

Hochauflösende Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie von Polymeren

Von Rüdiger Voelkel*

Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

Es ist kaum mehr als ein Jahrzehnt her, daß nur Festkörper-NMR-Spektren mit breiten Linien erhalten werden konnten. Inzwischen steht mit der CP/MAS-NMR-Spektroskopie eine Methode zur Verfügung, die auch von Festkörpern hochauflöste NMR-Spektren liefert. Damit können aus den Festkörper-NMR-Spektren „seltener“ Kerne (¹³C, ²⁹Si, ¹⁵N etc.) chemische Strukturelemente abgeleitet werden, d.h. die NMR-Spektroskopie ist nun auch bei Festkörpern analytisch anwendbar. Dies ist beispielsweise wichtig, wenn man Verbindungen im festen Zustand charakterisieren muß, weil z.B. ein Lösungsmittel die Koordinationsverhältnisse verändert würde, oder wenn man chemische Reaktionen im festen Zustand, z.B. das Einbrennen eines Lackes, verfolgen will. Die hochauflösende ¹³C-NMR-Spektroskopie am Festkörper gibt nicht nur Auskunft über die chemischen Strukturelemente, sondern auch über den festen Zustand selbst. Sie ermöglicht Aussagen über Konformation, Kristallstruktur und Moleküldynamik sowie molekulare Mischbarkeit, um nur einige Aspekte zu nennen. Damit eröffnet sich ein breites Anwendungsspektrum: Von der Aussage über die Kristallmodifikation eines Wirkstoffs in der fertigen Tablette bis zur Beantwortung der Frage, ob zwei Polymere auf molekularer Ebene mischbar sind, bieten sich viele Möglichkeiten.

1. Einleitung

Seit der Einführung des CP/MAS(Cross Polarization/Magic Angle Spinning)-¹³C-NMR-Experiments in seiner heutigen Form^[1] als Kombination von dipolarer Entkopplung^[2], Probenrotation unter dem „magischen“ Winkel^[3] und Kreuzpolarisation^[4] sind eine Anzahl von in die Methode einführenden Arbeiten^[5] und Monographien^[6] sowie Übersichten über einzelne Anwendungsgebiete, z.B. Polymere^[7], Kohlenhydrate^[8] und Biopolymere^[9], erschienen.

Die CP/MAS-NMR-Spektroskopie eröffnet die Möglichkeit, auch vom Festkörper ¹³C-NMR-Spektren zu erhalten, deren Signale chemischen Strukturelementen zugeordnet werden können. Diese Auflösung in individuelle Signale kann in zweierlei Hinsicht nützliche Dienste leisten: Zum einen wird die Festkörper-NMR-Spektroskopie in direkter Analogie zur NMR-Spektroskopie in Lösung als analytisches Instrument einsetzbar (Untersuchung von schwer- oder unlöslichen Verbindungen); zum anderen sind eine ganze Anzahl von Aussagen zur Physik des Festkörpers möglich. In beiden Fällen ist das Zuordnen von Signalen zu chemischen Strukturelementen eine unverzichtbare Voraussetzung. Es werden daher zunächst in Abschnitt 2 die Frage der Linienbreite behandelt und im Zusammenhang mit der Signalerzeugung die Möglichkeit der quantitativen Spektrenauswertung (Quantifizierbarkeit) diskutiert. In Abschnitt 3 über analytische Anwendungen werden nur unlösliche Polymere berücksichtigt. Dabei wird vor allem auf Reaktionsharze eingegangen, die wegen ihres Netzwerkcharakters analytisch sonst nur schwer zu-

gänglich sind, aber z.B. als Matrixmaterialien in Verbundwerkstoffen hohe technische Bedeutung haben.

Im zweiten Teil (Abschnitte 4 und 5) werden einige Anwendungen vorgestellt, die dem Lösungs-NMR-Spektroskopie gewöhnten Chemiker weniger vertraut sind, die aber wegen ihrer Aussagekraft zu Fragen der Konformation, Modifikation, Moleküldynamik und molekularen Nachbarschaft eine Stärke der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind. Nur bei einem Verständnis des physikalischen Verhaltens der Probe können die besonderen Möglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Selektion der Signale bestimmter Anteile auch bei analytischen Anwendungen genutzt werden.

Diese Übersicht beschränkt sich auf die in der Praxis bereits bewährten eindimensionalen NMR-Verfahren. Die vielversprechenden zusätzlichen Möglichkeiten, die zweidimensionale NMR-Experimente bieten, werden von B. Blümich und H. W. Spiess behandelt^[10].

2. Linienbreite, Quantifizierbarkeit

Wenn von Magic-Angle-Spinning-NMR-Spektroskopie die Rede ist, ist fast immer die Kombination von Kreuzpolarisation, eigentlicher Probenrotation unter dem magischen Winkel von 54.7° und dipolarer Entkopplung (Dipolar Decoupling, DD) der ¹H-Kerne vom beobachteten ¹³C-Kern gemeint. Erst dank dieser Kombination dreier experimenteller „Tricks“ können sinnvoll von starren Festkörpern Spektren seltener Kerne (meistens ¹³C) aufgenommen werden, die bezüglich chemischer Strukturelemente aufgelöst sind.

Das MAS stellt an die experimentelle Durchführung die höchsten Anforderungen und leistet für die Linien-

* Dr. R. Voelkel
Kunststofflaboratorium
BASF Aktiengesellschaft
D-6700 Ludwigshafen

verschmälerung den augenfälligsten Beitrag. An den Spektren von reinem *cis*- und *trans*-Polyacetylen mit jeweils nur einer chemischen Umgebung der ^{13}C -Kerne lässt sich besonders gut der Effekt des MAS erkennen (Abb. 1). Bei

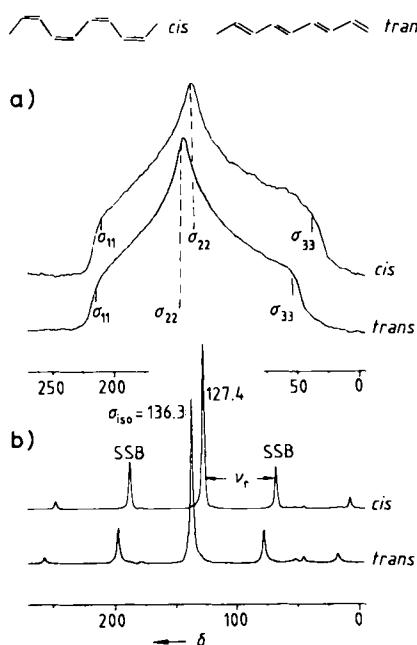


Abb. 1. Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-Polyacetylen. a) Stationäre Pulverprobe. Das breite Signal erstreckt sich fast über den gesamten Bereich der für ^{13}C üblichen chemischen Verschiebungen. b) Mit Probenrotation ($\nu_r = 4500 \text{ Hz}$) unter dem magischen Winkel. Man erhält eine schmale Linie beim isotropen Wert der chemischen Verschiebung und Rotationsseitenbanden (SSB) im Abstand von ν_r (alle Spektren mit 3 ms kreuzpolarisiert, mit $\nu_{1H} = 50 \text{ kHz}$ dipolar entkoppelt, je 20 000 Aufnahmen im Abstand von 2 s).

stationärer Probe erhält man ein sehr breites Signal, das fast den gesamten Bereich der für ^{13}C üblichen chemischen Verschiebungen umfasst (Pulverspektrum) und aus dem durch Anpassung des theoretischen Spektrums die Hauptwerte σ_{ii} des Tensors der chemischen Verschiebung entnommen werden können^[6a, 11a]. Bei Probenrotation dagegen erhielt man mit Rotationsfrequenzen, die groß sind gegen die Breite des Pulverspektrums (in Hz), nur eine scharfe Linie beim isotropen Wert der chemischen Verschiebung, der für das *cis*- und das *trans*-Isomer von Polyacetylen unterschiedlich ist.

Bei langsamerer Probenrotation treten im Abstand der Rotationsfrequenz (4500 Hz in Abb. 1) neben dem isotropen Signal Rotationsseitenbanden (SSB) auf, aus deren Intensität der Tensor der chemischen Verschiebung rekonstruiert werden kann^[11b,c]. Bei schrittweiser Synchronisation der Aufnahme mit der Rotorstellung liefert die Seitenbandenintensität in einem zweidimensionalen Verfahren die Orientierungsverteilung anisotroper Proben^[10, 12]. Wenn störende Überlagerungen der SSBs mit anderen Signalen auftreten, besteht die Möglichkeit, die SSBs durch geeignete gewählte Pulsfolgen zu unterdrücken^[13]. Allerdings werden bei dieser Unterdrückung die Signalintensitäten häufig stark verzerrt. Außer bei extrem breiten Signalen wie etwa von Kohle oder geladenen, elektrisch leitfähigen Polymeren, erweist sich eine Wiederholungsmessung mit veränderter Rotationsfrequenz oft als vorteilhafter.

Soll die MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie als analytisches Instrument insbesondere für schwer- oder unlösliche Verbindungen verwendet werden, stehen zwei Fragen im Vordergrund: die nach der erzielbaren Auflösung, d. h. den erreichbaren Linienbreiten im Vergleich zum Bereich der chemischen Verschiebung (^{13}C : ca. 200 ppm), und die nach der quantitativen Auswertbarkeit der Spektren.

2.1. Linienbreite

Die Linienbreiten sind bei Festkörper-NMR-Spektren gewöhnlich 10–100mal größer als bei Lösungs-NMR-Spektren. Die erzielbare Linienbreite von 10–100 Hz bei 7 T für starre, kristalline Festkörper wird durch Suszeptibilitätseffekte und nicht vollständig herausgemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie festkörpertypische Einflüsse bestimmt^[14]. Fehler in der Einstellung des magischen Winkels spielen, sofern man mit KBr justiert^[15] und Doppelgitter-Rotoren verwendet, praktisch keine Rolle.

Befinden sich mehrere Moleküle in einem Kristall an nicht äquivalenten Positionen oder ist die Symmetrie des Kristalls niedriger als die des Moleküls, so können Molekülpositionen, die in Lösung äquivalent sind, zu mehreren Signalen oder – bei geringen Verschiebungsdifferenzen – zu einer Signalverbreiterung führen^[16] (Abb. 2). Das Ein-

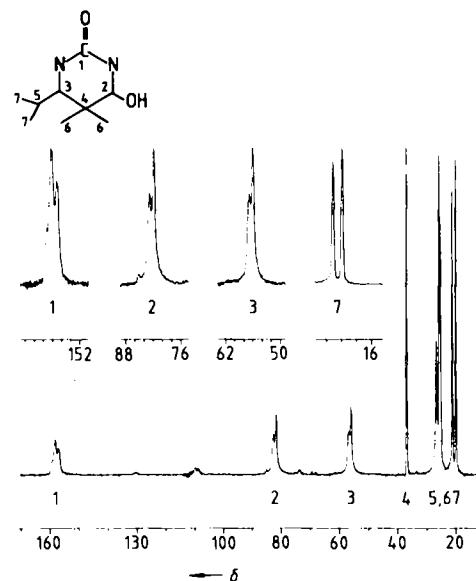


Abb. 2. Einfluß der Kristallstruktur auf das Festkörper-NMR-Spektrum am Beispiel eines cyclischen Harnstoffderivats. Zwei Moleküle in nichtäquivalenter Lage führen zur Signalverdopplung (je 1000 Aufnahmen im Abstand von 6 s, CP 2 ms, $\nu_{1H} = \nu_{1C} = 50 \text{ kHz}$, $\nu_r = 3650 \text{ Hz}$).

frieren von Konformationen im Festkörper führt ebenfalls zur Inäquivalenz von Signalen. Dies wurde sowohl bei Peptiden^[17] als auch bei synthetischen Polymeren^[18, 44] beobachtet.

Daß die Konformation und in geringerem Maße auch die Packung die Linienlage mitbestimmen, erschwert das Zuordnen der Signale in Festkörper-NMR-Spektren kristalliner Proben zu chemischen Strukturelementen häufig, ermöglicht aber auch die Unterscheidung verschiedener

Modifikationen chemisch identischer Verbindungen (Abb. 3). Kommt es mit steigender Temperatur z. B. durch Kon-

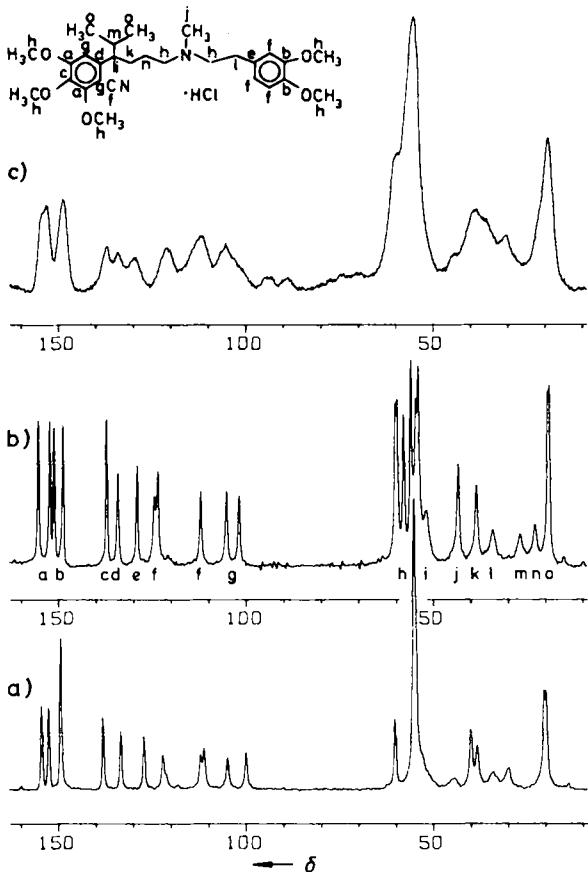


Abb. 3. Einfluß von Modifikation und Kristallinität auf das Festkörper-NMR-Spektrum eines Ammoniumhydrochlorids. a) Kristallisation aus 2-Propanol/Diisopropylether. b) Aus Essigerster umkristallisiert. c) Amorphe Probe (aus der Schmelze abgeschreckt). Man beachte die Inäquivalenz innerhalb der Positionen a, b, g und h und den Modifikationseinfluß [vgl. a) mit b)] sowie die breiten Signale wegen Konformations- und Packungsunordnung in c). Bei a) und b): je 2000 Aufnahmen und 3000 Aufnahmen mit invertierten SSBs 1. Ordnung addiert [13a], um die Seitenbanden zu unterdrücken, $\nu_r = 4500$ Hz, CP 2 ms, $\nu_{1H} = \nu_{1C} = 50$ kHz; bei c): 4000 Aufnahmen im Abstand von 2 s, CP 2 ms, ohne SSB-Unterdrückung.

formationsumwandlung^[19] oder Tautomerie^[20] zum dynamischen Austausch zwischen Atomen, die im Festkörper-NMR-Spektrum unterscheidbare Signale liefern, so können durch Linienformanalyse des Festkörper-NMR-Spektrums langsame dynamische Prozesse im Bereich von 10^{-4} s untersucht werden, wenn man davon ausgeht, daß sich die austauschenden Atome maximal um einige ppm in ihren chemischen Verschiebungen unterscheiden.

Bei amorphen Proben führt unterhalb der Glastemperatur die Konformations- und Packungsunordnung zu verhältnismäßig breiten Signalen. Typisch sind bei 75 MHz (^{13}C) Linienbreiten zwischen 100 und 500 Hz (Abb. 3c). Unterschiedliche Taktizitäten bei Polymeren sind deshalb am Festkörper nur dann nachweisbar, wenn hieraus unterschiedliche Konformationen im Kristall resultieren^[21] oder die Bildung von Wasserstoffbrücken auf eine bestimmte Taktizität beschränkt ist^[22].

Bei Elastomeren mit einer Glastemperatur unterhalb Raumtemperatur spielt für die Linienbreite die Modulation der dipolaren C-H-Kopplung durch Bewegungen eine

Rolle^[14, 20, 23], da bei vergleichbaren Frequenzen der Bewegung und des Entkopplerfeldes (gewöhnlich $\omega_{1H}/(2\pi) \approx 50$ kHz) die Unterdrückung der dipolaren Kopplung ineffizient wird. Die natürliche Linienbreite von ^{13}C -NMR-Signalen (T_2) aufgrund der Relaxation über die C-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung limitiert dann die erreichbare Auflösung^[24]. Abbildung 4 zeigt ein Beispiel, bei dem wegen

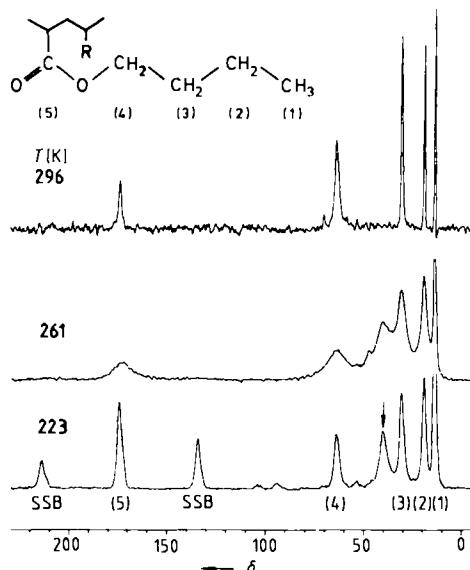


Abb. 4. Einfluß der Moleküldynamik auf das CP/MAS-NMR-Spektrum von Polybutylacrylat. Ist die Frequenz der Moleküldynamik mit der Stärke des Entkopplerfeldes vergleichbar ($\omega_{1H}/(2\pi) = 50$ kHz), kommt es zu einer Linienverbreiterung ($T = 261$ K). Bei $T = 223$ K treten im Gegensatz zu $T = 296$ K Rotationsseitenbanden auf. Man beachte das Fehlen des Signals der Kette (Pfeil im Spektrum bei $T = 223$ K, $\delta \approx 40$) bei $T = 296$ K.

der verwendeten Spin-Lock-Frequenz im mittleren kHz-Bereich die maximale Linienbreite ca. 30 K über der Glastemperatur (bei Polybutylacrylat $T_G = -46^\circ\text{C}$) zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 5.3). So wie die Übereinstimmung von Entkoppelfrequenz ω_{1H} und Frequenz der Bewegung zur Linienverbreiterung führt, gibt es auch eine Verbreiterung durch Modulation der Resonanzfrequenz über die Anisotropie der chemischen Verschiebung, wenn die Frequenz der Bewegung mit der des Rotors (meistens ca. 4000 Hz) vergleichbar ist^[14a].

Mit man weit oberhalb der Glastemperatur, was bei Kautschuk schon bei Raumtemperatur der Fall ist, wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die hohe Molekülbeweglichkeit weitgehend herausgemittelt, so daß auch ohne dipolare Entkopplung sehr schmale Linien erhalten werden^[6c, 24, 25]. Wegen der geringen Linienbreiten in den NMR-Spektren von Kautschuk gelingt es, von Elastomeren und deren Copolymeren die Mikrostruktur auch am Festkörper zu bestimmen. In einem zweidimensionalen NMR-Experiment wurde für Polyisopren sogar die skalare $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung aufgelöst^[26].

2.2. Quantifizierbarkeit

Das ^{13}C -NMR-Signal wird in der Festkörper-NMR-Spektroskopie durch Kreuzpolarisation^[4], einen Magneti-

sierungstransfer von ^1H auf ^{13}C in einem Doppelresonanz-experiment, erzeugt. Für den Magnetisierungstransfer wird derzeit praktisch ausschließlich ein Hartmann-Hahn-Kontakt verwendet, also die gleichzeitige Einstrahlung zweier Hochfrequenzfelder in Resonanz mit den ^{13}C - bzw. ^1H -Kernen bei gleicher Frequenz der beiden Kerne im rotierenden Koordinatensystem. Andere Kreuzpolarisations-techniken^[4b, 27] werden im folgenden nicht berücksichtigt. Der Grund, Kreuzpolarisation zur Signalerzeugung zu verwenden, liegt zum einen in den bis zum Verhältnis der magnetogyrischen Verhältnisse $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}} \approx 4$ intensiveren Signalen, zum anderen wird bei Kreuzpolarisation die Wiederholungsgeschwindigkeit des Experiments durch die sehr viel schnellere Relaxation von ^1H bestimmt, so daß man in günstigen Fällen insgesamt durchaus einen Faktor bis zu 20 im Signal/Rausch-Verhältnis gewinnen kann. Kreuzpolarisation ist damit häufig eine notwendige Voraussetzung für die praktische Durchführbarkeit der MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Eine Ausnahme sind bei den Polymeren nur die Elastomere, bei denen man weit oberhalb der Glasperatur mißt und direkt durch einen 90°-Puls mit der Resonanzfrequenz der ^{13}C -Kerne anregt. Signalerzeugung durch Kreuzpolarisation bedeutet aber, daß die Signalintensitäten durch die Kinetik dieses Magnetisierungstransfers^[6a, 28] beeinflußt werden und nicht a priori quantitativ auszuwerten sind. Abbildung 5 zeigt den Aufbau der Magnetisierung für die einzelnen Positionen eines gehärteten Epoxidharzes. Der Mechanismus, nach dem die ^{13}C -Kerne

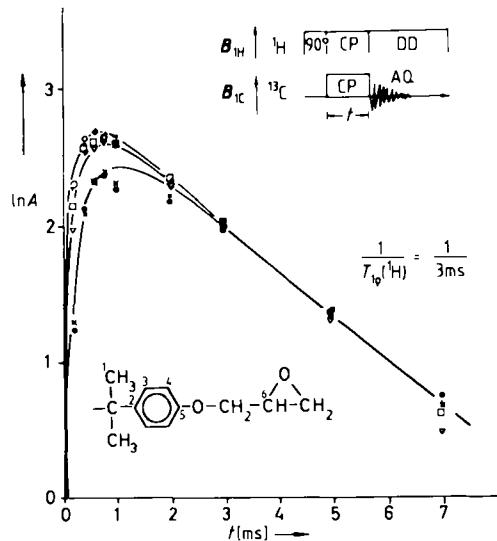


Abb. 5. Aufbau der ^{13}C -NMR-Signale während der Kreuzpolarisation am Beispiel eines Epoxidharzes aus Bisphenol-A-diglycidylether und Diaminodiphenylmethan (Restepoxidgehalt = 0.172 Epoxideinheiten/Bisphenol-A-Einheit). Die Signalintensitäten nehmen für die einzelnen Positionen im Molekül unterschiedlich schnell zu (vgl. Tabelle 1). Bei langen Kontaktzeiten t fallen die Signalamplituden A mit der gemeinsamen Zeitkonstante $T_{1\text{p}}(^1\text{H})$ ab (je 4000 Aufnahmen im Abstand von 2 s, $v_r = 3850$ Hz, $v_{1\text{C}} = v_{1\text{H}} = 50$ kHz). AQ = Aufnahme des FID. □ C1, ● C2, + C3, ○ C4, × C5, ▽ C6.

an das „ ^1H -Reservoir“ gekoppelt sind, ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Wegen deren $1/r^6$ -Abhängigkeit vom Abstand r zwischen ^{13}C und ^1H werden die Signale unterschiedlich schnell aufgebaut: Auf quartäre C wird im Hartmann-Hahn-Kontakt^[4] die Magnetisierung langsamer

übertragen als auf H-tragende C. Bei Methylgruppen ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die Rotation um die dreizählig Achse reduziert, so daß sich eine CH_3 -Gruppe ähnlich verhält wie eine CH-Gruppe (vgl. Abb. 5). Mit zunehmender Kontaktzeit t durchläuft die Signalintensität A als Maß für die Magnetisierung $M(t)$ ein Maximum und fällt dann bei einphasigen Systemen mit ausreichender Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Protonen mit einer allen C gemeinsamen Zeitkonstante $T_{1\text{p}}(^1\text{H})$ exponentiell ab [Gl. (a)-(d)]^[6a, 7b, 28].

$$M(t) = M_0 \lambda^{-1} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\lambda t}{T_{\text{CH}}} \right) \right\} \exp \left(-\frac{t}{T_{1\text{p}}(^1\text{H})} \right) \quad (\text{a})$$

$$M(t) = M_0 \lambda^{-1} f(t) \quad (\text{b})$$

mit

$$\lambda = 1 + \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})} - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\text{p}}(^1\text{H})} \quad (\text{c})$$

$$f(t) = \exp \left(-\frac{t}{T_{1\text{p}}(^1\text{H})} \right) - \exp \left[-t \left(\frac{1}{T_{\text{CH}}} + \frac{1}{T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})} \right) \right] \quad (\text{d})$$

Um die Protonen als Spinreservoir mit einheitlicher Spintemperatur behandeln zu können, wird bei der Herleitung von Gleichung (a) eine starke homonukleare H-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung, also eine kurze Protonenrelaxationszeit $T_2(^1\text{H})$, vorausgesetzt. Gleichung (a) beschreibt den Anstieg der ^{13}C -Magnetisierung mit einer Zeitkonstanten $\lambda^{-1} T_{\text{CH}}$ während des Kontakts der ^{13}C -Kerne mit dem im Sinne der Spintemperatur im Spin-Lock-Zustand „kalten“ ^1H -Reservoir; diesem Anstieg der ^{13}C -Magnetisierung ist ein gegenläufiger Prozeß überlagert: die „Erwärmung“ des Protonenreservoirs, d. h. die Abnahme der Protonenmagnetisierung durch die Relaxation der Protonen im rotierenden Koordinatensystem mit der Zeitkonstanten $T_{1\text{p}}(^1\text{H})$. Wegen der Abnahme der Protonenmagnetisierung während des Doppelresonanzexperiments sinkt auch die im Kreuzpolarisationsexperiment maximal erreichbare ^{13}C -Magnetisierung auf $M_0 \lambda^{-1} \exp(-t/T_{1\text{p}}(^1\text{H}))$. Für starke Hochfrequenzfelder ist $M_0 = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}} M_{\text{eq}}$, d. h. die theoretisch erreichbare ^{13}C -Magnetisierung beträgt etwa das Vierfache der Gleichgewichtsmagnetisierung M_{eq} im äußeren Feld B_0 . Hinzu kommt, wie schon erwähnt, der häufig noch wichtigere Gewinn im Signal/Rausch-Verhältnis dadurch, daß bei der Signalerzeugung durch Kreuzpolarisation die Wiederholungsgeschwindigkeit des Experiments nicht durch die longitudinale Relaxation der ^{13}C -Kerne sondern durch die sehr viel schnellere Relaxation der Protonen bestimmt wird.

Bei der quantitativen Auswertung der Spektren^[7b] werden mit einer festen Kontaktzeit t erzeugte Magnetisierungen der Molekülpositionen verglichen. Die unterschiedliche Skalierung von M_0 beruht darauf, daß die Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem, $T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$, und die Kreuzpolarisationskonstanten T_{CH} in Gleichung (a) und (c) für die einzelnen Positionen im Molekül individuelle Größen sind. Für lange Kontaktzeiten kann man wegen $T_{1\text{p}}(^1\text{H}) \gg T_{\text{CH}}$ bei logarithmischer Auftragung der Signalamplituden (Abb. 5) aus der Steigung der Geraden $1/T_{1\text{p}}(^1\text{H})$ bestimmen; der Anfangsverlauf dagegen liefert bei einer Zerlegung gemäß Gleichung (d) $1/T_{\text{CH}} + 1/T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$ (Tabelle 1). $T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$ wird in einem separaten

Tabelle 1. Dynamik der Kreuzpolarisation bei einem Epoxidharz [vgl. Abb. 5 und Gl. (a)–(d)]. Aus dem Anstieg der Signalamplituden A zu Beginn des C-H-Kontakts in Abbildung 5 (Zeitkonstante in Spalte 2) kann die Zeitkonstante für den Magnetisierungstransfer T_{CH} bestimmt werden. $T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})$ muß aus einem separaten Experiment entnommen werden. $T_{\text{Ip}}(^1\text{H})$ ergibt sich aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 5 für lange Kontaktzeiten. Aus T_{CH} , $T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})$ und $T_{\text{Ip}}(^1\text{H})$ wird nach Gleichung (c) die Skalierung λ für die verschiedenen Signale als individuelle Größe berechnet.

C-Atom	$\frac{1}{T_{\text{CH}}} + \frac{1}{T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})}$ [a] [ms ⁻¹]	$\frac{1}{T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})}$ [b] [ms ⁻¹]	$\frac{1}{T_{\text{CH}}}$ [ms ⁻¹]	$\frac{T_{\text{CH}}}{T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})}$	$\frac{T_{\text{CH}}}{T_{\text{Ip}}(^1\text{H})}$ [c]	λ
C1	3.18	0.19	2.99	0.064	0.111	0.953
C2, C5	1.80	0.10	1.70	0.059	0.196	0.863
C3, C4	3.71	0.35	3.36	0.100	0.099	1.001
C6	2.85	0.28	2.57	0.110	0.130	0.980

[a] Bei $\nu_{1\text{C}} = \nu_{1\text{H}} = 62.5$ kHz, $\nu_r = 3850$ Hz. [b] Bei $\nu_{1\text{C}} = 30$ kHz (separate Messung). [c] $T_{\text{Ip}}(^1\text{H}) = 3$ ms.

Experiment gemessen (vgl. Abschnitt 5.2). Aus $T_{\text{Ip}}(^1\text{H})$, T_{CH} und $T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})$ berechnet man die Skalierungsfaktoren λ [Gl. (c)] und $f(t)$ [Gl. (d)]; $\lambda/f(t)$ liefert schließlich den Faktor, mit dem die gemessene Intensität gemäß Gleichung (b) multipliziert werden muß, um ein „richtiges“ Abzählen der Spins zu garantieren (Tabelle 2).

Wegen $T_{\text{Ip}}(^1\text{H})$, $T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C}) \gg T_{\text{CH}}$ unterscheiden sich die Skalierungsfaktoren λ für die einzelnen Positionen im Epoxidharz nur wenig (vgl. Tabelle 1, $0.85 < \lambda \approx 1.0$). Dies hat zur Folge, daß, wie bereits beschrieben^[7b], wenigstens näherungsweise quantitativ auswertbare Kreuzpolarisationspektren auch ohne Messung der Kreuzpolarisationsdynamik erhalten werden können. Man muß allerdings für ausreichend lange Kontaktzeiten sorgen ($t > 3 T_{\text{CH}}$), damit sich der C-positionsabhängige zweite Summand von $f(t)$ [Gl. (d)] dem Wert Null nähert und somit $f(t)$ für alle C-Positionen fast gleich wird (Tabelle 2, $t=2$ ms: $0.48 < f(t) < 0.52$). Der erste Summand in (d) ist wegen des aufgrund von Spindiffusion einheitlichen $T_{\text{Ip}}(^1\text{H})$ eine Konstante für alle Positionen im Molekül.

Anschaulich heißt die Bedingung $t > 3 T_{\text{CH}}$, daß man eine Messung auf dem ansteigenden Ast der ^{13}C -Magnetisierung vermeiden sollte, wenn man an quantitativ auswertbaren Spektren interessiert ist (vgl. Abb. 5). Der Preis, den man zahlt, ist ein etwas schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis (vgl. $f(t)/\lambda$ in Tabelle 2 für $t=1$ und 2 ms; bei CH_3 (C1) beispielsweise sinkt die Magnetisierung von $0.71 M_0$ auf $0.54 M_0$, also auf $2/3$). Dafür sind jedoch die Signalintensitäten gegenüber den wahren Intensitätsverhältnissen nur wenig verzerrt (Tabelle 2, Spalte 8, $\pm 5\%$).

Um quantitativ auswerten zu können, sollte man Messungen nahe den T_{Ip} -Minima vermeiden, zumal nahe $[T_{\text{Ip}}(^{13}\text{C})]_{\min}$ auch noch die Linienbreiten ansteigen (vgl.

Abschnitte 2.1 und 5.3) und nahe $[T_{\text{Ip}}(^1\text{H})]_{\min}$ die Signalamplituden stark zurückgehen [Gl. (a)].

Es bleibt festzuhalten, daß bei genügend langen Kontaktzeiten (> 2 ms) die Spektren homogener Proben in der Regel auch ohne aufwendige Normierung, also Messen der Kreuzpolarisationsdynamik oder von Eichproben, zumindest näherungsweise quantitativ auswertbar sind. Eine Ausnahme sind dynamisch stark heterogene Systeme, z. B. schlagzäh modifizierte polymere Gläser, bei denen ein quantitativer Vergleich von Kautschuk- und Matrixsignal nicht zulässig ist. Das Problem der Quantifizierbarkeit bei teilkristallinen Proben wurde am Beispiel von Polyethylen ausführlich untersucht^[29].

3. Reaktionskunststoffe

Die Anwendung der hochauflösenden Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf unlösliche vernetzte Polymere^[7h] ist von besonderem industriellem Interesse, da solche vernetzte Polymere an einer Vielzahl technisch wichtiger Prozesse beteiligt sind. Beispiele sind das Einbrennen von Lacken, der gezielte thermische Abbau bei der Herstellung von Kohlenstoff-Fasern, Klebe- und Beschichtungsvorgänge und insbesondere das Aushärten von Harzen.

Neben Harzen auf der Basis von Furfurylalkohol^[30] und Polydiacetilen^[31] sowie endverkappten Polyimiden^[32] wurden vor allem Harze auf Methacrylatbasis^[33], Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate^[34] sowie Phenol^[35] und Epoxidharze^[7b, 19, 36] untersucht.

Bei den Dimethacrylsäureestern von Diolen zielten die Untersuchungen einerseits auf die Bestimmung der Rest-Doppelbindungen^[33c, d] und andererseits auf die Rolle des

Tabelle 2. Verfälschung der Signalintensitäten durch Kreuzpolarisation. Die dem „Spinabzählen“ entsprechende Magnetisierung M_0 wird mit dem Faktor $f(t)/\lambda$ durch die Kreuzpolarisationsdynamik verfälscht [Gl. (b)]. Je weniger sich $f(t)/\lambda$ für die einzelnen Positionen im Molekül unterscheidet, desto besser gibt das Spektrum die quantitativen Verhältnisse wieder. $f(t)$ wurde mit den experimentellen Zeiten aus Tabelle 1 für zwei Kontaktzeiten t ($t=1, 2$ ms) gemäß Gleichung (d) berechnet, und λ wurde aus Tabelle 1 übernommen. Man erkennt aus Spalte 7 sowie aus den renormierten Werten (Spalte 8), daß für $t=2$ ms Quantitatitativität bis auf $\pm 5\%$ erfüllt ist ($0.95 \leq (f(t)/\lambda)_{\text{norm}} \leq 1.05$).

C-Atom (Abb. 5)	λ [a]	$f(t)$ [b]	$t=1$ ms		$t=2$ ms	
			$\frac{f(t)}{\lambda}$	$\left(\frac{f(t)}{\lambda}\right)_{\text{norm}}$ [c]	$\frac{f(t)}{\lambda}$	$\left(\frac{f(t)}{\lambda}\right)_{\text{norm}}$ [c]
C1	0.953	0.68	0.71	1.00	0.512	0.54
C2, C5	0.863	0.55	0.64	0.89	0.486	0.56
C3, C4	1.001	0.69	0.69	0.97	0.513	0.51
C6	0.980	0.66	0.67	0.94	0.510	0.52

[a] Aus Tabelle 1. [b] Nach Gleichung (d) mit den Werten aus Tabelle 1 berechnet für $t=1$ bzw. 2 ms. [c] Zu Vergleichszwecken auf $f(t)/\lambda = 1$ für CH_3 (C1) normiert.

meist zugesetzten Melamin-Formaldehyd-Addukts bei der Härtung^[33a,b], die ganz wesentlich durch die Reaktion der Hydroxymethylgruppen des Melamin-Formaldehyd-Zusatzes bestimmt wird. Wie gut man mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie Aussagen über die Zahl der Hydroxymethylgruppen treffen kann, zeigt Abbildung 6 am Beispiel eines reinen Melamin-Formaldehyd-Kondensats, im vorliegenden Fall eines Schaumstoffs. Am Ende des Schäumens findet man zunächst erhebliche Anteile an $N\text{-CH}_2\text{OH}$ -Gruppen, die durch anschließendes Tempern praktisch vollständig beseitigt werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate^[34].

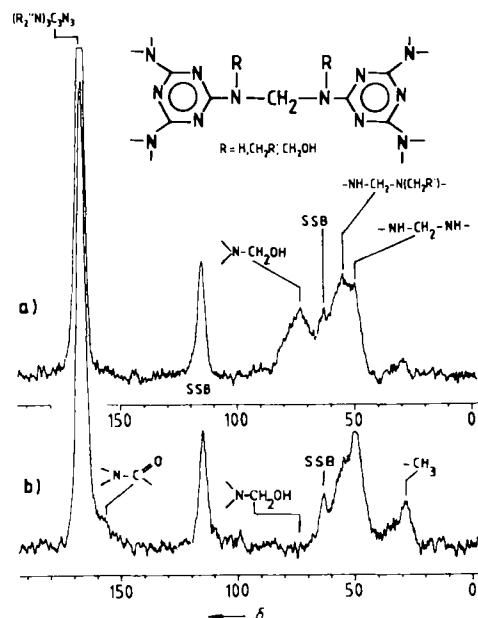


Abb. 6. Tempern eines Melamin-Formaldehyd-Kondensats. a) Nach 2 h bei 200°C ist noch eine große Anzahl von Hydroxymethylgruppen vorhanden ($\delta \approx 70$). b) Nach 24 h bei 240°C sind keine CH_2OH -Gruppen mehr erkennbar, aber eine Schädigung (CH_3 und $>\text{N}-\text{CO}-$); je 1000 Aufnahmen, Wartezeit 2 s, $v_r = 3900$ Hz.

Wichtig ist, nicht zu stark zu tempern, denn durch Übertempern kommt es zu oxidativem Abbau sowie zur Bildung von Methylgruppen als Schädigungen (Abb. 6b). Beides wurde trotz der anderen Edukte auch bei Phenolharzen beobachtet^[35a]. Um die Härtung von Phenolharzen und die Bildung von Methylenbrücken aus den Hydroxymethylgruppen zu verfolgen, wurde die Kontaktzeit für den Magnetisierungstransfer von ^1H auf ^{13}C variiert. Man fand so mit Hilfe von Modellsubstanzen geeignete Meßbedingungen für eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Methylenbrücken zu aromatischen Ringen^[35b] (vgl. Abschnitt 2.2 zur quantitativen Auswertung).

Schon sehr früh wurden Epoxidharze, die als Matrixharze für Verbundwerkstoffe aus Polymer und darin zur Verstärkung eingebetteten Kohlenstoff-Fasern große technische Bedeutung haben, MAS-NMR-spektroskopisch eingehend untersucht^[36a, 7b]. Epoxidharze bestehen aus zwei Komponenten, die z. B. ein difunktionelles Harz (Diepoxidbausteine) und ein Diamin als tetrafunktioneller Härtler sein können. Entscheidend für die im fertigen Werkstück vorliegende Netzwerkstruktur (und damit auch für die mechanischen Eigenschaften) ist der bei der Härtung

erzielte Endumsatz. Im MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum des gehärteten Harzes (Abb. 7) können die Signale den verschiedenen chemischen Strukturelementen zugeordnet werden^[36b]. Die Möglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektro-

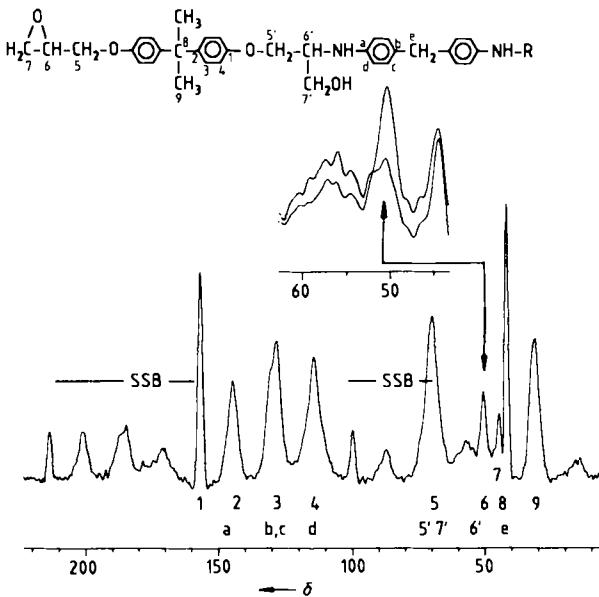


Abb. 7. Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum eines Epoxidharzes auf der Basis des Bisphenol-A-diglycidylethers, gehärtet mit 4,4'-Diamino-diphenylmethan (DDM). Durch Auswertung des Epoxidsignals (Pfeil, Signal 6, $\delta = 53.7$) kann der Epoxidgehalt bis auf ca. ± 0.04 Epoxideinheiten/Bisphenol-A-Einheit gemessen und der Härtungsumsatz bestimmt werden. Gezeigt ist das Spektrum der Ausgangsmischung mit 0.64 Epoxideinheiten/Bisphenol-A-Einheit und im Inset zusätzlich das einer teilgehärteten Probe mit 0.42 Epoxideinheiten/Bisphenol-A-Einheit. Zur internen Normierung eignen sich die Signale 1 und 9, die nicht von DDM-Signalen überlagert werden (je 4000 Aufnahmen, 2 s, $v_r = 4300$ Hz, CP 2 ms).

skopie bei der Untersuchung von Epoxidharzen wurden kürzlich zusammenfassend dargestellt^[36c].

Die Linienbreite der Signale beruht bei Epoxidharzen im wesentlichen auf unterschiedlichen Werten der isotropen chemischen Verschiebung für die unterschiedlichen Konformationen (inhomogene Verbreiterung)^[7b]. Die zur Etherbindung orthoständigen aromatischen Kohlenstoffatome der Bisphenol-A-Einheiten liefern bei tiefer Temperatur zwei Signale, die jedoch bei Raumtemperatur und darüber wegen des chemischen Austauschs zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen durch 180°-Ring-Flips koaleszieren. Die Korrelationszeit dieser Bewegung wurde durch Linienformanalyse bestimmt und mit mechanischen Relaxationsdaten verglichen^[19].

Besonders wichtig ist die Frage der quantitativen Auswertbarkeit der Spektren, wenn man NMR-spektroskopisch den Härtungsumsatz ermitteln will. Eine Möglichkeit besteht darin, die Dynamik der Kreuzpolarisation zu untersuchen^[7b] und so zu Skalierungsfaktoren für die Flächen der einzelnen Signale (einschließlich Seitenbanden) zu kommen (vgl. Abschnitt 2.2). Wegen der Notwendigkeit, Flächen auszuwerten, ist dieses Verfahren allerdings bei Signalüberlagerungen nicht anwendbar. Einfacher ist die Auswertung der Signalamplituden in den Festkörper-NMR-Spektren von Modellsubstanzen (z. B. Oligomere des Bisphenol-A-diglycidylethers). Sind die Modellsubstanzen löslich, kann man in Lösung den Epoxidgehalt be-

stimmen und Eichkurven für die Signalamplitude in Abhängigkeit vom Epoxidgehalt aufstellen. Hierzu normiert man z. B. das C6-Signal ($\delta = 53.7$, Abb. 7) intern auf ein Bisphenol-A-Signal, z. B. auf das von C9 ($\delta = 35.2$).

Aus der Amplitude des C6-Signals können dann für eine vorgegebene Meßbedingung mit einer solchen Eichgeraden der Restepoxididgehalt und damit eine Obergrenze für den Umsatz bestimmt werden. Restepoxididgehalte bis ca. 0.05 Epoxideinheiten/Bisphenol-A-Einheit sind meßbar und können mit den Härtungsbedingungen korreliert werden.

Setzt man als Matrixmaterialien vernetzende Thermoplaste ein, kann man den Vorteil der thermoplastischen Verarbeitbarkeit und der Lagerstabilität nutzen, ohne die Empfindlichkeit unvernetzter Thermoplaste z. B. gegen Lösungsmittel in Kauf nehmen zu müssen. Abbildung 8 zeigt

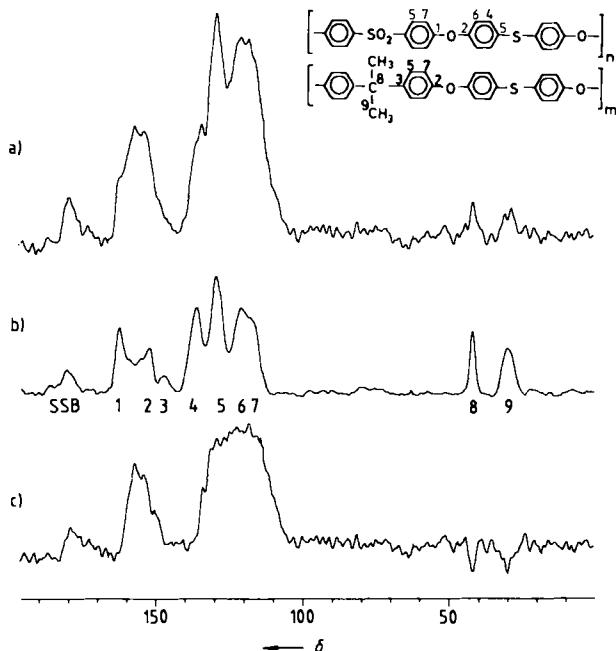


Abb. 8. Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren eines vernetzenden Thermoplasten aus einem Copolymer von Polythioetherether und Polythioetherethersulfon. a) Spektrum nach 24 h bei 350°C. b) Spektrum der Ausgangsverbindung. c) Differenzspektrum a-b. Das Spektrum a besteht nur noch zu 50% aus Signalen der Ausgangsverbindung. Die Signale der Bisphenol-A-Propylenideneinheiten (8 und 9) gehen auf 25% zurück, was die Beteiligung dieser Einheit am Vernetzungsmechanismus beweist. Die neuen Strukturen sind uneinheitlich, wie aus dem wenig aufgelösten Differenzspektrum hervorgeht (Seitenbanden rechnerisch bereitgestellt).

das Spektrum eines solchen vernetzenden Thermoplasten auf der Basis von aromatischen Thioetherethersulfonen. Beim Homopolymer beobachtet man (nicht abgebildet) nach Tempern bei 350°C nur eine verhältnismäßig geringe Intensitätsverschiebung von $\delta > 130$ zu $\delta < 125$, die mit einer teilweisen Aufhebung der reinen *para*-Substitution der Areneinheiten durch Öffnen und Neubildung der Thioetherverknüpfungen vereinbar ist. Ein Copolymer mit Bisphenol-A-Einheiten (Abb. 8b) dagegen zeigt nach dem gleichen Tempern ein drastisch verändertes Spektrum (Abb. 8a). Nach 24 h bei 350°C beträgt der Flächenanteil des Spektrums der Ausgangsverbindung am Gesamtspektrum nur noch 50%. Die Signale der zentralen Bisphenol-A-Propylenideneinheiten ($\delta = 29$ und 41.6) verlieren in 12 h

40% der Anfangsintensität, nach 24 h sind nur noch 25% vorhanden, was die unmittelbare Beteiligung des Comonomers an der Vernetzung belegt. Bei einer thermischen Vernetzung unter den hier gewählten sehr drastischen Bedingungen entstehen natürlich viele Verbindungen mit zum Teil sehr ähnlichen Strukturen. Dementsprechend zeigt das Differenzspektrum zwischen Produkt und Ausgangsverbindung (Abb. 8c) auch nur breite ^{13}C -NMR-Signale. Dies ist aber keine methodisch bedingte Schwäche der MAS-NMR-Spektroskopie, sondern eine Folge davon, daß eine unspezifische Reaktion kein Produkt mit einem spezifischen Spektrum liefern kann.

4. Physikalische Einflüsse

Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften des Festkörpers beeinflussen entweder die Linienlage und -form oder sie bestimmen das Relaxationsverhalten der Kerne (Tabelle 3).

Tabelle 3. Physikalische Einflüsse bei CP/MAS-NMR-Spektren und ihre Verwendung zur Charakterisierung von Festkörpern.

Einflüsse auf	durch	Aussagen über
Linienlage	Konformation, Packung	Kristallstruktur, Modifikation, Teilkristallinität
	Koordination	Katalyse
	chemischen Austausch	Moleküldynamik, Tautomerie, Konformationsumwandlung
Relaxation	Spindynamik, Spindiffusion	amorphe Anteile, Schlagzäh-Modifizierungen, Block-Copolymere und Propf-Anteile durch relaxationszeitselektiv aufgenommene Spektren
	Nachbarschaft	Polymer-Mischungen, Weichmacher, Antioxidantien, heterogene Systeme
	Moleküldynamik	Block-Copolymere, Weichmacher, Polymer-Mischungen, Glasübergänge, mechanische Eigenschaften

Gerade der physikalische Einfluß auf die Spektren erweitert den Anwendungsbereich der CP/MAS-NMR-Spektroskopie erheblich über die reine Analytik hinaus: Durch den Einfluß der Konformation auf die Linienlage sind Informationen zur Konformation im Festkörper erhältlich, indirekt werden auch Modifikationen und kristalline sowie amorphe Anteile unterscheidbar (Abschnitte 4.1 und 4.2).

Die Kombination von Hochauflösung und Messung der Relaxationszeit liefert wegen der für die individuellen Molekülpositionen aufgelösten Signale sehr detaillierte Aussagen auf lokaler, molekularer Ebene über die Dynamik (Abschnitt 5) und die molekularen Nachbarschaftsverhältnisse (Abschnitt 4.4). Das Relaxationsverhalten läßt sich aber auch für analytische Anwendungen vorteilhaft nutzen, z. B. um bei heterogenen Proben selektiv Spektren bestimmter Anteile zu erhalten. Je nach Wahl der experimentellen Parameter erfaßt man kristalline oder amorphe Anteile (Abschnitt 4.2) sowie Elastomeranteil oder Matrix (Abschnitt 4.3).

4.1. Konformation, Modifikation, amorphe Anteile

Für die Linienlage in Festkörper-NMR-Spektren spielt die Konformation eine wichtige Rolle: Wegen Konformationsinäquivalenz als Folge eines γ -gauche-Effekts^[37, 38] werden bei syndiotaktischem Polypropylen zwei Methylen signale im Abstand von 8.7 ppm ($\delta = 39.6$ bzw. 48.3) beobachtet^[21]. Bei der einen Hälfte der Methylengruppen sind zwei γ -Kohlenstoffatome *gauche* (*g*), bei der anderen *trans* (*t*) angeordnet. Die Konformation von isotaktischem Polypropylen unterscheidet sich wiederum von der des syndiotaktischen Polymers und liefert ein Methylen signal bei $\delta = 44.5$ ^[21, 39]. Es ist dies neben Polyvinylalkohol^[22] eines der wenigen Beispiele dafür, daß im Festkörper-NMR-Spektrum unterschiedliche Taktizitäten erkennbar sind.

Ein weiteres Beispiel für eine Signalverdoppelung wegen Konformationsinäquivalenz sind die Methylengruppen der α - und der γ -Modifikation von Polypivolacton^[40].

Sehr viel häufiger als zwei unterschiedliche Konformationen von ansonsten äquivalenten Positionen eines Moleküls in demselben Kristall sind unterschiedliche Konformationen bei Polymorphie. Die Modifikationen können dann wegen des Konformationseinflusses auf die chemische Verschiebung erkannt werden (siehe Abb. 3). Beispiele aus dem Polymergebiet sind Polybutylenterephthalat mit *gtg*-Konformation in der α - und *ttt*-Konformation in der β -Form^[41], α - und γ -Polypivolacton (2,1-Helix) im Vergleich zu β -Polypivolacton (planare Zickzack-Konformation)^[40] sowie Peptide (α -Helix vs. γ -Faltblatt)^[17b, 42]. Bei isotaktischem Poly(1-butene) unterscheiden sich die Modifikationen nur im Diederwinkel der *gt*-Konformation, was aber zu ihrer NMR-spektroskopischen Identifikation genügt^[39, 43].

Während in den genannten Fällen die Konformation und damit ein *intramolekularer* Effekt für die Unterscheidbarkeit der Modifikationen im NMR-Spektrum sorgt, sind in anderen Fällen die Konformationen gleich, und die Modifikationen variieren nur in der Art der Packung der Polymerketten im Kristall. Dieser *intermolekulare* Effekt führt allerdings nur zu kleinen Unterschieden in der Signallage: $\Delta\delta = 0.8$ ppm zwischen der α - und der β -Modifikation von isotaktischem Polypropylen^[39] und 1.4 ppm zwischen orthorhombischem und monoklinem Polyethylen^[29b].

Bei Polymeren aus längerkettigen α -Olefinen (z.B. Poly(*S*)-3,7-dimethyl-1-octen]) bewegt sich die Seitenkette auch im Festkörper schnell, die Kohlenstoffatome der Seitenkette sind ab dem fünften konformationell ungeordnet^[44]. Die Situation ähnelt damit stark der bei teilkristallinen Polymeren, bei denen sich Konformation, Packung und Beweglichkeit für kristallinen und amorphen Anteil unterscheiden, was entsprechende Konsequenzen für das NMR-Spektrum hat: Neben schärferen Signalen für Kerne aus den kristallinen Bereichen findet man breitere, häufig verschobene Signale der Ketten im amorphen Bereich. Dies wurde zuerst an Polyethylen beobachtet^[45], inzwischen gibt es weitere Beispiele, so von Polybutylenterephthalat^[46], *trans*-Polybutadien^[47], Polymethylenoxid^[48] und Polyethylenoxid^[14a, 49].

Bei Polyethylen (siehe Abb. 9a) ist das Signal der amorphen Bereiche um 2.3 ppm zu höherem Feld verschoben^[18b, 45, 50]. Ursache ist der Anteil an *gauche*-Konformationen, den man aus dieser Verschiebungsdifferenz auf ca.

1/3 abschätzen kann. Mit Cycloalkanen als Modellsubstanzen^[18a, 51] wurde versucht, Informationen über die Konformation der in den amorphen Deckschichten von Polyethyleneinkristallen enthaltenen Falten zu gewinnen^[18b]. Das Problem ist hier vor allem der geringe Massenanteil der Falten an der Gesamtprobe und das daher schlechte Signal/Rausch-Verhältnis der entsprechenden Signale. Von aus Lösung kristallisiertem *trans*-Polybutadien dagegen weiß man, daß die Kettenfalten trotz der Restriktion durch den benachbarten Wiedereintritt der Ketten die gleiche Konformation einnehmen wie in vollständig amorphen Proben^[47].

4.2. Teilkristallinität

Zur Trennung der Signale von kristallinem und amorphem Anteil nutzt man häufig die sehr viel kürzere longitudinale Relaxationszeit $T_1(^{13}\text{C})$ der amorphen Bereiche^[52]. Bei direkter Erzeugung der ^{13}C -NMR-Signale über 90°-Pulse mißt man nach kurzen Wartezeiten bevorzugt das den amorphen Bereichen entstammende Signal (vgl. Abb. 9a mit 9b). Physikalische Ursache des kürzeren $T_1^{\text{am}}(^{13}\text{C})$

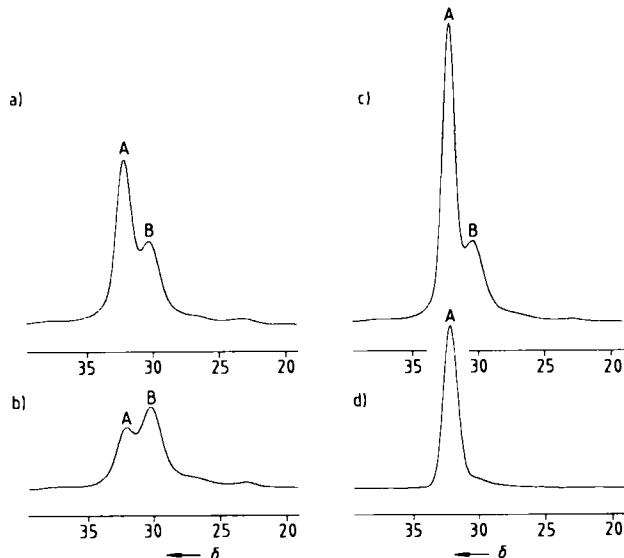


Abb. 9. Einfluß der Meßbedingungen auf das Spektrum von Polyethylen [56]. Der Konformationsunterschied zwischen kristalliner (*all-trans*) und amorpher Modifikation (*trans/gauche*) führt zu den getrennten Signalen A und B ($\Delta\delta = 2.3$ ppm). a) Durch 90°-Anregung, 800 s Wartezeit erhält man die richtigen Intensitäten. b) Bei 90°-Anregung, 4 s Wartezeit dominiert das Signal des amorphen Bereichs, c) bei CP-Kontakt (1 ms) das des kristallinen Bereichs. d) Spin-Lock der Protonen (20 ms) vor der Kreuzpolarisation liefert nur das Signal der kristallinen Anteile. Skalierung auf gleiche Amplituden von B (a-c) sowie A (a, d).

ist die höhere spektrale Dichte im MHz-Bereich, die auf fluktuierende Felder wegen der höheren Molekülbeweglichkeit zurückzuführen ist. Da der Transport von Magnetisierung durch Spin-Gitter-Diffusion für ^{13}C -Kerne in natürlicher Häufigkeit wegen der hohen Isotopenverdünnung sehr langsam ist, wird $T_1^{\text{am}}(^{13}\text{C})$ durch die hochfrequenten Anteile der lokalen Molekuldynamik bestimmt: Entlang der Seitenkette eines Ethylen-1-Octen-Copolymers steigt $T_1(^{13}\text{C})$ aufgrund der zunehmenden Beweglichkeit^[53].

$T_1(^{13}\text{C})$ ist also im engeren Sinne keine Phaseneigenschaft. Dennoch kann in geeigneten Systemen über die sehr viel schnellere Relaxation der ^{13}C -Kerne im beweglichen Anteil selektiv ein Spektrum des beweglichen (= amorphen) oder des starren (= kristallinen) Anteils erhalten werden.

Während man bei einem schnell wiederholten 90° -Pulsexperiment die beweglichen Anteile bevorzugt erfäßt, erhält man bei Polarisationstransfer von ^1H auf ^{13}C mit kurzen Kontaktzeiten verstärkt das Signal des kristallinen Anteils (vgl. Abb. 9a und 9c). Die höhere Molekülbeweglichkeit im Amorphen mittelt die für den Magnetisierungstransfer von ^1H auf ^{13}C notwendige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zum Teil heraus und führt zu kleineren Transferraten $1/T_{\text{CH}}$ für die beweglichen (amorphen) Anteile. Sowohl bei der Selektion der Signale der beweglichen Anteile über die schnellere longitudinale Relaxation $T_1^{\text{im}}(^{13}\text{C})$ als auch bei der der starren Anteile über einen kurzen Kreuzpolarisationskontakt (kleineres T_{CH} im starren Anteil) nutzt man die Moleküldynamik zur Unterscheidung. Gleiches gilt für $T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$, das Relaxationsverhalten der ^{13}C -Kerne im rotierenden Koordinatensystem, das ebenfalls eine auf molekularer Ebene lokale Größe ist und von einer Dynamik im mittleren kHz-Bereich bestimmt wird (vgl. Abschnitt 5.2). In starren Systemen wird $T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$ allerdings durch Spin-Spin-Prozesse verkleinert, so daß $T_{1\text{p}}^{\text{im}}(^{13}\text{C}) > T_{1\text{p}}^{\text{krist}}(^{13}\text{C})$ gilt^[52a, 54].

In Fällen, in denen die Gleichsetzung von starr und beweglich mit kristallin bzw. amorph nicht zulässig ist, muß das Relaxationsverhalten der Protonen zur Selektion genutzt werden. Hierbei führt Spindiffusion zwischen den Protonen zu einem über ein Volumen gemittelten Polarisationszustand (vgl. Abschnitt 4.4). So wurde z. B. die Verteilung der Ethylverzweigungen auf die beiden Phasen von teilkristallinem Polyethylen durch ein der Kreuzpolarisation als „pre-contact delay“^[55] vorgesetztes $T_{1\text{p}}(^1\text{H})$ -NMR-Experiment untersucht^[52a, 56, 57] (Abb. 9d). Da Ethylseitenketten innerhalb der kristallinen Bereiche wegen ihrer Defekteigenschaft im Vergleich zur kristallisierten Polyethylenhauptkette durchaus als beweglich anzusehen sind, würde eine Selektion über die lokale Molekülbeweglichkeit, d. h. die Relaxation der ^{13}C -Kerne, zu falschen Resultaten führen.

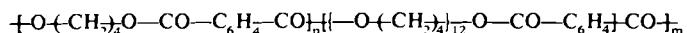
4.3. Elastomer-Anteile

Die sehr viel schnellere longitudinale Relaxation von Kautschukanteilen in einer aus mehreren Komponenten bestehenden Probe ermöglicht es häufig, das Spektrum der Elastomer-Anteile ohne spezielle Probenpräparation über schnell aufeinander folgende 90° -Pulse auf die ^{13}C -Kerne selektiv aufzunehmen.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ^1H und ^{13}C ist durch die hohe Molekülbeweglichkeit und die Probenrotation unter dem magischen Winkel schon weitgehend herausgemittelt, so daß zur Entkopplung der restlichen Wechselwirkung ein „Low Power Decoupling“ (LPD) analog wie bei der NMR-Spektroskopie in Lösung genügt^[50].

Untersucht wurde auf diese Weise neben Homopolymeren^[58] z. B. ein mit Butadien gepropftes Polypropylen, um den Propf-Anteil quantitativ zu bestimmen^[59]. Auch bei segmentierten Copolymeren aus Polytetramethylentereph-

thalat-Hartsegmenten und Polytetramethoxyterephthalat-Weichsegmenten



(Hytrel[®]) erfaßt man bei 90° -Anregung und LPD nur die Weichphase^[60]. Gleiches gilt für Poly(acrylnitril-butadien-styrol)-Block-Copolymere (ABS), bei denen man selektiv das Spektrum der Butadienblöcke erhält, für die man sich bei Raumtemperatur weit oberhalb der Glastemperatur befindet^[61]. Die Auflösung ist im Falle von Polybutadien so gut, daß eine Sequenzanalyse der Mikrostruktur bis zu Triaden hin möglich ist. Im Falle von ABS liefern Kreuzpolarisation und dipolare Entkopplung (DD) komplementär zur 90° -LPD-Messung das Spektrum der Styrol-Acrylnitril-Blöcke. Abbildung 10 zeigt analog erhaltene Spektren eines Poly(styrol-butadien-isopren)-Block-Copolymers.

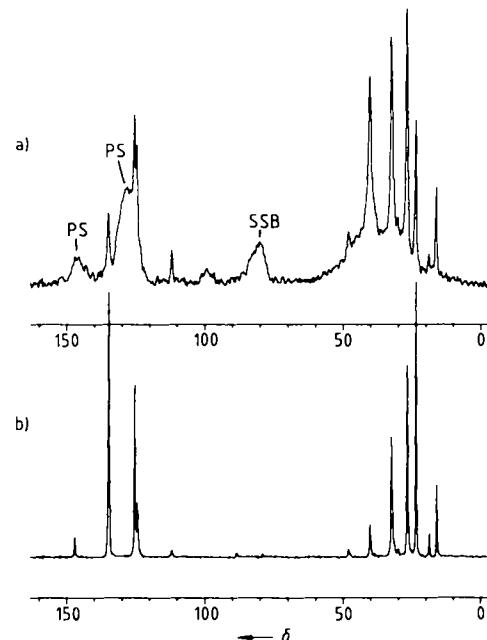


Abb. 10. Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren eines Poly(styrol-butadien-isopren)-Kautschuks. a) CP 2 ms liefert die Polystyrol-Signale PS (17%) (20000 Aufnahmen, FIDs mit 30 Hz exponentiell multipliziert). b) Polyisopren-Anteil, gemessen mit 90° -r- 180° -r-AQ, $r=2.9$ ms (6000 Aufnahmen, Wartezeit 0.1 s, LPD, Inverse Gating).

Auch das Abbildung 11 zugrundeliegende Experiment folgt der Idee der selektiven Erfassung der Weichphase durch ein 90° -LPD-NMR-Experiment, hier bei der Untersuchung eines durch Kautschukpartikel schlagzäh modifizierten ungesättigten Polyesterharzes (UP-Harz). Wegen der Unlöslichkeit der Matrix und weil in einem UP-Harz in der Matrix stets Doppelbindungen vorhanden sind, ist der Nachweis eines Kautschuks in einer solchen häufig noch mit Glasfasern gefüllten Matrix mit anderen Techniken besonders schwierig. MAS-NMR-spektroskopisch kann nicht nur der Kautschukanteil nachgewiesen werden (im vorliegenden Fall 5 Gew.-%), sondern es sind darüber hinaus Aussagen über die chemische Struktur des verwendeten Kautschuks möglich (ein Polybutadien mit erheblichem Anteil von 1,2-Verknüpfungen).

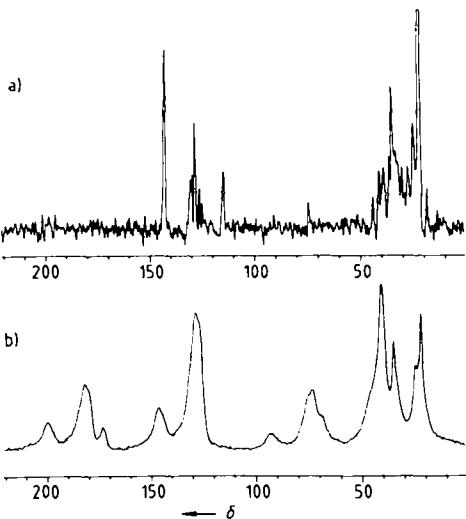


Abb. 11. Nachweis von 5% Kautschuk (Poly(styrol-butadien) mit 20% Styrol) in einer Matrix aus ungesättigtem Polyester (Adipinsäure/Neopentylglycol/Maleinsäure/Styrol). a) Kautschuksignale (90000 Aufnahmen wie Abb. 10b, $\tau = 2.5$ ms, Wartezeit 0.5 s). Man beachte den hohen Anteil 1,2-Verknüpfung (Signale bei $\delta = 142.7$ und 114.6). Nur CH_3 -Gruppen der Matrix ($\delta = 21.8$) werden miterfaßt. b) Matrixsignale (CP 1 ms, 4000 Aufnahmen, DD mit $v_{\text{RF}} = 50$ kHz).

Bei Anteilen der Weichphase von nur einigen Prozent genügen schnelle 90° -Anregung und LPD häufig nicht, um das Signal der Matrix vollständig zu unterdrücken. Deshalb wurde in den angeführten Beispielen (Abb. 10 und 11) zusätzlich ausgenutzt, daß unter der Bedingung schwächerer Entkopplung die Signale der Weichphase sehr viel schmäler sind (kürzeres T_2) als die der Hartphase: Ein 180° -Puls auf die ^{13}C -Kerne während des längeren FIDs der Kautschukkomponente refokussiert nur die Spins der Kautschukkerne, während die der Matrixkerne bereits irreversibel relaxiert sind. Man erhält so auch bei schwierigeren Proben das Kautschuksignal ohne breiten Matrix- und Leersignal-Untergrund (Abb. 11).

Die NMR-Spektren von Kautschuken nimmt man üblicherweise nach direkter 90° -Anregung der ^{13}C -Kerne auf, denn Kreuzpolarisation beruht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ist bei Kautschuken wegen der hohen Molekülbeweglichkeit wenig effizient. Dennoch ist die Kreuzpolarisation auch bei reinen Elastomeren eine interessante Alternative: Durch Variation der Fehlabstimmung der Hartmann-Hahn-Bedingung ($\gamma_C B_{1\text{C}} \neq \gamma_H B_{1\text{H}}$) oder Änderung der Rotorfrequenz sind Aussagen über den Vernetzungsgrad des Kautschuks möglich^[62].

4.4. Molekulare Nachbarschaft: Blends

Während die ^{13}C -Relaxationszeiten $T_1(^{13}\text{C})$, $T_{1\text{p}}(^{13}\text{C})$ und T_{CH} eine für jede Position im Molekül individuelle Größe sind, entspricht $T_{1\text{p}}$ der Protonen einer über einen Abstand von ca. 2 nm gemittelten Volumeneigenschaft^[63]. Ursache für diese räumliche Mittelung von $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ ist der kleinere mittlere Abstand der ^1H -Kerne, da ^1H im Gegensatz zu ^{13}C ein häufiger Kern ist. Wegen der räumlichen Nähe der Protonen zueinander kommt es zu einem Austausch von Spinenergie zwischen ihnen während der transversalen Relaxationszeit $T_2(^{1\text{H}})$, in starren Systemen also innerhalb von weniger als 0.1 ms. Statt im $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ -NMR-

Experiment die im Anschluß an die Spin-Lock-Zeit verbleibende ^1H -Magnetisierung direkt durch Messen der ^1H -NMR-Signalintensitäten zu bestimmen, führt man einen Polarisationstransfer $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ durch und weist die ^1H -Magnetisierung indirekt über das ^{13}C -NMR-Signal nach (Abb. 12).

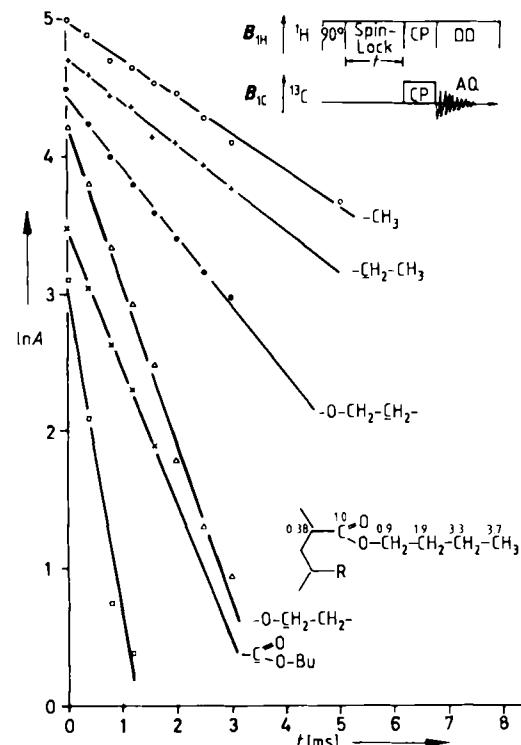


Abb. 12. Indirekte Messung von $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ von festem Polybutylacrylat über das ^{13}C -NMR-Spektrum (298 K). Die Protonenmagnetisierung wird nach 90° -Anregung für variable Zeit t im Hochfrequenzfeld „gelockt“ und die anschließend verbleibende Magnetisierung über Kreuzpolarisation mit fester Kontaktzeit nachgewiesen. Bei Raumtemperatur ist $T_2(^{1\text{H}})$ zu groß, um durch Spindiffusion ein gemeinsames $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ zu erzeugen; individuelle Werte von $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ an der Formel [ms] (je 10240 Aufnahmen, CP 1 ms, Ordinaten willkürlich verschoben, $v_r = 3000$ Hz, $v_{\text{RF}} = 50$ kHz). □ Meßwerte für Gerüst-C-Atome.

Dieses Verfahren erscheint zunächst umständlich und wenig vorteilhaft, denn zum einen wird das Experiment durch den indirekten Nachweis der ^1H -Magnetisierung komplizierter, zum anderen verliert man einen Faktor > 1000 im Signal/Rausch-Verhältnis. Der Vorteil des indirekten Nachweises von $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ liegt darin, daß die Hochauflösung des MAS- ^{13}C -NMR-Spektrums mit einer Volumeneigenschaft, dem $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$, verknüpft wird. Indem man die am Ende einer bestimmten ^1H -Spin-Lock-Zeit verbleibende ^1H -Magnetisierung über die Signalamplitude eines ^{13}C -NMR-Signals, das einem ganz bestimmten chemischen Strukturelement zuzuordnen ist, nachweist, kann $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ in der Umgebung dieses Strukturelements abgefragt werden^[64].

Liegt beispielsweise ein Blend aus zwei Polymeren A und B vor, die sich in ihrem Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden, kann durch Auswertung der Signale von A und B $T_{1\text{p}}(^{1\text{H}})$ in der Umgebung der Molekülsorte A bzw. B getrennt bestimmt werden. Sind A und B innerhalb eines Abstands von weniger als 2 nm molekular mischbar, erwartet man ein gemeinsames $T_{1\text{p}}^{AB}(^{1\text{H}})$, sonst

zwei getrennte Werte ($T_{1p}^A(^1H)$ und $T_{1p}^B(^1H)$). Angewendet wurde dieses Verfahren zuerst auf Blends aus Polystyrol und Polyphenylenoxid^[65] und später auf solche aus Polystyrol und Polyvinylmethylether^[66] sowie Polyvinylidenfluorid und Polymethylmethacrylat^[67]. $T_{1p}(^1H)$ kann auf zwei Arten via ^{13}C gemessen werden^[55, 65b]. Im häufiger angewendeten Pulsprogramm wird die Länge des CP-Kontakts variiert und aus den ^{13}C -NMR-Signalamplituden für lange Kontaktzeiten $T_{1p}(^1H)$ bestimmt^[65b] (vgl. Abb. 5). Der Vorteil ist, daß man mit demselben Meßprogramm bei kurzen Kontaktzeiten die Magnetisierungstransferrate $1/T_{CH}$ bestimmen kann. Die Auswertung setzt aber $T_{CH} < T_{1p}(^{13}C) \ll T_{1p}(^1H)$ voraus, außerdem fehlt der Anfang des $T_{1p}(^1H)$ -Verlaufs. Schließlich wird bei diesem Meßverfahren während der Spin-Lock-Zeit in die 1H - und die ^{13}C -Kerne gleichzeitig hochfrequent eingestrahlt, so daß eine verhältnismäßig hohe Leistung vom Probenkopf bewältigt werden muß. Alternativ zur $T_{1p}(^1H)$ -Messung über variable Länge der Kontaktzeit kann man zunächst das 1H -Spin-Lock-Experiment durchführen und erst am Ende der 1H -Spin-Lock-Zeit wie gewohnt mit einer festen Kontaktzeit kreuzpolarisieren^[55]. Wir haben für die Messungen zu Abbildung 12 letzteres Verfahren verwendet, da es die oben angesprochenen Nachteile vermeidet, sicherer in der Auswertung ist und über die Wahl der festen Kontaktzeit bei heterogenen Systemen zusätzlich eine bestimmte Phase selektiv erfassbar macht.

Ein für Untersuchungen zur molekularen Mischbarkeit interessantes System sind verfilmte Dispersionen aus der Emulsionscopolymerisation. Dies kann z. B. ein Butylacrylat(BA)-Acrylsäure(AS)-Copolymerisat sein, das in Emulsionspolymerisation hergestellt wurde. Derartige Dispersionsfilme sind räumlich heterogen mit einer vornehmlich den hydrophoben Baustein (hier BA) enthaltenden Phase und anderen Bereichen, die hauptsächlich aus Polymerisat des hydrophilen Monomers (hier AS) bestehen. Die Frage,

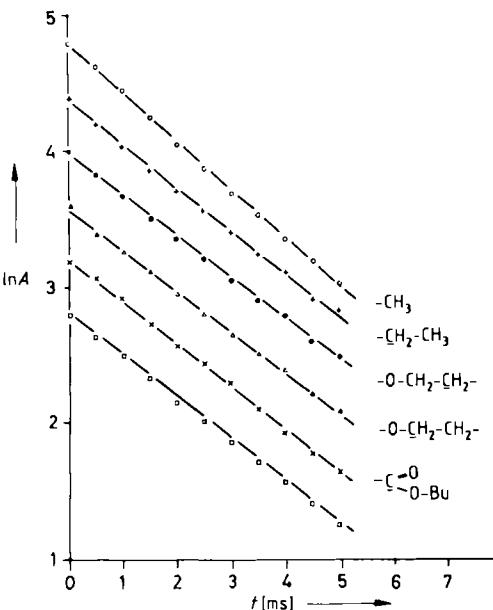


Abb. 13. $T_{1p}(^1H)$ via ^{13}C an einer verfilmten Dispersion (Emulsionscopolymerisat aus 85% BA und 15% AS). Bei 248 K führt Spindiffusion zu einem einheitlichen $T_{1p}(^1H)$ für alle Protonen. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden ergibt sich $T_{1p}(^1H) = (3.23 \pm 0.09)$ ms (je 768 Aufnahmen, sonstige Bedingungen wie bei Abb. 12). □ Meßwerte für Gerüst-C-Atome.

wie scharf die Trennung ist, inwieweit also z. B. Acrylsäure auch in der butylacrylatreichen Phase vorkommt, kann mit $T_{1p}(^1H)$ -Messungen beantwortet werden. Wichtig ist, die richtige Meßtemperatur zu wählen: Bei Elastomeren, z. B. Polybutylacrylat ($T_G = -46^\circ C$), sind bei Raumtemperatur die Protonensignale unter MAS-Bedingungen nur ca. 150 Hz breit. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Protonen ist durch die Molekülbeweglichkeit so weit herausgemittelt, daß für die Protonen an jeder Position im Butylrest des Polybutylacrylat-Homopolymers ein individuelles $T_{1p}(^1H)$ gemessen wird (siehe an der Strukturformel in Abb. 12 angegebene Werte [ms]). Die 1H -Linienbreite steigt, wie erwartet, mit sinkender Meßtemperatur drastisch an. Sie erreicht bei $-25^\circ C$ ca. 13 kHz und führt so zu einem gemeinsamen $T_{1p}(^1H)$ (Abb. 13). Da im Falle des Einbaus von Acrylsäure als Comonomer in die polybutylacrylatreiche Phase die Glastemperatur im Vergleich zu der des Butylacrylat-Homopolymerisats steigen sollte, ist mit $-25^\circ C$ auch für das Copolymerisat eine Meßtemperatur gefunden, die den Anforderungen an ausreichende Spindiffusion und damit $T_{1p}(^1H)$ als Volumeneigenschaft genügt. Die Auswertung der Signalamplituden als Funktion der 1H -Spin-Lock-Zeit ergibt in der Tat einen rein exponentiellen Zusammenhang und liefert für alle Signale das gleiche $T_{1p}(^1H)$, dessen Wert zwischen den Werten der Homopolymeren Polybutylacrylat und Polyacrylsäure liegt. Dies zeigt, daß Acrylsäure und Butylacrylat in der butylacrylatreichen Phase in einem Abstand von $< 10 \text{ \AA}$ nebeneinander vorliegen (Abb. 14).

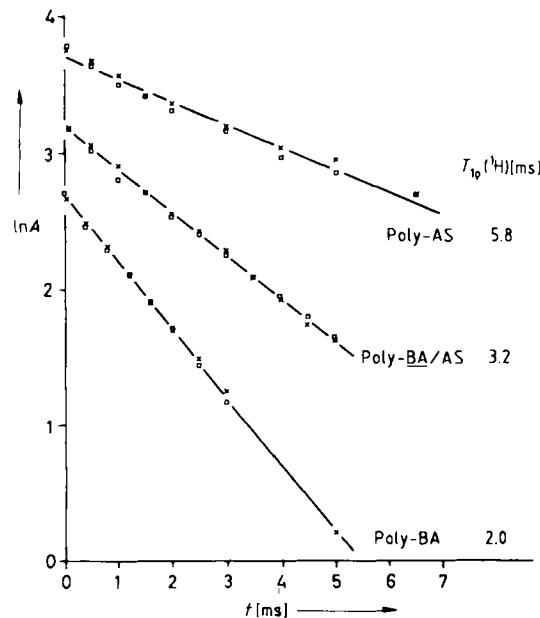


Abb. 14. $T_{1p}(^1H)$ via ^{13}C zum Nachweis von molekularer Nachbarschaft in Polyacrylaten. Das verfilmte Emulsionscopolymerisat aus BA/AS (85/15 Gew.-%) zeigt mit 3.2 ms ein $T_{1p}(^1H)$ zwischen den Werten der Homopolymeren (Poly-BA: 2.0, Poly-AS: 5.8 ms). Hieraus folgt, daß die butylacrylatreiche Phase auf molekularer Ebene polymerisierte Acrylsäure (vermutlich als Comonomer) enthält (Meßbedingungen wie bei Abb. 13). × $-COO-$, □ Gerüst-C-Atome.

Ist der Abfall der Signalamplituden im $T_{1p}(^1H)$ -NMR-Experiment nicht exponentiell, kann allerdings nicht ohne weiteres im Umkehrschluß Mehrphasigkeit angenommen werden^[68].

Neben der $T_{1p}(^1\text{H})$ -Messung via ^{13}C existieren noch einige andere CP/MAS-NMR-Verfahren, um molekulare Nachbarschaft nachzuweisen. Hierzu gehört der intermolekulare Magnetisierungstransfer von einem ^1H -enthaltenen Molekül auf ein deuteriertes Polymer. Das setzt allerdings die Herstellung eines entsprechenden deuterierten Polymers voraus und eignet sich daher nicht zur Untersuchung kommerzieller Produkte, wohl aber zur Beantwortung von Fragen zum grundsätzlichen Verständnis etwa der Rolle von Block-Copolymeren als Verträglichkeitsvermittler in Blends. So wurde die Bildung einer Mischung aus dem Styrolblock eines Poly(styrol-butadien)-Block-Copolymers und der umgebenden Polystyrolmatrix nachgewiesen^[69], aber auch Block-Copolymere aus Polyether-Polyester-Segmenten^[70] und die Mischbarkeit von Polystyrol mit Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylmethyl-ether^[71] untersucht. Auch die Verträglichkeit niedermolekularer Additive mit der Polymermatrix und selektive Wechselwirkungen dieser Additive mit funktionellen Gruppen des Polymers sind durch intermolekulare Kreuzpolarisation feststellbar, wie für eine photoleitende Verbindung in einer Polycarbonat-Matrix^[72] und einen Weichmacher in PMMA^[70] nachgewiesen wurde.

Statt die $1/r^6$ -Abhängigkeit der C-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung für den Nachweis von Nachbarschaft durch intermolekulare Kreuzpolarisation zu nutzen, kann man in geeigneten Systemen auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit einem im Gegensatz zu ^1H nicht entkoppelten Kern, z. B. ^{19}F , für den Nachbarschaftsnachweis verwenden; dies wurde für eine Anzahl von Polyvinylidenfluorid-(PVF₂)-Blends durchgeführt. Die ^{19}F -Nachbarschaft verbreitert im Falle von Mischbarkeit das ^{13}C -NMR-Signal der zugemischten Komponente bei ^{13}C - ^{19}F -Abständen von ca. 0.1 nm derart, daß die dem ^{19}F -Kern benachbarten ^{13}C -Kerne im MAS-NMR-Experiment nicht mehr erfaßt werden und eine Verringerung der Signalintensitäten resultiert, wie an PVF₂/PMMA und anderen PVF₂-Blends gezeigt wurde^[67a, 73].

Man kann schließlich zum Nachbarschaftsnachweis die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung nutzen und die Signale der Restprotonen in einer (fast) deuterierten Matrix direkt messen. Mischt man ein ^1H -enthaltendes Polymer zu, führen nur isolierte ^1H zu scharfen Linien, deren Intensität ausgewertet wird^[74]. Während hier durch die Deuterierung ^1H zum „seltenen“ Kern wird, kann umgekehrt durch ^{13}C -Anreicherung ^{13}C „häufig“ werden, so daß intermolekulare Spin-diffusion vom ^{13}C -markierten Molekül (z. B. einem Weichmacher) auf den nicht markierten Nachbarn (das Polymer) möglich wird^[75]. Sind beide Komponenten ^{13}C -markiert wie bei der in^[76] untersuchten Polyethylenterephthalat-Polycarbonat-Mischung, kann schließlich Spindiffusion zwischen den ^{13}C -Kernen in gleicher Weise zur Untersuchung von Blends dienen wie Spindiffusion zwischen den ^1H -Kernen bei den ^1H -Multi-puls-MAS-NMR-Experimenten^[77].

5. Moleküldynamik

Relaxationszeitmessungen unter CP/MAS-Bedingungen liefern für die im Spektrum aufgelösten Molekülpositionen individuelle ^{13}C -Relaxationszeiten^[64], so daß es möglich

sein sollte, die Dynamik der betreffenden Gruppen zu untersuchen.

5.1. Longitudinale Relaxationszeit $T_1(^{13}\text{C})$

Messungen^[78] der longitudinalen Relaxationszeit $T_1(^{13}\text{C})$ erfassen Bewegungen mit einer spektralen Dichte im Bereich der Larmor-Frequenz, also im MHz-Bereich. Bei Polymeren im Glaszustand bestimmt wegen dieser hohen Frequenz häufig - sofern vorhanden - eine Methylgruppe das Relaxationsverhalten: Das Dipolfeld, das die Protonen der schnell rotierenden Methylgruppe erzeugen, trägt am Ort der benachbarten ^{13}C -Kerne am stärksten zu den Fluktuationen im Bereich hoher Frequenzen bei, obwohl die Wirksamkeit des Dipolfeldes für die Relaxation mit dem Abstand r stark abnimmt ($\sim 1/r^6$). In PMMA sorgt die $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe, für die man sich bei Raumtemperatur oberhalb des T_1 -Minimums^[79a] befindet, für das T_1 -Verhalten auch der Polymerkette^[79b]. Die Beweglichkeit der Polymerkette trägt nicht zur spektralen Dichte im MHz-Bereich bei, so daß selbst beim Überschreiten der Glastemperatur die Auswirkungen auf T_1 der Kohlenstoffatome in der Kette gering sind^[79c]. Weichmachereffekte sind aus dem gleichen Grund über $T_1(^{13}\text{C})$ bei PMMA^[79b] im Gegensatz zu Polycarbonat^[80] nicht feststellbar. T_1 kann aber bei PMMA^[81a] ebenso wie bei Polyethylenoxid^[81b] zur selektiven Erfassung des amorphen Anteils dienen (siehe Abschnitt 4.2).

Von Elastomeren können auch bei stationärer Probe individuelle $T_1(^{13}\text{C})$ -Zeiten gemessen werden. Die Lage des $T_1(^{13}\text{C})$ -Minimums bei stationärer Messung, aber variabler Temperatur hängt für Polybutadien vom Gehalt an 1,2-Verknüpfungen ab. Berücksichtigt man, daß das T_1 -Minimum bei Korrelationszeiten auftritt, die der Larmor-Frequenz entsprechen, so findet man eine gute Übereinstimmung zwischen der Temperatur, bei der der T_1 minimal ist, und der Glastemperatur der Probe^[82]. Ebenfalls oberhalb der Glastemperatur stationär untersucht wurden Polyesterphthalsäureester und Polybernsteinsäureester^[83].

5.2. Relaxation im rotierenden Koordinatenystem, $T_{1p}(^{13}\text{C})$

Besonders interessant für die Untersuchung von Polymeren ist die Relaxationszeit im rotierenden Koordinaten-system, $T_{1p}(^{13}\text{C})$ ^[64] (Abb. 15). Die Amplitude des während der Relaxation eingestrahlten, zur Magnetisierung parallelen Hochfrequenzfeldes legt die Frequenz der Kernspins im rotierenden Koordinatenystem $\nu_{1C} = \omega_{1C}/(2\pi)$ fest. Molekülbewegungen mit einer spektralen Komponente bei dieser Frequenz sind für die Relaxation maßgeblich. Bei den üblichen Hochfrequenzfeldstärken sind dies 25–75 kHz. Nun ist aber gerade für Polymere der mittlere kHz-Bereich besonders interessant, da auch die mechanischen Eigenschaften von der Moleküldynamik in diesem Frequenzbereich bestimmt werden.

Bei der Interpretation von $T_{1p}(^{13}\text{C})$ -Daten tritt eine Komplikation auf: Die Relaxation im rotierenden Koordinatenystem wird bewirkt durch die fluktuierenden Dipolfelder der Protonen. Diese Fluktuation kann zustande kommen durch Änderungen des C-H-Verbindungsvektors

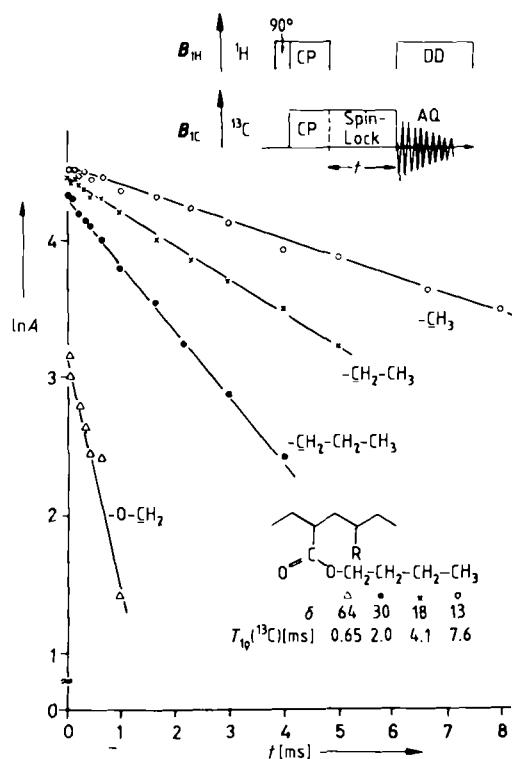


Abb. 15. $T_{1p}(^{13}\text{C})$ von Polybutylacrylat bei 283 K. An die übliche Signalerzeugung über einen CP-Kontakt schließt sich ein Spin-Lock der ^{13}C -Kerne für eine variable Zeit t an. Die Auftragung der logarithmierten Signalamplituden als Funktion von t liefert als Kehrwerte der Geradensteigungen individuelle Relaxationszeiten $T_{1p}(^{13}\text{C})$ für die verschiedenen Molekülpositionen (je 768 Aufnahmen, CP 0.75 ms, $v_r = 3000$ Hz, $v_{1c} = 25$ kHz).

r , etwa durch eine Richtungsänderung bei der Rotationsdiffusion einer Methingruppe. Eine solche Änderung von r wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet; hier kann man aus $T_{1p}(^{13}\text{C})$ auf die Moleküldynamik schließen. Das gemessene $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ [Gl. (e)] besteht jedoch meist aus

$$\frac{1}{T_{1p}^*(^{13}\text{C})} = \frac{1}{T_{1p}(^{13}\text{C})} + \frac{1}{T_{\text{CH}}^D} \quad (\text{e})$$

zwei Anteilen, der eben genannten Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1p}(^{13}\text{C})$ und einer Spin-Spin-Relaxationszeit T_{CH}^D [14b, 28, 54, 64]. Außer durch die Moleküldynamik können fluktuierende Dipolfelder nämlich auch durch eine Änderung des Spinzustands des dem ^{13}C -Kern benachbarten Protons erzeugt werden. In diesem Fall ändert sich das Dipolfeld am Ort des ^{13}C -Kerns, ohne daß damit eine Änderung der räumlichen Koordinaten des Moleküls verbunden ist. Relaxation durch solche Spin-Spin-Prozesse sagt also nichts über die Moleküldynamik aus. Ehe aus gemessenen $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -Werten Schlüsse auf die Moleküldynamik gezogen werden dürfen, muß sichergestellt sein, daß $T_{\text{CH}}^D \gg T_{1p}(^{13}\text{C})$ ist, daß also die Spin-Gitter-Relaxation das gemessene T_{1p}^* bestimmt [84a]. T_{CH}^D kann separat ermittelt werden [28, 84b]. Es zeigt sich, daß die Bedingung $T_{\text{CH}}^D \gg T_{1p}(^{13}\text{C})$ bei amorphen Polymeren auch im Glaszustand erfüllt ist, ebenso wie bei plastischen Kristallen bei Raumtemperatur. Das gemessene $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ wird bei amorphen Polymeren weit überwiegend (ca. 80%) durch Spin-Gitter-Prozesse bestimmt und darf damit zur Aufklärung der Moleküldynamik herangezogen werden [84b]. Bei-

spielen sind Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polymethylenoxid sowie Polyethylenterephthalat und Polycarbonat [28, 54b, 64, 84b]. Bei starren Polymeren mit stark gekoppelten Protonen, also insbesondere bei kristallinen Proben, überwiegt dagegen Spin-Spin-Relaxation, z.B. bei Polyethylen [54a] und Polyoxymethylen [28]. Außer den Homopolymeren wurden Poly(ether-ester)-Block-Copolymere [85] und Antiewichmacher-Effekte in Polycarbonat untersucht [86]. Messungen an Polypropylen mit variabler Meßtemperatur [87] deuten darauf hin, daß Spin-Gitter-Prozesse bei tiefer Temperatur die Relaxation bestimmen; da aber die Bewegung der CH_3 -Gruppen relaxierend wirkt, waren Aussagen zur Dynamik der Hauptkette nicht möglich. Ebenfalls Relaxation durch die Rotation der CH_3 -Gruppen findet man bei PMMA [88]. Auch ein gehärtetes Epoxidharz wurde über einen großen Temperaturbereich untersucht und die Relaxation zumindest überwiegend auf Spin-Gitter-Prozesse zurückgeführt [89]. Es scheint aber eine sehr breite Korrelationszeitverteilung vorzuliegen, denn $T_{1p}(^{13}\text{C})$ variierte mit der Temperatur kaum.

In Abbildung 16 ist ein ausgeprägtes $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -Minimum zu erkennen, wie man es für $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -Zeiten erwartet, die durch Spin-Gitter-Relaxation bestimmt werden. Wegen der Meßfrequenz von 25 kHz liegt das Minimum ca. 30 K oberhalb der Glastemperatur ($T_G = -46^\circ\text{C}$). Bei Copolymerisation von Butylacrylat mit Acrylsäure verschiebt sich die Lage des Minimums um ca. +10 K; differentialthermoanalytisch wurde für das Copolymer ein um 9 K höheres T_G gemessen als beim Homopolymer.

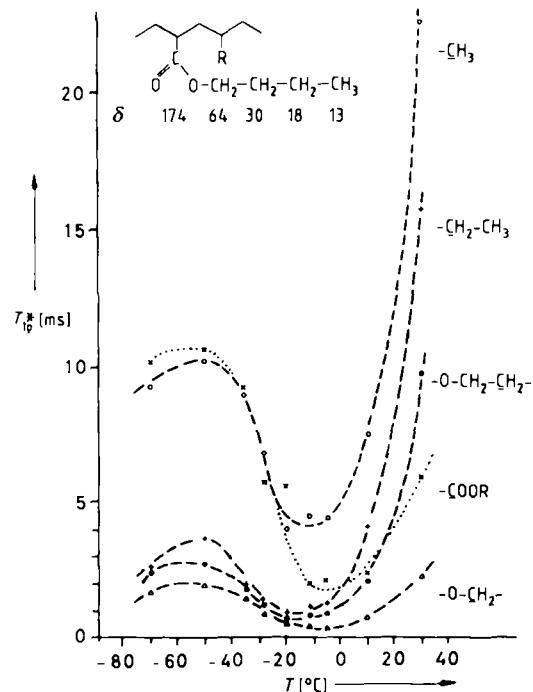


Abb. 16. $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ von Polybutylacrylat als Funktion der Temperatur. Am Minimum ergibt sich aus der Spin-Lock-Frequenz v_{1c} die Korrelationszeit $\tau = 1/(2\pi v_{1c})$ der Bewegung ($\tau = 6.4 \mu\text{s}$). Die Lage des Minimums ist wegen der Meßfrequenz $v_{1c} = 25$ kHz gegenüber der Glastemperatur um ca. 30 K verschoben. $v_r = 3000$ Hz.

Gerade in der Nähe des T_{1p}^* -Minimums kann man bei ausreichender Hochfrequenzfeldstärke mit einer eindeutigen Dominanz von Spin-Gitter-Prozessen rechnen, die sich

bei nicht zu stark anisotroper Rotationsdiffusion auch in den Temperaturbereich oberhalb des Minimums erstreckt^[54a]. Unterhalb des Minimums gilt dies ebenfalls, zumindest für die weniger stark an ¹H gekoppelten quartären Kohlenstoffatome und für Methylgruppen, die beide ein entsprechend ausgeprägtes $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -Minimum zeigen (Abb. 16). Am Minimum kann die Korrelationszeit τ der das Minimum verursachenden Bewegung über $\omega_{1C} \tau = 1$ berechnet werden. Die Tiefe des Minimums wird bestimmt durch das durch die Bewegung modulierte zweite Moment der C-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung^[14b, 54a]. Dementsprechend erwartet man für alle CH₂-Gruppen ein annähernd gleiches $[T_{1p}^*(^{13}\text{C})]_{\min}$ und für quartäre C ein größeres, was in der Tat gefunden wird (Abb. 16). Das große $[T_{1p}^*(^{13}\text{C})]_{\min}$ der CH₃-Gruppen beruht auf deren noch vorhandener Rotation um die dreizählige Achse und entspricht dem Befund, daß auch das Kreuzpolarisationsverhalten von CH₃-Gruppen dem von CH-Gruppen ähnelt (vgl. Abb. 5 und die $1/T_{\text{CH}}$ -Werte in Tabelle 1).

Im Copolymerisat aus Butylacrylat und 10 Gew.-% Acrylsäure haben alle Butylpositionen ein T_{1p}^* -Minimum gleicher Tiefe wie im Homopolymerisat, seine Lage ist jedoch um 10 K zu höherer Temperatur verschoben. Eine Ausnahme hinsichtlich der Größe von $[T_{1p}^*(^{13}\text{C})]_{\min}$ macht das C-Atom der Carboxygruppe, dessen $[T_{1p}^*(^{13}\text{C})]_{\min}$ von ca. 2 ms (Homopolymer) auf ca. 3 ms im Copolymer steigt (Abb. 17). Eine breitere Verteilung der Korrelationszeiten

dinatensystems der Protonen ω_{1H} im Entkopplerfeld korreliert. Wenn keine anderen Effekte die Linienbreiten $\Delta\nu_C$ der ¹³C-NMR-Signale bestimmen, gilt $\Delta\nu_C \sim 1/T_2(^{13}\text{C})$ und $\Delta\nu_C$ durchläuft ein Maximum, wenn die Frequenz der stochastisch verlaufenden Dynamik identisch mit der der kohärenten Entkopplung ist. Letztere wird bei Frequenzgleichheit ineffizient^[23]. In der CP/MAS-NMR-Spektroskopie erfüllt man üblicherweise für die Kreuzpolarisation die Hartmann-Hahn-Bedingung^[4a] $\omega_{1C} = \omega_{1H}$, d.h. die Kreisfrequenz im Hochfrequenzfeld ist für ¹H und ¹³C gleich (Abschnitt 2.2). Im $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -NMR-Experiment detektiert man die spektrale Dichte bei ω_{1C} (vgl. Abschnitt 5.2). $T_2(^{13}\text{C})$ (und die Linienbreite $\Delta\nu_C$ der ¹³C-NMR-Signale) wird von der spektralen Dichte bei ω_{1H} bestimmt. Damit geben im CP/MAS-NMR-Experiment $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ und $T_2(^{13}\text{C})$ für $\omega_{1C} = \omega_{1H}$ über die gleiche spektrale Dichte Auskunft^[20]. Dementsprechend sollte die Linienbreite der ¹³C-NMR-Signale am $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ -Minimum ein Maximum durchlaufen, wenn die Moleküldynamik beide Größen bestimmt. Dies ist für Polybutylacrylat in der Tat der Fall (man vergleiche Abb. 16 mit Abb. 4).

Aus Relaxationszeiten lassen sich nur Aussagen über die spektrale Dichte bei der Meßfrequenz ableiten, bei isotropen Proben ist aber keine Information über die Geometrie der Bewegung erhältlich. So kann etwa beim Zusatz eines Weichmachers zu Polystyrol^[90] nicht unterschieden werden, ob die Abnahme von $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ auf einer Änderung der Frequenz oder der Amplitude der Bewegung beruht. Aussagen zur Geometrie der Bewegung sind nur mit Verfahren möglich, die die Anisotropie einer magnetischen Wechselwirkung nutzen. Hierzu gehören die zweidimensionalen Methoden^[10] des „dipolaren Rotations-Spin-Echos“^[91] und des chemischen Austauschs^[92] unter MAS-Bedingungen. Das Dipolare-Rotations-Spin-Echo-Experiment beruht auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines C-H-Paares, wobei die homonukleare Wechselwirkung der Protonen durch Multipulsfolgen unterdrückt werden muß. Untersucht wurden vor allem Polycarbonat^[91b] und Polystyrol^[91c]. Die Selektivität bzgl. einer bestimmten Position im Molekül wird beim dipolaren Rotations-Spin-Echo in der MAS-NMR-Spektroskopie über die chemische Verschiebung erreicht. Im Gegensatz hierzu benötigt man für die Auswertung von Pulverspektren stationärer Proben^[93] ¹³C-markierte Substanzen, d.h. man erreicht die Selektivität wie bei der Deuteronen-NMR-Spektroskopie auf präparativem Weg.

Die zweidimensionale Austauschspektroskopie^[92] bezieht ihre Informationen über Sprungwinkel und Korrelationszeiten aus der Anisotropie der chemischen Verschiebung. Die Möglichkeiten dieses Verfahrens zur Untersuchung von langsam bewegten^[10] mit Korrelationszeiten τ_C , für die gilt $T_1 > \tau_C > 1 \text{ ms}$, wurden an Polyoxymethylen demonstriert^[92b].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Aufnahme von Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren ist inzwischen kein Problem mehr, für Messungen bei variabler Temperatur gilt dies mit Einschränkungen. Bei ausreichender Vorkenntnis über die Probe sind mit dieser Technik die chemischen Strukturelemente in

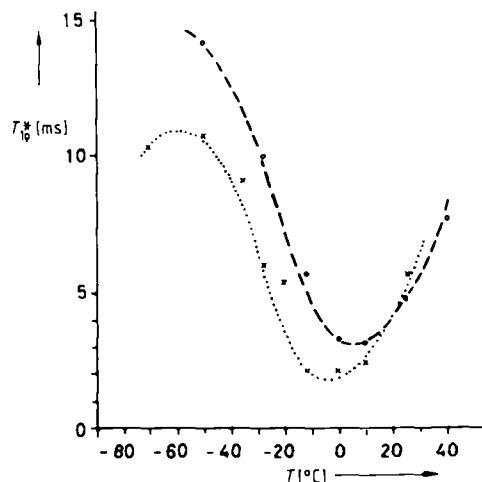


Abb. 17. $T_{1p}^*(^{13}\text{C})$ der BA-Carboxygruppe im BA-Homopolymer (\times) und in einem BA/AS-Copolymerisat (\circ) (85/15 Gew.-%). Das Minimum verschiebt sich im Copolymerisat um ca. 10 K entsprechend dem Anstieg der Glastemperatur. Das größere $[T_{1p}^*(^{13}\text{C})]_{\min}$ beim Copolymer beruht vermutlich auf einer stärkeren Anisotropie der Bewegung der Carboxygruppe durch Wasserstoffbrücken.

kann als Ursache ausgeschlossen werden, denn die Öffnung der $T_{1p}^*(^{13}\text{C})(T)$ -Kurve ist beim Copolymer die gleiche wie beim Homopolymer. Es bleibt eine stärkere Anisotropie der Bewegung als mögliche Ursache, vermutlich aufgrund von Wasserstoffbrücken zwischen Ester- und Säureresten.

5.3. Transversale Relaxationszeit $T_2(^{13}\text{C})$

Die transversale Relaxationsrate $[T_2(^{13}\text{C})]^{-1}$ ist mit der spektralen Dichte bei der Frequenz des rotierenden Ko-

schwer- oder unlöslichen Verbindungen zugänglich, jedoch ist bei teilkristallinen Proben Vertrautheit mit den besonderen Festkörpereinflüssen auf das Spektrum erforderlich. Bei löslichen Verbindungen wird man, wenn es ausschließlich um chemische Analytik geht, auch in Zukunft auf Lösungs-NMR-Spektroskopie zurückgreifen, da die dort erzielbaren Linienbreiten um mehr als eine Größenordnung niedriger sind.

Die Stärke der Festkörper-CP/MAS-NMR-Spektroskopie wird, abgesehen von der analytischen Anwendung bei unlöslichen Proben, auf zwei Gebieten deutlich: 1. in der Verknüpfung von spektraler Auflösung (= chemische Strukturelemente) und Relaxationsverhalten (= Dynamik, Nachbarschaft), durch die sehr detaillierte Aussagen zur Dynamik individueller Molekülpositionen möglich werden; 2. in der Selektivität, die bei heterogenen Proben durch Nutzen des unterschiedlichen Relaxationsverhaltens der Komponenten erreicht wird, d.h. man kann allein durch die Wahl der Meßbedingungen, also ohne Probenpräparation, selektiv die chemische Struktur, Moleküldynamik und gegebenenfalls Orientierung eines bestimmten Anteils der Probe untersuchen. Gerade diese Selektivität ist bei der häufig sehr komplexen Zusammensetzung technischer Produkte von großem Vorteil.

Die künftige Entwicklung läßt in Analogie zur Lösungs-NMR-Spektroskopie eine Diversifizierung vom ^{13}C -Kern auf andere Kerne erwarten – schon jetzt spielt für einige Forschungsgebiete ^{29}Si eine wichtige Rolle und auch ^{15}N gewinnt an Interesse. Für spezielle Fälle außerhalb der reinen Analytik könnten auch verstärkt Festkörper- ^1H -NMR-Spektren herangezogen werden. Sowohl die Aufnahme von ^{15}N -NMR-Spektren als auch die Zunahme der Messungen bei variabler Temperatur, von Relaxationszeiten und 2D-NMR-Spektren bei Festkörpern werden den Meßzeitbedarf für die Festkörper-NMR-Spektroskopie vergrößern.

Die zweidimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie^[10] steht erst am Anfang ihrer Entwicklung. Hier sind in Zukunft zusätzliche Informationen über die Moleküstruktur, z.B. Bindungslängen, die Moleküldynamik, z.B. Art und Geschwindigkeit von Bewegungen, und die molekulare Ordnung zu erwarten.

Eingegangen am 3. Februar 1988 [A 695]

- [1] J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. Buchdahl, *Macromolecules* 8 (1975) 291.
- [2] a) F. Bloch, *Phys. Rev.* 111 (1958) 841; b) L. R. Sarles, R. M. Cotts, *ibid.* 111 (1958) 853.
- [3] E. R. Andrew, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 8 (1971) 1.
- [4] a) S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042; b) A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 569.
- [5] a) J. Schaefer, E. O. Stejskal, *Top. Carbon-13 NMR Spectrosc.* 3 (1979) 283; b) B. C. Gerstein, *ibid.* 4 (1984) 123; c) C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201; d) D. J. O'Donnell, *ACS Symp. Ser.* 247 (1984) 21.
- [6] a) M. Mehring: *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer, Berlin 1983; b) C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, CFC Press, Guelph, Canada 1983; c) R. A. Komoroski (Hrsg.): *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986.
- [7] a) J. R. Lyerla, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 3 (1979) 143; b) A. N. Garroway, W. B. Moniz, H. A. Resing, *ACS Symp. Ser.* 103 (1979) 67; c) L. W. Jelinski, J. J. Dumais, F. C. Schilling, F. A. Bovey, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 345; d) E. O. Stejskal, J. Schaefer, M. D. Sefcik, G. S. Jacob, R. A. McKay, *ibid.* 54 (1982) 461; e) H. A. Resing, A. N. Garroway, D. C. Weber, J. Ferraris, O. Slotfeldt-Ellingsen, *ibid.* 54 (1982) 595; f) D. E. Axelson, K. E. Russel, *Prog. Polym. Sci.* 11 (1985) 221; g) J. Schaefer, E. O. Stejskal, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Philos. Trans. R. Soc. London* A 299 (1981) 593; h) D. R. Bauer, *Prog. Org. Coat.* 14 (1986) 45.

- [8] J. J. Lindberg, B. Hortling, *Adv. Polym. Sci.* 66 (1985) 1.
- [9] S. J. Opella, J. G. Hexem, M. H. Frey, T. A. Cross, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 299 (1981) 665.
- [10] B. Blümich, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* 100 (1988) Nr. 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 12.
- [11] a) M. Mehring, H. Weber, W. Müller, G. Wegner, *Solid State Commun.* 45 (1983) 1079; b) M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 330; c) J. Herzfeld, A. E. Berger, *ibid.* 73 (1980) 6021.
- [12] a) G. S. Harbison, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 128; b) G. S. Harbison, V.-D. Vogt, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* 86 (1986) 1206.
- [13] a) W. T. Dixon, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1800; b) M. A. Hemminga, P. A. De Jager, K. P. Datema, J. Breg, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 508; c) D. P. Raleigh, E. T. Olejniczak, S. Vega, R. G. Griffin, *ibid.* 72 (1987) 238.
- [14] a) D. L. Van Der Hart, W. L. Earl, A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 361; b) A. N. Garroway, D. L. Van Der Hart, W. L. Earl, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 299 (1981) 609.
- [15] J. S. Frye, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 125.
- [16] G. E. Balimann, C. J. Groombridge, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, S. F. Tanner, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 299 (1981) 643.
- [17] a) H. R. Kricheldorf, D. Müller, *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984) 856; b) A. Shoji, T. Ozaki, H. Saito, R. Tabeta, I. Ando, *Macromolecules* 17 (1984) 1472.
- [18] a) H.-J. Cantow, D. Emeis, W. Gronski, A. Hasenhindl, D. Lausberg, M. Möller, Y. Shahab, *Makromol. Chem. Suppl.* 7 (1984) 63; b) I. Ando, T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, H. Sato, K. Deguchi, M. Imanari, *Polymer* 26 (1985) 1864.
- [19] A. N. Garroway, W. M. Ritchey, W. B. Moniz, *Macromolecules* 15 (1982) 1051.
- [20] F. Lauprêtre, L. Monnier, J. Virlet, *Macromolecules* 17 (1984) 1397.
- [21] A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 15.
- [22] T. Terao, S. Maeda, A. Saika, *Macromolecules* 16 (1983) 1535.
- [23] W. P. Rothwell, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2721.
- [24] R. A. Komoroski, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 2551.
- [25] J. J. Dechter, R. A. Komoroski, D. E. Axelson, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 631.
- [26] A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, J. van Bree, *Macromolecules* 20 (1987) 1234.
- [27] a) A. Bax, N. M. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 227; b) P. Caravatti, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 363.
- [28] E. O. Stejskal, J. Schaefer, T. R. Steger, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 13 (1979) 56.
- [29] a) B. Schröter, A. Posern, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 3 (1982) 623; b) D. L. Van der Hart, F. Khouri, *Polymer* 25 (1984) 1589.
- [30] I. S. Chuang, G. E. Maciel, G. E. Myers, *Macromolecules* 17 (1984) 1087.
- [31] J. R. Havens, M. Thakur, J. B. Lando, J. L. Koenig, *Macromolecules* 17 (1984) 1071.
- [32] a) M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, J. Schaefer, *Macromolecules* 12 (1979) 423; b) A. C. Wong, A. N. Garroway, W. M. Ritchey, *ibid.* 14 (1981) 832.
- [33] a) A. D. English, D. B. Chase, H. J. Spinelli, *Macromolecules* 16 (1983) 1422; b) D. R. Bauer, R. A. Dickie, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22 (1984) 2009; c) P. E. Allen, G. P. Simon, D. R. G. Williams, E. H. Williams, *Eur. Polym. J.* 22 (1986) 549; d) R. G. Earnshaw, C. A. Price, J. H. O'Donnell, A. K. Wittaker, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (1986) 5337.
- [34] a) G. E. Maciel, N. M. Szeverenyi, T. A. Early, G. E. Myers, *Macromolecules* 16 (1983) 598; b) F. S. Chuang, B. L. Hawkins, G. E. Maciel, G. E. Myers, *ibid.* 18 (1985) 1482.
- [35] a) C. Fyfe, M. McKinnon, A. Rudin, W. Tchir, *Macromolecules* 16 (1983) 1216; b) S. So, A. Rudin, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 23 (1985) 403; c) G. E. Hatfield, G. E. Maciel, *Macromolecules* 20 (1987) 608.
- [36] a) H. A. Resing, W. B. Moniz, *Macromolecules* 8 (1975) 560; b) M.-F. Grenier-Loustalot, P. Grenier, *Eur. Polym. J.* 22 (1986) 457; c) E. Metzel, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.* 75 (1986) 73.
- [37] D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2984.
- [38] A. E. Tonelli, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7635.
- [39] A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *Polymer* 23 (1982) 694.
- [40] R. P. Veregin, C. A. Fyfe, R. H. Maressault, *Macromolecules* 19 (1986) 2379.
- [41] M.-F. Grenier-Loustalot, G. Bocelli, *Eur. Polym. J.* 20 (1984) 957.
- [42] H. R. Kricheldorf, D. Müller, *Macromolecules* 16 (1983) 615.
- [43] L. A. Belfiore, F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. J. Lovinger, F. A. Bovey, *Macromolecules* 17 (1984) 2561.
- [44] M. C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli, L. Zetta, D. R. Ferro, H. Förster, *Macromolecules* 19 (1986) 1634.
- [45] W. L. Earl, D. L. Van Der Hart, *Macromolecules* 12 (1979) 762.
- [46] M. D. Sefcik, J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 13 (1980) 1132.
- [47] F. C. Schilling, F. A. Bovey, A. E. Tonelli, S. Tseng, A. E. Woodward, *Macromolecules* 17 (1984) 728.

- [48] A. L. Cholli, W. M. Ritchey, J. L. Koenig, *Spectrosc. Lett.* 16 (1983) 21.
- [49] a) W. W. Fleming, C. A. Fyfe, R. D. Kendrick, J. R. Lyerla, H. Vanni, C. S. Yannoni, *ACS Symp. Ser.* 142 (1980) 193; b) J. J. Dechter, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 23 (1985) 261.
- [50] R. Kitamaru, F. Horii, K. Maruyama, *Polym. Bull.* 7 (1982) 583.
- [51] M. Möller, W. Gronski, H.-J. Cantow, H. Höcker, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5093.
- [52] a) W. S. Veeman, E. M. Menger, H. H. C. de Moor, *Proc. IUPAC I.U.P.A.C. Macromol. Symp.* 28th, 1982, 2; b) F. C. Schilling, F. A. Bovey, A. E. Tonelli, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 50 (1984) 256.
- [53] D. C. McFaddin, K. E. Russell, E. C. Kelusky, *Polym. Commun.* 27 (1986) 204.
- [54] a) D. L. Van Der Hart, A. N. Garroway, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2773; b) J. Schaefer, E. O. Stejskal, T. R. Steger, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Macromolecules* 13 (1980) 1121.
- [55] R. S. Aujla, R. K. Harris, K. J. Packer, M. Parameswaran, B. J. Say, A. Bunn, M. E. A. Cudby, *Polym. Bull.* 8 (1982) 253.
- [56] a) D. L. Van Der Hart, E. Perez, *Macromolecules* 19 (1986) 1902; b) E. Perez, D. L. Van Der Hart, B. Crist, P. R. Howard, *ibid.* 20 (1987) 78.
- [57] F. Lauprêtre, L. Monnerie, L. Barthélémy, J. P. Vairon, A. Sauzeau, D. Roussel, *Polym. Bull.* 15 (1986) 159.
- [58] a) R. A. Komoroski, *Rubber Chem. Technol.* 56 (1983) 959; b) D. J. Patterson, J. L. Koenig, J. R. Shelton, *ibid.* 56 (1983) 971.
- [59] P. F. Barron, F. Horii, K. Maruyama, *Polymer* 24 (1983) 1252.
- [60] a) L. W. Jelinski, F. C. Schilling, F. A. Bovey, *Macromolecules* 14 (1981) 581; b) F. A. Bovey, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 559.
- [61] L. W. Jelinski, J. J. Dumais, P. T. Watnick, S. V. Bass, L. Shephard, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 3285.
- [62] S. A. Curran, A. R. Padwa, *Macromolecules* 20 (1987) 625.
- [63] V. J. McBrierty, D. C. Douglas, *Macromol. Revs.* 16 (1981) 295.
- [64] J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. Buchdahl, *Macromolecules* 10 (1977) 384.
- [65] a) J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 20 (1979) 247; b) E. O. Stejskal, J. Schaefer, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Macromolecules* 14 (1981) 275.
- [66] S. Kaplan, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 25 (1984) 356.
- [67] a) T. S. Lin, T. C. Ward, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 24 (1983) 136; b) P. Tekely, F. Lauprêtre, L. Monnerie, *Polymer* 26 (1985) 1081.
- [68] a) J. I. Kaplan, A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* 49 (1982) 464; b) N. Zumbulyadis, *ibid.* 53 (1983) 486.
- [69] J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 14 (1981) 188.
- [70] a) L. A. Belfiore, *Polym. Mater. Eng.* 51 (1984) 223; b) *Polymer* 27 (1986) 80.
- [71] G. C. Gobbi, R. Silvestri, T. P. Russell, J. R. Lyerla, W. W. Fleming, T. Nishi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* C25 (1987) 61.
- [72] J. M. Hewitt, P. M. Henrichs, M. Scozzafava, R. Scaringe, M. Linder, L. J. Sorriero, *Macromolecules* 17 (1984) 2566.
- [73] T. C. Ward, T. S. Lin, *Adv. Chem. Ser.* 206 (1984) 59.
- [74] D. L. Van Der Hart, W. F. Manders, R. S. Stein, W. Herman, *Macromolecules* 20 (1987) 1724.
- [75] A. K. Roy, P. T. Inglefield, J. H. Shibata, A. A. Jones, *Macromolecules* 20 (1987) 1434.
- [76] M. Linder, P. M. Henrichs, J. M. Hewitt, D. J. Massa, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1585.
- [77] a) P. Caravatti, P. Neuenschwander, R. R. Ernst, *Macromolecules* 18 (1985) 1119; b) *ibid.* 19 (1986) 1889.
- [78] D. A. Torchia, *J. Magn. Reson.* 30 (1978) 613.
- [79] a) B. Gabrys, F. Horii, R. Kitamaru, *Macromolecules* 20 (1987) 175; b) H. T. Edzes, W. S. Veeman, *Polym. Bull.* 5 (1981) 255; c) H. T. Edzes, A. H. Montree, W. S. Veeman, E. de Boer, *Proc. IUPAC I.U.P.A.C. Macromol. Symp.* 28th 1982, 13.
- [80] M. K. Gupta, J. A. Ripmeester, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 21 (1983) 211.
- [81] a) W. S. Veeman, E. M. Menger, *Bull. Magn. Reson.* 2 (1981) 77; b) W. S. Veeman, E. M. Menger, W. Ritchey, E. de Boer, *Macromolecules* 12 (1979) 924.
- [82] S. Ni, L. Shen, F. Yu, B. Quian, *Polym. Commun.* 27 (1986) 318.
- [83] F. Horii, A. Hirai, K. Murayama, R. Kitamaru, T. Suzuki, *Macromolecules* 16 (1983) 273.
- [84] a) J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 17 (1984) 1118; b) *ibid.* 14 (1981) 280.
- [85] L. W. Jelinski, J. J. Dumais, P. T. Watnick, A. K. Engel, M. D. Sefcik, *Macromolecules* 16 (1983) 409.
- [86] T. R. Steger, J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 13 (1980) 1127.
- [87] a) J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 208; b) W. W. Fleming, J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, *ACS Symp. Ser.* 247 (1984) 83.
- [88] M. Wobst, *Acta Polym.* 36 (1985) 492.
- [89] A. N. Garroway, W. B. Moniz, H. A. Resing, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 13 (1979) 63.
- [90] L. A. Belfiore, S. L. Cooper, *Polymer* 25 (1984) 645.
- [91] a) J. Schaefer, R. A. McKay, E. O. Stejskal, W. T. Dixon, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 123; b) J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, W. T. Dixon, *Macromolecules* 17 (1984) 1479; c) J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, W. T. Dixon, R. E. Cais, *ibid.* 17 (1984) 1107.
- [92] a) A. F. De Jong, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 337; b) A. P. M. Kentgens, A. F. De Jong, E. de Boer, W. S. Veeman, *Macromolecules* 18 (1985) 1045.
- [93] A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield, *Macromolecules* 19 (1986) 1356.