walk* Histogramm

```
<< Graphics‘Graphics‘
step = {-1, 1}
zufall :=Random[Integer,{1,2}]
c:=Table[step[[zufall]],{100}]
f := Table[Apply[Plus, c], {10000}]; Histogram[f, Frame ->True,
FrameLabel -> {"Gesamtverschiebung", "Häufigkeit"},
TextStyle -> {FontSize -> 14, FontFamily -> "Arial"}]
```

Anhang B

Puls Programme

B.1 gs-NOESY

```
noesygpph
;avance-version (00/02/07)
;2D homonuclear correlation via dipolar coupling
;dipolar coupling may be due to noe or chemical exchange.
;phase sensitive
;with gradient pulses in mixing time
;J. Jeener, B.H. Meier, P. Bachmann & R.R. Ernst, J. Chem. Phys. 71,
;   4546-4553 (1979)
;R. Wagner & S. Berger, J. Magn. Reson. 123 A, 119-121 (1996)

#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>

"d0=3u"
"d20=d8*0.5-p16-d16"
1 ze
2 d1
3 p1 ph1
  d0
  p1 ph2
  d20 UNBLKGRAD
  p16:gp1
  d16
  3u
  (p2 ph4):f1
  3u
  p16:gp2
  d16
  d20 BLKGRAD
  p1 ph3
```

```
  go=2 ph31
  d1 mc #0 to 2 F1PH(ip1, id0)
exit
ph1=0 2
ph2=0 0 0 0 0 0 0 0 2 2 2 2 2 2 2 2
ph3=0 0 2 2 1 1 3 3
ph4=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1 2 0 0 2 3 1 1 3

;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel -  90 degree high power pulse
;p2 : f1 channel - 180 degree high power pulse
;p16: homospoil/gradient pulse                      [1 msec]
;d0 : incremented delay (2D)                        [3 usec]
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d8 : mixing time
;d16: delay for homospoil/gradient recovery
;d20: d8*0.5 - p16 - d16
;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
;nd0: 1
;NS: 2 * n
;DS: 16
;td1: number of experiments
;FnMODE: States-TPPI, TPPI, States or QSEC

;use gradient ratio:    gp 1 : gp 2
;                         40 :  -40

;for z-only gradients:
;gpz1: 40%
;gpz2: -40%

;use gradient files:
;gpnam1: SINE.100
;gpnam2: SINE.100

;$Id: noesygpph,v 1.3 2000/05/08 11:40:49 eng Exp $
```

B.2 Stimuliertes-Echo mit Gradienten Pulsen

```
;diff_ste.gp
;2D stimulated echo sequence
;new version using gp syntax 14.12.99 KLZ
;now standard include files and lock commands only on l12 03.08.00 KLZ
;dummy gradient pulses included l13 05.10.00 KLZ
;timing for rf commend changed 25.02.02 KLZ
```

```
#include <Grad.incl>
#include <Avance.incl>
ze
10u
5m pl1:f1       ;set rf power level

if (l12) {
start,  d1 LOCKH_OFF
d11 UNBLKGRAMP LOCKH_ON ;unblank gradient amplifier
} else {
start,  d1
d11 UNBLKGRAMP
}
if (l3) {
dummy,  p17:gp1*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p18:gp2*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p17:gp3*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
d2              ;gradient stabilisation time
d9 BLKGRAMP         ;tau
if (l11) {  d11 UNBLKGRAMP              ;unblank gradient amplifier
p17:gp4             ;trapezoidal gradient pulse
p19:gp5             ;trapezoidal gradient pulse
p17:gp6             ;trapezoidal gradient pulse
d2
}
if (l12) {
d5 BLKGRAMP LOCKH_OFF       ;long tau
d11 UNBLKGRAMP LOCKH_ON     ;unblank gradient amplifier
} else {
d5 BLKGRAMP         ;long tau
d11 UNBLKGRAMP          ;unblank gradient amplifier
}
lo to dummy times l13
}
p1:f1 ph1           ;90 degree pulse
p17:gp1*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p18:gp2*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p17:gp3*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
d2              ;gradient stabilisation time
d9 BLKGRAMP         ;tau
p1:f1 ph2           ;90 degree pulse
if (l11) {  d11 UNBLKGRAMP              ;unblank gradient amplifier
p17:gp4             ;trapezoidal gradient pulse
p19:gp5             ;trapezoidal gradient pulse
p17:gp6             ;trapezoidal gradient pulse
d2
```

```
}
if (l12) {
d5 BLKGRAMP LOCKH_OFF       ;long tau
d11 UNBLKGRAMP LOCKH_ON     ;unblank gradient amplifier
} else {
d5 BLKGRAMP         ;long tau
d11 UNBLKGRAMP          ;unblank gradient amplifier
}
p1:f1 ph3           ;90 degree pulse
p17:gp1*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p18:gp2*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
p17:gp3*diff_ramp       ;trapezoidal gradient pulse
d2              ;gradient stabilisation time
d10 ph0 BLKGRAMP        ;tau
go=start ph31
100u wr #0 if #0 zd igrad diff_ramp
lo to start times td1           ;td1 = number of gradientsteps
20m
if (l12) {
20m rf #0 LOCKH_OFF             ;reset file pointer
} else {
20m rf #0                       ;reset file pointer
}
lo to start times l1                ;l1 = Number of repetitions
exit

ph0=0
ph1=0 0 2 2 1 1 3 3 2 2 0 0 3 3 1 1
ph2=0 2 0 2 1 3 1 3 2 0 2 0 3 1 3 1
ph3=0 0 0 0 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1 2 0 0 2 3 1 1 3
```

Abbildungsverzeichnis

2.1 Chemische Struktur von PBT, PTMO, PEO-PPO-PEO und PEO 6
2.2 Chemische Struktur von Arnitel P 2200/55 7
2.3 AFM-Aufnahmen von Arnitel P2200/25. 8
2.4 AFM-Aufnahmen von Arnitel P 2200/55. 9
2.5 Chemische Struktur Arnitel E 2000/60 9
2.6 AFM-Aufnahmen von Arnitel E 2000/60. 10
2.7 Chemische Struktur von Arnitel PEO 4000/66 10
2.8 Schematische Struktur thermoplastischer Elastomere 12
2.9 TPE Struktur: Lamelle,Kugeln endständiger Blöcke,Diblockcopolymere . . 13

3.1 Der Fluss J_n der Teilchen in Richtung des Gradienten der Konzentration $\mathrm{d}c/\,\mathrm{d}z$ 16
3.2 Darstellung der Spuren einer chaotischen Bewegung des *Random Walk* mit 6000 Schritten in drei Dimensionen 20
3.3 *Random Walk*, Histogramm 21
3.4 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Propagator) 24

4.1 Schematisch Darstellung der Absorptionsisothermen (Typ I,II und III) . . 27
4.2 Quellung der Probe im Dampf 30

5.1 Zeemanaufspaltung in zwei Energieniveaus im Magnetfeld (B_0) 36
5.2 Wirkung des RF-Pulses auf die Magnetisierung im Gleichgewicht 37
5.3 Linearer Gradient $\vec{g}_z$ der zum Magnetfeld B_0 die Komponente gz addiert . 38

5.4 Pulssequenzen des Stimulierten-Echos und des Hahn-Echos 40
5.5 Wirkung der RF- und Gradientenpulse auf das Spinsystem 41
5.6 Magnetisierung als modulierte Magnetisierung M_z parallel zur z-Achse . . 42
5.7 Relative Intensität (I/I_0) eines PFG-NMR-Experiments als Funktion von $\gamma^2\delta^2 g^2(\Delta - \delta/3)$ 46
5.8 Schematische Darstellung der NMR-Spektren unter dem Einfluss dipolarer Wechselwirkungen 48
5.9 MAS Rotation der Probe: Schematische Darstellung 50
5.10 NOE Energieniveau Diagramm eines Zweispin-Systems 52
5.11 Relaxationsprozesse und deren Energieaustausch mit dem Gitter 54
5.12 Theoretischer maximaler NOE 57
5.13 2D-NOESY-Spektrum (schematisch) 59
5.14 gs-NOESY Puls Schema 61
5.15 Simulierte Intensitätskurve ohne den Einfluss von Kreuzrelaxationseffekten 65
5.16 Simulierte Intensitätskurve unter dem Einfluss von Kreuzrelaxationseffekten 65

7.1 Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für Arnitel P 2200/25, Arnitel P 2200/55 und Arnitel E 2000/60 72
7.2 Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für alle Arnitel Proben 73
7.3 Wasseraufnahme der Arnitel Probe in der Grundmolenbruchskala x_1^* 75
7.4 χ_x-Funktion 78
7.5 Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel E 2000/60 80
7.6 Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel P 2200/25 80
7.7 Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel P 2200/55 81
7.8 Differenz des chemischen Potenzials $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$ als Funktion von x_2^* für Arnitel PEO 4000/66 81

7.9 Phasendiagrammm von PEO 1500 (PEO I) und PEO 4000 (PEO II) . . . 83
7.10 Vororientierung der PEO Ketten im Grenzbereich PEO-PBT 84
7.11 Berechnete Wasseraufnahme der Arnitel Proben in der Grundmolenbruchskala x_1^* als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit 85

8.1 Signalintensität von Wasser eines PFG-NMR-Experiments 88
8.2 Spektren der PFG-NMR-Messungen von Arnitel P 2200/55 92
8.3 Schematische Darstellung der Überlagerung eines Systems mit zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten 93
8.4 Integrierte Echointensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel P 2200/55 94
8.5 Drei Möglichkeiten des Austausches zwischen Polymer- und Wasserspins bzw. deren Magnetisierung 96
8.6 Echointensitäten des Hahn- und des Stimulierten-Echos im Vergleich für Arnitel P 2200/55 98
8.7 Simulierte Echointensitäten und experimentelle Intensitäten von Arnitel P 2200/55 100
8.8 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/55 ($\tau_{mix} = 100\ ms$) 102
8.9 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/55 ($\tau_{mix} = 400\ ms$) 103
8.10 ^{1}H-MAS-NMR-Spektrum von Arnitel P 2200/55 104
8.11 ^{1}H MAS-NMR-Differenzspektren von Arnitel P 2200/55 als Funktion des Wassergehalts 105
8.12 Spektren der PFG-NMR-Messungen von Arnitel P 2200/25 108
8.13 Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel P 2200/25 . 109
8.14 Stimuliertes- und Hahn-Echo im Vergleich für das System Wasser/Arnitel P 2200/25 für 100 % relative Luftfeuchtigkeit 111
8.15 Simulierte Diffusionskurven für und Intensitäten von Arnitel P 2200/25 . . 112
8.16 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/25 ($\tau_{mix} = 100\ ms$) 114
8.17 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel P 2200/25 ($\tau_{mix} = 400\ ms$) 115
8.18 ^{1}H MAS-NMR-Differenzspektren von Arnitel P 2200/25 als Funktion des Wassergehalts 116

8.19 Spektren der PFG-NMR-Messungen von Arnitel PEO 4000/66 120
8.20 Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel PEO 4000/66121
8.21 Integrierte Intensitäten der PFG-NMR Messungen von Arnitel PEO 4000/66 als Funktion der Diffusionszeit Δ 123
8.22 Diffusionskoeffizienten des Wasser im System Wasser/Arnitel PEO 66 . . . 124
8.23 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel PEO 4000/66 ($\tau_{mix} = 400\ ms$) 126
8.24 2D-NOESY-Spektrum von Arnitel PEO 4000/66 ($\tau_{mix} = 800\ ms$) 127
8.25 ^{1}H-MAS-Spektren von Arnitel PEO 4000/66 128
8.26 Spektren der PFG-NMR-Messungen an Arnitel E 2000/60 132
8.27 Integrierte Echointensitäten der PFG-NMR-Messungen von Arnitel E 2000/60133
8.28 ^{1}H-MAS-NMR Spektrum von Arnitel E 2000/60 bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit 135

9.1 Integrierte Intensitäten aller Arnitel-Proben für 100 % relativer Luftfeuchtigkeit 140
9.2 Austausch, zwei Möglichkeiten des NOES 142
9.3 Intensität der Kreuzsignale als Funktion der Korrelationszeit τ_c 143
9.4 Aufbau der Kreuzsignale von Arnitel P 2200/55 im 2D-NOESY-Spektrum als Funktion der Mischzeit τ_{mix} 145
9.5 Zufallsbewegung eines Wassermoleküls zwischen zwei Zuständen. Zustand a) Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindung mit der Verweilzeit τ_c^{ver} und b) Wassermolekül in einer *freien* Position 146

Tabellenverzeichnis

2.1 Struktur der verwendeten Polymere im Überblick 11

3.1 Wahrscheinlichkeiten der Schrittkombinationen einer unkorrelierten Zufallsbewegung (*Random Walk*) 18

5.1 Beispiele Werte CSA 51

6.1 Relative Luftfeuchtigkeit (rh) über gesättigten Salzlösungen. 68
6.2 Die wichtigsten Parameter der PFG-NMR-Messungen am *DRX 500* und *Avance 400* 69
6.3 Die wichtigsten Parameter der 2D-NOESY-Experimente am *Avance 400* . 70

7.1 x_1^* Werte der Gleichgewichtswasseraufnahme der Arnitel Polymere 76
7.2 $\Delta\mu_1^{g/l}/RT$(rh) 76
7.3 $\chi_{x,i}$ Werte und Netzwerkparameter $\bar{A}$ der Arnitel Proben. 77

8.1 Apparente Diffusionskoeffizienten Arnitel P 2200/55 95
8.2 Diffusionskoeffizienten Arnitel P 2200/25 110
8.3 Diffusionskoeffizienten Arnitel PEO 4000/66 122
8.4 Diffusionskoeffizienten Arnitel P 2200/55 134

9.1 Verhältnisse $\tau_c^{frei}/\tau_c^{ver}$ der chemischen Verschiebungen der ^{1}H-MAS-NMR-Spektren und Sprunglängen l_{Sprung} 147

Literaturverzeichnis

[1] **J. Bücker**, *Anatomie und Physiologie* (Georg Thieme Verlag, 1988).

[2] **G. Peter**, **R. Munterer**, **M. Lander**, *Baustofflehre*, Band Bau und Energie (Zürich: vdf Hochschulverlag an der ETH: Teubner, 1995).

[3] **L. E. Gerlowski**, "Water Transport Through Polymers: Requirements and Designs in Food Packaging," in: "Barrier Polymers and Structures," (**W. J. K. Koros**, Herausgeber), ACS Symposium Series, Kapitel 8, Seiten 177–191 (American Chemical Society, 1990).

[4] **W. Gabriëlse**, **M. Soliman**, **K. Dijkstra**, "Microstructure and Phase Behavior of Block(Copoly(ether ester)) Thermoplastic Elastomers," *Macromolecules*, **34**, (2001), 1685–1693.

[5] **W. Vieth**, *Diffusion in and Through Polymers* (Carl Hanser Verlag, 1991).

[6] **W. Borchard**, **M. Horstmann**, **W. S. Veeman**, "Swelling of physically cross-linked copolymers in water vapour," *European Polymer Journal*, **39**(9), (2003), 1809–1816.

[7] **E. Stejskal**, **J. Tanner**, "Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of Time-Dependent Field Gradient," *Journal of chemical physics*, **42**, (1965), 288–292.

[8] **H. Römpp**, **J. Falbe**, *Römpp-Lexikon Chemie A - Z*, Seite Thermoplastische Elastomere (Georg Thieme Verlag, 1999), 10. Auflage.

[9] **S. N. Magonov**, *Surface analysis with STM and AFM : experimental and theoretical aspects of image analysis* (Weinheim [u.a.] : VCH, 1996).

[10] **H. Römpp**, **J. Falbe**, *Römpp-Lexikon Chemie A - Z*, Seite Thermoplastische Elastomere (Georg Thieme Verlag, 1999), 10. Auflage.

[11] **H. Römpp**, **J. Falbe**, *Römpp-Lexikon Chemie A - Z*, Seite Thermoplaste (Georg Thieme Verlag, 1999), 10. Auflage.

[12] **H.-G. Elias**, *Makromoleküle*, Band 2 (2001), 6. Auflage.

[13] **H. Römpp**, **J. Falbe**, *Römpp-Lexikon Chemie A - Z*, Seite Diffusion (Georg Thieme Verlag, 1999), 10. Auflage.

[14] **J. Kärger**, **D. M. Ruthven**, *Diffusion In Zeolites and other microporous Solids* (John Wiley and Sons, Inc, 1992).

[15] **H. Vogel**, *Gerthsen Physik* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995), 18. Auflage.

[16] **P. W. Atkins**, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, 1998), 6. Auflage.

[17] **S. Wolfram**, *The Mathematica Book* (Wolfram Media, 1999), vierte Auflage.

[18] **P. T. Callaghan**, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy* (Oxford University Press, 1993).

[19] **S. Wolfram**, *A New Kind of Science* (Wolfram Media, Inc., 2002).

[20] **J. Hainzl**, *Mathematik für Naturwissenschaftler*, Band 19 von *Leitfäden der angewandten Mathematik und Mechanik LAMM* (B. G. Teubner Stuttgart, 1985), vierte Auflage.

[21] **H. G. Zachmann**, *Mathematik für Chemiker* (VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1990), vierte Auflage.

[22] **R. C. Weast**, **M. J. Astle**, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press Inc. Boca Raton Florida, 1981-1982), 62. Auflage.

[23] **W. H. Press**, **S. A. Teukolsky**, **W. T. Vetteerling**, **B. P. Flannery**, *Numerical Recepies in C: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1992), zweite Auflage.

[24] **H.-O. Peitgen**, **H. Jürgens**, **D. Saupe**, *Bausteine des Chaos: Fraktale* (Springer-Verlag Berlin und Klett-Cotta Stuttgart, 1992).

[25] **P. Bratley**, **B. Fox**, **L. Schrage**, *A Guide to Simulation* (Springer-Verlag New York Inc., 1983), zweite Auflage, iSBN 3-540-96467-3.

[26] **A. Iordanski**, **G. Zaikov**, "Diffusion of Water in Polymers," *Polymer Yearbook*, **12**, (1995), 133–151.

[27] **R. J. Hernandez**, **R. Gavera**, "Sorption and transport of water in nylon-6 films," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **32**, (1994), 2367–2374.

[28] **R. J. Hernandez**, **J. R. Giacin**, **E. A. Grulke**, "The Sorption of Water Vapour by an Amorphous Polyamide," *Journal of Membrane Science*, **65**, (1992), 187–199.

[29] **J. Zimm, B.H.and Lundberg**, "Sorption of Vapors by High Polymers," *Journal of Physical Chemistry*, **60**, (1956), 425.

[30] **A. L. Iordanskii**, **G. E. Zaikov**, "The General Aspects of Diffusion of Water in Polymers," *International Journal of Polymeric Materials*, **24**, (1994), 193–209.

[31] **J. Breitenbach**, **H. P. Frank**, *Mh Chemie*, **79**, (1948), 531.

[32] **G. Rehage**, *Kolloid-Z. & Z. Polymere*, **194**, (1964), 16.

[33] **P. Flory**, *Principles of Polymer Chemistry*, Seiten Chap. XIII, 563 (Cornell University Press, Ithaca-New York, 1953).

[34] **K. Dusek**, **W. Prins**, *Adv. Polymer Sci.*, **6**, (1968), 58.

[35] **W. Borchard**, **U. Steinbrecht**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems I. Theory of Swelling of a Crosslinked Substance in Equilibrium with a Solvent in Various Phases," *Colloid and Polymer Science*, **269**, (1991), 95–104.

[36] **B. Hladik**, **S. Frahn**, **W. Borchard**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems Part III. Similarity between the Swelling of Polyurethane Gels in Water and the Water Absorption of Wood Around the Ice Point," *Polymer and Polymer Composites*, **3**(1), (1995), 21.

[37] **W. Borchard**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems IV. Temperature Dependence of the Osmotic Equilibrium on Phase Transition of a Permeable Component," *European Polymer Journal*, **30**(2), (1994), 159.

[38] **W. Borchard**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems V. Thermodynamic Theory of the Swelling Pressure Equilibrium of a Crosslinked Substance with a Solvent in Various Phases," *Colloid and Polymer Science*, **271**, (1993), 1–10.

[39] **W. Borchard**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems II. Theory of Swelling of a Crosslinked Substance in Equilibrium with a Pure Solvent in Various Phases. The Variation of the Pressure," *Colloid and Polymer Science*, **271**, (1993), 843–853.

[40] **S. Frahn**, **W. Borchard**, "Phase Equilibria in Polymer/Solvent Systems VIII. Swelling of Chemically Crosslinked Polymers in Mesogenic Substances in Different States," *Macromolecular Rapid Communications*, **17**, (1996), 455.

[41] **R. Haase**, *Thermodynamik der Mischphasen* (Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956).

[42] **G. Rehage**, *Kolloid-Z. & Z. Polymere*, **196**, (1964), 97.

[43] **A. V. Tobolski**, Dissertation, Princeton University (1944).

[44] **M. L. Huggins**, *Journal of Physical Chemistry*, **46**, (1942), 151.

[45] **P. J. Flory**, *Journal of Chemical Physics*, **10**, (1942), 51.

[46] **A. J. Staverman**, **J. M. van Santen**, *Rec.Trav.Chim. Pays-Bas*, **60**, (1941), 76.

[47] **J. Dymond**, **K. Marsh**, **R. Wilhoit**, **K. Wong**, "Physical Chemistry," in: "Landolt Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology,"

(**M. Frenkel**, **K. Marsh**, Herausgeber), Band IV/21, Kapitel Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures (Springer-Verlag Heidelberg, 2001).

[48] **J. Kärger**, "Diffusion in porous media," in: "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance," (**D. M. Grant**, Herausgeber), Band 3, Seiten 1656–1663 (Chichester: Wiley, 1996).

[49] **C. S. Johnson**, "Diffusion Measurements by magnetic field gradient methods," in: "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance," (**D. M. Grant**, Herausgeber), 3, Seiten 1626–1644 (Chichester: Wiley, 1996).

[50] **W. S. Price**, "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translatational Diffusion: Part I. Basic Theory," *Conceps Magnetic Resonance*, (9), (1997), 299–336.

[51] **R. Kimmich**, *NMR : Tomography, Diffusiometry, Relaxometry* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997).

[52] **R. A. Komoroski**, *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk* (VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1986).

[53] **J. K. M. Sanders**, **B. K. Hunter**, *Modern NMR Spectroscopy : a guide for chemists* (Oxford University Press, 1993), zweite Auflage.

[54] **R. R. Ernst**, **G. Bodenhausen**, **A. Wokaun**, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, The International series of monographs on Chemistry; 14 (Oxford University Press, 1987).

[55] **M. Mehring**, *High Resolution NMR in Solids* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983).

[56] **A. W. Overhauser**, *Phys. Rev.*, (89), (1953), 689.

[57] **M. P. Williamson**, "NOESY," in: "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance," (**D. M. Grant**, Herausgeber), Seiten 3262–3270 (Chichester [u.a.]: John Wiley and Sons, Inc, 1996).

[58] **I. Solomon**, *Phys. Rev.*, (99), (1955), 559.

[59] **D. Neuhaus**, "Nuclear Overhauser Effect," in: "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance," Seiten 3290–3301 (John Wiley and Sons, Inc, 1996).

[60] **D. Neuhaus**, **M. P. Williamson**, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis* (Wiley-VCH, Inc, 2000), zweite Auflage.

[61] **J. Jeener**, **B. H. Meier**, **R. Ernst**, *J. Chem. Phys.*, **71**, (1983), 4546–4553.

[62] **H. Kessler**, **M. Gehrke**, **C. Griesinger**, "Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Grundlage und Übersicht über die Experimente," *Angewandte Chemie*, **100**(4), (1988), 507–554.

[63] **G. Otting**, "NMR studies of water bound to biological molecules," *Journal of Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **31**, (1997), 259–285.

[64] **T. Parella**, **F. Sánchez-Ferrando**, **A. Virgili**, "Quick Recording of Pure Absorption 2D TOCSY, ROESY, and NOESY Spectra using Pulsed Field Gradients," *J. Magn. Reson.*, **125**, (1997), 145–148.

[65] **R. Wagner**, **S. Berger**, "Gradient-Selected NOESY-A Fourfold Reduction of the Measurement Time for the NOESY Experiment," *J. Magn. Reson. Ser. A*, **123**, (1996), 119–121.

[66] **L. Peschier**, "Cross-Relaxation Effects in Pulsed-Field-Gradient Stimulated-Echo Measurements on Water in Macromolecular Matrix," *J. Magn. Resonance, Series B*, (110), (1996), 150–157.

[67] **A. Chen**, **M. Shapiro**, "Nuclear Overhauser Effect on Diffusion Measurements," *J. Am. Chem. Soc.*, (121), (1999), 5338–5339, lED Pulsesequence.

[68] **H. Edzes**, **E. Samulski**, *J. Magn. Reson.*, **31**, (1987), 207.

[69] **H. Friebolin**, *Ein-und zweidimensionale NMR-Spektroskopie* (VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1988), erste Auflage.

[70] **K. Zick**, *Diffusion*, Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten Germany, zweite Auflage (2000).

[71] **S. Braun**, **H.-O. Kalinowski**, **S. Berger**, *150 and More Basic NMR Experiments* (VCH Verlagsgesellschaft Weinheim).

[72] **O. Gerngroß**, **K. Herrmann**, **W. Abitz**, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **10**, (1930), 371.

[73] **P. Jablonski**, Dissertation, Universität Duisburg (2002).

[74] **Andrussow**, "Moleküle und Radikale," in: "Landolt Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology," (**A. Eucken**, Herausgeber), Band II/5a, Kapitel Diffusion in Flüssigkeiten, Seiten 566–593 (Berlin: Springer Berlin, 1950).

[75] *Bruker Almanac 2001*, *Technischer Bericht*, Bruker Analytik GmbH (2001).

[76] **R. Mills**, "Self-Diffusion in normal and heavy Water in the Range 1-45°," *Journal of physical chemistry*, **77**(5), (1973), 685–688.

[77] **K. Schmidt-Roht**, **S. H. Wolfgang**, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, 1994).

[78] **G. Geisler**, **H. Seidel**, *Die Wasserstoffbrückenbindung* (Vieweg, 1977).

[79] **G. A. Jeffrey**, **W. Saenger**, *Hydrogen bonding in biological structures*, Band 1 (Springer, 1991).

[80] **T. Bieze**, **J. van der Maarel**, **J. Leyte**, "The intramolecular OH bond length of water in a concentrated poly(ethyleneoxide) solution. An NMR relaxation study," *Chem. Phys. Letter*, **216**, (1993), 56–62.

[81] **T. Bieze**, Dissertation, University of Leiden (NL) (1994).

[82] **S. Lüsse**, **K. Arnold**, "The Interaction of Poly(ethylene glycol) with Water Studies by ^{1}H and ^{2}H NMR Relaxation Time Measurements," *Macromolecules*, **29**, (1996), 4251–4257.

[83] **H. S. Gutowsky**, **C. H. Holm**, "Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amides," *J. Chem. Phys.*, **25**(6), (1956), 1228–1233.

[84] **M. L. Martin**, **J.-J. Delpuech**, **G. J. Martin**, *Practical NMR Spectroscopy* (Heyden and Son Ltd., 1980).

[85] **W. Zhang**, **D. G. Cory**, "First direct Measurement of the Spin Diffusion Rate in a Homogenous Solid," *Physical Review Letters*, **80**(6), (1998), 1324–1327.

[86] **V. P. Denisov**, **G. Carlström**, **K. Venu**, "Kinetics of DNA Hydration," *Journal of Molecular Biology*, **268**, (1997), 118–136.

[87] **K. Tasaki**, "Poly(oxyethylene)-Water Interactions: A Molecular Dynamics Study," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 8459–8469.

[88] **O. Borodin**, **F. Trouw**, **D. Bdrov**, **D. G. Smith**, "Temperature Dependence of Water Dynamics in Poly(Ethylene Oxide)/Water Solutions from Molecular Dynamics Simulations and Quasielastic Scattering Experiments," *Journal of Physical Chemistry*, **106**, (2002), 5184–5193.

[89] **A. Strokes**, **K. Dijkstra**, "Modelling the Moisture Vapour Transmission Rate Through Segmented Block Co-Poly(ether-ester) Based Breathable Films," *Polymer*, **42**, (2000), 117–127.

[90] **M. Horstmann**, **M. Urbani**, **W. S. Veeman**, "Self-Diffusion of Water in Block Copoly(ether–ester) Polymers: An NMR Study," *Macromolecules*, **36**(18), (2003), 6797–6806.