

EPR-Spektroskopie zur Untersuchung von Struktur und Dynamik in Polymer-Ton-Nanokompositen

Dissertation
zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich
Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
vorgelegt von

Silvia Schleidt
geboren in Hofheim a.T.

Mainz 2006

Erster Berichtstatter: ***
Zweiter Berichtstatter: ***
Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2003 bis Februar 2006
am Max-Planck-Institut für Polymerforschung
unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. W. Spiess angefertigt.

Für Alex,

für die richtigen Worte

zur richtigen Zeit

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Nanotechnologie und -komposite | 1 |
| 1.2 | Polymer-Ton-Nanokomposite | 2 |
| 1.3 | Zielsetzung der Arbeit | 4 |
| 2 | Theorie | 7 |
| 2.1 | Grundlagen der EPR | 7 |
| 2.1.1 | Der Elektronenspin | 7 |
| 2.1.2 | Wechselwirkungen in der EPR-Spektroskopie | 8 |
| 2.1.3 | Das Nitroxid-Spektrum | 11 |
| 2.1.4 | Rotationskorrelationszeiten | 15 |
| 2.1.5 | Relaxation | 19 |
| 2.2 | EPR-Experimente | 20 |
| 2.2.1 | Das cw-Spektrometer | 20 |
| 2.2.2 | Das cw-Experiment | 22 |
| 2.2.3 | Das Puls-Spektrometer | 26 |
| 2.2.4 | Das Hahn-Echo | 28 |
| 2.2.5 | Das ENDOR-Experiment | 29 |
| 2.2.6 | Das ESEEM-Experiment | 31 |
| 3 | Darstellung und Charakterisierung von Polymer-Ton-Nanokompositen mit Spinmarkern | 33 |
| 3.1 | Nitroxid-Spinmarkierung am Tensid | 35 |
| 3.1.1 | Synthese von endmarkierten Tensiden | 36 |
| 3.1.2 | Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von spinmarkierten Tensiden | 39 |
| 3.2 | Herstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite | 43 |
| 3.2.1 | Ton – Struktur und Eigenschaften | 43 |
| 3.2.2 | Ionenaustausch und Schmelzinterkalation | 44 |
| 3.3 | Untersuchung des Schichtabstandes in Polymer-Ton-Nanokompositen | 46 |
| 3.3.1 | Röntgenweitwinkelstreuung | 46 |
| 3.3.2 | Schichtabstände | 48 |
| 3.4 | Radikalische Polymerisation | 49 |
| 4 | EPR-Messungen – Dynamik, Abstände, Kontakt | 52 |
| 4.1 | cw-EPR-Messungen – Spektren und ihre Interpretation | 52 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.1.1 | Vergleich zum Einfluss der Kopfgruppen in der Tensidschicht | 53 |
| 4.1.2 | Einfluss von Polystyrol auf die Dynamik der Tensidschicht | 56 |
| 4.1.3 | Mobilitätsunterschiede entlang der hydrophoben Alkylkette im Tensid | 58 |
| 4.2 | ENDOR – Abschätzung von Abständen | 65 |
| 4.3 | ESEEM – Kontakte | 66 |
| 5 | Strukturdynamik in Polymer-Ton-Nanokompositen | 72 |
| 5.1 | Mobilitätsunterschiede innerhalb der Tensidschicht | 72 |
| 5.2 | Strukturmodell der Tensidschicht | 74 |
| 5.3 | Verteilung der Tenside auf der Tonoberfläche | 76 |
| 6 | Zusammenfassung | 78 |
| | Anhang | 80 |
| | Experimenteller Teil | 81 |
| A | Allgemeines und Messgeräte | 81 |
| B | Präparation der EPR-Proben | 83 |
| C | Synthese von spinmarkierten Tensiden | 83 |
| C.1 | 2-(11-Hydroxyundecyl)-isoindol-1,3-dion | 83 |
| C.2 | 2-(11-Bromundecyl)-isoindol-1,3-dion | 84 |
| C.3 | [11-(1,3-Dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-undecyl]- trimethylammoniumbromid | 85 |
| C.4 | (11-Aminoundecyl)-trimethylammoniumbromid | 85 |
| C.5 | 11-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid | 86 |
| C.6 | Tributyl-[11-(1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-undecyl]- phosphoniumbromid | 87 |
| C.7 | (11-Aminoundecyl)-tributylphosphoniumbromid | 87 |
| C.8 | 11-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid | 88 |
| C.9 | 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäurediethylester | 89 |
| C.10 | 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäure | 89 |
| C.11 | 10-Brom-2-ethyldecansäure | 90 |
| C.12 | (9-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid | 91 |
| C.13 | 9-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid | 91 |
| C.14 | Tributyl-(9-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid | 92 |
| C.15 | 9-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid | 92 |
| C.16 | 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäurediethylester | 93 |
| C.17 | 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäureester | 94 |
| C.18 | 8-Brom-2-butyl-octansäure | 95 |
| C.19 | (7-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid | 95 |
| C.20 | 7-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid | 96 |
| C.21 | Tributyl-(7-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid | 96 |
| C.22 | 7-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid | 97 |
| | Literaturverzeichnis | 98 |

Symbole und Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| AIBN | N,N-Azobisisobutyronitril |
| aq. | <i>engl.</i> aqueous, wässrig |
| b | breit |
| 9-BBN | 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan |
| bzw. | beziehungsweise |
| CEC | <i>engl.</i> cation exchange capacity, Kationenaustauschkapazität |
| cm | Zentimeter |
| CT | <i>engl.</i> charge transfer, Ladungsübertragung |
| cw | <i>engl.</i> continous wave, Dauerstrich |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCC | Dicyclohexylcarbodiimid |
| d.h. | das heißt |
| DE | Diethylether |
| DMAP | 4-Dimethylaminopyridin |
| DSC | <i>engl.</i> differential scanning calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie |
| d.Th. | der Theorie |
| ENDOR | <i>engl.</i> Electron Nuclear Double Resonance, Elektronen-Kern-Doppelresonanz |
| EPR | Elektronen-Paramagnetische Resonanzspektroskopie |
| ESEEM | <i>engl.</i> Electron Spin Echo Envelope Modulation, Elektronen-Spin-Echo- Enveloppen-Modulation |
| EtOAc | Ethylacetat |
| EtOH | Ethanol |
| g | Gramm |
| ggf. | gegebenenfalls |
| GHz | Gigahertz |
| h | Stunde |
| HTMA | Hexadecyltrimethylammoniumchlorid |
| HTBP | Hexadecyltributylphosphoniumbromid |
| IR | Infrarot |
| m | Multiplett (in NMR-Spektren), mittel (in IR-Spektren) |
| MD | molekulare Dynamik |
| min | Minute |
| MHz | Megahertz |
| ml | Milliliter |
| mm | Millimeter |
| MPa | Megapascal |
| mT | Millitesla |
| mW | Milliwatt |

| | |
|---------|---|
| nm | Nanometer |
| NMR | <i>engl.</i> nuclear magnetic resonance, Kernmagnetische Resonanzspektroskopie |
| Ph | Phenylgruppe |
| ppm | <i>engl.</i> parts per million, Millionstel (Einheit der chemischen Verschiebung) |
| PS | Polystyrol |
| q | Quadruplett |
| qui | Quintuplett |
| s | Singulett (in NMR-Spektren), stark (in IR-Spektren) |
| SAXS | <i>engl.</i> small angle x-ray scattering, Kleinwinkel-Röntgenstreuung |
| sb | sehr breit |
| SME100 | Somasif ME100 |
| sog. | sogenannt |
| t | Triplet |
| T | Tesla |
| TEM | Transmissions-Elektronen-Mikroskopie |
| TGA | thermogravimetrische Analyse |
| THF | Tetrahydrofuran |
| U | Umdrehung |
| u.a. | unter anderem |
| vgl. | vergleiche |
| w | schwach |
| W | Watt |
| WAXS | <i>engl.</i> wide angle x-ray scattering, Weitwinkel-Röntgenstreuung |
| μ s | Mikrosekunde |

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Nanotechnologie und -komposite

Die Nanotechnologie gilt heute als Schlüssel für das 21. Jahrhundert. Forscher erwarten, dass sie tiefgehender und weitreichender sein wird als die Mikroelektronik, die uns Computer und Internet brachte. Mit seinem Vortrag "There's plenty of room at the bottom" (1959) gilt der Physiker Richard Feynman als Vater der Nanotechnologie [Feynman 59].

Der Sammelbegriff Nanotechnologie (*griech.* Nannos, Zwerg) steht für eine breite Auswahl von Technologien, die Gegenstände und Strukturen kleiner als 100 nm erforschen, bearbeiten und produzieren. In der Nanotechnologie spielen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigenschaften der Materialien eine immer größere Rolle und quantenphysikalische Effekte müssen zunehmend berücksichtigt werden. Eine Besonderheit dieses Forschungsgebiets ist, dass es verschiedene wissenschaftliche und technische Disziplinen zusammenführt: Hierzu gehören die Fächer Chemie, Physik, Biologie, Medizin, Analytik, Material- und Ingenieurwissenschaften, Energie-, Umwelt- und Informationstechnik. Sie machen die Nanotechnologie zu einer konvergenten Technologie [mr 05].

Polymere Nanokomposite rücken in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Wissenschaft, und Forschergruppen aus den verschiedenen Bereichen arbeiten bei der Entwicklung neuer Produkte oder Verfahren zusammen. Aufgrund ihrer Eigenschaften könnten Nanokomposite beispielsweise bromierte Materialien, wie Tetrabrombisphenol A oder Hexabromcyclododecan, ersetzen. Diese werden als Additive Polymeren zugesetzt und so im täglichen Gebrauch in elektronischen Geräten, Textilien und verschiedenen Baumaterialien verwendet; sie wirken flammhemmend, sind aber gesundheits- und umweltschädlich [Ranghino 03, Birnbaum 04]. Auch sind Nanokomposite wegen ihrer allgemein besseren Widerstandsfähigkeit gegenüber reinen Polymeren interessant für die Verpackungs- und Transportindustrie [Osman 03].

1.2 Polymer-Ton-Nanokomposite

Wechselwirkungen zwischen Polymer und Ton wurden bereits in den 60-er Jahren und Anfang der 70-er des letzten Jahrhunderts untersucht [Theng 79]. In den 80-ern entdeckten Wissenschaftler von Toyota die Möglichkeit, Nanokomposite aus Polymer und modifiziertem Ton herzustellen [Okada 90]. Dies eröffnete neue Perspektiven in der Materialforschung.

Polymer-Ton-Nanokomposite, die weniger als 5 Gew-% modifizierten Ton enthalten, besitzen gegenüber konventionellen Polymeren und Kompositen verbesserte mechanische Eigenschaften, thermische Widerstandsfähigkeit und verminderte Gasdurchlässigkeit. Beispielsweise zeigt das Nanokomposit aus Nylon-6 und Ton eine Steigerung der Bruchfestigkeit um 40%, des Zugmoduls um 68%, der Biegefestigkeit um 60% und des Biegemoduls um 126%; die Verformungstemperatur steigt von 65°C auf 152°C [Kojima 93]. Dabei verlieren solche Kunststoffe nicht an Transparenz [Ray 03] oder gewinnen an Gewicht [Balazs 99], denn der Gehalt an Ton ist gering. Durch diesen geringen Gehalt an Ton steigt auch die Wiederverwertbarkeit der Materialien [Ranghino 03].

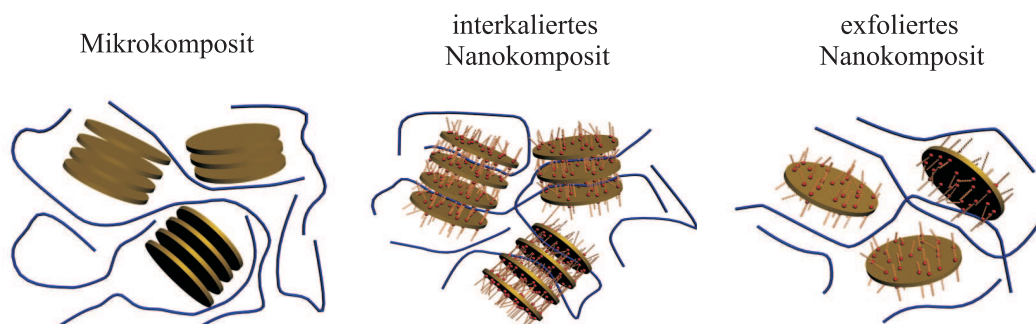


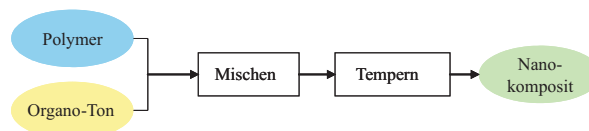
Abbildung 1.1: *Polymer-Ton-Mikrokomposite, interkalierte und exfolierte Polymer-Ton-Nanokomposite (von links). Der Ton in Mikrokompositen ist nicht behandelt und wirkt hier als konventionelles Füllmaterial; bei interkalierten und exfolierten Nanokompositen wurde der Ton modifiziert: Durch Beschichtung mit Tensid ist er hydrophob wie das Polymer, wodurch dieses besser in die Tonschichten eindringen kann und die Tonplättchen besser in der Polymermatrix dispergieren.*

Die Verbesserungen gründen darin, dass die Polymerketten zwischen die Tonschichten dringen und die Schichten teilweise in der Polymermatrix dispergieren. Um solche Strukturen zu erhalten, muss der Ton vorbehandelt werden. Ton als Schichtsilikat ist hydrophil [Ishida 86]: Seine Oberfläche trägt negative Ladungen, die Natrium-Gegenionen befinden sich zwischen den Schichten. Um unpolares Polymer mit Ton gut mischen zu können, muss die Oberfläche des Schichtsilikats modifiziert werden; das geschieht mittels Austausch der Kationen beispielsweise durch amphiphile Ammonium- oder Phosphonium-Tenside [Vaia 94]. So gleichen

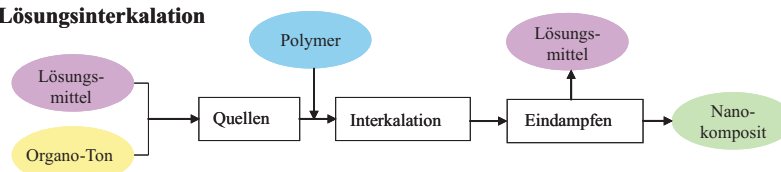
die kationischen Kopfgruppen die negativen Ladungen auf der Tonoberfläche aus, während die langen aliphatischen Reste dem Schichtsilikat einen hydrophoben Charakter verleihen; dies macht es mit Polymer mischbar. Polymer-Ton-Komposite lassen sich in drei Gruppen einteilen (siehe Abbildung 1.1): Mikrokomposite, interkalierte und exfoliierte Nanokomposite.

Für die Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite gibt es verschiedene Methoden (siehe Abbildung 1.2). Die industriell interessanteste ist die Schmelzinterkalation; sie ist kostengünstig und umweltschonend und wurde daher zur Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite in der vorliegenden Arbeit verwendet. Bei diesem Verfahren wird eine Mischung aus Polymer und Ton unter Druck über die Glastemperatur des Polymers erhitzt und die Komponenten durch Diffusion miteinander gemischt. Die Kinetik der Schmelzinterkalation ist dabei abhängig vom Diffusionskoeffizienten des Polymers [Park 01]. Bei der Lösungsinterkalation geschieht der Mischprozess in einem organischen Lösungsmittel, das nach der Reaktion wieder aus dem System entfernt werden muss. Alternativ kann man das Polymer auch in Anwesenheit von Ton in situ synthetisieren; Versuche interkalierte oder gar exfoliierte Nanokomposite so zu erhalten werden in Kapitel 3.2 und 3.4 beschrieben. Es kann nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden, welche dieser drei Methoden für ein bestimmtes Polymer die beste ist und wenn sich alle eignen, nach welcher die Nanokomposite letztendlich die besten Eigenschaften aufweisen. Das ist stets abhängig von den eingesetzten Komponenten Polymer und organisch-modifizierter Ton (hier z.B. Packungsdichte und Länge der amphiphilen

Schmelzinterkalation



Lösungsinterkalation



in-situ Polymerisation

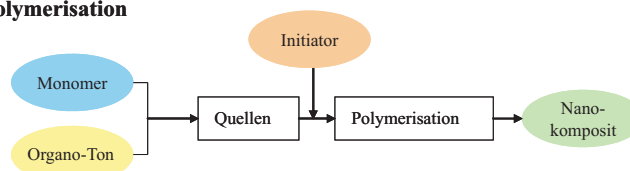


Abbildung 1.2: Verschiedene Methoden zur Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite: Schmelzinterkalation, Lösungsmittelinterkalation und in-situ Polymerisation.

Tenside auf dem Ton) [Vaia 97b]. Sicher ist, dass die Prozessbedingungen stets einen großen Einfluss bei der Herstellung interkalierter und exfolierter Nanokomposite haben [Dennis 01]. Bei der Darstellung von Nanokompositen aus hydrophobem Polymer und modifiziertem Ton kommt zur Optimierung der Materialeigenschaften noch eine weitere Variable hinzu: Die Wahl des Tensids. Der Einfluss des Amphiphils ist auf theoretischer Ebene nur sehr vage geklärt und wird in der Regel nur empirisch optimiert [Vaia 97a, Balazs 99]. Die Tensidschicht zwischen Ton und Polymer bestimmt neben der Entropie und Enthalpie der Interkalation des Polymers in die Tonschichten auch die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Komponenten, die letztendlich für die verbesserten Eigenschaften des Polymer-Ton-Nanokomposits verantwortlich ist. Untersuchungen zur Beziehung zwischen Struktur und Dynamik der Tensidschicht sowie zu Eigenschaften und Anwendungen der Nanokomposite sind in der Forschung von großem Interesse [Krishnamoorti 96, Zeng 03].

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Die verbesserten Eigenschaften von Polymer-Ton-Nanokompositen hängen stark von ihrer Darstellung, ihrer Zusammensetzung, der Dispersion des Tons im Polymer, der Mischbarkeit beider Komponenten und so letztendlich von der Wechselwirkung zwischen dem polaren, anorganischen Ton, den amphiphilen Tensiden und dem hydrophoben Polymer ab. Diese Abhängigkeit ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu dieser Untersuchung leisten, so dass letztendlich verbesserte Produktionsbedingungen erreicht werden können. Bisher konzentrierte sich die Forschung auf die Charakterisierung der Nanokomposite mit Techniken wie Rheologie, verschiedene Streuexperimente (Röntgen- oder Neutronenstreuung), Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), dynamische Differenzkalorimetrie (*engl.* differential scanning calorimetry, DSC) und thermogravimetrische Analysen (TGA). Hauptsächlich zielen diese Methoden auf weitreichende Wechselwirkungen (*engl.* long range order) innerhalb der Nanokomposite und analysieren diese [Jordan 05, Jeon 03, Krishnamoorti 01]: Rheologische Experimente charakterisieren die mechanischen Eigenschaften der Proben, wie z.B. ihre Viskoelastizität (*engl.* strain and stress). Streuexperimente und TEM-Messungen enthalten Informationen über die Morphologie der untersuchten Proben; sie liefern Schichtabstände bzw. Bilder. DSC bringt Erkenntnisse über die Beweglichkeit der im System vorhandenen Polymerketten in Abhängigkeit von der Temperatur und TGA gibt Auskunft über den Gehalt an Tensid im Komposit.

Um die Informationen aus den anderen Techniken zu ergänzen und die Rolle der Tensidschicht eingehender zu untersuchen, bietet die Elektronen-Paramagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) neue Einblicke und Möglichkeiten: Mit ihrer Hilfe können Längen und Abstände von 0,3 bis 10 nm und Zeiten zwischen 10 ps und 1 μ s zur Untersuchung der Struktur und Dynamik von bzw. in Polymer-Ton-Nanokompositen gemessen werden [Jeschke 04a].

Zu diesem Zweck, wurde bei der Darstellung des modifizierten Tons etwa 1% des Tensids durch markiertes Tensid ersetzt; dieses trug als sog. Spinsonde ein Nitroxidradikal. Bei Beobachtung dieses paramagnetischen Sondenmoleküls in den untersuchten Proben kann durch EPR-Spektroskopie neben Information zur Dynamik der Tensidschicht auch ein Struktureinblick gewonnen werden. Der Raumbedarf der eingesetzten Sonden ist dabei so gering, dass sie keinen merklichen Einfluss auf das zu untersuchende System haben.

Der in dieser Arbeit verwendete Ton ist Somasif ME100 (SME100); der Durchmesser der Tonplättchen beträgt etwa 0,5 μm , die Dicke 1 nm. SME100 ist arm an Eisen, welches ansonsten als paramagnetisches Element in den EPR-Messungen stören würde. Das verwendete Polymer ist Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 10.000; das eingesetzte deuterierte Polystyrol hat die gleiche Kettenlänge. Die Wahl fiel auf Polystyrol, denn in der Vergangenheit wurden Nanokomposite mit diesem Polymer bereits einschlägig untersucht, so dass die Darstellung solcher Systeme bekannt ist [Vaia 93, Vaia 97b, Meincke 03]. Reines Polystyrol ist eines der meist-untersuchten Polymere und für die Anwendung interessant, denn es wird aufgrund seiner guten Isolationseigenschaften in zahlreichen elektrischen und elektronischen Bauteilen eingesetzt; so ist die Steigerung seiner thermischen Widerstandsfähigkeit (Feuerfestigkeit) nach wie vor ein wichtiger Forschungsschwerpunkt [Ranghino 03].

Die Kettenlänge von Polystyrol hat Einfluss auf die Interkalation des Polymers in die Tonschichten und die Temperaturabhängigkeit der Dynamik der Nanokomposite: Je länger die Polymerketten sind, desto schwieriger ist es, bei der Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite Interkalation zu erreichen; und abhängig davon ist auch die Mobilität der Tensidschicht bei gegebenen Temperaturen. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 20.000 nur teilweise in die Tonschichten eindringt; bei einem Molekulargewicht von 5.000 und 10.000 allerdings fand vollständige Interkalation statt [Panek 06]. So fiel die Wahl auf Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 10.000, da es industriell interessanter ist als das kürzere Polymer. Die eingesetzten Nitroxidradikale sind auch noch bei hohen Temperaturen stabil, so dass auch Bewegungen oberhalb des Glaspunktes von Polystyrol (etwa 100 °C) untersucht werden konnten.

In der hier vorliegenden Arbeit beschäftigt sich **Kapitel 2** mit den theoretischen Grundlagen der EPR-Spektroskopie und stellt die verwendeten Messgeräte und -methoden vor. In **Kapitel 3** werden die Synthesewege der verschiedenen spinmarkierten Tenside beschrieben sowie die Darstellung und Röntgenanalyse der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymer-Ton-Nanokomposite. In **Kapitel 4** werden dann die durchgeführten EPR-Experimente an den organisch-modifizierten Tonproben und den fertigen Nanokompositen präsentiert und analysiert: Aus einfachen cw-EPR-Experimenten lassen sich Informationen über die Dynamik in den Proben gewinnen; gepulste EPR-Experimente, ENDOR und ESEEM, geben Auskunft über den Abstand zwischen Spinmarker und Tonoberfläche bzw. den Kontakt zwischen Spinmarker und Polymer. In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse der Strukturdynamik in organisch-modifiziertem Ton und Polymer-Ton-Nanokompositen zusammengefasst und

ein Strukturmodell für die untersuchten Systeme entwickelt. **Kapitel 6** fasst die Resultate dieser Arbeit zusammen. Der **Anhang** enthält den experimentellen Teil der Arbeit; hier werden die durchgeführten Synthesen im Detail beschrieben und die Produkte charakterisiert.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Grundlagen der EPR

Mit Hilfe der **Elektronen-Paramagnetischen Resonanzspektroskopie** (EPR) lassen sich Struktur, Dynamik und die räumliche Verteilung paramagnetischer Zentren bestimmen. Dabei untersucht die EPR-Spektroskopie die Wechselwirkung eines Elektronenspins mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Übergänge zwischen Spinzuständen werden durch resonante elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen im Mikrowellenbereich induziert; die Resonanzfrequenz ist dabei abhängig von der elektronischen Struktur der Umgebung, der Art und Lage benachbarter Kerne sowie der Dynamik und Orientierung der Probe im externen Magnetfeld. Die Bestimmung und Interpretation dieser Parameter liefert Informationen zur Charakterisierung der zu untersuchenden Probe [Schweiger 01, Poole 83, Berliner 76].

2.1.1 Der Elektronenspin

Die Physiker Otto Stern und Walther Gerlach führten 1920 einen Versuch zur Richtungsquantelung von Elektronenspin durch [Stern 21, Stern 22]. Dabei schleusten sie einen gebündelten Strahl Silberatome durch einen schmalen Spalt in ein Vakuum, das von einem inhomogenen Magnetfeld erfüllt war. Sie stellten fest, dass sich der Strahl im Magnetfeld nicht wie erwartet kontinuierlich verteilte, sondern sich in zwei Teilstrahlen spaltete. Das Experiment ist heute als *Stern-Gerlach-Versuch* bekannt. Die quantenmechanische Erklärung lieferten 1925 George E. Uhlenbeck und Samuel A. Goudsmit [Uhlenbeck 25, Ehrenfest 25]; sie brachten die räumliche Quantelung erstmalig mit dem Elektronenspin in Verbindung. Paul Dirac lieferte später die theoretische Grundlage dazu [Dirac 58].

Ein ungepaartes Elektron, wie es im Silberatom vorliegt, besitzt einen intrinsischen Spin und

somit auch ein magnetisches Moment, das mit einem äußeren Magnetfeld wechselwirkt. Dieser Elektronspin ist eine fundamentale quantenmechanische Eigenschaft, die kein klassisches Analogon hat. Er ist ein Eigendrehimpuls des Elektrons, sein Operator lautet \mathbf{S} , er nimmt die Eigenwerte $m_s = \pm\frac{1}{2}$ an und ist in einem äußeren Magnetfeld entlang in z -Richtung gequantelt. Der Spindrehimpuls \mathbf{S} und sein magnetisches Moment μ_e sind über

$$\mu_e = -g_e\mu_B\mathbf{S} = \gamma_e\mathbf{S} \quad (2.1)$$

miteinander verknüpft. Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ mit der Elementarladung e , m_e als der Masse des Elektrons, \hbar als dem Planckschen Wirkungsquantum und c als der Lichtgeschwindigkeit; g_e ist der g-Faktor für das freie Elektron ($g_e = 2,00232$). Die Proportionalitätskonstante γ_e nennt man magnetogyrisches Verhältnis des Elektrons.

2.1.2 Wechselwirkungen in der EPR-Spektroskopie

Die Wechselwirkungen eines Spinsystems mit seiner Umgebung werden durch folgende Hamiltonoperatoren beschrieben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{EZ} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{NZ} + \mathcal{H}_{NQ} + \mathcal{H}_{DD} + \mathcal{H}_J \quad (2.2)$$

Bei genügend hohen Magnetfeldern ist die **Elektron-Zeeman-Wechselwirkung** die dominierende Größe:

$$\mathcal{H}_{EZ} = \mu_B\mathbf{B}\tilde{g}\mathbf{S} \quad (2.3)$$

Sie bewirkt, dass die Energieniveaus eines Spinsystems in Anwesenheit eines Magnetfeldes aufspalten. Wegen der Spin-Bahn-Kopplung ist diese Wechselwirkung abhängig von der Symmetrie der Bindungsorbitale oder Liganden. Deshalb wird der g-Faktor für freie Elektronen in Gleichung (2.1) durch den anisotropen Tensor \tilde{g} für gebundene Elektronen ersetzt. Im Falle eines freien Elektrons (isotroper Fall) und wenn das Magnetfeld in z -Richtung liegt, vereinfacht sich die Gleichung für die Energie zu

$$E_s = g_e\mu_B m_s B_0 = m_s \hbar \omega_L \quad (2.4)$$

mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \frac{g_e\mu_B B_0}{\hbar}$ und $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Ein magnetisches Dipol präzediert im klassischen Bild mit der Frequenz ω_L um die Feldrichtung des angelegten Magnetfelds.

Einen weiteren Energiebetrag liefert die Kopplung des magnetischen Moments des Elektronenspins \mathbf{S} mit N magnetischen Momenten benachbarter Kernspins \mathbf{I} . Diese sogenannte **Hyperfeinwechselwirkung** wird definiert als

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \tilde{A}_i \mathbf{I}_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.5)$$

mit \tilde{A}_i als Hyperfeintensor des i -ten Kerns. Die Hyperfeinwechselwirkung ist verantwortlich für eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus. Für jeden neu hinzukommenden Kern spaltet sich jedes der vorhandenen Niveaus in $(2I + 1)$ Unterniveaus auf.

Die Hyperfeinwechselwirkung setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Mit der Annahme, die Dipole seien punktförmig und lokalisiert, beschreibt der anisotrope erste Teil die dipolare Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspin durch den Raum:

$$\mathcal{H}_{HF}^{aniso} = -g_e \mu_B g_k \mu_k \left\{ \frac{\mathbf{S} \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S} \mathbf{r})(\mathbf{I} \mathbf{r})}{r^5} \right\} \quad (2.6)$$

g_e und g_k sind die g -Werte des freien Elektrons bzw. des k -ten Kerns, μ_B und μ_k sind die Werte des Bohrschen bzw. Kernmagnetons und \mathbf{r} ist der Vektor bzw. r die Länge des Vektors, der den Elektronenspin mit dem k -ten Kernspin verbindet.

Der isotrope zweite Teil der Hyperfeinwechselwirkung ist durch

$$\mathcal{H}_{HF}^{iso} = \hbar a_0 \mathbf{S} \mathbf{I} \quad (2.7)$$

gegeben mit a_0 als isotrope Hyperfeinkopplungskonstante. Er beschreibt die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, d.h. den Effekt der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Kern, wenn das s -Orbital des Atoms zu den Molekülorbitalen beiträgt, die vom Elektronenspin besetzt sind. Für Elektronen, die sich nicht in s -Orbitalen aufhalten, verschwindet dieser Anteil an der Hyperfeinkopplung und sie hat einen reinen anisotropen Charakter. p -, d - und f -Orbitale haben keine kugelförmige Symmetrie und eine verschwindende Elektronendichte am Kern.

In flüssigen Proben mittelt sich aufgrund der schnellen Bewegung des Sondenmoleküls der anisotrope Anteil aus und messbar ist nur der isotrope Teil; im Festkörper sind beide Anteile messbar. Bei größeren Elektron-Kern-Abständen hingegen kann der isotrope Anteil vernachlässigt werden, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort sehr gering ist. Es gibt dann nur den anisotropen Anteil, der allein durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zustande kommt. So kann durch Messen dieser kleinen Hyperfeinkopplungen der Elektron-Kern-Abstand bestimmt werden.

Alle Beiträge zum Spin-Hamiltonoperator \mathcal{H} , die den Operator \mathbf{S} enthalten, beeinflussen die Position der Linien und die Aufspaltung im EPR-Spektrum. Terme, die ausschließlich Kernspins beinhalten, beeinflussen das EPR-Spektrum nur dann, wenn die Hochfeldnäherung für den Kernspin nicht mehr gültig ist. Wechselwirkungen, die nur auf Kernspins zurückzuführen sind, sind die Kern-Zeeman- und die Quadrupol-Wechselwirkung.

Wie der Elektronenspin erfahren auch alle Kernspins der Probe im Magnetfeld eine Zeeman-Wechselwirkung. Diese **Kern-Zeeman-Wechselwirkung** ist für N Kerne durch

$$\mathcal{H}_{NZ} = \sum_{i=1}^N g_k^i \mu_k \mathbf{I}_i \mathbf{B} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.8)$$

definiert. g_k^i ist der g-Faktor des Kerns \mathbf{I}_i und μ_k das Kernmagneton. In sehr guter Näherung wird dieser Beitrag als isotrop betrachtet; verursacht durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist der anisotrope Beitrag normalerweise so klein, dass er selbst im Kernfrequenzspektrum einer paramagnetischen Substanz nicht mehr aufgelöst werden kann.

Atomkerne haben im Allgemeinen keine exakte Kugelform. Für $\mathbf{I}_k > \frac{1}{2}$ können die Kernspins deshalb ein elektrisches Quadrupolmoment aufweisen. Durch die ungleichmäßige Ladungsverteilung der Elektronen über dem Radikal entsteht ein elektrischer Feldgradient, mit dem die Kerne in Wechselwirkung treten. Der Hamilton-Operator für die **Kern-Quadrupol-Wechselwirkung** lautet:

$$\mathcal{H}_{NQ} = \sum_{I_k > \frac{1}{2}} \mathbf{I}_k^T \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k \quad (2.9)$$

Koppeln hingegen zwei Kernspins untereinander, so kann diese Kern-Kern-Dipolwechselwirkung analog zu Gleichung (2.6) formuliert werden; dabei wird nur der Elektronenspin \mathbf{S} durch einen zweiten Kernspin \mathbf{I} ersetzt und das Vorzeichen umgekehrt. Normalerweise kann diese Wechselwirkung im ENDOR-Spektrum (vgl. Kapitel 2.2.5) nicht aufgelöst werden, trägt aber zur Linienbreite bei. Daher wird sie meist im Spin-Hamiltonoperator nicht berücksichtigt, sondern geht in die "effektive" transversale Relaxationszeit T_{2n} der Kernspins ein.

Die bisher beschriebenen Wechselwirkungen bezogen sich alle auf ein isoliertes paramagnetisches Zentrum. Es gibt jedoch auch Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Kernspins verschiedener Zentren. Bei der **Dipol-Dipol-Kopplung** wechselwirken die Elektronenspins \mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B der Zentren A und B miteinander. Diese Wechselwirkung hat einen abstandsabhängigen Anteil und einen, der von der relativen Orientierung des Verbindungsvektors der beiden Elektronen und von der Ausrichtung ihrer magnetischen

Momente abhängt [Jackson 83]. Der Hamiltonoperator lässt sich analog zu Gleichung (2.6) schreiben, indem \mathbf{I} durch einen zweiten Elektronenspin \mathbf{S} ersetzt wird. Damit gilt

$$\mathcal{H}_{DD} = g_A g_B \mu_B^2 \left\{ \frac{\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B}{r_{AB}^3} - \frac{3 (\mathbf{S}_A \mathbf{r}_{AB}) (\mathbf{S}_B \mathbf{r}_{AB})}{r_{AB}^5} \right\} = \mathbf{S}_A \tilde{D} \mathbf{S}_B \quad (2.10)$$

$g_{A,B}$ sind die g-Faktoren der beiden Elektronen, $\mathbf{S}_{A,B}$ repräsentieren den Spin der beiden Elektronen und $r_{A,B}$ ist der Verbindungsvektor zwischen ihnen; μ_B ist das Bohrsche Magneton und \tilde{D} der Dipol-Dipol-Tensor. Durch Messen der dipolaren Kopplung können Elektron-Elektron-Abstände im Bereich von 1,5 bis 8 nm bestimmt werden [Jeschke 04a, Pannier 00]. Für noch kürzere Abstände ($r_{AB} < 1,5$ nm) kann die **Austauschwechselwirkung**

$$\mathcal{H}_J = J \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \quad (2.11)$$

zwischen den Elektronenspins nicht mehr vernachlässigt werden. Sie entsteht durch Überlapp der Orbitale der paramagnetischen Zentren.

2.1.3 Das Nitroxid-Spektrum

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sondenmoleküle sind Nitroxidradikale (zumeist TEMPO-Derivate, also Derivate von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl); die sterisch gehinderten Nitroxide sind aufgrund ihrer guten Stabilität und relativ einfachen Zugänglichkeit beliebte Spinsonden. Das ungepaarte Elektron ist hauptsächlich in den Stickstoff- und Sauerstoff-Orbitalen lokalisiert. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.1 die allgemeine Strukturformel und das Molekülkoordinatensystem einfacher Nitroxide. Nach Konvention verläuft die X-Achse entlang der NO-Bindung, die Y-Achse liegt senkrecht dazu in der Ringebene und die Z-Achse steht senkrecht auf der Ringebene und verläuft entlang des $2p_z$ -Orbitals [Poole 83].

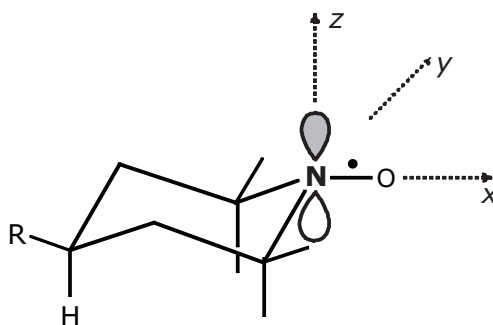


Abbildung 2.1: Allgemeine Strukturformel und Tensor-Hauptachsen einfacher Nitroxidradikale.

Bei kleinen Resten R sind die Sonden nahezu kugelförmig, so können sie sich in niedrigviskosen Medien isotrop drehen. Bei schneller Rotation tragen anisotrope Wechselwirkungen nur noch mit ihrem skalaren Mittelwert bei und zur Beschreibung eines Nitroxidspektrums ist es zumeist ausreichend, nur die Elektron-Zeeman- und die Hyperfeinwechselwirkung zu berücksichtigen. Liegt das äußere Magnetfeld in z -Richtung, vereinfacht sich damit für isotrope Kopplungen die Energie der Zustände zu

$$E_{\text{Nitroxid}} = g\mu_B m_s B_0 + \hbar a_0 m_s m_I \quad (2.12)$$

wobei g der isotrope g -Wert ist, a_0 die isotrope Hyperfeinkonstante der Kopplung an den Stickstoffkern und m_S bzw. m_I sind die magnetischen Quantenzahlen der beiden Spins. m_S kann die Werte $\pm\frac{1}{2}$ haben; m_I kann für einen ^{14}N -Kern die Werte $-1, 0$ und $+1$ und für einen ^{15}N -Kern die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen.

Durch Einstrahlen einer resonanten Frequenz ω können Übergänge zwischen den Zuständen $|m_S, m_I\rangle$ und $|m'_S, m'_I\rangle$ induziert werden.

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{\langle m'_S, m'_I | \mathcal{H} | m'_S, m'_I \rangle - \langle m_S, m_I | \mathcal{H} | m_S, m_I \rangle}{\hbar} \quad (2.13)$$

Für elektronische Übergänge gelten die Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ (also $m_I = m'_I$). Zwischen den sechs Energieniveaus sind folglich drei Übergänge möglich. Für ein ^{14}N -Nitroxid ergibt sich daraus ein Spektrum mit drei Linien, wie in Abbildung 2.6 gezeigt (vgl. Kapitel 2.2.2). Die elektromagnetische Strahlung, die diese Übergänge anregen kann, liegt bei Magnetfeldern von $B_0 \approx 0,3$ T im Mikrowellenbereich (etwa 9 GHz, X-Band). Anders als in der Kernspinresonanz (NMR) wird in der EPR zur Anregung der Elektronen eine konstante Mikrowellenfrequenz eingestrahlt und das Magnetfeld B_0 im Laufe der Messung variiert. Die Linienbreite wird im schnellen Grenzfall nur von der Relaxationszeit T_2 bestimmt (vgl. Kapitel 2.1.5).

Im Festkörper oder im viskosen Medium ist die Rotationsrate der Sonde vergleichbar mit den Anisotropien von Elektron-Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung; daher müssen diese berücksichtigt werden. Jede der drei Linien im Nitroxidspektrum verbreitert sich dann zu einem Pulvermuster; durch Überlagerung der verschiedenen Muster ergibt sich daraus ein Pulverspektrum wie in Abbildung 2.2. Für Raten, die sehr viel kleiner als die Anisotropien sind, ist das Pulvermuster nicht mehr von der Rotationsrate abhängig und entspricht dem Festkörperspektrum im langsamen Grenzfall. Die Resonanzfrequenzen hängen von den Orientierungen der Moleküle relativ zum Magnetfeld und bei Abständen zwischen den Molekülen von weniger als 2 nm auch von ihrer Lage relativ zueinander ab. So kann man aus EPR-Spektren die räumliche Orientierung der Spindsonden bestimmen. Sind die Raten aber sehr viel größer als die Anisotropien, so ergibt sich ein isotropes Dreilinienspektrum im

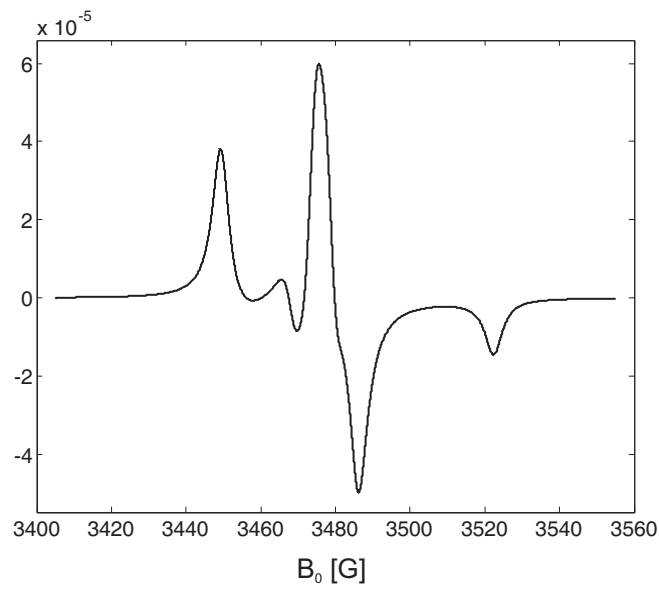


Abbildung 2.2: Computersimulation eines Nitroxid-Pulverspektrums im langsamen Grenzfall. Es zeigt die erste Ableitung des Absorptionsspektrums.

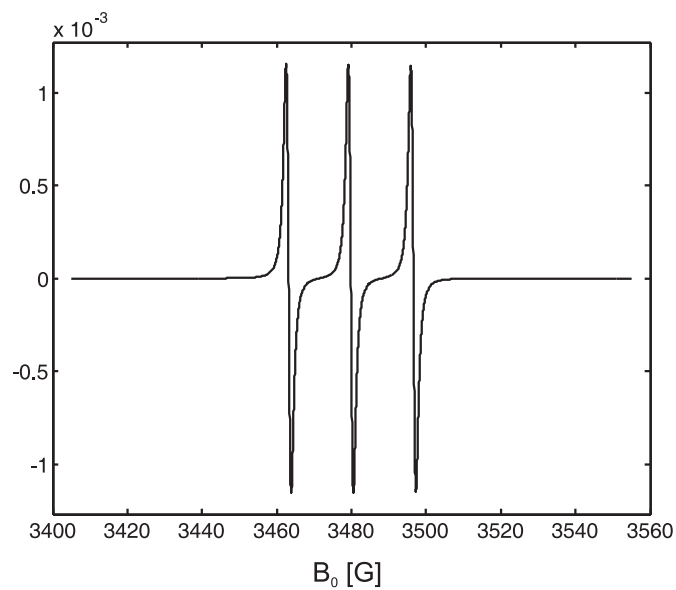


Abbildung 2.3: Computersimulation eines Nitroxid-Dreilinienspektrums im schnellen Grenzfall. Es zeigt die erste Ableitung des Absorptionsspektrums.

schnellen Grenzfall wie in Abbildung 2.3 gezeigt.

Der Hamilton-Operator für ein Nitroxidradikal ist durch

$$\mathcal{H}_{\text{Nitroxid}} = \mu_B \mathbf{B} \tilde{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \tilde{A} \mathbf{I} \quad (2.14)$$

gegeben. Die Anisotropie wird durch den g -Tensor und den Tensor A der Hyperfeinwechselwirkung beschrieben. Die Hauptachsensysteme der beiden Matrizen entsprechen den eingezeichneten Achsen in Abbildung 2.1. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Hauptachsensysteme der beiden Tensoren für die hier betrachteten Nitroxide nur um etwa 4° voneinander abweichen [Jeschke 98]. Man kann deshalb in guter Näherung ein gemeinsames Hauptachsensystem annehmen.

In der Hochfeldnäherung sind die Tensoren \tilde{g} und \tilde{A} symmetrisch und das Hauptachsensystem ist über Drehmatrizen mit dem Laborsystem verknüpft [Schweiger 01]. Für den g -Tensor gilt die Relation

$$\tilde{g}_{Lab} = R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{g}_{HAS} R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.15)$$

mit der Rotationsmatrix R und den Eulerschen Winkeln α, β und γ . Für den effektiven g_Z -Wert gilt

$$g_Z = g_{xx} \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + g_{yy} \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + g_{zz} \cos^2(\theta) \quad (2.16)$$

mit θ und ϕ als Polarwinkeln, wobei $\alpha = \phi$ und $\beta = \theta$.

Die Beiträge der Hyperfeinwechselwirkung und der dipolaren Kopplung lassen sich analog bestimmen. In einer festen Probe, in der alle Molekülorientierungen vorkommen, ist die Intensität des beobachteten Übergangs proportional zum Integral über alle Orientierungen mit der Übergangsfrequenz ω :

$$I(\omega)_{Pulver} = \int_{\Omega} I(\omega, \theta, \phi) d\Omega \quad (2.17)$$

$$= 4\pi \int_0^\pi I(\omega, \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (2.18)$$

Nimmt man an, dass das Hyperfeinfeld am Ort des Elektrons viel kleiner ist als das statische Magnetfeld \mathbf{B}_0 und dass die Hyperfeinenergie viel größer ist als die Kern-Zeeman-Energie (d.h. dass der Kernspin durch die Hyperfeinwechselwirkung quantisiert wird), ergibt sich ein Zusatzterm zur Energie für die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung zu

$$E_{HF} = m_s m_I A_Z \quad (2.19)$$

mit

$$A_Z = A_{xx} \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + A_{yy} \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + A_{zz} \cos^2(\theta) \quad (2.20)$$

Für moderate Hyperfeinkopplungen und eine sehr kleine Kern-Zeeman-Energie, wie sie in Nitroxiden bei einem Feld von etwa 0,3 T vorhanden sind, ist die obige Annahme eine gute Näherung. Die Quantisierungsachse in Richtung des statischen Magnetfelds bleibt so für die Elektronenspins erhalten. Für die Gesamtenergie des Systems folgt

$$E_{Ges} = \mu_B B_0 m_s g_{zz}(\theta, \phi) + m_s m_I A_{zz}(\theta, \phi) \quad (2.21)$$

und Übergänge finden bei den Frequenzen

$$\omega = \mu_B B_0 g_{zz}(\theta, \phi) + m_I A_{zz}(\theta, \phi) \quad (2.22)$$

statt. Für $I = 1$ (^{14}N) ergeben sich drei Übergänge: Dabei addieren sich einmal die Anisotropien von Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung ($m_I = +1$), einmal subtrahieren sie sich ($m_I = -1$) und einmal ist die Frequenz nur von der Orientierung des g -Tensors im Magnetfeld abhängig ($m_I = 0$).

2.1.4 Rotationskorrelationszeiten

Eine Korrelationszeit beschreibt die Zeit, die ein System braucht, um einen vorherigen Zustand zu "vergessen", d.h. sie ist die Zeitkonstante für das Abklingen der Korrelationsfunktion einer Größe aufgrund stochastischer Prozesse. Seit ihrer Einführung klärt die Methode der Spin-Markierung erfolgreich molekulare Dynamiken durch die Bestimmung solcher Korrelationszeiten auf [Freed 76]. Zu Beginn konnten nur Bewegungen mit Korrelationszeiten im Nanosekundenbereich bestimmt werden, heute erstreckt sich das Zeitfenster vom Pico- bis in den Millisekundenbereich. Die molekulare Dynamik hat großen Einfluss auf die Spektrenform und so liefert bereits die Analyse von cw-Spektren Informationen über die Art der Spinsonden-Bewegung. Dabei sind zwei Bewegungsarten zu unterscheiden: Zum einen die isotrope Bewegung, wie sie überwiegend in Flüssigkeiten zu finden ist, und zum anderen die anisotrope Bewegung, die durch Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Moleküle bestimmt wird; dies ist bei Polymer-Ton-Nanokompositen der Fall.

Um zu beschreiben, wie Bewegungsformen untersucht und charakteristische Größen bestimmt werden, soll hier ein Diffusionsprozess als Beispiel dienen. Durch den Bewegungsoperator Γ_Ω kann ein Diffusionsprozess theoretisch beschrieben werden. Mit der Verteilung der Spins $P(\omega, t)$ führt das zur zeitabhängigen Smoluchowski-Gleichung [Beth 89]

$$\frac{\delta P(\omega, t)}{\delta t} = -\Gamma_\Omega P(\omega, t) \quad (2.23)$$

Für einen zeitunabhängigen Bewegungsoperator lautet die Lösung dieser Gleichung:

$$P(\omega, t) = \exp(-t\Gamma_\Omega)P(\omega, 0) \quad (2.24)$$

D.h. ist die Verteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ bekannt, kann man die Verteilung zu jedem späteren Zeitpunkt t berechnen. Der Exponentialfaktor $\exp(-t\Gamma_\Omega)$ wird als Zeitentwicklungsoperator des Systems bezeichnet.

Im Gleichgewicht darf sich im Mittel nichts ändern, also $\Gamma_\Omega P_0(\omega) = 0$; diese Bedingung muss $P(\omega, t)$ erfüllen. Mit der bedingten Wahrscheinlichkeit $P(\omega, t|\omega', t = 0)$, die die Übergangswahrscheinlichkeit von ω' nach ω beschreibt, ergibt sich

$$P(\omega, t|\omega', t = 0) = \exp(-t\Gamma_\Omega)\delta(\omega - \omega') \quad (2.25)$$

mit der Diracschen Deltafunktion $\delta(\omega - \omega')$. Damit ist gewährleistet, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der das System zum Zeitpunkt $t = 0$ in der Orientierung ω' vorliegt, gleich eins ist.

Zur Beschreibung molekularer Bewegungen eignen sich die normierten Wignerschen Matrixelemente $D_{m,n}^l$. Damit gilt für die Korrelationsfunktion $\rho(t)$ mit gegebener Funktion $D_{m,n}^l$

$$\rho(t) = \langle D_{m,n}^l(\Omega(t)) | D_{m,n}^l(\Omega(t = 0)) \rangle \quad (2.26)$$

wobei $\rho(t)$ das Überschneiden der Funktion zur Zeit $t = 0$ und t präsentiert; die Symbole \langle und \rangle entsprechen der Integration über alle Anfangsorientierungen. Bei Berücksichtigung der möglichen Orientierungen $P(\Omega, t)$ und der Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand Ω nach Ω' ergibt sich

$$\rho(t) = \int_{\Omega} P_0(\Omega) D_{m,n}^{l*}(\Omega) \exp(-t\Gamma_\Omega) D_{m,n}^l(\Omega) d\Omega \quad (2.27)$$

Die Korrelationsfunktion soll die Werte $\rho(t = 0) = 1$ und $\rho(t = \infty) = 0$ annehmen; für die Wignerschen Matrixelemente muss dann $l \neq 0$ sein. Mit diesen Bedingungen berechnet sich die Korrelationszeit τ nach

$$\tau = \int_{t=0}^{+\infty} \rho(t) dt \quad (2.28)$$

Es gibt isotrope und anisotrope Bewegungen von Sondenmolekülen; sie werden im Folgenden beschrieben.

Isotrope Bewegungen der Sondenmoleküle

Zur Veranschaulichung wird hier der Fall einer isotropen Brownschen Rotationsdiffusion beschrieben. Der Bewegungsoperator lautet dann

$$\Gamma_\Omega = -D_{rot} \nabla_\Omega^2 \quad (2.29)$$

wobei D_{rot} der Stokes-Einsteinsche Rotations-Diffusionskoeffizient einer Kugel im viskosen Medium ist und ∇_{Ω}^2 der Laplaceoperator in Kugelkoordinaten. Mit obigen Gleichungen und diesem Operator ergibt sich die Korrelationsfunktion zu

$$\rho(t) = \int_{\Omega} P_0(\Omega) D_{m,n}^{l*}(\Omega) \exp(-t D_{rot} \nabla_{\Omega}^2) D_{m,n}^l(\Omega) d\Omega \quad (2.30)$$

Integration liefert [Beth 89]

$$\rho(t) = \exp(-t D_{rot} l(l+1)) \quad (2.31)$$

Die Korrelationsfunktion ist ein einfacher, monoexponentieller Zerfall. In der Magnetresonanz betrachtet man normalerweise die Rotation von Tensoren der zweiten Stufe, also $l = 2$. Damit ergibt sich für die Rotationskorrelationszeit τ_r einer isotropen Brownschen Rotationsdiffusion

$$\tau = \frac{1}{6D_{rot}} = \frac{1}{6R} \quad (2.32)$$

Das Symbol R für den Rotations-Diffusionskoeffizienten wird hier in Übereinstimmung mit der Notation von Jack H. Freed eingeführt [Schneider 89].

Die Bewegung einer kugelförmigen Sonde, wie z.B. TEMPO, in einem isotropen Medium ist eine isotrope Rotationsdiffusion und kann durch eine Korrelationszeit τ_r charakterisiert werden. Über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$\tau_r = \frac{4\pi r^3 \eta}{3k_B T} \quad (2.33)$$

hängt sie vom Solvatationsradius r , der Viskosität η des Mediums und der absoluten Temperatur T ab; k_B ist die Boltzmann-Konstante. Die hier relevante Mikroviskosität η kann sich in mesoskopisch strukturierten Proben wie den in dieser Arbeit untersuchten Nanokompositen von der makroskopischen Viskosität unterscheiden.

Bei Rotationsbewegungen einer Spinsonde werden die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Kernspins sowie deren räumliche Ausrichtung in Bezug auf das Magnetfeld zeitlich verändert. Dadurch kommt es zu Fluktuationen der lokalen Magnetfelder, was die Linien im EPR-Spektrum verbreitert. Die Stärke der Verbreiterung hängt vom Hyperfeinwechselwirkungstensor bzw. dem g -Tensor ab. Sind diese Parameter bekannt, kann aus Linienbreiten und -intensitäten aus Spektren mit isotroper Rotationsdiffusion im Bereich schneller Bewegungen ($5 \times 10^{-11} < \tau_r < 10^{-9}$) die Rotationskorrelationszeit τ_r bestimmt werden [Kivelson 60, Freed 63]. Für ^{14}N -Nitroxidradikale besteht ein Zusammenhang

zwischen der Rotationskorrelationszeit τ_r und den Intensitäten der drei Übergänge $I = -1, 0, +1$ bzw. deren Linienbreiten $\Delta H = -1, 0, +1$ [Buchachenko 74]:

$$\tau_r' = 6,8 \times 10^{-10} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I(0)}{I(+1)}} - \sqrt{\frac{I(0)}{I(-1)}} \right) \quad (2.34)$$

$$\tau_r'' = 6,7 \times 10^{-10} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I(0)}{I(+1)}} + \sqrt{\frac{I(0)}{I(-1)}} - 2 \right) \quad (2.35)$$

$$\tau_r''' = 6,6 \times 10^{-10} \Delta H(+1) \left(\sqrt{\frac{I(+1)}{I(-1)}} - 1 \right) \quad (2.36)$$

Eine isotrope Bewegung liegt vor, wenn alle drei Werte von τ_r übereinstimmen.

Anisotrope Bewegungen der Sondenmoleküle

Zur Veranschaulichung soll hier als Beispiel ein zylindrisches Molekül in einem isotropen Medium dienen, das zwei unterschiedliche Rotationskorrelationszeiten τ_{\parallel} und τ_{\perp} parallel und senkrecht zur Längsachse des Moleküls besitzt. Beispielsweise ist die Bewegung eines sondentragenden Tensids in der Tensidschicht auf einer Tonoberfläche eingeschränkt und die Rotation um die Achse, die parallel zur Alkylkette liegt, ist bevorzugt. Der Zusammenhang von Rotations-Diffusionskoeffizienten und hydrodynamischen Eigenschaften wird dann über eine allgemeinere Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben:

$$R = k_B T \Xi^{-1} \quad (2.37)$$

mit Ξ als 3×3 -Matrix, die aus den Rotationsreibungskoeffizienten Ξ_{ii} besteht. Bei zylindrischen Molekülen, die sich um Haupt- und Nebenachse drehen, bleiben nach einer Matrix-Diagonalisierung nur die Elemente Ξ_{\parallel} und Ξ_{\perp} übrig.

Die Beziehung zwischen Ξ_{\parallel} bzw. Ξ_{\perp} und der Umgebungsviskosität und der Länge bzw. dem Radius des Zylinders kann wie folgt beschrieben werden [Tirado 79, Tirado 80]: Mit dem Operator für anisotrope Rotationsdiffusion eines starren Körpers [Favro 65] wird die Smoluchowski-Gleichung zu

$$\Gamma_{\Omega} = \nabla_{\Omega} \cdot R \cdot \nabla_{\Omega} \quad (2.38)$$

Die Wignerschen Rotationsmatrix-Elemente $D_{m,n}^l$ sind Eigenfunktionen des Operators Γ_Ω wenn

$$R = \begin{pmatrix} R_\perp & 0 & 0 \\ 0 & R_\perp & 0 \\ 0 & 0 & R_\parallel \end{pmatrix}$$

Bei axialer Diffusion gilt $R_\perp = k_B T / \Xi_\perp$ und $R_\parallel = k_B T / \Xi_\parallel$. Für die Rotationsdiffusion einer zylindrischen Sonde im Molekülkoordinatensystem lautet die Eigenwert-Gleichung

$$\Gamma_\Omega D_{m,n}^l = \lambda_m^l D_{m,n}^l \quad (2.39)$$

wobei die λ_m^l über

$$\lambda_m^l = l(l+1)R_\perp + m^2(R_\parallel - R_\perp) \quad (2.40)$$

mit den Rotations-Diffusionskoeffizienten verknüpft sind. Mit diesen beiden Gleichungen können alle Auto- und Kreuzkorrelationszeiten für die axiale Rotation eines symmetrischen Moleküls im isotropen Medium bestimmt werden. Aus der Autokorrelation von $D_{2,0}^2(\Omega)$ und dem Reibungskoeffizienten Ξ_\parallel bzw. von $D_{0,0}^2(\Omega)$ und dem Reibungskoeffizienten Ξ_\perp können die Rotationskorrelationszeiten τ_\parallel (um die z -Achse) und τ_\perp (in der xy -Ebene) berechnet werden [Tirado 79, Tirado 80].

$$\tau_\parallel = (\lambda_2^2)^{-1} = \frac{\Xi_\parallel}{4k_B T} \cdot \frac{1 + \Xi_\parallel}{2\Xi_\perp} \quad (2.41)$$

$$\tau_\perp = (\lambda_0^2)^{-1} = \frac{\Xi_\perp}{6k_B T} \quad (2.42)$$

2.1.5 Relaxation

Im EPR-Experiment wird die zu untersuchende Probe durch die eingestrahlte Mikrowelle elektromagnetisch angeregt. Im klassischen Bild bedeutet das, dass die makroskopische Magnetisierung, die sich aus der Summe der magnetischen Momente aller Spins ergibt, um eine Achse präzediert. Bisher wurde bei den theoretischen Beschreibungen noch nicht berücksichtigt, dass ein Spinsystem thermisch an die Umgebung gekoppelt ist. Die induzierte Magnetisierung würde ohne diese thermische Kopplung unendlich lange weiter präzedieren; tatsächlich aber kehrt sie in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurück, in dem die Überlagerung verschiedener Zustände nichtkohärent ist. Die Rückkehr zum Gleichgewicht

wird durch thermische Bewegung verursacht, die zu stochastischen Modulationen der Wechselwirkungen im Spin-Hamiltonoperator führen [Spiess 78].

Die Relaxationseffekte werden durch die Relaxationszeiten T_1 und T_2 phänomenologisch beschrieben [Bloch 46]. T_1 wird als *longitudinale Relaxationszeit* bezeichnet und beschreibt die Rückkehr der Magnetisierung in z -Richtung, also die Relaxation der Population in Richtung der Boltzmannverteilung (Gleichgewichtspolarisation). T_2 , die *transversale Relaxationszeit*, ist die charakteristische Zeit, in der die Kohärenz der in der xy -Ebene präzedierenden Einzelspins verloren geht. Jedes Mitglied des Spinensembles erfährt aufgrund stochastisch fluktuierender Magnetfelder ein anderes Magnetfeld, so dass sich eine Verteilung der Larmorfrequenzen und eine Dephasierung der Magnetisierung ergibt. Meist können die Relaxationsprozesse durch exponentiellen Abfall beschrieben werden. Im Festkörper wird T_2 auch als *Phasengedächtniszeit* bezeichnet und es gilt normalerweise $T_1 \gg T_2$; in Flüssigkeiten ist $T_1 \approx T_2$. Zur Bestimmung von T_1 und T_2 sei hier auf Kapitel 2.2.4 verwiesen.

2.2 EPR-Experimente

In der EPR arbeitet man entweder in der Dauerstrich- (cw, *engl.* continuous wave) oder der Puls-Methode. Bei der cw-Methode [Weil 94] entsteht das Spektrum durch Einstrahlen einer konstanten Mikrowellenfrequenz, während das Magnetfeld im Verlauf der Messung variiert wird. Diese Variation ist im Vergleich zu den anderen Wechselwirkungen der Probe so langsam, dass der in Kapitel 2.1.1 beschriebene Spin-Hamiltonoperator als zeitunabhängig angesehen werden kann. Bei der Puls-Methode [Schweiger 01] wird das Spektrum durch einen Mikrowellenimpuls bei konstantem Magnetfeld erzeugt; dieser Puls führt hingegen zu einer Zeitabhängigkeit des effektiven Hamiltonoperators.

Zur Aufnahme aller EPR-Spektren stand ein kommerzielles EPR-Spektrometer der Firma Bruker, das Elexsys 580, mit einer durchstimmbaren Arbeitsfrequenz von $\nu = 9,1 - 10,1$ GHz (X-Band) zur Verfügung. Spektrometerskizzen für den cw- und den Pulsaufbau sind in den Abbildungen 2.4 bzw. 2.11 zu sehen.

2.2.1 Das cw-Spektrometer

In Abbildung 2.4 ist schematisch der Aufbau eines cw-Spektrometers dargestellt, er wird im Folgenden beschrieben.

Im cw-Experiment wird die Mikrowelle durch eine Gunn-Diode erzeugt. Durch Rückkopplung an einen Hohlraumresonator wird sie frequenzstabilisiert; sie ist kontinuierlich und phasenstabil und wird in einen Messarm und einen Referenzarm aufgeteilt. Im Messarm dämpft ein Regler (*engl.* attenuation) die Mikrowelle, um die Sättigung der Spinübergänge zu vermeiden; im Referenzarm optimiert ein ähnlicher Regler (*engl.* bias) ihre Leistung, um die

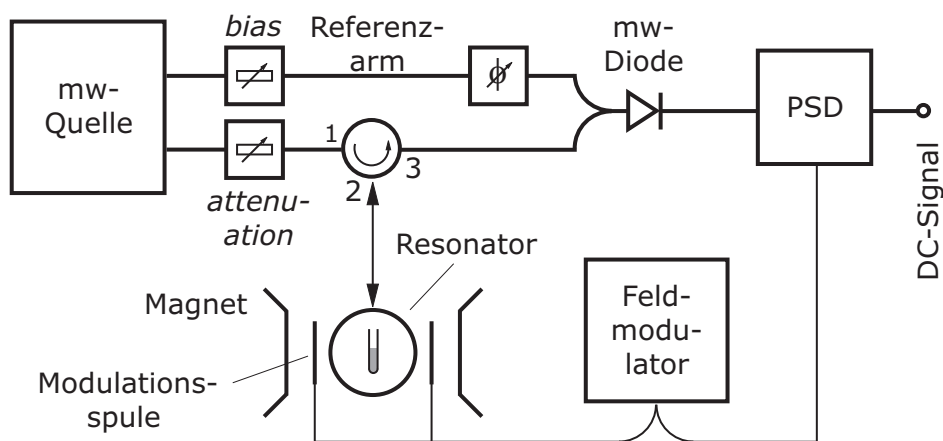


Abbildung 2.4: cw-Spektrometerskizze.

Detektordiode auf ihren Arbeitspunkt einzustellen. Dadurch wird bei der Messung höchste Empfindlichkeit und eine unverfälschte Linienform erreicht. Ein Phasenregler im Referenzarm stimmt die Phasen von Mikrowelle im Referenz- und Mikrowelle im Messarm bei der Einstellung des Spektrometers aufeinander ab. Über einen Zirkulator gelangt die Mikrowelle vom Messarm in den Probenkopf und wird in den Resonator eingekoppelt. Die reflektierte Leistung wird über den Zirkulator und eine Mikrowellendiode schließlich in den phasensensitiven Detektor (PSD) geleitet. Das Spektrometer wird außerhalb der Resonanzbedingung der Probe zunächst so abgestimmt, dass möglichst wenig Leistung reflektiert wird. Spinresonanz führt dann zu einer zusätzlichen Absorption von Mikrowelle durch die Probe, die wiederum eine leichte Verstimmung der Resonatorämpfung erzeugt. Dadurch wird mehr Mikrowellenleistung am Resonator reflektiert, die dann als Resonanzsignal detektiert wird.

Allerdings ist die Änderung der Mikrowellenleistung durch EPR-Absorption meistens so klein, dass sie nicht ohne Weiteres als Gleichspannungsänderung am Detektorausgang gemessen werden kann [Schneider 71]. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu maximieren, wird darum das äußere Magnetfeld sinusförmig moduliert, wodurch das Absorptionssignal oszilliert, nicht aber das Rauschen. Nach der phasenempfindlichen Detektion mit dieser Modulationsfrequenz ist das erhaltene Spektrum dann nicht das Absorptionsspektrum der Probe (siehe (a) in Abbildung 2.5), sondern die erste Ableitung von diesem in einer besseren Auflösung (siehe (b) in Abbildung 2.5). Das Prinzip der Feldmodulation zeigt Abbildung 2.5.

Die Feldmodulation am Probenort wird durch Modulationsspulen am Resonator erzeugt; gespeist werden diese über einen Modulationsgenerator. Allgemein steigt bei der Feldmodulation die Empfindlichkeit eines cw-Experiments mit der Modulationsamplitude ΔB_0 , solange sie nicht die Linienbreite des Absorptionssignals der paramagnetischen Probe überschreitet. Für eine hohe spektrale Auflösung bei konzentrierten Proben sollte ΔB_0 fünfmal kleiner sein als die peak-to-peak Linienbreite ΔB_{pp} der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums; bei signalschwachen Proben sollte ΔB_0 nur dreimal kleiner sein als ΔB_{pp} [Jeschke 06]. Die Feld-

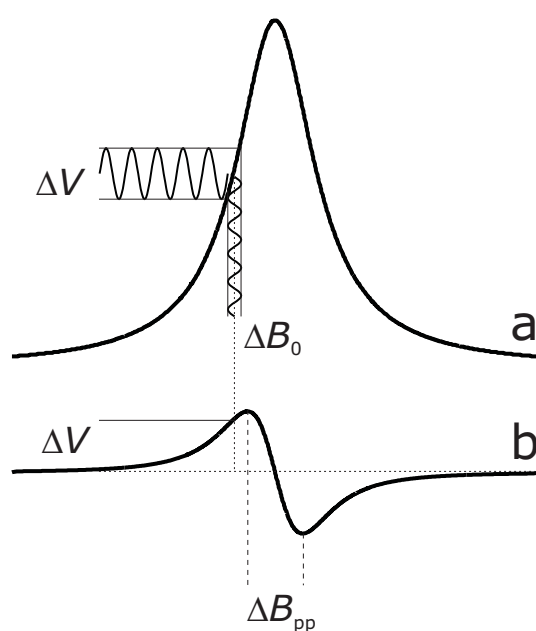


Abbildung 2.5: Die Feldmodulation liefert die erste Ableitung (b) des Absorptionsspektrums (a) einer paramagnetischen Probe und erklärt so die Linienform von cw-EPR-Spektren. Dabei ist ΔB_{pp} die peak-to-peak Linienbreite, ΔB_0 die Modulationsamplitude des Magnetfelds und ΔV die daraus resultierende Modulationsamplitude der Mikrowelle.

modulation setzt sich an der Absorptionskurve des paramagnetischen Zentrums in eine Amplitudenmodulation ΔV der eingestrahlten Mikrowelle um. Daraus resultiert die Verstärkung des Resonanzsignals im PSD.

2.2.2 Das cw-Experiment

Die in dieser Arbeit verwendeten Spinsonden waren Nitroxidradikale; anhand dieser Proben soll hier das cw-Experiment beschrieben werden.

Bringt man eine Probe mit einem freien Elektron in ein Magnetfeld, so spalten sich die Energieniveaus des Elektronenspins in $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$. Aufgrund der Hyperfeinkopplung zum Stickstoff der Nitroxidgruppe, spaltet sich jedes dieser Energieniveaus wiederum auf. Da der Stickstoff einen Kernspin von $m_I = 1$ hat, entstehen so insgesamt sechs Energieniveaus. Strahlt man nun im cw-Experiment eine konstante Mikrowelle ein und variiert das Magnetfeld im Verlauf der Messung, so finden bei definierten Feldstärken Spinübergänge statt. Bedingt durch die Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ sind drei Übergänge möglich. Durch die Feldmodulation zeigt das gemessene Spektrum so drei Linien als jeweils erste Ableitung der Absorption der Mikrowelle in Abhängigkeit von der Stärke des statischen Magnetfeldes. Abbildung 2.6 zeigt die Aufspaltung der Elektronenspinneiveaus und die daraus resultierende Tripletstruktur des Nitroxidspektrums.

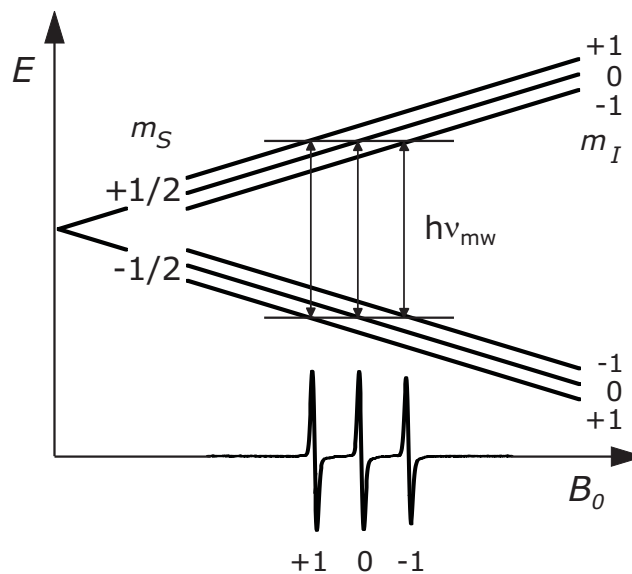


Abbildung 2.6: cw-EPR-Spektrum einer Nitroxidprobe bei konstanter Mikrowelle und veränderlichem Magnetfeld: Jedes Elektronenspinniveau spaltet $(2I+1=3)$ -fach auf; das daraus resultierende Nitroxidspektrum hat eine Tripletstruktur.

Die Resonanzfrequenz der Probe hängt auch von ihrer Orientierung bezogen auf das äußere Magnetfeld ab, d.h. die Bewegung der Spinsonde beeinflusst die spektrale Linienform. Die Breite des Aufspaltungsmusters im Spektrum, genannt $2A'_{zz}$, ist mit 6,8 mT maximal, wenn das $2p_z$ -Orbital des Stickstoffs der Nitroxidgruppe parallel zur z -Achse in Magnetfeldrichtung liegt. Liegt das $2p_z$ -Orbital orthogonal dazu, resultiert das in der kleinsten Aufspaltung von etwa 1,2 mT. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.7 computersimulierte Spektren mit verschiedenen Aufspaltungen: $2A'_{zz}$ wird gemessen vom Tieffeld-Maximum bis zum Hochfeld-Minimum des Spektrums; aus diesem Zahlenwert lassen sich dann letztendlich Rotationskorrelationszeiten zwischen 10 ps und 1 μ s bestimmen [Freed 76, Berliner 98, Schneider 89].

Ist die Bewegung der Spinsonde auf der Zeitskala des cw-Experiments schnell ($\tau_r < 10$ ps), resultiert daraus ein einfaches Spektrum: Jede Spinsonde in der Probe liefert ein Spektrum mit einer gemittelten Orientierung zum äußeren Magnetfeld; die Überlagerung all dieser Spektren ergibt ein einfaches Nitroxidspektrum mit Tripletstruktur und einheitlicher Linienbreite. Bei Rotationskorrelationszeiten zwischen 10 ps und 3 ns weisen die Spektren zwar noch eine einfache Tripletstruktur auf, doch sind die drei Linienbreiten verschieden. Ist die Bewegung der Spinsonde auf der Zeitskala des cw-Experiments hingegen langsam ($\tau_r > 3,5$ ns), so ergibt sich ein anisotropes Spektrum: Bei der Messung hat jede Spinsonde eine andere Orientierung zum Magnetfeld, weshalb die Überlagerung der Einzelspektren der Sonden in der Probe ein Spektrum mit komplizierterem Aufspaltungsmuster liefert. Bei Rotationskorrelationszeiten von $\tau_r > 1$ μ s ergibt sich ein Pulverspektrum. Für 10 ps $< \tau_r < 1$ μ s wird die Hyperfein-

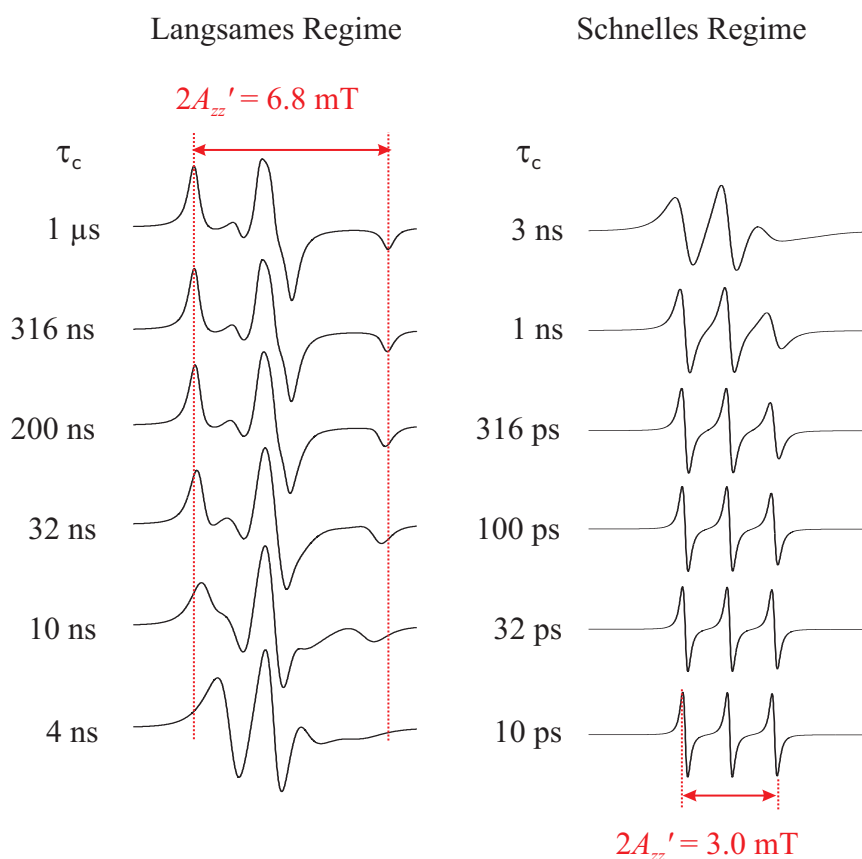


Abbildung 2.7: Computersimulierte Spektren mit verschiedenen Aufspaltungsmustern und Rotationskorrelationszeiten zwischen 10 ps und 1 μ s.

aufspaltung teilweise gemittelt, so dass τ_r aus der resultierenden Linienform ermittelt werden kann.

In der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen ist τ_r temperaturabhängig. So kann durch Temperaturänderung und die daraus resultierenden verschiedenen Werte von τ_r Information über die Dynamik, Ordnung und mikroskopische Struktur der Tensidschicht in einem weiten Temperaturintervall bestimmt werden [Cramer 02]. Bei Auftragung von $2A'_{zz}$ gegen die Temperatur T auf Grundlage der Beziehung $\ln \tau_r^{-1} \sim \frac{1}{T}$ lässt sich verdeutlichen, in welchem Temperaturbereich sich $2A'_{zz}$ stark ändert und die Dynamik in der Probe mit steigender Temperatur zunimmt, also $2A'_{zz}$ abnimmt; Abbildung 2.8 zeigt diese Auftragung bei einer Aktivierungsenergie der Komponente von 40 kJmol^{-1} .

Liegen in einer Probe Komponenten mit verschiedenen τ_r vor, also eine langsamere und eine schnellere Komponente, so resultiert das in einem Mischspektrum aus den in Abbildung 2.7 gezeigten Einzelspektren. Abbildung 2.9 zeigt Mischspektren, in denen die Komponenten mit unterschiedlichen τ_r im Verhältnis 1:1 gemischt sind; in Bild (1) liegen die Korrelationszeiten

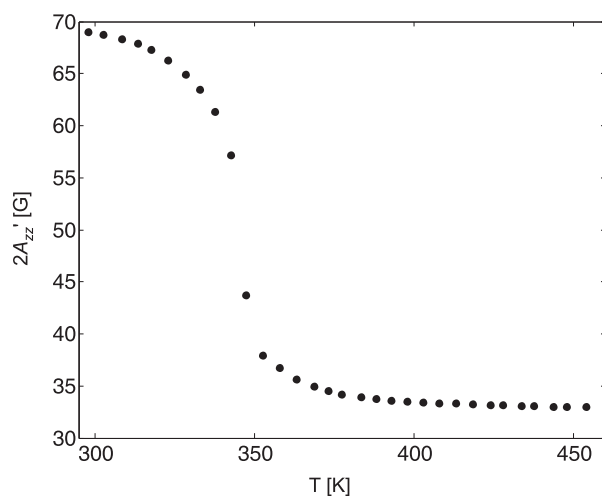


Abbildung 2.8: Die Auftragung von $2A'_{zz}$ gegen die Temperatur zeigt, in welchem Temperaturbereich sich die Dynamik der Probe deutlich ändert, wie also $2A'_{zz}$ mit steigender Temperatur abnimmt.

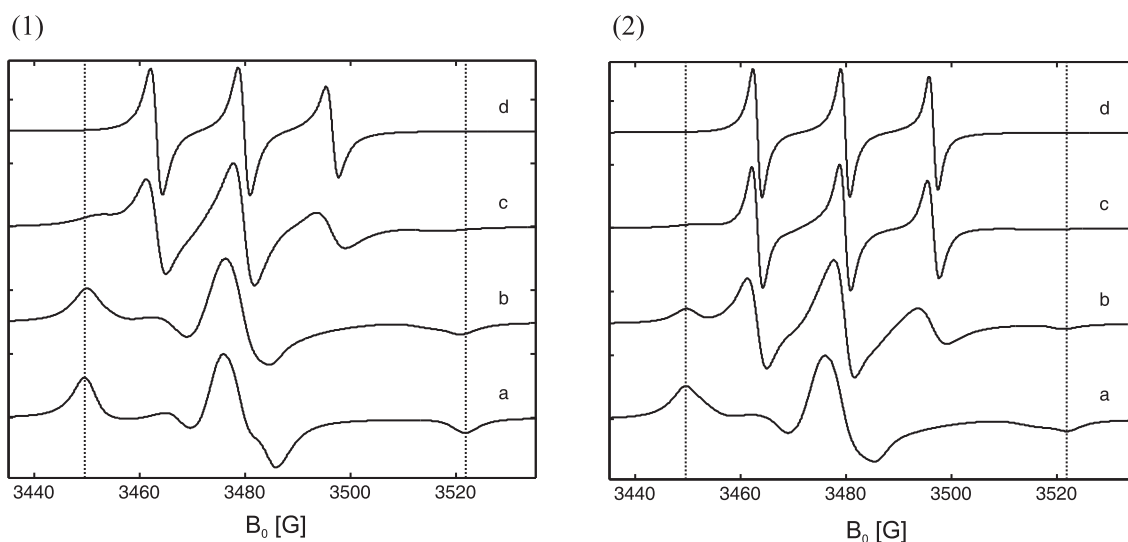


Abbildung 2.9: Computersimulierte Mischspektren von Proben, in denen sich die Rotationskorrelationszeiten τ_r der Komponenten um (1) eine bzw. (2) zwei Dekaden unterscheiden. (1) a: $1 \mu\text{s} / 100 \text{ ns}$, b: $100 \text{ ns} / 10 \text{ ns}$, c: $10 \text{ ns} / 1 \text{ ns}$, d: $1 \text{ ns} / 0,1 \text{ ns}$. (2) a: $1 \mu\text{s} / 10 \text{ ns}$, b: $100 \text{ ns} / 1 \text{ ns}$, c: $10 \text{ ns} / 0,1 \text{ ns}$, d: $1 \text{ ns} / 0,01 \text{ ns}$. Das Mischungsverhältnis ist jeweils 1:1.

jeweils eine Dekade auseinander, in Bild (2) unterscheiden sie sich um zwei Dekaden. Die Spektren 1a und b zeigen nur langsame Komponente, in 1d hingegen ist nur schnelle Komponente zu sehen. So ist das Spektrum 1c die empfindlichste und somit informativste Quelle zur Bestimmung der langsamen und schnellen Fraktionen einer Probe; hier gilt $\tau_{r1} = 10 \text{ ns}$ und $\tau_{r2} = 1 \text{ ns}$. Liegen die Korrelationszeiten allerdings zwei Dekaden auseinander,

ergeben sich andere Spektren. Wie schon Spektrum 1a zeigt auch 2a nur langsame Komponente, aber die Spektren 2c und d fast nur bzw. nur schnelle Komponente; hier ist das Spektrum 2b das interessanteste, wo gilt $\tau_{r1} = 100$ ns und $\tau_{r2} = 1$ ns.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren entsprechen in dem für die Unterscheidung der Komponenten günstigsten Temperaturbereich am ehesten Spektrum 1c (siehe Kapitel 4.1), wengleich auch der Unterschied der experimentellen τ_r zwischen einer und zwei Dekaden liegen mag. Abbildung 2.10 illustriert computersimulierte Mischspektren einer Probe mit Komponenten mit $\tau_{r1} = 10$ ns und $\tau_{r2} = 1$ ns in unterschiedlichen Anteilen. Das jeweilige Mischungsverhältnis ist in der Abbildung angegeben: Im untersten Spektrum dominiert mit einem Anteil von 80% die langsamere Komponente mit $\tau_{r1} = 10$ ns; ihr Anteil nimmt vom untersten zum obersten Spektrum ab und beträgt dann nur noch 20%; dort dominiert die schnellere Komponente mit $\tau_{r2} = 1$ ns.

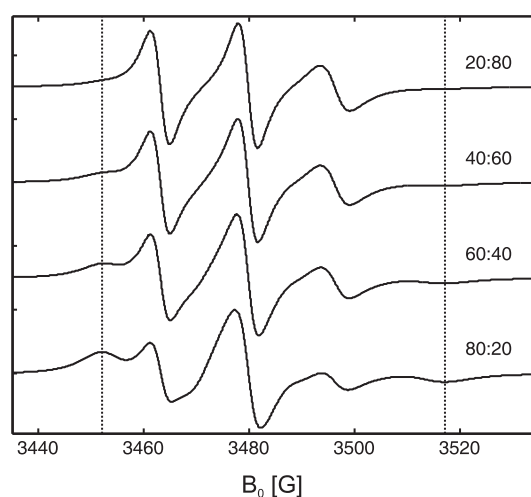


Abbildung 2.10: Computersimulierte Mischspektren von Proben, die Komponenten mit Rotationskorrelationszeiten von $\tau_{r1} = 10$ ns und $\tau_{r2} = 1$ ns enthalten. Im Mischungsverhältnis ist jeweils der Anteil der langsamen zur schnellen Komponente angegeben.

2.2.3 Das Puls-Spektrometer

Das Grundprinzip für den Aufbau eines Puls-Spektrometers ist verwandt mit dem eines cw-Spektrometers; es kommen nur einige wenige Bauelemente hinzu. Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau eines Puls-Spektrometers.

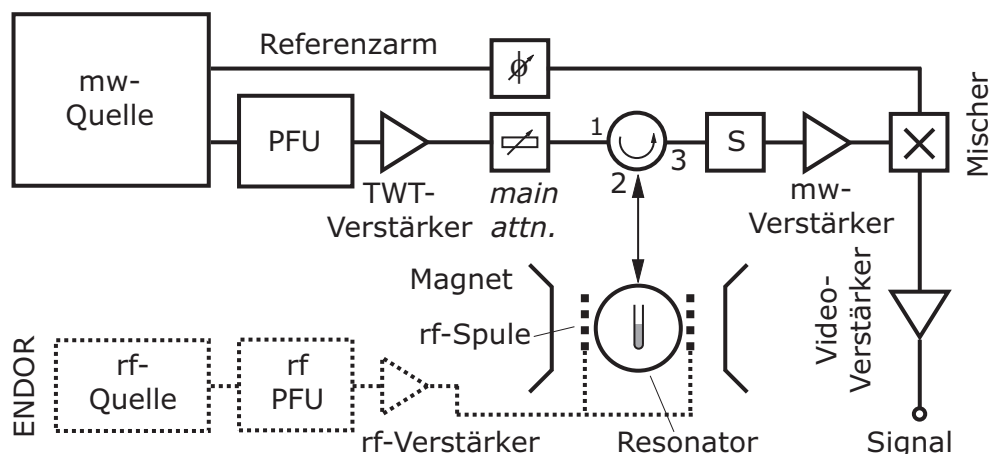


Abbildung 2.11: Puls-Spektrometerskizze.

Zur Erzeugung der Pulse wird die Mikrowelle im Messarm in weitere acht Arme verteilt, die hier als Pulsformeinheit (PFU, *engl.* pulse forming unit) bezeichnet werden. In ihnen gibt es jeweils einen Phasenverschieber, ein variables Dämpfungsglied und eine sehr schnelle, pulsformende Schaltdiode, die sehr kurze Mikrowellenpulse (bis hinunter zu 8 ns Länge) mit variabler Stärke und Phase erzeugen kann. Dies ist für viele EPR-Experimente wichtig. Die verschiedenen Kanäle werden schließlich wieder zusammengeführt und in einen Wanderfeld-Röhrenverstärker (TWT, *engl.* travelling wave tube) geleitet. Dort werden die Mikrowellenpulse bis zu einer Leistung von 1 kW verstärkt, da die natürliche Leistung der Gunn-Diode als Mikrowellenquelle nicht ausreicht. Wie auch beim cw-Spektrometer gelangt die Mikrowelle über einen Zirkulator in den Probenkopf und wird in den Resonator eingekoppelt. Der Zirkulator leitet dann auch hier die vom Resonator emittierte Leistung in den Detektionskanal, wobei eine schnelle Schaltdiode (S) den Detektor vor den starken Mikrowellenpulsen schützt. Dadurch kann in kurzen Zeiten vor und nach einem Puls nicht detektiert werden; diese Totzeiten betragen typischerweise 100 ns.

Um ENDOR-Experimente durchzuführen, muss neben dem Mikrowellenpuls auch ein Radiofrequenzpuls in den Probenkopf eingestrahlt werden. Die Steuerung der Pulse erfolgt über eine Radiofrequenz-Pulsformeinheit (rf PFU). Diese erzeugt Hochfrequenzpulse im Bereich von 0,1 bis 100 MHz; sie werden verstärkt und in den Probenkopf geleitet. Der ENDOR-Probenkopf besteht aus einem zylindrischen Resonator mit einem zusätzlichen dielektrischen Saphir-Ring, der die magnetische Feldstärke der Mikrowellenpulse am Probenort konzentriert. Innerhalb des Saphirs befindet sich ein rechteckiges Helmholtz-Spulenpaar, das die Radiofrequenz einkoppelt.

2.2.4 Das Hahn-Echo

Die transversale Relaxationszeit T_2 kann durch ein einfaches Pulsexperiment, das Hahn-Echo-Experiment bestimmt werden. Die Pulssequenz [Hahn 50] für diese Messung ist in Abbildung 2.12 dargestellt: Auf einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls, der die Magnetisierung aus der z - in die y -Richtung lenkt, folgt nach einer Evolutionszeit τ , in der die Magnetisierung in der xy -Ebene dephasiert, ein π -Puls. Dieser spiegelt die Magnetisierungsvektoren an der xz -Ebene und refokussiert sie nach einer zweiten Evolutionszeit τ . Das detektierte Signal wird als **Hahn-Echo**, in der EPR auch als Elektronen-Spin-Echo (ESE) bezeichnet.

Aufgrund anisotroper Wechselwirkungen verbreitern sich die Linien im Festkörperspektrum inhomogen, die Resonanzfrequenzen unterliegen einer breiten Verteilung. Sind diese Inhomogenitäten konstant, kann das Hahn-Echo-Experiment die inhomogene Dephasierung rückgängig machen und somit die statische Verteilung der Resonanzfrequenz von den Fluktuationen trennen, die die transversale Relaxation verursachen. Der Echozerfall bei zunehmenden Pulsabstand τ liefert T_2 . Im einfachsten Fall nimmt die Echoamplitude bzw. die Magnetisierung exponentiell ab; daraus lässt sich dann T_2 bestimmen.

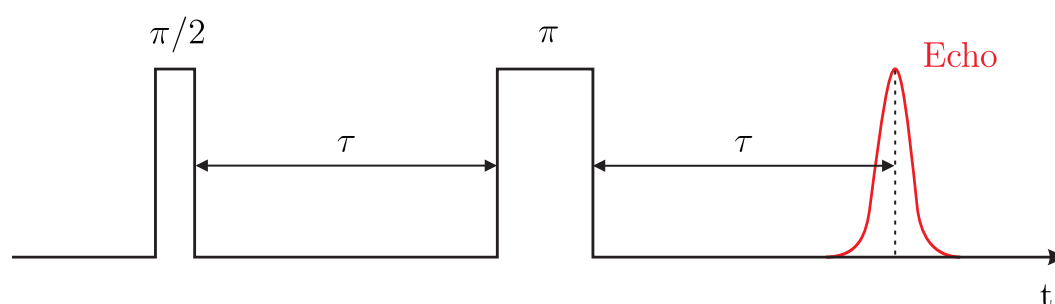


Abbildung 2.12: Pulssequenz des Hahn-Echos.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 kann durch ein Sättigungs-Erholungsexperiment (*engl.* saturation recovery) ermittelt werden. Dabei werden durch Einstrahlen eines langen Mikrowellenpulses zunächst die Energieniveaus gesättigt, es kommt zu einer Gleichbesetzung. Die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht wird durch ein Hahn-Echo verfolgt. Dabei wird der Abstand des Sättigungspulses zum Hahn-Echo variiert, woraus sich ein exponentieller Wiederaufbau der Gleichgewichtspolarisation und damit der Echointensität mit der Zeitkonstanten T_1 ergibt.

Durch Messen der Relaxationszeiten an verschiedenen Positionen im Pulverspektrum können Aussagen über die Art der Bewegung von Spinsonden gemacht und durch Simulationen überprüft werden. Temperaturabhängige Messungen erlauben es, Aktivierungsenergien relaxierender Bewegungsprozesse zu bestimmen. Da die Sonde an die Dynamik der Umgebung gekoppelt ist, können Informationen eben auch über das Umfeld der Sonde gewonnen werden. Außerdem kann mit Hilfe des Hahn-Echos durch Variation des äußeren Magnetfelds

ein echo-detektiertes EPR-Spektrum gemessen werden; das Maximum des aufgenommenen EPR-Pulverspektrums ohne Feldmodulation liefert das Magnetfeld, welches für weitere Puls-EPR-Experimente die höchste Signalintensität der Probe verspricht. Auf diese Weise werden die Resonanzfrequenzen für die ENDOR- und ESEEM-Versuche optimiert.

2.2.5 Das ENDOR-Experiment

Hyperfeinkopplungen von Elektronen- und Kernspins können mit EPR und NMR aufgezeichnet werden. Oft ist die Auflösung von EPR-Spektren aber nicht ausreichend, um alle relevanten Parameter des Spin-Hamiltonoperators zu bestimmen. Grund hierfür ist vor allem die Zahl möglicher Übergänge in einem Spinsystem, in dem ein Elektronenspin stets mit mehreren Kernspins koppelt. Die Anzahl der Elektronenübergänge N_e steigt multiplikativ für m Kernspins mit den Spinquantenzahlen \mathbf{I}_k :

$$N_e = \prod_{k=1}^m (2I_k + 1) \quad (2.43)$$

Einfacher wird es, wenn Kernspinübergänge beobachtet werden; hier ist jeder Kernspin mit nur einem Elektronenspin gekoppelt und die Anzahl der Übergänge N_n wächst additiv:

$$N_n = 2(2S + 1) \sum_{k=1}^m I_k \quad (2.44)$$

So wird jede Übergangsfrequenz von nur einer Hyperfeinkopplung beeinflusst und NMR-Spektren sind leichter zu interpretieren und besser aufgelöst als die entsprechenden EPR-Spektren. In paramagnetischen Substanzen allerdings, bei denen die Hyperfeinkopplung die chemische Verschiebung übersteigt, ist die EPR- gegenüber der NMR-Spektroskopie empfindlicher. ENDOR-Experimente (*engl.* **E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) liefern quasi das NMR-Spektrum paramagnetischer Stoffe indirekt über den Elektronenspin. Dabei nutzt man die größere thermische Polarisierung und das größere magnetische Moment des Elektronenspins aus [Gemperle 91, Schweiger 91, Schweiger 01].

Puls-ENDOR-Experimente kann man in drei Abschnitte unterteilen: Im ersten Abschnitt präparieren Mikrowellenpulse eine Kernmagnetisierung, die im zweiten Abschnitt durch Radiofrequenzpulse manipuliert und dann auf einen EPR-Übergang übertragen wird; im dritten Abschnitt wird sie von geeigneten Pulssequenzen schließlich detektiert.

Davies-ENDOR

Die von E. R. Davies entwickelte ENDOR-Pulssequenz [Davies 74] eignet sich zur Messung großer Hyperfeinkopplungen und basiert auf drei selektiven Mikrowellenpulsen. Die Sequenz ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Der erste Mikrowellenpuls invertiert die Polarisation eines bestimmten EPR-Übergangs, ein resonanter Radiofrequenzpuls im Anschluss verringert diese Polarisation, während ein nichtresonanter Radiofrequenzpuls sie unbeeinflusst lässt. Zwei Detektionspulse erzeugen schließlich das Elektronenspin-Echo, dessen Stärke von der Polarisation und damit also von der eingestrahlten Radiofrequenz sowie der Hyperfeinkopplung der Probe abhängt. Die Zeit T ist so kurz gewählt, dass sich die Polarisation nicht durch Relaxation regeneriert. Während des Experiments wird die Radiofrequenz variiert; das ENDOR-Spektrum entsteht durch Auftragen der Echointensität gegen die Radiofrequenz.

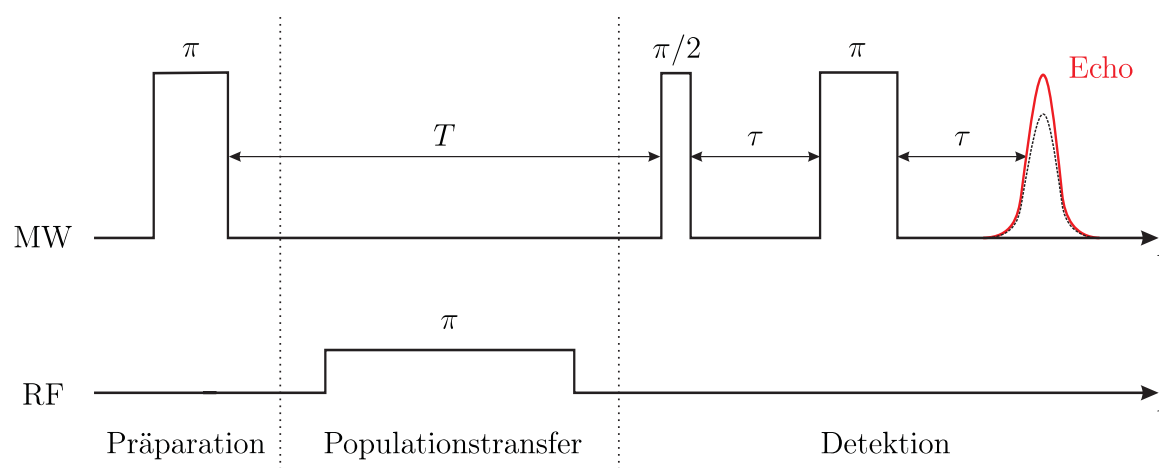


Abbildung 2.13: Pulssequenz des Davies-ENDOR-Experiments.

Bei Messung kleiner Hyperfeinkopplungen ist das Davies-ENDOR-Experiment nicht empfindlich genug. Die Anregungsbandbreite des ersten Mikrowellenpulses müsste dann so klein gewählt sein, dass nicht mehr genug Elektronenspins angeregt werden. Dieses Problem wird durch das Mims-ENDOR-Experiment gelöst.

Mims-ENDOR

Die in der hier vorliegenden Arbeit verwendete Pulssequenz ist die Mims-ENDOR-Pulssequenz. William B. Mims schlug 1965 das erste gepulste ENDOR-Experiment vor

[Mims 65]; es eignet sich zur Messung kleiner Hyperfeinkopplungen. Das Experiment basiert auf einem stimulierten Echo, wobei zwischen dem zweiten und dritten Mikrowellenpuls ein Radiofrequenzpuls eingestrahlt wird. Hier werden nichtselektive Mikrowellenpulse eingesetzt, so dass stets eine große Anzahl von Spins am Experiment teilnimmt. Die Pulssequenz ist in Abbildung 2.14 zu sehen.

Die ersten beiden $\frac{\pi}{2}$ -Mikrowellenpulse erzeugen eine Kernmagnetisierung in z -Richtung, die vom Pulsabstand τ und vom Resonanzoffset abhängt; der selektive Radiofrequenzpuls invertiert dann die erzeugte Polarisation entlang eines Hyperfeinübergangs, wenn er die Resonanzbedingung erfüllt, und der Detektionspuls schließlich erzeugt das Echosignal. Auch hier wird die durch resonante Radiofrequenzpulse veränderte Echointensität als Funktion der eingestrahlten Radiowelle gemessen.

Durch die Wahl eines entsprechenden τ -Wertes, kann der ENDOR-Effekt für eine bestimmte Größe der Hyperfeinkopplung maximiert werden, wodurch sich das Mims-ENDOR-Experiment auch zur Messung kleiner Hyperfeinkopplungen eignet.

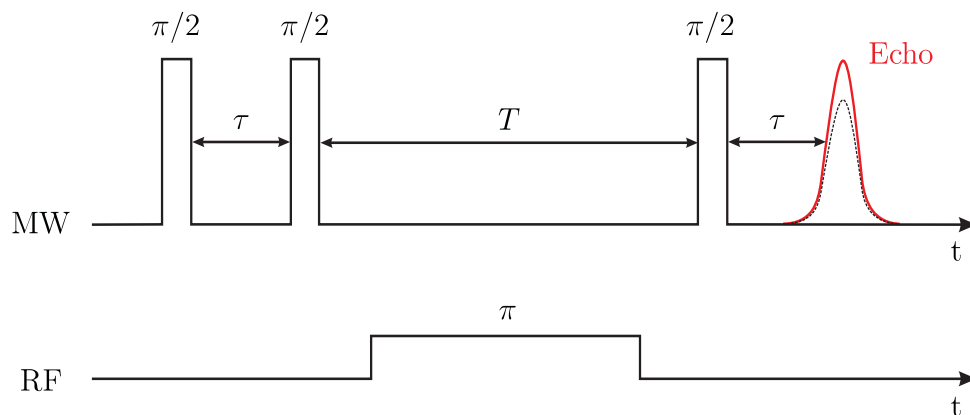


Abbildung 2.14: Pulssequenz des Mims-ENDOR-Experiments.

2.2.6 Das ESEEM-Experiment

Nicht immer ist das ENDOR-Experiment gut geeignet, um die Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Kernspins zu untersuchen. Sind die Frequenzen von Hyperfeinkopplung und Kern-Zeeman-Wechselwirkung etwa gleich groß, wird die Übergangswahrscheinlichkeit für manche ENDOR-Frequenzen gering. Außerdem ist die Empfindlichkeit des ENDOR-Experiments für Frequenzen unterhalb 3 MHz sehr gering. Dann bietet sich das ESEEM-Experiment (*engl.* **E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation) an, bei der durch eine zweite Mikrowellenfrequenz Elektronen- und Kernspin angeregt werden; die Pulssequenz ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Experiment bestand aus drei Pulsen, die ein

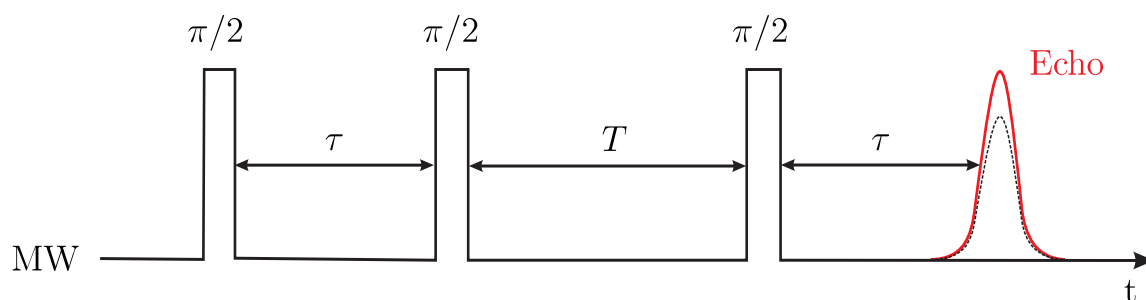


Abbildung 2.15: Pulssequenz des ESEEM-Experiments.

stimuliertes Echo erzeugen. Der erste $\frac{\pi}{2}$ -Mikrowellenpuls dreht die Magnetisierung der Elektronenspins in die xy -Ebene, der zweite überträgt die Magnetisierung auf die Kernspins. Durch diese Übertragung gelingt es, das Echosignal zu verstärken, denn die Relaxationszeit T_2 der transversalen Magnetisierung von Kernspins ist länger als die von Elektronspins [Schweiger 91]. So kann die Zeit T in einem größeren Rahmen variiert werden, ohne dass aufgrund von Relaxation die Signalintensität zu stark abnimmt. Allerdings kann Kernmagnetisierung im EPR-Experiment nicht detektiert werden, also wird sie durch einen dritten $\frac{\pi}{2}$ -Mikrowellenpuls wieder auf die Elektronenspins rücktransferiert und das Echo dann als Funktion der Zeit T gemessen. Optimierung von τ maximiert die Modulationstiefe k_0 für das gewünschte Isotop und kann zur Unterdrückung unerwünschter Modulationen (z.B. ^1H in teildeuterten Materialien) genutzt werden (siehe Abbildung 2.16).

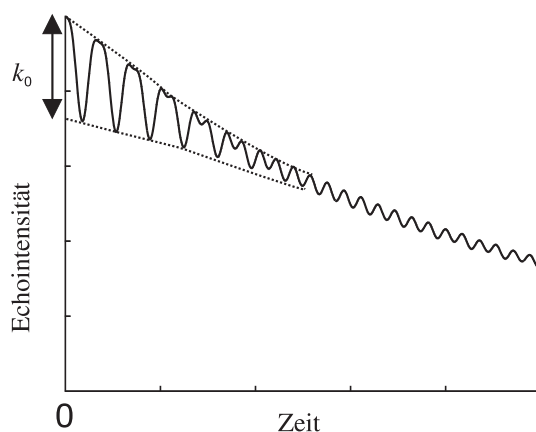


Abbildung 2.16: Modellhaftes Zeitsignal des ESEEM-Experiments mit k_0 als Modulationstiefe.

Kapitel 3

Darstellung und Charakterisierung von Polymer-Ton-Nanokompositen mit Spinmarkern

Um mit Hilfe der EPR-Spektroskopie Informationen über Dynamik und Struktur der Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen zu gewinnen, muss das System mit paramagnetischen Sonden markiert werden. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Sonden waren Nitroxidradikale; sie wurden den Proben nicht beigemischt (Spinsonde), sondern chemisch angebunden (Spinmarker). Nitroxidradikale, typische Vertreter sind PROXYL- oder TEMPO-Derivate (in dieser Arbeit 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxylcarbonsäure bzw. 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl), gehören zur Klasse stabiler Radikale, die hauptsächlich bei der Untersuchung biologischer Systeme eingesetzt werden, aber auch in CT-Komplexen (*engl.* charge transfer) Anwendung finden [Nakatsuji 99].



Abbildung 3.1: Die in dieser Arbeit verwendeten Nitroxidradikale 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxylcarbonsäure (3-Carboxy-PROXYL) und 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-Amino-TEMPO).

Nitroxidradikale erfüllen die Voraussetzungen, die an Spinmarker gestellt werden [Jeschke 04a]: Um Spektren mit einer hohen räumlichen Auflösung zu erhalten, sollte

das freie Elektron wohl lokalisiert sein; im Nitroxidradikal verteilt es sich fast gleichmäßig auf die p -Orbitale des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms, also nur über eine Bindung. Auch sollte die Wechselwirkung des Elektronenspins möglichst anisotrop sein, damit aus den EPR-Spektren Informationen über die Dynamik der Probe gewonnen werden können. Nitroxidradikale sind mit einer breiten Auswahl verschiedener funktioneller Gruppen kommerziell erhältlich und so vergleichsweise einfach chemisch umzusetzen. Dabei ist ihr Raumbedarf so gering, dass sie kaum einen störenden Einfluss auf das zu untersuchende System haben.

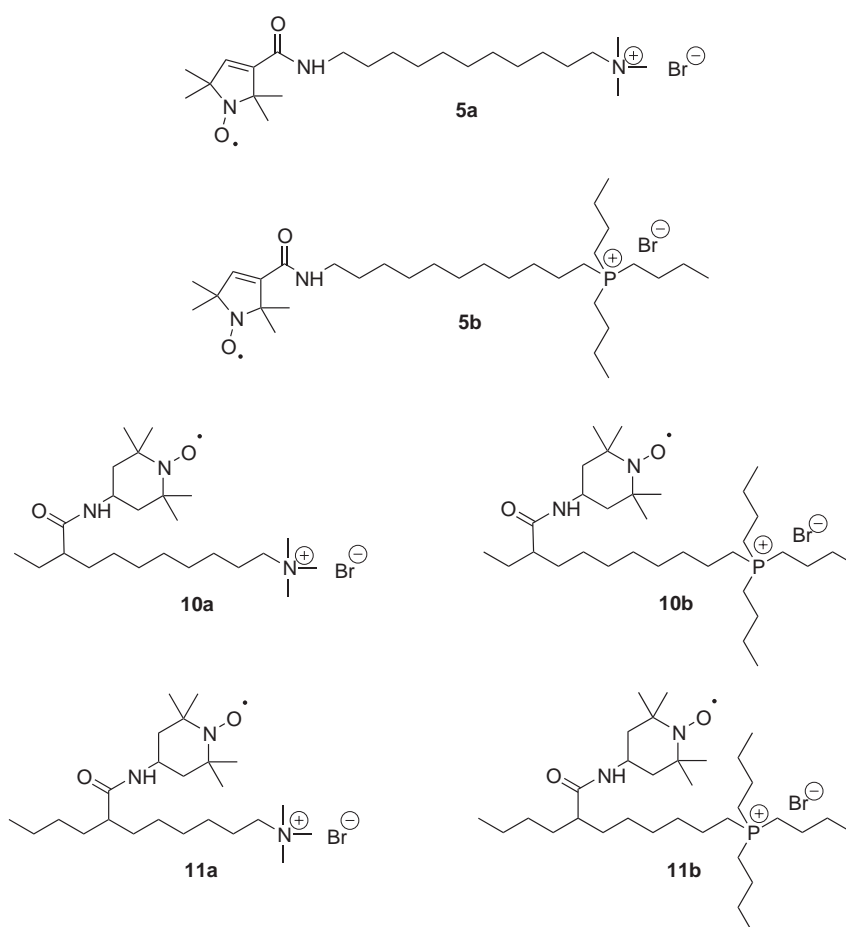


Abbildung 3.2: Die hergestellten und eingesetzten Tenside tragen Ammonium- oder Phosphoniumkopfguppen und an verschiedenen Positionen entlang der langen, hydrophoben Alkylkette eine Nitroxidradikal als Spinmarker.

Der synthetische Teil der Arbeit befasste sich mit der Darstellung verschiedener, spinmarkierter Tenside, deren Synthese und Einsatz in den untersuchten Nanokompositproben im Folgenden beschrieben werden. Einzelheiten zu den verschiedenen Syntheseschritten sind im experimentellen Teil (Anhang) angegeben.

3.1 Nitroxid-Spinmarkierung am Tensid

Um ein vollständiges Bild über Dynamik und Struktur der Tensidschicht in den Proben zu erhalten, war das synthetische Ziel, die Spinmarker an verschiedenen Positionen entlang des hydrophoben Tensidrests zu platzieren. So sollten sich Fragen klären, wie: Wie mobil ist die Tensidschicht auf dem Ton am Alkylkettenende, wie mobil ist sie direkt am Ton an der hydrophilen Kopfgruppe und wie ändert sich die Beweglichkeit bei Zugabe von Polymer? Wie ordnen sich die Tenside auf der Tonoberfläche an und sind die Spinsonden in Kontakt zum Polymer?

Bei der Darstellung der markierten Tenside wurden zwei Synthesewege verfolgt: Beim ersten wurde das Tensid jeweils am Kettenende markiert (**5a** und **5b**); beim zweiten war das Ziel, die Sonde an ausgewählten Positionen entlang des Alkylrests zu platzieren (**10a**, **10b**, **11a**, **11b**). Beide Synthesewege werden nachfolgend detailliert beschrieben. Die synthetisierten Tenside tragen Trimethylammonium- oder Tributylphosphoniumkopfgruppen mit Bromid als Gegenion. Die Kopfgruppe von Trimethylammoniumtensiden ist kleiner und baut eine stärkere Coulomb-Wechselwirkung zur hydrophilen Tonoberfläche auf als die Tributylphosphoniumkopfgruppen; dies ist von Vorteil bei der Anbindung auf dem Ton. Doch letztere sind thermisch stabiler. Dies ist wiederum bei der Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite und ihrer Vorbereitung zur Messung von Bedeutung. Quartäre Ammoniumsalze können unter basischen Bedingungen unter Bildung eines Olefins das Stickstoffatom eliminieren [Xie 01]; diese Reaktion wird als *Hofmann-Eliminierung* bezeichnet [Hofmann 51, Cope 60].

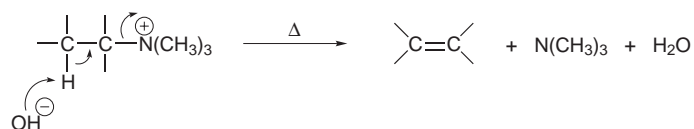


Abbildung 3.3: Hofmann-Eliminierung: Bildung eines Olefins aus Ammoniumsalz unter Abspaltung des Stickstoffatoms.

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich allerdings heraus, dass die Phosphoniumtenside einen großen Nachteil haben: Polymerketten von Polystyrol, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, dringen nicht in die Tonschichten ein, die eben hauptsächlich mit Phosphoniumtensiden belegt sind und das modifizierte Schichtsilikat dispergiert auch nicht in der Polymermatrix. Zum Vergleich wurden aber trotzdem stets beide Tensidarten bei der Darstellung und Charakterisierung des organisch-modifizierten Tons und der Nanokomposite eingesetzt. Das kann für nachfolgende Arbeiten von Nutzen sein, denn neueste Ergebnisse zeigen, dass stärker polare Polymere sehr wohl in Tonschichten eindringen können, die überwiegend

mit Phosphoniumtensiden belegt sind. Untersuchungen mit solchen Polymeren überschreiten allerdings den Rahmen dieser Arbeit, sind aber für die Zukunft geplant. Allerdings gelang es in der hier vorliegenden Arbeit, Puls-EPR-Spektren von mit Phosphoniumtensiden belegten Ton aufzunehmen und zu interpretieren; so war es möglich einen Einblick in die Struktur von modifiziertem Ton zu gewinnen.

3.1.1 Synthese von endmarkierten Tensiden

Der Syntheseweg zur Darstellung von endmarkierten Tensiden ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Bei der beschriebenen Synthese wurde von Kaliumphthalimid und 11-Bromundecanol ausgegangen und eine *Gabriel-Synthese* durchgeführt [Gabriel 87, Gibson 68]. Die Umsetzung in THF und bei erhöhter Temperatur verlief problemlos und in hohen Ausbeuten (88% d.Th.). Der zweite Syntheseschritt war eine *Appel-Reaktion*, die Substitution der Hydroxylgruppe durch ein Bromid (siehe Abbildung 3.4). Dabei lösten sich die Ausgangskomponenten **1** und CBr_4 erst im Lösungsmittel Diethylether, nachdem sie kurz im Ultraschallbad gehalten wurden. Die Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel war mit 72% d. Th. zufriedenstellend. Für den weiteren Verlauf der Synthese spaltet sich die Reaktionsfolge von nun an in zwei Arme auf.

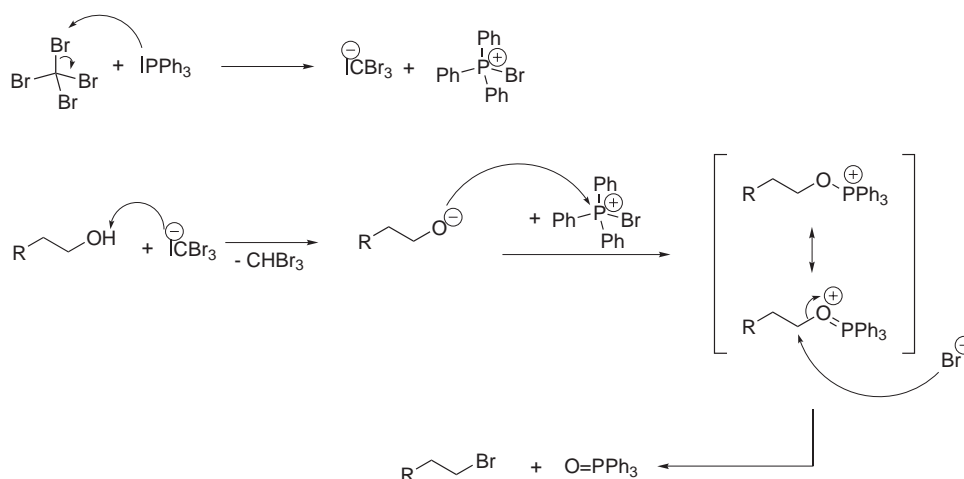


Abbildung 3.4: Mechanismus der Appel-Reaktion: Substitution einer Hydroxylgruppe durch ein Bromid. Dabei steht hier Ph für eine Phenylgruppe und R für einen beliebigen Rest.

Für die Darstellung des Tensids mit Ammoniumkopfgruppe wurde **2** zunächst mit einem Überschuss an wässriger Trimethylaminlösung versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das

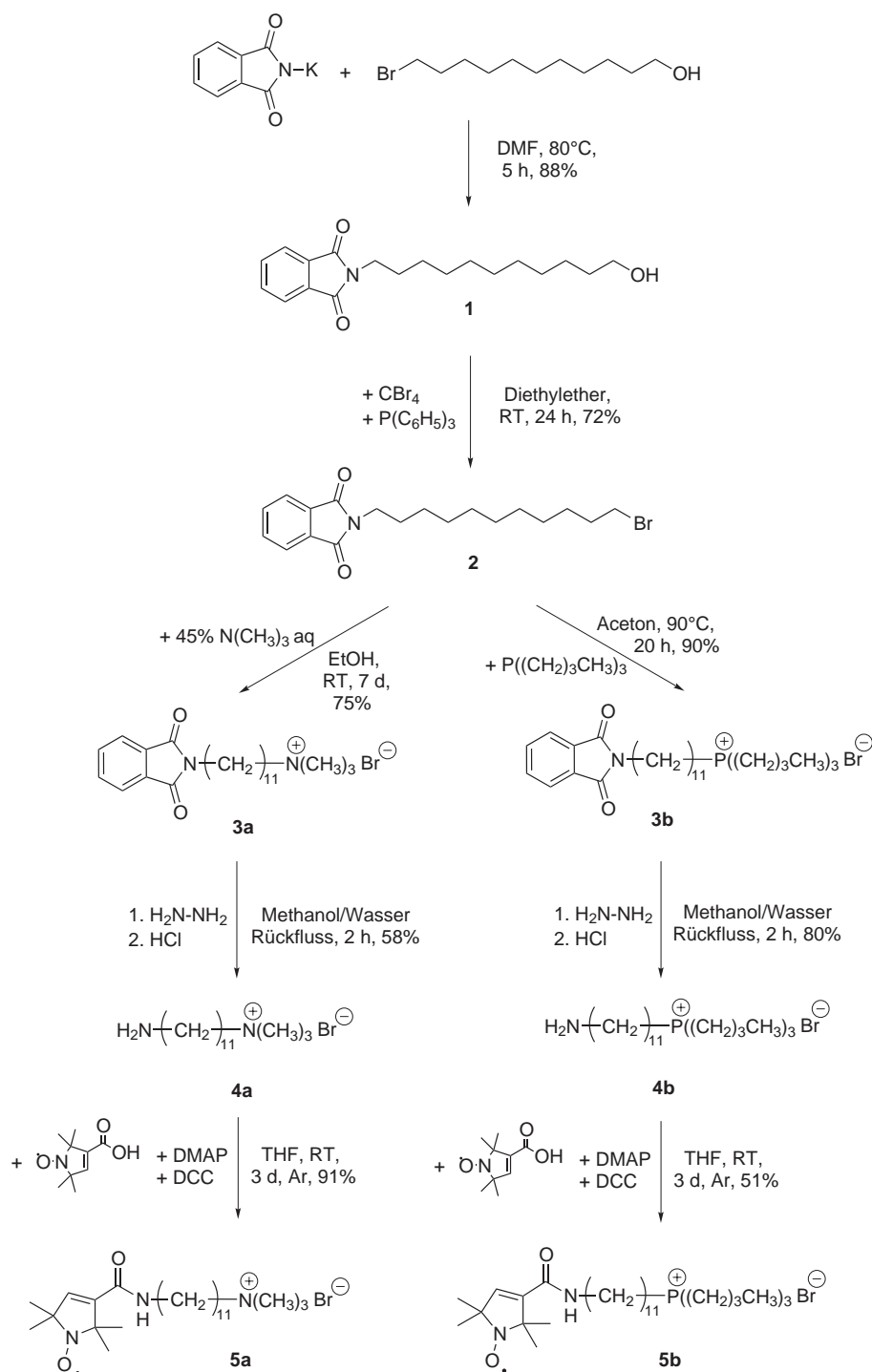


Abbildung 3.5: Syntheseweg zur Darstellung von Trimethylammonium- oder Tributylphosphonium-tensiden, die am Alkylkettenende spinmarkiert sind.

Rohprodukt aus Ethanol mit Diethylether umgefällt. Nach einigen Tagen im Kühlschrank ließ sich **3a** dann als weißer Niederschlag abfiltrieren und im Exsikkator trocknen; die Ausbeute lag bei 75% d. Th.

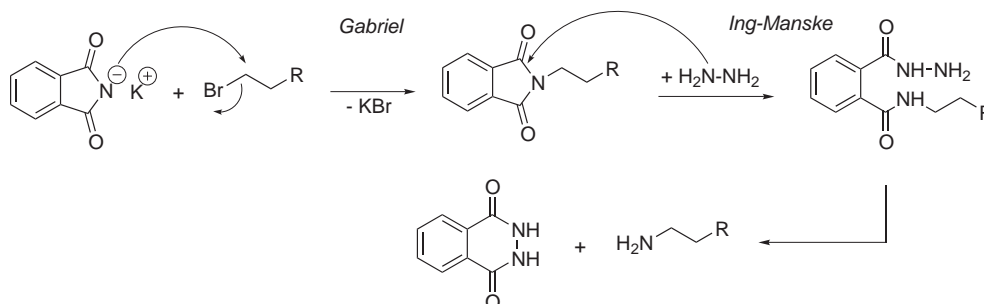


Abbildung 3.6: Mechanismus der Ing-Manske-Variante der Gabriel-Synthese zur Bildung eines Amins aus einem Bromid. Dabei steht hier R für einen beliebigen Rest.

Mit Hilfe von Hydrazinhydrat und Salzsäure gelang anschließend nach der *Ing-Manske-Variante* der *Gabriel-Synthese* die Bildung des Amins **4a** mit einer Ausbeute von 58% d. Th. (siehe Abbildung 3.6) [Ing 26]. Es folgte die Synthese der Spinsonde **5a** ähnlich einer *Steglich-Veresterung* [Neises 78, Godt 00], deren Mechanismus in Abbildung 3.8 dargestellt ist; die Ausbeute aus der Substanzmasse betrug 91% d. Th. Die Reinheit der Spinsonden wurde üblicherweise mittels EPR bestimmt: In einer konzentrationsabhängigen Messreihe diente dabei kommerziell erhältliches 4-(*N,N*-Dimethyl-*N*-hexadecyl)-ammonium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylidid (CAT16) als Referenzprobe (siehe Abbildung 3.7).

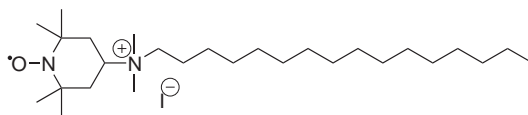


Abbildung 3.7: Strukturformel der kommerziell erhältlichen Spinsonde CAT16: 4-(*N,N*-Dimethyl-*N*-hexadecyl)-ammonium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylidid.

Die Darstellung des Tensids mit Phosphoniumkopfgruppe verlief ähnlich. Durch Umsetzung von **2** mit Tributylphosphin wurde **3b** in einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten. Wie bei der Darstellung des spinmarkierten Ammoniumtensids folgte dann nach der *Ing-Manske-Variante*

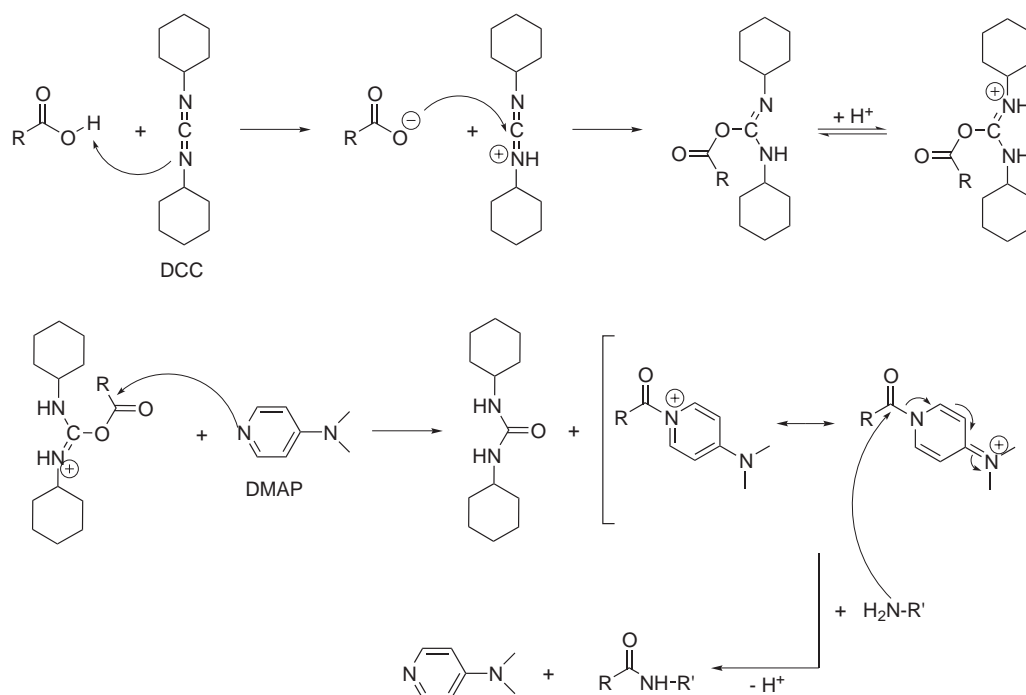


Abbildung 3.8: Mechanismus zur Bildung der Spinsonde ähnlich der Steglich-Veresterung mit Hilfe von DCC und DMAP. Dabei stehen hier R und R' für verschiedene Reste.

der *Gabriel-Synthese* die Umsetzung mit Hydrazinhydrat und Salzsäure zu **4b** mit einer Ausbeute von 80% d. Th. und schließlich die Synthese der Spinsonde **5b** mit einer Ausbeute von 51% d.Th.

3.1.2 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von spinmarkierten Tensiden

Für die Synthese von Amphiphilen, die definiert an einer Stelle entlang der Alkylkette spinmarkiert sind, gelang es im Rahmen dieser Arbeit einen allgemeinen Reaktionsweg zu entwickeln: Durch einfache Variation der Kettenlänge der Edukte war es möglich, die Position des Spinmarkers am Alkylrest zu verschieben. Abbildung 3.9 zeigt am Beispiel von mittig markiertem Tensid diesen allgemeinen Darstellungsweg.

Die Ausgangsverbindungen bei den Synthesen waren ein einfach alkylierter Malonsäure-diethylester und ein Dibromalkan. Bei der Reaktion beider Komponenten handelt es sich um eine nucleophile Substitution am Alkylhalogenid, wobei das Anion der CH-aciden Carbonylverbindung als nucleophiles Reagens fungiert. Dafür wurde - wie auch sonst üblich - in der hier vorliegenden Arbeit die β -Dicarbonylverbindung mit Hilfe des stark basischen Natriumethanolats zunächst in das Natriumderivat überführt (siehe Abbildung 3.10). Bei der Darstellung wurde stets frisch hergestelltes Natriumethanolat eingesetzt: Zu

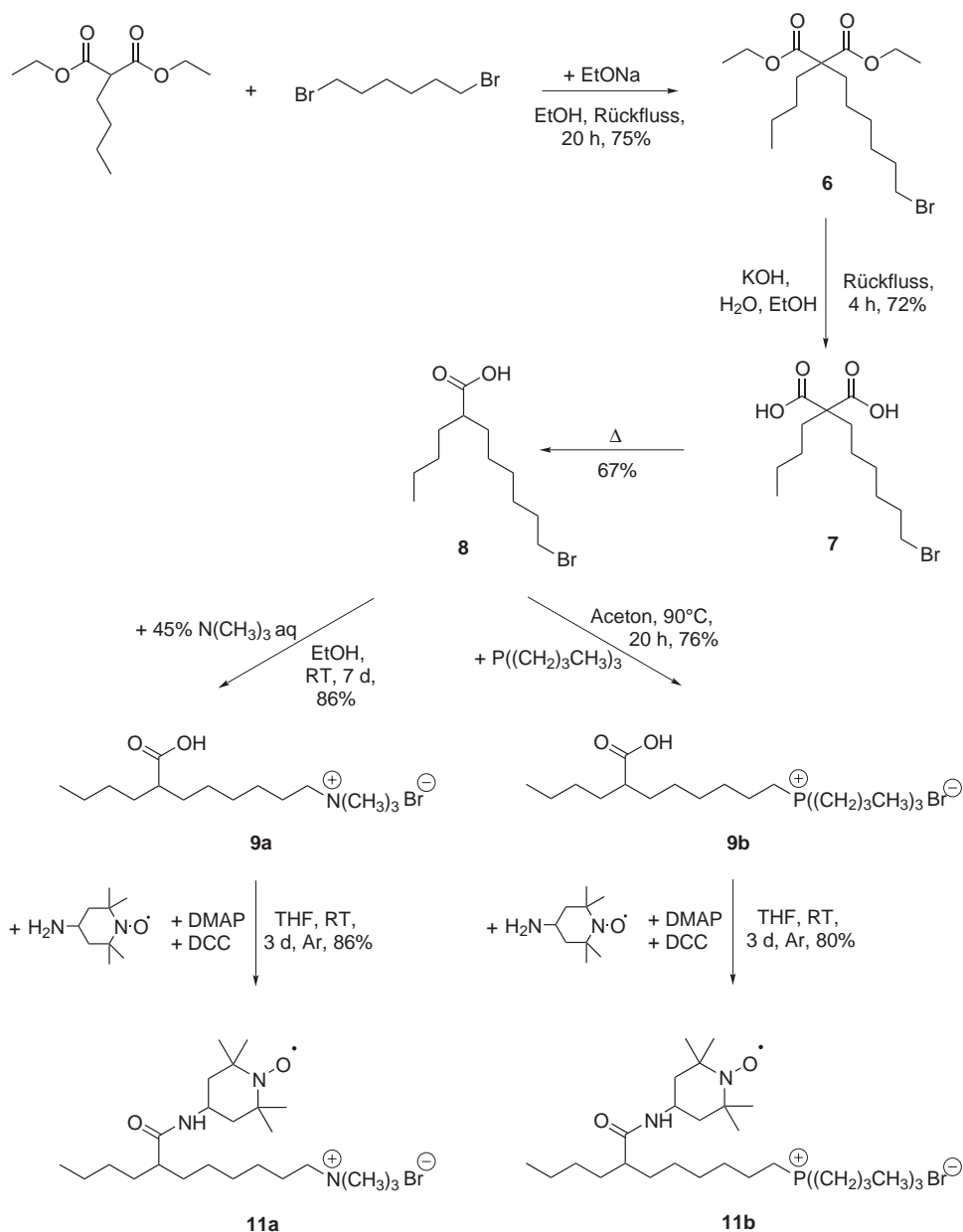


Abbildung 3.9: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von Trimethylammonium- oder Tributylphosphoniumtensiden, die definiert an der Alkylkette spinmarkiert sind. Durch Variation der Kettenlängen der Edukte kann der Spinmarker entlang des Rests verschoben werden.

Beginn der Synthese wurde Natrium in Ethanol unter Wasserausschluss und Erhitzen gelöst. Anschließend wurden der einfach alkylierte Malonsäurediethylester und das Dibromalkan zusammengegeben und erwärmt. Es folgte die tropfenweise Zugabe vom frischem Natriumethanolat; die Aufarbeitung geschah destillativ im Vakuum.

Der hier vorliegende Mechanismus entspricht einer bimolekularen nucleophilen Substitution (S_N2), d.h. Bindungsbruch und Bindungsbildung erfolgen konzertiert [Becker 00]: Der

nucleophile Reaktionspartner, die Carbonylverbindung, nähert sich der polarisierten Bromverbindung und tritt mit dem positivierten Kohlenstoff in Wechselwirkung. Gleichzeitig mit Bildung dieser Bindung vergrößert sich der Bindungsabstand zwischen Brom und seinem Rest. Dabei wird ein Übergangszustand durchlaufen, in dem das Nucleophil noch nicht fest gebunden und die Abgangsgruppe noch nicht völlig vom Rest gelöst ist.

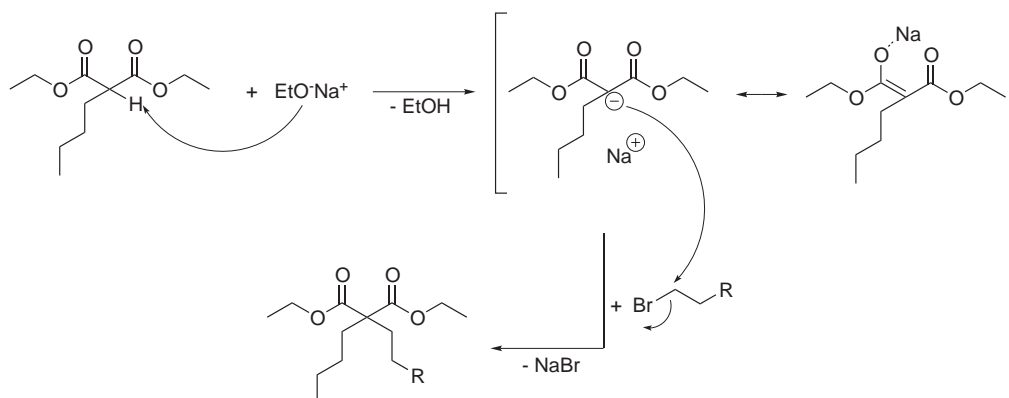


Abbildung 3.10: Mechanismus zur Alkylierung einer β -Dicarbonylverbindung. Dabei steht hier R für einen beliebigen Rest.

Der nächste Syntheseschritt war die Hydrolyse des substituierten Malonsäurediethylsters mit Hilfe von Kaliumhydroxid und Wasser in Ethanol. Gebräuchlicher als die säurekatalysierte Hydrolyse ist die durch Hydroxidionen katalysierte Reaktion; sie verläuft schneller als die saure [Becker 00]. Das Hydroxidion fungiert hier als stark nucleophile Base; es hat einen kleinen Raumbedarf und wird daher leicht an den Ester addiert (Mechanismus siehe Abbildung 3.11). Der letzte Schritt der Hydrolyse ist irreversibel, was das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Produkts verschiebt. Das sauer aufgearbeitete Rohprodukt wurde in dieser Arbeit stets in guten Ausbeuten erhalten und ungereinigt weiter umgesetzt. Dabei wurde die substituierte Malonsäure vorsichtig erhitzt und ihre Decarboxylierung über einen Blasenähler beobachtet; zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Von hier an spaltete sich auch diese Reaktionsfolge in zwei Arme auf.

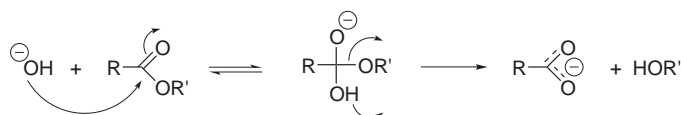


Abbildung 3.11: Mechanismus zur Hydrolyse eines Carbonsäureesters unter basischen Bedingungen. Dabei stehen hier R und R' für verschiedene Reste.

Zur Darstellung eines Tensids mit Ammoniumkopfgruppe wurde die Carbonsäure wie in 3.1.1 schon beschrieben mit einem Überschuss Trimethylaminlösung versetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Edukt abdestilliert. Anschließend erfolgte die Synthese der entsprechenden Spinsonde wieder ähnlich der *Steglich-Veresterung* (siehe Abbildung 3.8). Analog zu 3.1.1 verlief auch die Darstellung eines Tensids mit Phosphoniumkopfgruppe: Die Carbonsäure wurde mit Tributylphosphin in Aceton umgesetzt und das Produkt anschließend destillativ gereinigt. Auch hier folgte die Synthese der entsprechenden Spinsonde.

Die Darstellung von **10a**, **10b** und **11a**, **11b** verlief ohne größere Schwierigkeiten; doch die Synthese eines Tensids, das näher am hydrophilen Kopf markiert ist, erwies sich wider Erwarten als nicht trivial. Hier stieß die allgemeine Syntheseroute an ihre Grenzen.

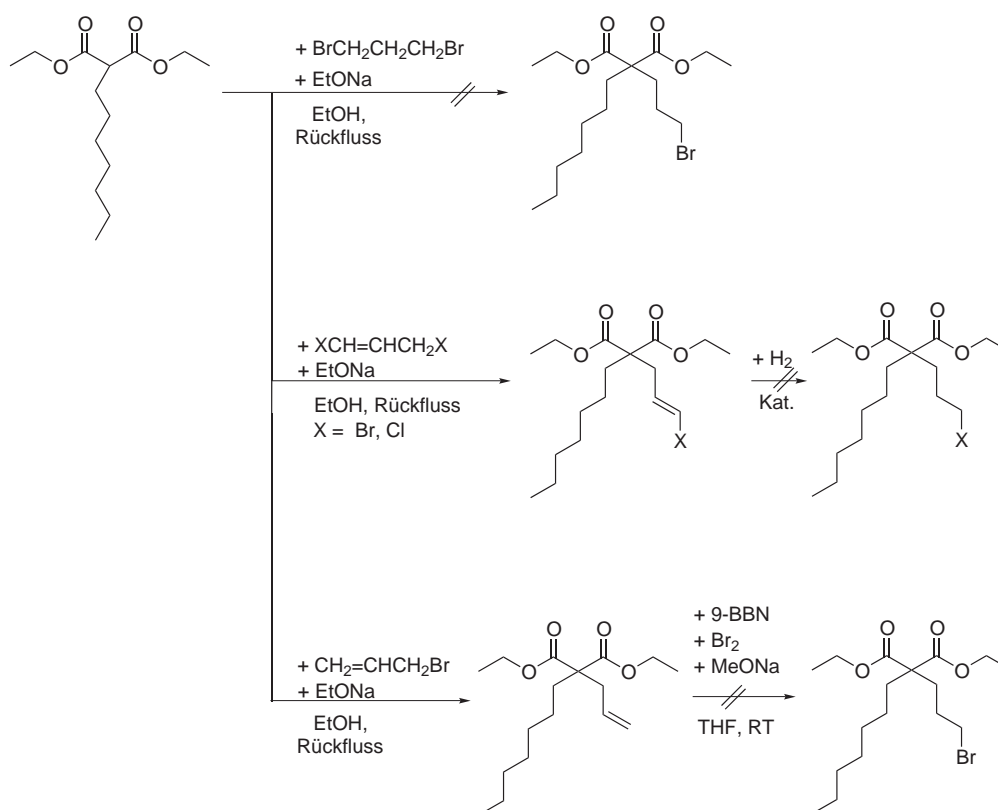


Abbildung 3.12: Versuche zur Darstellung eines Tensids, das nahe dem hydrophilen Kopf spinmarkiert ist.

Zunächst wurde auch hier versucht, monoalkylierten Malonsäurediethylester, genauer Heptylmalonsäurediethylester mit einfachem 1,3-Dibrompropan zu alkylieren; dieser Versuch schlug wiederholt fehl. Die Umsetzung mit 1,3-Dibrom-1-propen hingegen war erfolgreich.

Diese Reaktion verläuft im Gegensatz zur Umsetzung mit einem Halogenalkan nach dem Mechanismus einer monomolekularen nucleophilen Substitution (S_N1): Hierbei findet die Bindungsspaltung zwischen Brom und seinem Rest vor der Bindungsbildung zwischen der Carbonylverbindung mit dem Allylderivat statt; Grund hierfür ist die Stabilität des kationischen Allylrests. Dank dieses Mechanismus ist der sterische Anspruch der Reaktion geringer und die Darstellung verläuft glatt.

Der nachfolgende Syntheseschritt war der Versuch der Hydrierung der Doppelbindung. Es wurden verschiedene Katalysatoren eingesetzt, doch wenn Hydrierung stattfand, wurde stets auch Brom durch Wasserstoff substituiert. Auch die Umsetzung mit 1,3-Dichlor-1-propen verlief erfolgreich; doch auch hier war die Hydrierung der Doppelbindung ohne Verlust des Chloratoms, welches im Vergleich zu Brom die schlechtere Abgangsgruppe ist, nicht möglich. Eine denkbare Lösung dieses Problems war der Versuch, nach Umsetzung des monoalkylierten Malonsäurediethylesters mit Allylbromid eine Hydroborierung durchzuführen und diese dann mit Brom aufzuarbeiten. Der erste Reaktionsschritt auch nach einem S_N1 -Mechanismus war erfolgreich und verlief in guten Ausbeuten; doch die Hydroborierung mit anschließender Aufarbeitung durch Brom brachte keinen Umsatz. Das Edukt ist wohl sterisch zu anspruchsvoll, so dass die Reaktion mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) wiederholt nicht durchführbar war. So gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, das paramagnetische Zentrum deutlich näher an die Kopfgruppe des Amphiphils zu bringen als in **11a** bzw. **11b**; es war nicht möglich die Nitroxid-Spinsonde nur zwei oder drei Methylengruppe entfernt vom hydrophilen Tensidkopf zu platzieren.

3.2 Herstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite

3.2.1 Ton – Struktur und Eigenschaften

Für die Darstellung von Polymer-Ton-Nanokompositen wurden und werden sowohl natürlich vorkommende Tone als auch synthetische eingesetzt. Ton ist ein Schichtsilikat; der in der vorliegenden Arbeit verwendete Ton war Somasif ME100 (SME100). Er wird von Unico (Japan) aus löslichen Ausgangsstoffen hergestellt und hat die allgemeine Strukturformel $(Na)_{2x}(Mg)_{3-x}(Si_4O_{10})_3(F_aOH_{1-a})_{2-n}H_2O$ [Gelfer 05]. SME100 ist im Gegensatz zu natürlichen Tönen relativ arm an Übergangsmetallen, die die EPR-Messungen in dieser Arbeit gestört hätten. Auch enthält dieser Ton keine katalytisch aktiven Aluminiumionen, was die thermische Stabilität der Tenside in den Nanokompositen erhöht; dies ist sowohl wichtig bei ihrer Darstellung als auch bei ihrer Vermessung. SME100 als smektischer Ton enthält austauschbare Natriumkationen, die bei der Herstellung von organisch modifiziertem Ton in dem in dieser Arbeit beschriebenen Fall durch Tenside mit Ammonium- oder Phosphoniumkopfguppen ersetzt werden können. Die charakteristische Größe hierfür ist die Kationenaustauschkapazität (CEC, *engl.* cationic exchange capacity). Damit bezeichnet

man die maximale Zahl austauschbarer Kationen; sie liegt für SME100 bei 0,85 meq/g [Jeschke 04b].

Der Prozess des Kationenaustauschs verläuft diffusionskontrolliert und in zwei Teilschritten [Olphen 77]: Film- und Partikeldiffusion. In der Filmdiffusion wird die Diffusion der Austausch-kationen durch die den Ton umgebende Lösung betrachtet, bei der Partikeldiffusion die durch die Tonschichten selbst. Untersuchungen an Modellsystemen haben gezeigt, dass der Ionenaustausch am Rand der Tonpartikel beginnt und sich regelmäßig ins Zentrum der Teilchen fortsetzt.

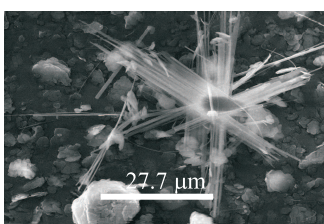


Abbildung 3.13: SEM-Aufnahme von Somasif ME100 (adaptiert aus [Gelfer 05]).

Abbildung 3.13 zeigt eine SEM-Aufnahme von SME100. Wie zu erkennen ist, erweisen sich die Tonpartikel nicht nur als einheitlich geschichtete Plättchen, sondern zeigen auch komplexere Strukturen. Für einen smektischen Ton ist das untypisch.

3.2.2 Ionenaustausch und Schmelzinterkalation

Um hydrophilen Ton gut mit hydrophoben Polymeren wie Polystyrol mischen zu können, muss man den Ton modifizieren: Dafür werden die Natriumgegenionen durch Tenside ausgetauscht. In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Trimethylammoniumtenside eingesetzt. Sie sind auch in industriell hergestellten Materialien gebräuchlich und ihre Coulomb-Wechselwirkung zum Ton ist stark. Als Nachteil erwies sich, wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben, dass sie bei hohen Temperaturen nur bedingt stabil waren und sich unter Bildung von Trimethylamin zersetzen können (*Hofmann-Eliminierung*, siehe Abbildung 3.3). Um den Verlust der Tenside zu umgehen, wurden dann Tributylphosphoniumtenside verwendet. Sie erwiesen sich als thermisch stabiler [Xie 02], doch neben der schwächeren Coulomb-Wechselwirkung zum Ton war ihr großer Nachteil, dass das Polystyrol nicht in die Tonschichten eindrang, die mit Phosphoniumtensiden belegt waren (siehe Kapitel 3.3.2). Trotzdem wurden - wie schon erwähnt - zum Vergleich stets beide modifizierten Tone zur Herstellung der Komposite eingesetzt. Dadurch können Effekte bei der Bildung von Nanokompositen durch Interkalation von Effekten unterschieden werden, die bereits bei der Bildung von Mikrokompositen auftreten.

Für den Ionenaustausch wurde der Ton in Wasser aufgeschlämmt und erwärmt. Käufliches Tensid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (HTMA) bzw. Hexadecyltributylphosphoniumbromid (HTBP), wurde zusammen mit etwa 1% gelabeltem Tensid mit entsprechender Kopfgruppe in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol gelöst; diese Lösung wurde zur Tonsuspension gegeben und die Mischung für einige Stunden in der Wärme gerührt. Um die Natriumionen und nicht-adsorbiertes Tensid auszuwaschen, wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen und diese mit Hilfe des Silbernitrattests auf Halogenide untersucht. Der Niederschlag wurde so lange mit warmer Wasser-Ethanol-Mischung aufgeschlemmt und zentrifugiert, bis der Silbernitratstest negativ war. Anschließend wurde der Ton an Luft und im Vakuumofen getrocknet.

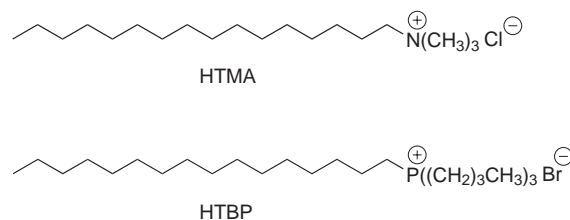


Abbildung 3.14: Kommerziell erhältliche Tenside: Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (HTMA) und Hexadecyltributylphosphoniumbromid (HTBP).

Für den Ionenaustausch wurde im Bezug auf die CEC ein fünffacher Überschuss an Tensid eingesetzt; vorausgegangene gravimetrische Messungen zeigen, dass dies letztendlich in einem eineinhalb- bis zweifachen Tensidüberschuss im Schichtsilikat bezüglich der CEC resultiert [Mao 04]. NMR-Experimente ihrerseits belegen, dass genannter Überschuss zu modifiziertem Ton mit Multischichten von Tensid führt [Panek 06]; Multischichten begünstigen die Interkalation von Polymer in die modifizierten Tonzwischenschichten [Vaia 97b].

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ist es leicht, die Gesamtmenge an Tensid auf der Tonoberfläche zu quantifizieren. Aufgrund seines 100%-igen, natürlichen Vorkommens und seines großen gyromagnetischen Verhältnisses im Vergleich zu ^{13}C und ^{15}N , eignet sich das Isotop ^{31}P , also auch HTBP mit seiner Tributylphosphoniumkopfguppe hervorragend für die NMR-Spektroskopie. Die so durchgeführten Messungen waren hochselektiv, denn in dem komplexen Probenmaterial konnte ausschließlich ^{31}P angeregt werden.

Als Methode zur Darstellung der Polymer-Ton-Nanokomposite wurde in der vorliegenden Arbeit die Schmelzinterkalation gewählt. Von den möglichen Verfahren ist sie für die Industrie am interessantesten, denn sie ist kostengünstig und umweltschonend. Abbildung 3.15 zeigt schematisch den Ionenaustausch und die Schmelzinterkalation zur allgemeinen Darstellung von Polymer-Ton-Nanokompositen.

Bei der Schmelzinterkalation wird eine entsprechende Menge Polymer und organisch-

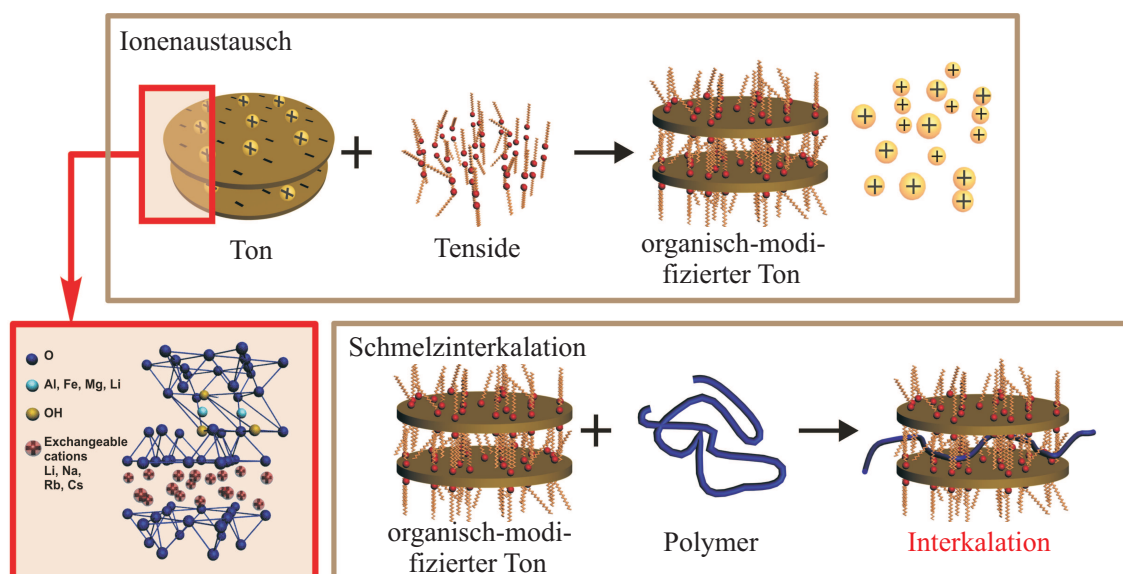


Abbildung 3.15: Ionenaustausch und Schmelzinterkalation zur Darstellung von Polymer-Ton-Nanokompositen (adaptiert von G. Panek).

modifizierter Ton gründlich vermischt, gepresst und dabei über den Glaspunkt des Polymers erhitzt. In dem hier beschriebenen Versuchen wurden 75 Gew.-% Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 10.000 und 25 Gew.-% vorbehandelter Ton eingesetzt, im Mörser vermischt und bei einem Druck von 70 MPa und einer Temperatur von 160 °C gepresst; der Glaspunkt von Polystyrol liegt bei etwa 100 °C. Druck und Temperatur, die beim Pressen erreicht werden, sowie Ansatzgröße und Dauer des Verfahrens wurden in Vorversuchen optimiert [Jeschke 04b, Vaia 97b].

Zur Überprüfung, ob Interkalation stattfand oder nicht, wurden alle Proben auf ihre Röntgenstruktur untersucht; Kapitel 3.3 präsentiert diese Ergebnisse.

3.3 Untersuchung des Schichtabstandes in Polymer-Ton-Nanokompositen

3.3.1 Röntgenweitwinkelstreuung

Die Röntgenstreuung gehört neben Neutronen- und Lichtstreuung [Kratochvil 87, Higgins 94] zu den wichtigsten Charakterisierungsmethoden kondensierter Materie. Sie lässt sich in zwei Klassen unterteilen: Die Kleinwinkelstreuung (SAXS, *engl.* small angle x-ray scattering) und die Weitwinkelstreuung (WAXS, *engl.* wide angle x-ray scattering). Bei der Kleinwinkelstreuung untersucht man die Streuintensität im Winkelbereich von $2\theta \leq 5^\circ$, bei

der Weitwinkelstreuung detektiert man im Winkelbereich von $2\theta \geq 5^\circ$ (siehe Abbildung 3.16). Die Kleinwinkelstreuung eignet sich zur Abfrage von Information auf einer größeren Längenskala als die Weitwinkelstreuung, deren Hauptanwendungsgebiet auf der Strukturaufklärung periodischer anorganischer und organischer Strukturen auf atomarer Ebene liegt. Zur Aufklärung ihrer Struktur wurden in dieser Arbeit die Polymer-Ton-Nanokomposite mittels WAXS untersucht. Der allgemeine Aufbau eines Streuexperiments ist in Abbildung 3.16 zu sehen.

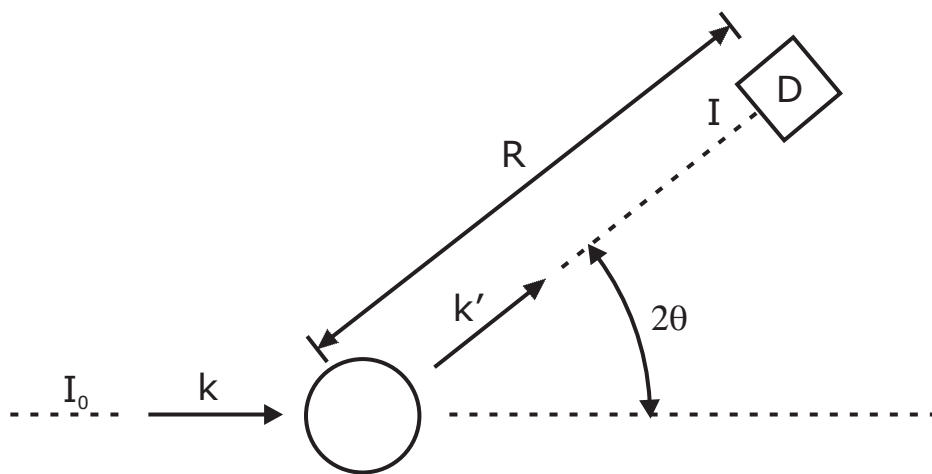


Abbildung 3.16: Allgemeiner Aufbau eines Streuexperiments. Mit I_0 =Intensität des Primärstrahls; I =Gesamtstreuintensität; k, k' = Wellenvektor vor bzw. nach Durchgang durch Probe; D =Detektor; θ =Braggscher Streuwinkel; R =Abstand zwischen Probe und Detektor

Von einer Strahlungsquelle (hier: charakteristische K_α -Strahlung einer Cu-Anode mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$) aus fällt ein Primärstrahl mit einer Frequenz ω_0 , einem Wellenvektor \mathbf{k} und einer Intensität I_0 auf eine Probe, wo er kugelförmige Streuwellen auslöst. Die daraus resultierende Gesamtstreuintensität I hängt im Allgemeinen von der Beobachtungsrichtung ab und wird mit Abstand R detektiert. 2θ ist die Winkeländerung durch die Streuung, θ ist der Braggsche Streuwinkel. Die Änderung der Streuintensität mit der Beobachtungsrichtung gibt Auskunft über die Struktur der Probe. In dem in dieser Arbeit untersuchten Fall ist die Streukurve einfach und liefert den Schichtabstand der Tonplättchen in der Polymermatrix. Röntgenstrahlung eignet sich aufgrund ihrer Wellenlänge zur Untersuchung von Strukturen im Längenbereich von Angström bis Nanometer. Damit die Strahlung innerhalb der Probe nur schwach absorbiert wird, muss die Probenabmessung an die Strahlung angepasst werden; sie sollte bei den Polymer-Ton-Nanokompositen unterhalb von 1 mm liegen [Strobl 02].

3.3.2 Schichtabstände

Die mittels WAXS-Experimenten ermittelten Schichtabstände der Tonplättchen in verschiedenen modifizierten Tonproben und in verschiedenen Polymer-Ton-Nanokompositen zeigt Tabelle 3.1; der Schichtabstand in nicht-modifiziertem Somasif ME-100 beträgt 1,23 nm [Kozak 04]. Mit diesem und den in Tabelle 3.1 angegebenen Werten ist sogleich zu erkennen, dass sich bereits bei der Modifizierung des Tons mit Ammonium- bzw. Phosphoniumtensiden der Schichtabstand der Tonplättchen vergrößert. Eigentlich sollte das Anschwellen des Tons durch Interkalation von Tensid später das Eindringen von Polymer bei der Darstellung der Nanokomposite vereinfachen [Park 01]; doch das ist nur bei den Proben der Fall, die mit Ammoniumtensiden behandelt wurden.

| Probe | Tensidarten | d im modifizierten Ton [nm] | d im Nanokomposit [nm] | Δd [nm] |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 | N~~~~ • 11-PROXYL N~~~~~ | 2,15 | 3,68 | 1,53 |
| 2 | P~~~~ • 11-PROXYL P~~~~~ | 2,67 | 2,76 | 0,09 |
| 3 | N~~~~ • 11-PROXYL P~~~~~ | 2,67 | 2,85 | 0,18 |
| 4 | P~~~~ • 11-PROXYL N~~~~~ | 2,15 | 3,68 | 1,53 |
| 5 | N~~~~ • ~ 9-TEMPO N~~~~~ | 2,10 | 3,68 | 1,58 |
| 6 | N~~ • ~ 7-TEMPO N~~~~~ | 2,05 | 3,68 | 1,63 |
| 7 | P~~~ • ~ 9-TEMPO P~~~~~ | 2,67 | 2,85 | 0,18 |
| 8 | P~~ • ~ 7-TEMPO P~~~~~ | 2,76 | 2,76 | 0 |

Tabelle 3.1: Übersicht der WAXS-Daten von verschiedenen modifizierten Tonproben und Polymer-Ton-Nanokompositen. d ist der jeweils gemessene Schichtabstand der Tonplättchen; N bezeichnet die Ammonium- und P die Phosphoniumkopfguppe des entsprechenden Tensids; der Punkt kennzeichnet und der Name verdeutlicht die Position des Spinmarkers entlang der Alkylkette des Tensids. Jeweils etwa 1% der eingesetzten Tenside in einer Tonprobe trägt einen Spinmarker. Fettgedruckte Werte markieren deutliche Abstandsänderungen der Tonschichten bei Zugabe von Polymer.

Anhand von Tabelle 3.1 wird deutlich, dass Polystyrol nur in die Tonschichten eindringt, die hauptsächlich mit Ammoniumtensiden belegt sind; in diesen Proben steigt der Schichtabstand der Tonplättchen bei Synthese der Nanokomposite um mehr als 1,5 nm an. In Probe 1 und 4, die mit Ammoniumtensid und endmarkiertem Ammonium- bzw. Phosphoniumtensid belegt sind, beträgt die Differenz des Schichtabstands der Tonplättchen mit und ohne Polystyrol 1,53 nm; in Probe 5, die Ammoniumtensid enthält, das nahe dem Kettenende spinmarkiert ist, beträgt die Differenz 1,58 nm; in Probe 6, die Ammoniumtensid enthält, das mittig markiert ist, sogar 1,63 nm. Aus Gründen, die bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt sind, dringt Polystyrol nicht in die Tonschichten ein, die hauptsächlich mit Phosphoniumtensid belegt sind. In Probe 2 und 3, die endmarkierte Phosphonium- bzw. Ammoniumtenside enthalten beträgt die Differenz der Schichtabstände 0,09 bzw. 0,18 nm; Probe 7, die Phosphoniumtensid enthält, das nahe dem Kettenende spinmarkiert ist, zeigt ebenfalls eine Differenz von 0,18 nm; in Probe 8 ändert sich der Schichtabstand bei Zugabe von Polystyrol überhaupt nicht, diese Probe enthält mittig markiertes Phosphoniumtensid.

Warum Polystyrol nicht in Tonschichten eindringt, die überwiegend mit Phosphoniumtensid belegt sind, wird Gegenstand späterer Versuche sein. Alle Nanokomposite wurden mittels EPR auf ihre Dynamik (cw-Experimente), den Abstand zwischen Spinmarker und Tonoberfläche (ENDOR-Experimente) und den Kontakt zwischen Spinmarker und Polymer (ESEEM-Experimente) untersucht.

3.4 Radikalische Polymerisation

Die WAXS-Messungen zeigten, dass Interkalation von Polystyrol nur in den Proben stattfand, in denen der Ton mit Ammoniumtensiden modifiziert wurde. In die Tonschichten, die mit Phosphoniumtensiden belegt waren, drang kein Polymer ein. Um eine bessere Interkalation von Polystyrol oder gar Dispersion der Tonplättchen in der Polymermatrix zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Polystyrol in Anwesenheit von modifiziertem Ton in situ durch radikalische Polymerisation zu synthetisieren. Es sollte leichter sein, Monomere in die organisch-modifizierten Tonschichten eindringen zu lassen als Polymerketten [Choi 04].

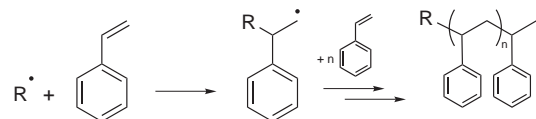


Abbildung 3.17: Kettenstart und -wachstum der radikalischen Polymerisation von Polystyrol.

Neben der anionischen, kationischen und koordinativen Polymerisation ist auch die radikali-

sche Polymerisation eine Kettenwachstumsreaktion [Tieke 97]. Sie verläuft in drei Schritten, nämlich Start, Wachstum und Abbruch, und beruht auf der Addition von Monomeren an die wachsende Polymerkette. Abbildung 3.17 zeigt Kettenstart und -wachstum bei der Synthese von Polystyrol. Um die Polymerisation zu starten wird ein Initiator benötigt; in dieser Arbeit wurde AIBN verwendet, welches zuvor aus Methanol umkristallisiert worden war. Kettenabbruch bei der radikalischen Polymerisation erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung der wachsenden Polymerketten.

Um sicherzugehen, dass die modifizierten Tonplättchen im Monomer Styrol dispergieren und sich die beiden Komponenten homogen mischen, wurden sie zunächst für eine bestimmte Zeit im Ultraschallbad bzw. Ultrasonifier gehalten [Fu 00]. Der Ton war ausschließlich mit HTMA belegt und enthielt keine Tenside mit Spinmarker, die die radikalische Reaktion hätten beeinflussen oder selbst hätten reduziert werden können. Nach der Beschallung wurde AIBN zugegeben und die Mischung bei 60 °C für mehrere Tage gerührt. Die Polymer-Ton-Mischung wurde dann zerkleinert, im Vakuumofen bei 70 °C über Nacht getrocknet und schließlich mittels WAXS untersucht.

Tabelle 3.2 zeigt die Menge an eingesetztem Ton, die Beschallungszeit und den Schichtabstand der Tonplättchen vor und nach der Polymerisation.

| Probe | M(Ton) [g] | t [h] | d ₁ [nm] | d ₂ [nm] |
|-------|------------|-------|---------------------|---------------------|
| 9 | 0,2 | 4 | 2,45 | 2,67 |
| 10 | 0,2 | 19 | 2,45 | 2,85 |
| 11 | 0,05 | 2 | 2,45 | 2,76 |
| 12 | 0,2 | 4 | 2,45 | 2,85 |
| 13 | 0,05 | 4 | 2,45 | 2,85 |

Tabelle 3.2: *Beim Versuch Styrol in Anwesenheit von modifiziertem Ton in situ zu polymerisieren, wurden die Proben 9 bis 11 im Ultraschallbad und die Proben 12 und 13 im Ultrasonifier beschallt. M=Menge an eingesetztem Ton; t=Beschallungszeit; d₁=Schichtabstand der Plättchen des reinen, modifizierten Ton; d₂=Schichtabstand der Tonplättchen nach Polymerisation.*

Die Proben 9 bis 11 wurden für 4, 19 bzw. 2 Stunden im Ultraschallbad gehalten; sie enthielten auf 2 g Styrol 0,2 g (Probe 1 und 2) bzw. 0,05 g (Probe 3) Ton mit HTMA. Um eine bessere Verteilung der Tonplättchen zu erzielen, wurde zunächst die Beschallungszeit erhöht. In der Annahme, dass weniger Ton besser in der Polymermatrix dispergiert, wurde dann bei der Herstellung von Probe 11 weniger Ton eingesetzt. Doch zeigen die WAXS-Daten, dass der Schichtabstand in keinem Versuch Werte erreichte, wie man sie im Fall eines interkaliereten Nanokomposits erwartet hätte. Daraus kann man schließen, dass die Tonplättchen nicht im Monomer dispergierten und sich auch kein Polymer zwischen den Tonschichten gebildet

hat, was den Schichtabstand im Ton vergrößert hätte. Die Proben 12 und 13 wurden für jeweils 4 Stunden im Ultraschall beschallt; sie enthielten auf 2 g Styrol 0,2 g (Probe 12) bzw. 0,05 g (Probe 13) Ton mit HTMA. Auch bei diesen Versuchen änderte sich der Schichtabstand der Tonplättchen nicht so eindeutig, als das man auf Dispersion der Tonplättchen in der Polymermatrix oder Interkalation von Polymer in die Tonschichten schließen kann.

Kapitel 4

EPR-Messungen – Dynamik, Abstände, Kontakt

Struktur und Dynamik supramolekularer Systeme sind in der Regel komplex und schwierig mit nur einer Messmethode zu untersuchen. Um die Beziehung dieser beiden Charakteristika in solchen Systemen zu verstehen, müssen Informationen über Längen zwischen Angström und Nanometer und Zeiten zwischen Pico- und Mikrosekunden zusammengetragen und analysiert werden [Jeschke 04a]. Ihren Beitrag zur Aufklärung von Struktur und Dynamik in solchen Systemen vermag dabei die EPR-Spektroskopie zu leisten: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben besaßen alle eine kleine Anzahl gezielt eingebrachter, paramagnetischer Zentren; dies resultierte in einer hohen Selektivität der durchgeführten EPR-Experimente und das große magnetische Moment des Elektronenspins führte zu einer hohen Empfindlichkeit der Messungen.

Die theoretischen Grundlagen und der apparative Aufbau von cw- und Puls-EPR-Messungen wurden bereits in Kapitel 2 beschrieben, und Kapitel 3 befasste sich mit der Synthese der untersuchten Proben. Im nun folgenden Kapitel soll eine Auswahl der aufgenommenen EPR-Spektren vorgestellt und interpretiert werden.

4.1 cw-EPR-Messungen – Spektren und ihre Interpretation

Einfache cw-EPR-Experimente liefern Informationen über die Dynamik der Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen in einem Zeitbereich von 10 ps bis 1 μ s [Freed 76, Berliner 98, Schneider 89]. Die für diese Arbeit aufgenommenen Spektren sollen klären, ob und gegebenenfalls wie sich die Beweglichkeit innerhalb dieser Schicht ändert und was bei steigender Temperatur und Zugabe von Polystyrol passiert.

Um die Dynamik der Tensidschicht temperaturabhängig studieren zu können, wurden

alle cw-Spektren in einem Temperaturbereich von 293 bis 463 K in Schritten von 10 K aufgenommen. Die Messungen bei 453 und 463 K zeigten allerdings meistens ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis und wiesen so auf die Zersetzung der eingesetzten Spinmarker hin. Bei solch hohen Temperaturen sind also keine zuverlässigen EPR-Messungen mehr zu erwarten. Abgebildet und diskutiert werden im Folgenden nur einige ausgewählte Spektren, in deren Temperaturintervall die stärksten Effekte zu beobachten sind. Um den Anteil von Komponenten verschiedener Dynamik in den untersuchten Systemen zu quantifizieren, wurden die aufgenommenen Spektren jeweils mit dem simulierten Spektrum aus Abbildung 2.10 verglichen. Diesem liegt eine Überlagerung von Komponenten mit den Rotationskorrelationszeiten $\tau_{r1} = 10$ ns und $\tau_{r2} = 1$ ns zu Grunde; der Unterschied von einer Dekade entspricht in guter Näherung den experimentellen Beobachtungen und der Zeitbereich ist derjenige, in dem sich die zwei Komponenten am besten unterscheiden.

4.1.1 Vergleich zum Einfluss der Kopfgruppen in der Tensidschicht

Zunächst sollte im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, welchen Einfluss unterschiedliche Kopfgruppen auf die Dynamik der gesamten Tensidschicht haben. Hierfür wurden vier verschiedene organisch-modifizierte Tonproben untersucht (vgl. Abbildung 3.2 und Tabelle 3.1):

- Probe 1: **5a** in HTMA auf SME100
- Probe 2: **5b** in HTBP auf SME100
- Probe 3: **5a** in HTBP auf SME100
- Probe 4: **5b** in HTMA auf SME100

Die Proben 1 und 2 besitzen eine homogene Tensidschicht, d.h. diese besteht ausschließlich aus Amphiphilen, die die gleichen Kopfgruppen tragen. Die Proben 2 und 3 hingegen haben keine homogene Tensidschicht; hier tragen die spinmarkierten Amphiphile eine andere Kopfgruppe als die, die die Hauptkomponente der Tensidschicht bilden (üblicherweise ist nur etwa 1% der Tenside einer Schicht spinmarkiert). Wie die temperaturabhängigen cw-Spektren dieser vier Proben zeigen, hat die Homogenität der Tensidschicht Einfluss auf ihre Dynamik.

Abbildung 4.1 zeigt endmarkiertes Ammoniumtensid **5a** in HTMA auf Ton (Probe 1). Bei Raumtemperatur erhält man ein Pulverspektrum, in dem noch deutlich eine langsame Tensidkomponente zu erkennen ist (in allen gezeigten Spektren kennzeichnen gepunktete Linien jeweils $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall). Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil

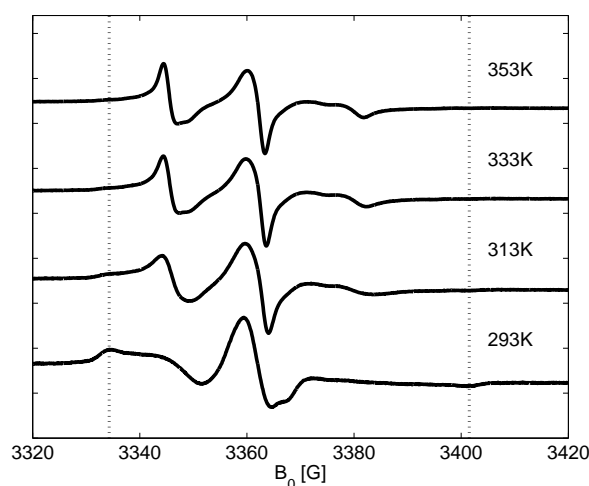


Abbildung 4.1: Probe 1: **5a** in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

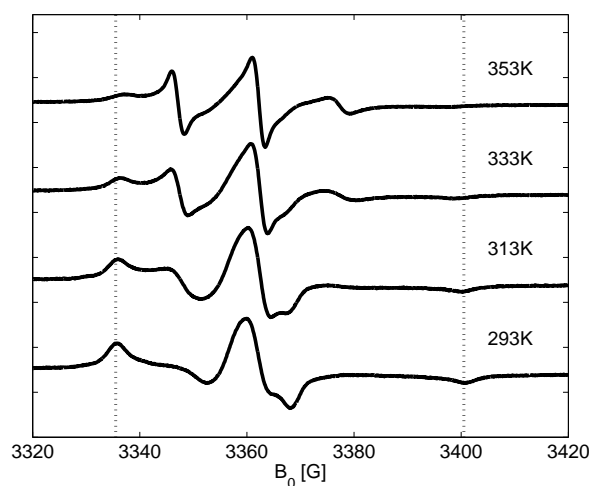


Abbildung 4.2: Probe 2: **5b** in HTBP auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

der langsamen Fraktion ab; schon bei 333 K sind fast nur noch schnelle Komponenten enthalten. Der Anteil der langsamen Komponente kann durch Vergleich mit Abbildung 2.10 abgeschätzt werden: Er liegt in dieser Probe bei Raumtemperatur bei mehr als 80%; bei 333 K hingegen beträgt er etwa 20%.

Bei endmarkiertem Phosphoniumtensid **5b** in HTBP auf Ton (Probe 2) zeigen alle vier aufgeführten Spektren ein Pulvermuster (siehe Abbildung 4.2). Zwar nimmt auch hier die schnelle Komponente mit steigender Temperatur zu und die langsame Komponente nimmt ab, doch hat letztere bei 353 K immer noch einen Anteil von etwa 40%. Insgesamt bewegt sich also die Tensidschicht mit Phosphoniumkopfgruppe langsamer als die mit Ammonium-

kopfgruppe. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Phosphoniumtenside eine andere Packung bzw. Packungsdichte aufweisen. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Phosphoniumkopfguppen gegenüber den Ammoniumkopfguppen sind erstere nicht so dicht gepackt. Dadurch liegen die Tenside ungeordneter vor und können sich weniger frei bewegen.

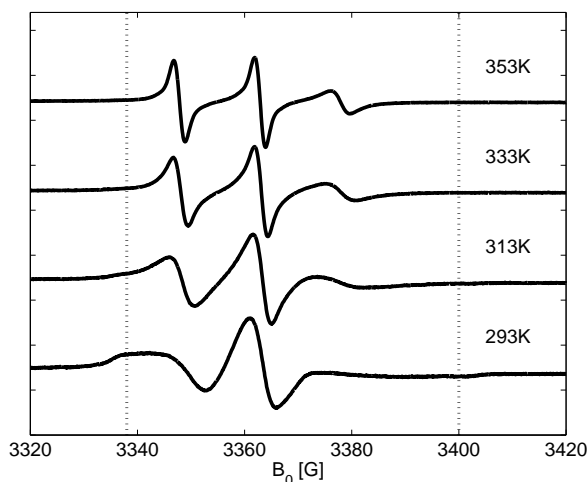


Abbildung 4.3: Probe 3: **5a** in HTBP auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

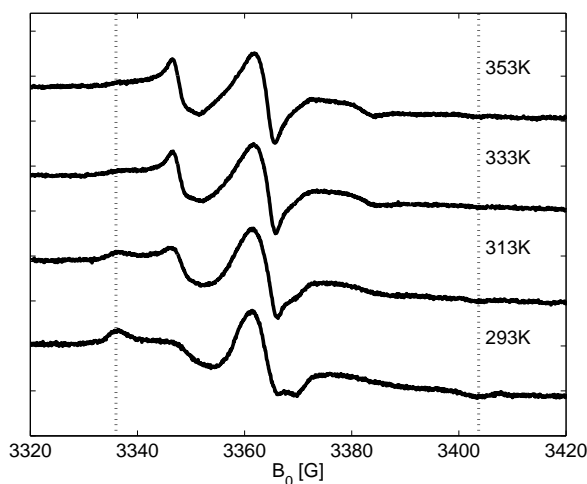


Abbildung 4.4: Probe 4: **5b** in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

Interessant ist die Betrachtung der Spektren von Probe 3 und 4: Wie steht es um die Mobilität der Tensidschicht, wenn sie nicht homogen ist? Abbildung 4.3 zeigt endmarkiertes Ammoniumtensid **5a** in HTBP auf Ton (Probe 3). Der Anteil der langsamen Komponente nimmt

bereits bei niedrigen Temperaturen ab; schon bei 313 K ist die langsame Fraktion kaum noch zu erkennen, ihr Anteil liegt hier bei nicht viel mehr als 20%. Dieses Verhalten ähnelt dem von Probe 1. Das wird eigentlich nicht erwartet, denn die Tensidschicht in Probe 1 besteht hauptsächlich aus Amphiphilen mit Ammoniumkopfggruppe, die Tenside in Probe 3 tragen hauptsächlich Phosphoniumkopfggruppen. Gemein haben die beiden Proben das spinmarkierte Tensid **5a**. Offensichtlich repräsentieren die abgebildeten Spektren die Dynamik dieses Tensids, aber nicht die der gesamten Schicht.

Das gleiche kann man in Probe 4 beobachten (siehe Abbildung 4.4): Auch hier unterscheiden sich die Spektren kaum von denen der Probe 2, welche ebenso das endmarkierte Tensid mit Phosphoniumkopfggruppe enthält, aber in der die Hauptkomponente der Tensidschicht HTBP ist, also auch eine Phosphoniumkopfggruppe trägt. Analog zu Probe 2 nimmt in Probe 4 die schnelle Fraktion auf ähnliche Weise mit steigender Temperatur zu und die langsame Fraktion ab, ist aber auch hier bei 353 K noch zu erkennen und hat einen Anteil von etwa 40%.

Anhand der Messungen dieser vier Proben lässt sich nun sagen, dass für eine zuverlässige Charakterisierung der Dynamik der Tensidschicht in modifiziertem Ton die eingesetzten Amphiphile stets die gleichen Kopfggruppen tragen sollten. Das gleiche gilt für die Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen.

4.1.2 Einfluss von Polystyrol auf die Dynamik der Tensidschicht

Bei Zugabe von Polystyrol zum modifizierten Ton erwartet man eine Veränderung der Mobilität der Tensidschicht. Und genau diese konnte anhand von cw-Experimenten auch nachgewiesen werden.

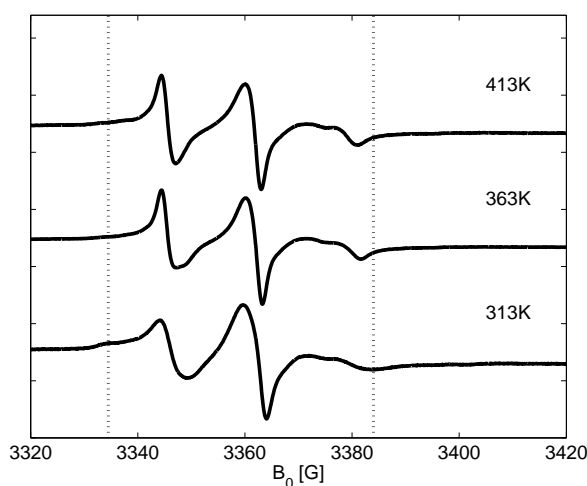


Abbildung 4.5: Probe 1: **5a** in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

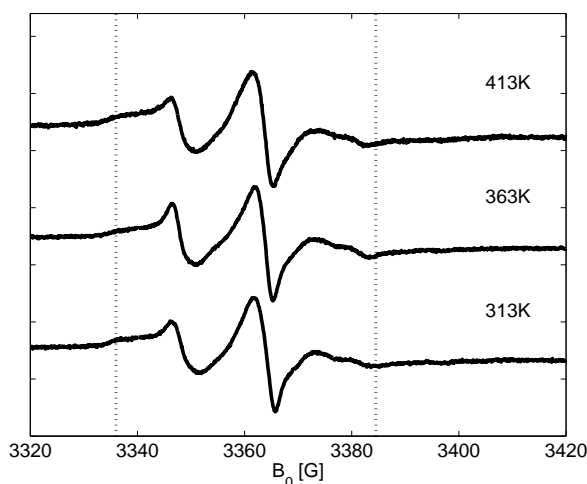


Abbildung 4.6: Probe 1PS: 5a in HTMA auf Ton in Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

Die Abbildungen 4.5 (Probe 1) und 4.6 (Probe 1PS) zeigen ausgewählte Spektren von Probe 1 vor und nach Zugabe von Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 10.000. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, nimmt mit steigender Temperatur der Anteil der langsamen Fraktion in der Tensidschicht stetig ab. In Abbildung 4.5, die Spektren von Probe 1 hier nun in einem höheren Temperaturbereich zeigt, ist zu sehen, dass bei 313 K gerade noch langsame Komponente mit einem Anteil von etwa 40% zu beobachten ist (vgl. Abbildung 2.10); bei höheren Temperaturen ist nur noch die schnelle Fraktion im Spektrum sichtbar. Anders verhält es sich nach Zugabe von Polystyrol in Probe 1PS: Hier nimmt der Anteil der langsamen Komponente mit steigender Temperatur viel langsamer ab und selbst bei 413 K ist sie mit einem Anteil von knapp 60% noch zu erkennen. Das bedeutet, dass die Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen eine geringere Dynamik besitzt als die Tensidschicht in nur organisch-modifiziertem Ton. Die Erklärung hierfür liegt in der Anwesenheit des Polymers: Die Polymerketten schränken die Bewegungsfreiheit der hydrophoben Alkylketten der Tenside ein, wodurch sich ihre Bewegungen verlangsamen und selbst bei hohen Temperaturen nicht die gleiche Mobilität erreichen, wie in Probe 1 ohne Polystyrol. Das Polymer verhindert, dass bei Ansteigen der Temperatur und Schmelzen der Tensidschicht die Tonplättchen expandieren und die Amphiphile sich so uneingeschränkter bewegen können. Im Falle des mit Ammoniumtensiden behandelten Tons belegen WAXS- und ESEEM-Messungen, dass in Probe 1PS Interkalation von Polystyrol in die organisch-modifizierten Tonschichten stattfand (vgl. Kapitel 3.3.2 bzw. 4.3); auch dies schränkt die Bewegungsfreiheit der Tensidschicht ein.

Zwar fand laut WAXS-Messungen keine Interkalation von Polystyrol in die Tonschichten von Probe 2 statt, doch Zugabe von Polymer mindert auch in Probe 2PS die Dynamik der Tensidschicht. Hier liegt ein Mikrokomposit vor, in dem bei Ansteigen der Temperatur und Schmelzen der Tensidschicht die Anwesenheit von Polystyrol das Expandieren der Tonplätt-

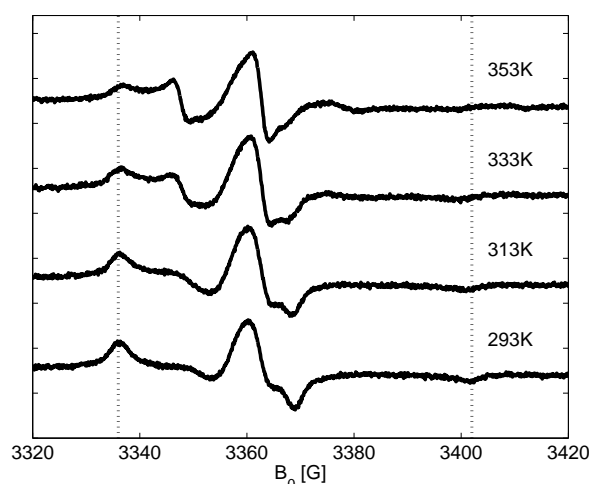


Abbildung 4.7: Probe 2PS: **5b** in HTBP auf Ton in Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A_{zz}^I$ im langsamen Grenzfall.

chen verhindert; auch hier schränkt das die Mobilität der Amphiphilen ein. Abbildung 4.7 zeigt, dass der Anteil der langsamen Komponente in Probe 2PS bei höheren Temperaturen größer ist als in Probe 2 (vgl. Abbildung 4.2): Während er in Probe 2 bei 353 K rund 40% beträgt, ist er in Probe 2PS bei der gleichen Temperatur mit mehr als 80% deutlich größer. Nun stellt sich die interessante Frage, wie ändert sich die Dynamik innerhalb der Tensidschicht? Werden die Bewegungen der hydrophoben Alkylketten der Tenside eingeschränkter und langsamer, je weiter man sich den hydrophilen Kopfgruppen nähert?

4.1.3 Mobilitätsunterschiede entlang der hydrophoben Alkylkette im Tensid

Verschiebt man den Spinmarker, der zur Messung der Dynamik der Tensidschicht nötig ist, vom Alkylkettenende der Tenside in Richtung Kopfgruppe, so erwartet und misst man auch eine Abnahme der Mobilität. Die Abbildungen 4.8 bis 4.10 zeigen Spektren von organisch-modifiziertem Ton, in dem die Tenside Ammoniumkopfgruppen und an verschiedenen Positionen entlang der Alkylkette einen Spinmarker tragen (Probe 1, 5 und 6; vgl. Tabelle 3.1).

Probe 1 enthält das am Alkylkettenende markierte Tensid. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, nimmt hier der Anteil der langsamen Komponente in der Tensidschicht mit steigender Temperatur ab; bei 333 K ist fast nur noch die schnelle Fraktion zu erkennen (siehe Abbildung 4.8). Befindet sich der Spinmarker nicht mehr am Kettenende, sondern zwei Methylengruppen weiter (Probe 5), so zeigen die Spektren in Abbildung 4.9 eine Abnahme der Beweglichkeit. Während in Probe 1 mit einem Anteil von weniger als 20% bereits bei 333 K kaum noch die langsame Fraktion zu beobachten ist, ist sie in Probe 5 selbst bei 353 K noch deutlich zu sehen. Eine Abschätzung des Anteils der langsamen Komponente durch Vergleich mit Abbil-

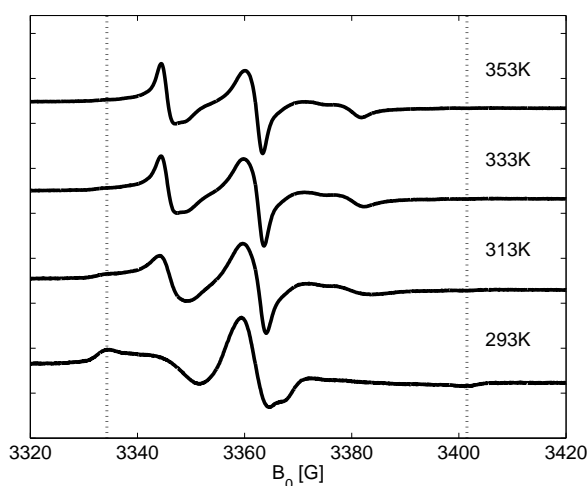


Abbildung 4.8: Probe 1: *5a* in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

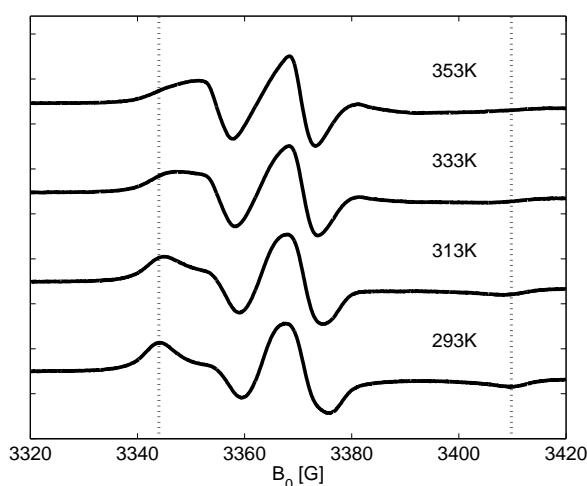


Abbildung 4.9: Probe 5: *10a* in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

dung 2.10 ist für diese Probe aber nicht möglich, da sich die Rotationskorrelationszeiten der Fraktionen hier um weniger als eine Dekade unterscheiden. Das gleiche gilt für Probe 6, in der der Spinmarker an der Alkylkette des Tensids weitere zwei Methylengruppen Richtung Kopfgruppe gewandert ist; der Unterschied zwischen den hier gezeigten Spektren von Probe 5 und 6 ist kaum merklich. Wirklich erstaunlich ist das nicht, denn die Positionen der Spinmarker in diesen Proben unterscheiden sich nur gering: Beide befinden sich nicht in direkter Nähe zur Kopfgruppe des Tensids, wo die Beweglichkeit aufgrund der Bindung an die Tonoberfläche extrem eingeschränkt ist [Panek 06].

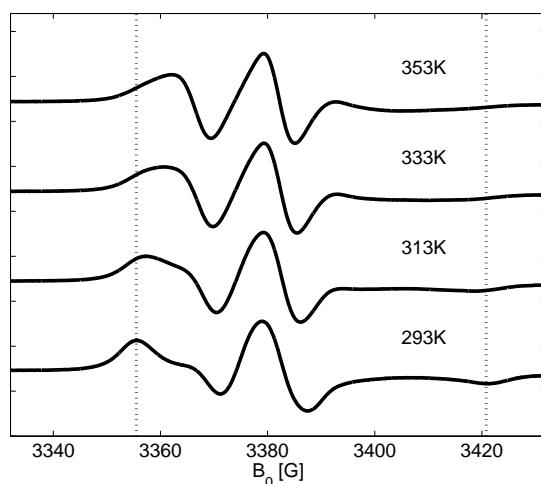


Abbildung 4.10: Probe 6: **11a** in HTMA auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

Deutlicher ist der Effekt zu sehen, wenn die Amphiphile Phosphoniumkopfguppen tragen wie in den Proben 2, 7 und 8; auch hier verschiebt sich die Position des Spinmarkers vom Alkylkettenende jeweils um zwei Methylengruppen Richtung Kopfgruppe. Die Abbildungen 4.11 bis 4.13 zeigen ausgewählte Spektren dieser Proben. Wie schon in Kapitel 4.1.1 beschrieben nimmt auch in Probe 2 der Anteil der langsamen Fraktion in der Tensidschicht mit steigender Temperatur ab; allerdings ist sie bei 353 K mit einem Anteil von 40% noch zu erkennen. In Probe 7 ist der Anteil der langsamen Komponenten im gezeigten Temperaturintervall immer größer als in Probe 2. Insgesamt ist also die Dynamik der Alkylkette des Tensids an dieser

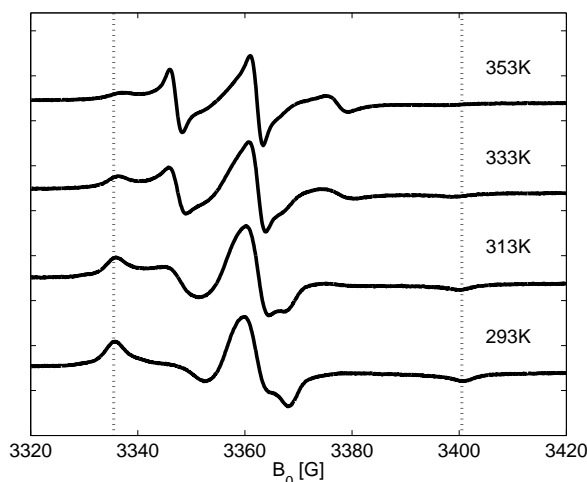


Abbildung 4.11: Probe 2: **5b** in HTBP auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

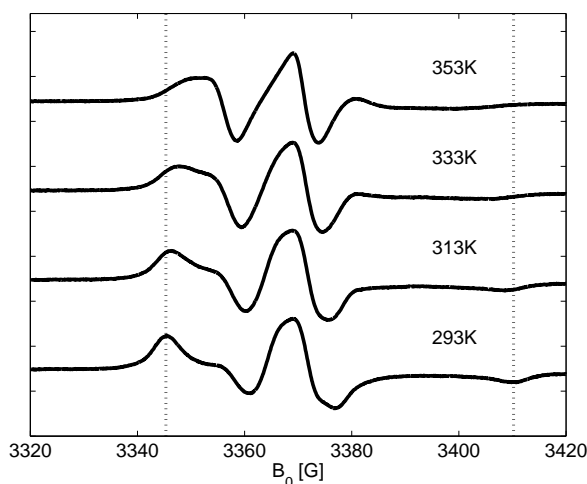


Abbildung 4.12: Probe 7: **10b** in HTBP auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

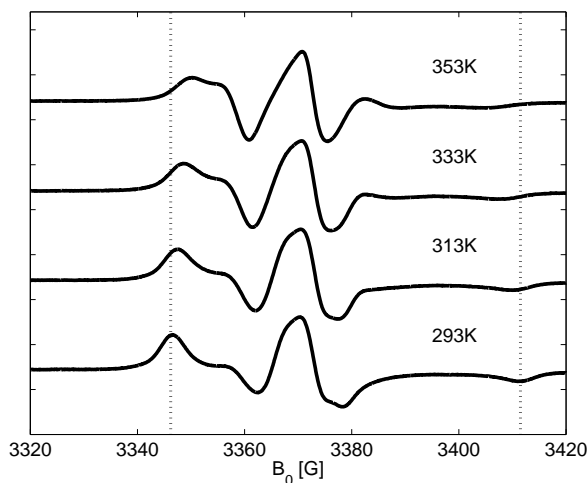


Abbildung 4.13: Probe 8: **11b** in HTBP auf Ton, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

markierten Stelle eingeschränkter als am Kettenende. Die Alkylkette verliert noch ein bißchen an Mobilität, wenn man die Spektren der Probe 8 betrachtet. Hier befindet sich der Spinmarker etwa in der Mitte der Alkylkette des Tensids und der Anteil der langsamen Komponente im gezeigten Temperaturintervall ist noch ein bißchen größer als in Probe 7; deutlich wird das ab 333 K, wo der Anteil der langsamen Fraktion in Probe 8 deutlich über 80% liegt.

Bei Zugabe von Polymer zu den Proben 5 und 6 ist, wie in Probe 1PS, eine Abnahme der Dynamik zu erkennen; die Abbildungen 4.14 und 4.17 zeigen ausgewählte Spektren der entsprechenden Proben 5PS und 6PS.

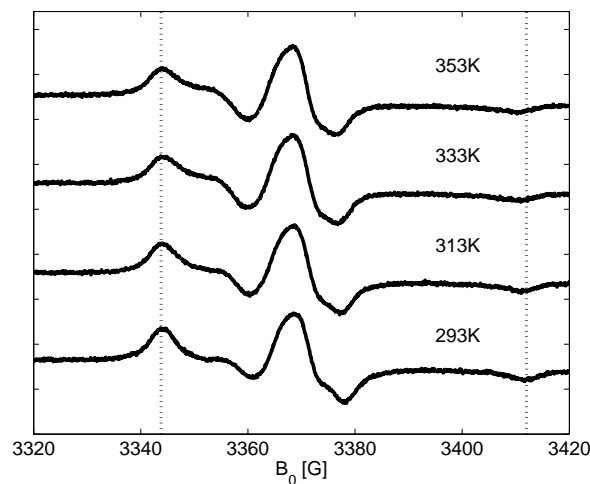


Abbildung 4.14: Probe 5PS: 10a in HTMA auf Ton in Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

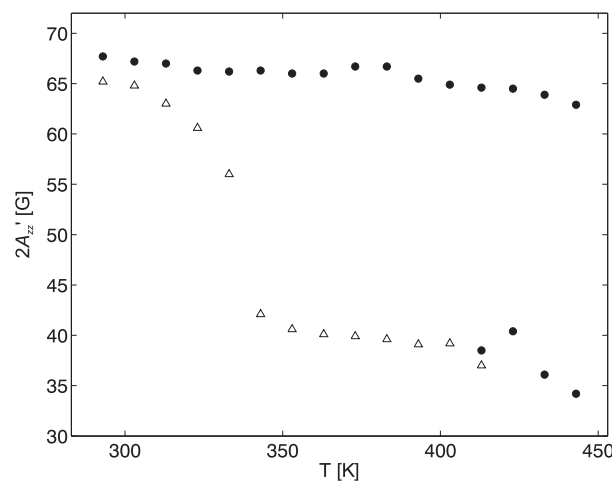


Abbildung 4.15: Abhängigkeit von $2A'_{zz}$ von der Temperatur in Probe 5 (leere Dreiecke) und 5PS (volle Kreise): In Probe 5 steigt die Dynamik der Probe schon ab 300 K, während die schnelle Komponente in Probe 5PS erst bei über 400 K zu beobachten ist.

Wie zu erwarten war, ist der Anteil der langsamen Fraktion in diesen Polymer-Ton-Nanokompositen höher als in den Proben mit reinem organisch-modifiziertem Ton. Der Vergleich zwischen den Spektren der Probe 5 (siehe Abbildung 4.9) und denen der Probe 5PS zeigt, dass der Anteil der langsamen Komponente in Probe 5PS stets wesentlich höher ist als in Probe 5; mit steigender Temperatur scheint er in Probe 5PS im gezeigten Temperaturintervall sogar nicht erheblich abzunehmen, sondern liegt stets nahe bei 100%, d.h. eine schnelle Komponente ist in diesem Bereich nicht detektierbar. Besonders gut ist diese Konstanz zu sehen, wenn man – wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben – die Breite des Aufspaltungsmusters

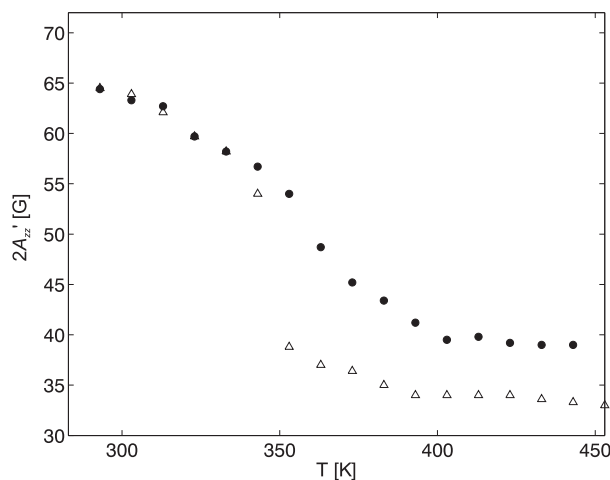


Abbildung 4.16: Abhängigkeit von $2A'_{zz}$ von der Temperatur in Probe 7 (leere Dreiecke) und 7PS (volle Kreise): Im Vergleich zu Probe 5PS nimmt hier die Dynamik auch in Probe 7PS schon ab 300 K zu. Zwar bleibt sie in Probe 7PS stets kleiner als in Probe 7, doch ist das System weniger mobil als in Probe 5PS, bei der Interkalation von Polystyrol stattfand.

$2A'_{zz}$ gegen die Temperatur aufträgt (siehe Abbildung 4.15): In Probe 5 nimmt die Größe von $2A'_{zz}$ schon bei 300 K ab, während sie in Probe 5PS noch bei Temperaturen von über 400 K etwa gleich bleibt. Das bedeutet, dass in Probe 5 schon ab 300 K die Dynamik in der Probe wächst, während die schnelle Komponente in Probe 5PS erst bei über 400 K zu beobachten ist.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 4.16 die analoge Auftragung der Proben 7 und 7PS; hier tragen die Tenside Phosphoniumkopfguppen und Polystyrol drang nicht in die Tonschichten ein. Zwar ist auch in Probe 7PS die Dynamik des untersuchten Systems stets kleiner als in Probe 7, aber sie bleibt doch wesentlich größer als in Probe 5, bei der Polystyrol interkalierte. Eingedrungenes Polymer in Nanokompositen reduziert also die Mobilität der Tensidschicht stärker als es die Polymermatrix vermag, in die in Mikrokompositen der organisch-modifizierte Ton eingebettet ist.

Nicht ganz so deutlich, aber immer noch signifikant ist diese Beobachtung in den Spektren der Probe 6PS zu machen (siehe Abbildung 4.17 und im Vergleich Abbildung 4.10). Auch hier ist der Anteil der langsamen Fraktion in der Tensidschicht höher als in der polymerfreien Probe 6; und auch hier ist die langsame Komponente mit einem hohen Anteil bei 353 K noch zu sehen. Wie in Probe 5 unterscheiden sich hier langsame und schnelle Komponente in ihren Rotationskorrelationszeiten um weniger als eine Dekade; das macht den Vergleich ihrer Anteile mit Abbildung 2.10 schwierig. Wie in Probe 1PS wird auch in den Proben 5PS und 6PS durch die Anwesenheit des Polymers die Mobilität der gesamten Tensidschicht eingeschränkt und ihre Dynamik nimmt ab. Dass tatsächlich Interkalation stattgefunden hat, wird durch WAXS- (vgl. Kapitel 3.3.2) und ESEEM-Messungen (vgl. Kapitel 4.3) bewiesen.

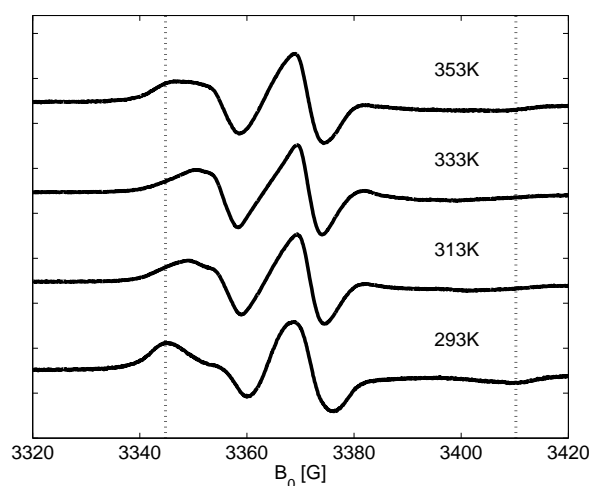


Abbildung 4.17: Probe 6PS: 11a in HTMA auf Ton in Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

Der direkte Vergleich der Spektren der Proben 1PS, 5PS und 6PS (in Abbildung 4.18 bei 413 K) zeigt, dass sich die unterschiedlichen Positionen des Spinmarkers entlang der Alkylkette des Tensids auch in Gegenwart des Polymers deutlich bemerkbar machen. In Abbildung 4.18 ist zu sehen, dass mit der Verschiebung des Spinmarkers weg vom Alkylkettenende des Tensids der Anteil der langsamen Komponente auch bei höherer Temperatur noch sehr groß ist: Im Spektrum von Probe 1PS (oben) ist die langsame Fraktion mit einem Anteil von weniger 60% zwar noch zu erkennen, aber wesentlich größer ist ihr Anteil mit mehr als 80% in

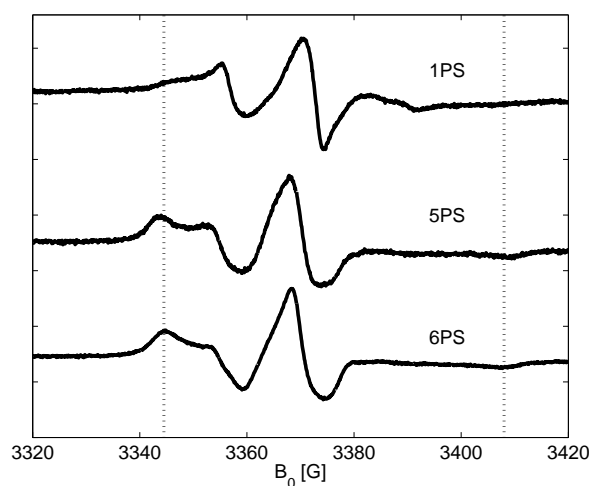


Abbildung 4.18: Vergleich der Proben 1PS, 5PS und 6PS (von oben nach unten) bei 413 K. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

den Spektren der Proben 5PS (mittig) und 6PS (unten). Das zeigt, dass es auch innerhalb der Tensidschicht von Polymer-Ton-Nanokompositen Unterschiede in der Dynamik gibt und die Alkylketten vom Kettenende hin zum Kopf der Amphiphilen an Mobilität einbüßen.

4.2 ENDOR – Abschätzung von Abständen

Der dipolare Anteil der Hyperfeinkopplung zwischen einem Elektronen- und einem Kernspin wird nicht von Bindungen vermittelt und kann deshalb auch beobachtet werden, wenn sich der Kernspin in einem Nachbarmolekül befindet; dadurch kann die nähere Umgebung eines Sondenmoleküls charakterisiert werden. Die Dipol-Dipol-Kopplung zweier Spins fällt mit der dritten Potenz des Abstandes der beiden Dipole. Für Kerne mit hohem oder moderatem gyromagnetischen Verhältnis (^1H , ^{31}P) ist die Wechselwirkung bis zu Abständen von etwa 1 nm messbar [Zänker 05].

In diesem Kapitel soll die Distanz zwischen Spinmarker und der Phosphoniumkopfgruppe eines Tensids in organisch-modifiziertem Ton bestimmt werden, so dass es möglich ist, Aussagen zur Struktur des behandelten Schichtsilikats zu machen. Die Genauigkeit der Messung wird von der räumlichen Verteilung des ungepaarten Elektrons in der Probe beschränkt: Ist die Struktur des paramagnetischen Zentrums, in dieser Arbeit das Nitroxidradikal, bekannt, so kann man durch computergestützte Rechnungen die Verteilung korrigieren und die Beziehung zwischen Hyperfeinkopplung und Dipol-Dipol-Abstand bestimmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen ENDOR-Spektren wurden bei 50 K und in einem Radiofrequenzbereich von 5 bis 7 MHz aufgenommen, der in Bezug auf die Kernzeeman-Frequenz von ^{31}P (6 MHz) symmetrisch liegt. Die Breite des Spektrums entspricht einem minimal erfassbarem Abstand von 0,35 nm. Durch Auftragen der Intensität des stimulierten Echos gegen die variable Radiofrequenz erhält man das ENDOR-Spektrum.

Abbildung 4.19 zeigt die ENDOR-Spektren der Proben 2, 7 und 8, die alle organisch-modifizierten Ton belegt mit Phosphoniumtensid enthalten. Innerhalb der Proben verschiebt sich die Position des Spinmarkers vom Alkylkettenende markierter Tenside (Probe 2) zur Kettenmitte (Probe 8); vgl. dazu Tabelle 3.1.

Erwartet wurde eine rein anisotrope Hyperfeinkopplung zwischen Elektronen- und Kernspin; dabei hätten die Spektren lediglich einen breiten Peak im Zentrum zeigen müssen. Dies ist allerdings nicht der Fall: Alle ENDOR-Spektren weisen zwei Peaks mit einem Abstand von etwa 200 kHz zueinander auf, die auf eine isotrope Hyperfeinkopplung über die Bindungen im Molekül hindeuten. Die einzelnen Peaks haben eine Breite von etwa 100 kHz, was wiederum auf eine anisotrope Wechselwirkung durch den Raum hindeutet. Dabei werden die Signale in Abbildung 4.19 von oben nach unten, also bei Verschieben des Spinmarkers vom Kettenende zur Kettenmitte, schmaler. Das bedeutet, dass die Spinmarker in der Alkylkettenmitte weniger mit den Phosphoniumkopfgruppen der Tenside wechselwirken, also weiter von ihnen entfernt sind als die Spinmarker am Kettenende. Das kleine Signal-Rausch-Verhältnis ist auf kurze

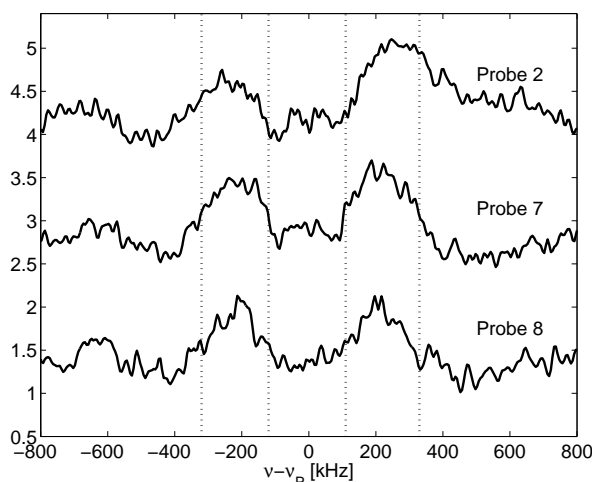


Abbildung 4.19: Vergleich der ENDOR-Spektren der Proben 2, 7 und 8 (von oben nach unten).

Relaxationszeiten aufgrund von Spuren von Eisen im Ton zurückzuführen.

Eine grobe Abschätzung der Abstände liefert die computergestützte Analyse der Spektren: Sie besagt, dass in Probe 2 der mittlere Abstand zwischen Spinmarker und Phosphoniumkopfguppe 0,59 nm beträgt; die Standardabweichung der Abstandsverteilung wird mit 0,1 nm beziffert. In Probe 7 beträgt der Abstand 0,63 nm, die Standardabweichung 0,1 nm. In Probe 8 ist der Abstand 0,68 nm und die Standardabweichung mit 0,14 nm am größten; damit weist sie auf eine ungeordnete Struktur der Tenside auf der Tonoberfläche hin.

4.3 ESEEM – Kontakte

WAXS-Messungen belegen, dass nach dem Prozess der Schmelzinterkalation Polystyrol in die Schichten des mit Ammoniumtensiden modifizierten Tons eindringt und so den Schichtabstand im Ton vergrößert (siehe Kapitel 3.3.2); Dynamik-Messungen mittels cw-EPR-Spektroskopie zeigen ihrerseits, dass das Eindringen des Polymers in diese Tonschichten Einfluss auf die Mobilität des Systems hat (siehe Kapitel 4.1.2). Um die Ergebnisse der anderen Experimente zur Strukturaufklärung von Polymer-Ton-Nanokompositen zu unterstützen und zu ergänzen, bietet sich die ESEEM-Technik als direkte Messmethode an: Mit ihr kann der Kontakt zwischen Spinmarker am Tensid und Polymer bestimmt werden.

Verschiedene Bestandteile der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben sind reich an Protonen, was die sichere Zuordnung der Signale in ESEEM-Experimenten unmöglich macht. Durch Verwendung von deuteriertem Polystyrol wird ein Isotopenkontrast erhalten, womit Deuterium-ESEEM-Signale dann eindeutig dem Kontakt zwischen Polymer und

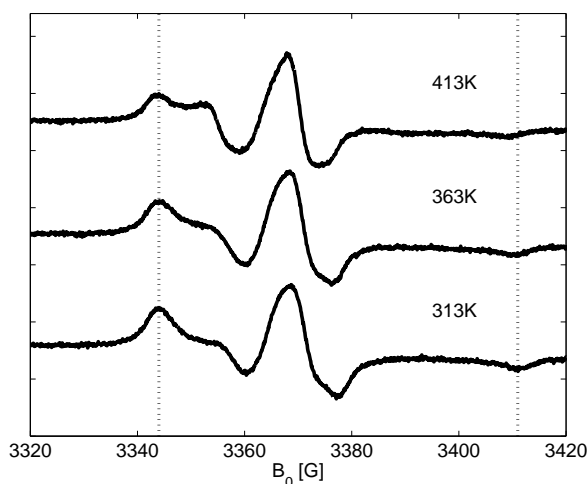


Abbildung 4.20: Probe 5PS: **10a** in HTMA auf Ton in Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

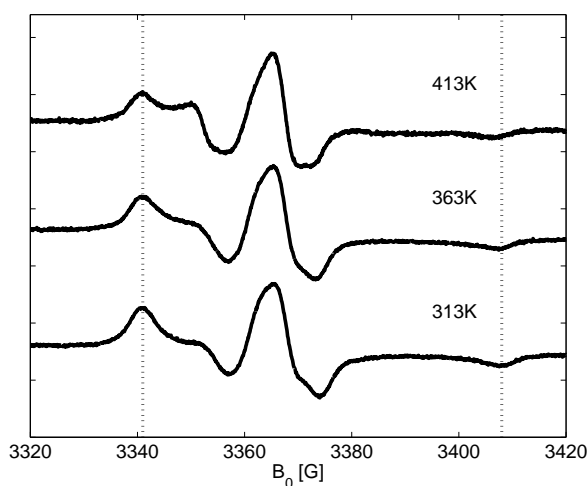


Abbildung 4.21: Probe 5PS-d8: **10a** in HTMA auf Ton in deuteriertem Polystyrol, gepresst bei 160 °C. Die gepunkteten Linien kennzeichnen $2A'_{zz}$ im langsamen Grenzfall.

Spinmarker zugeordnet werden können. Zudem eignet sich Deuterium mit seinem kleinen gyromagnetischen Verhältnis und Kernspin hervorragend für die ESEEM-Spektroskopie, denn die Signalintensität steigt [Schweiger 01]. Ob nun deuteriertes oder nicht-deuteriertes Polystyrol verwendet wird, beeinflusst weder die Struktur und noch in Abhängigkeit davon die Dynamik in Polymer-Ton-Nanokompositen. Als Beweis hierfür sei auf die Abbildungen 4.20 und 4.21 verwiesen. Sie zeigen cw-EPR-Spektren von Probe 5PS und 5PS-d8; letztere enthält das deuterierte Polystyrol. Der Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass es keinen Unterschied in der Mobilität des untersuchten Systems mit Polystyrol bzw. deuteriertem Polystyrol gibt. Die Dynamik und damit auch der Anteil der schnellen Komponente in

beiden Proben nimmt mit steigender Temperatur in der gleichen Weise zu. Und auch WAXS-Messungen (hier nicht präsentiert) zeigen das gleiche Ergebnis für Proben mit Polystyrol bzw. deuteriertem Polystyrol.

Alle ESEEM-Spektren wurden bei 50 K aufgenommen. Bei dieser Temperatur sind störende Hintergrundsignale von Fe^{3+} -Verunreinigungen im Ton vernachlässigbar, denn ihre Relaxationszeit ist kürzer als die Dauer eines Echo-Experiments. Um zu vermeiden, dass die viel häufiger vorkommenden Protonen die Echomodulation dominieren, wurden die Experimente bei einem Pulsabstand von $\tau = 344$ ns durchgeführt; so werden Protonenmodulationen stark unterdrückt. Einflüsse anderer Echos, die der Phasenzyklus nicht vollständig unterdrücken konnte, wurden durch eine Linksverschiebung um 32 Datenpunkte ausgeschlossen. Abbildung 4.22 zeigt die ESEEM-Spektren der Proben 1PS-d8, 5PS-d8 und 6PS-d8 (von oben nach unten): Sie alle enthalten organisch-modifizierten Ton, der mit Ammoniumtensiden belegt ist; die Position des Spinmarkers verschiebt sich in diesen Proben vom Alkylkettenende der markierten Tenside bis hin zur Kettenmitte (vgl. Tabelle 3.1). In den dargestellten Spektren ist jeweils deutlich ein Signal bei der Kern-Zeeman-Frequenz des Deuteriums (2 MHz) zu sehen. Das belegt den unmittelbaren Kontakt zwischen Spinmarker am Tensid und Polymer, welches – wie es die WAXS-Messungen schon vermuten ließen – in die Schichten des organisch-modifizierten Tons eingedrungen ist.

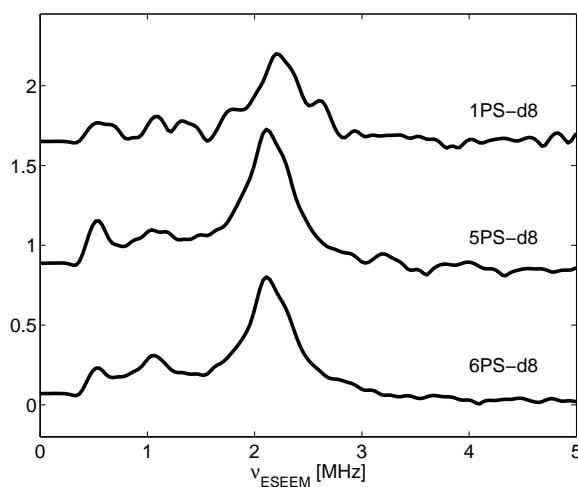


Abbildung 4.22: ESEEM-Spektren der Proben 1PS-d8, 5PS-d8 und 6PS-d8. Sie enthalten **5a**, **10a** bzw. **11a** in HTMA auf Ton in deuteriertem Polystyrol, gepresst bei 160 °C.

Man hätte vermuten können, dass das Polymer vorzugsweise in Kontakt mit dem Kettenende der Tenside tritt; doch das ist erstaunlicherweise nicht der Fall: Die kleinere Amplitude des Peaks der Probe 1PS-d8 weist auf einen etwas geringeren Kontakt zwischen Alkylkettenende der Tenside und Polystyrol hin, als es in den Spektren der anderen Proben zu sehen ist. Dort befinden sich die Spinmarker an definierten Positionen entlang der Kette. Die Erklärung

hierfür mag in der Struktur des einzelnen Amphiphils, aber auch in der der gesamten Tensidschicht liegen. Für nähere morphologische Betrachtungen sei hier auf Kapitel 5.2 verwiesen.

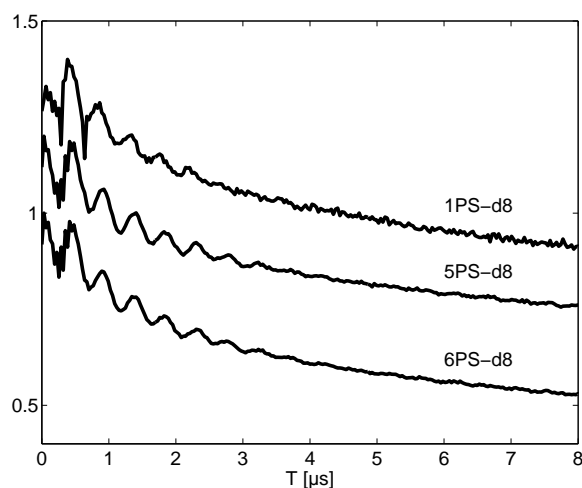


Abbildung 4.23: Original-Spektren der ESEEM-Aufnahmen der Proben 1PS-d8, 5PS-d8 und 6PS-d8. Sie enthalten 5a, 10a bzw. 11a in HTMA auf Ton in deuteriertem Polystyrol, gepresst bei 160 °C.

Die Amplituden der Peaks in Abbildung 4.22 sind proportional zu den Modulationstiefen, die in den Originaldaten im Zeitbereich zu sehen sind (siehe Abbildung 4.23). Auch hier ist deutlich erkennbar, dass die Wechselwirkung zwischen Spinmarker und deuteriertem Polystyrol in den Proben 5PS-d8 und 6PS-d8 stärker ist als in der Probe 1PS-d8. Die quantitative Analyse der Modulationstiefe und des Abklingens der Modulation liefert Informationen über den Anteil der Spinmarker, die in Kontakt zu Polystyrol stehen und den Abstand beider zueinander. Dabei ist die Tiefe der Deuteriummodulation proportional zu r^{-6} , mit r als dem Abstand zwischen Spinmarker und dem nächsten Deuteriumkern, und zur mittleren Anzahl n der Kerne.

Die Berechnung von d und r in der hier vorliegenden Arbeit basiert auf einer von Tsuneki Ichikawa *et al.* entwickelten Datenanalysemethode [Ichikawa 79]; das hier verwendete Computerprogramm wurde von Dariush Hinderberger geschrieben [Hinderberger 04a, Hinderberger 04b]. Die Auswertung ergab, dass in der Probe 1PS-d8 der kleinste Abstand zwischen Spinmarker und deuteriertem Polystyrol 0,35 nm beträgt und die mittlere Anzahl von Spinmarkern, die in Kontakt zu Polystyrol sind, als $n = 0,26$ errechnet wurde; damit ist in dieser Probe im Mittel jedes vierte paramagnetische Zentrum in Kontakt zum Polymer. Die Analyse der Proben 5PS-d8 und 6PS-d8 zeigt wie schon die qualitative Betrachtung, dass sich diese beiden Proben sehr ähnlich verhalten: In Probe 5PS-d8 wurde der kleinste Abstand zwischen Spinmarker und Polymer zu 0,37 nm bestimmt, die mittlere Anzahl von Nitroxidradikalen in Kontakt zu Polystyrol ist mit $n = 0,38$ jedoch

höher als in der Probe 1PS-d8; in Probe 6PS-d8 beträgt die kürzeste Distanz zwischen Spinmarker und Polymer auch 0,37 nm und die mittlere Anzahl von Nitroxidradikalen in Kontakt zu Polystyrol wurde zu $n = 0,37$ berechnet. Die Fehler der hier präsentierten Resultate sind mit $\Delta r = \pm 0,01$ nm und $\Delta n = \pm 0,03$ anzunehmen.

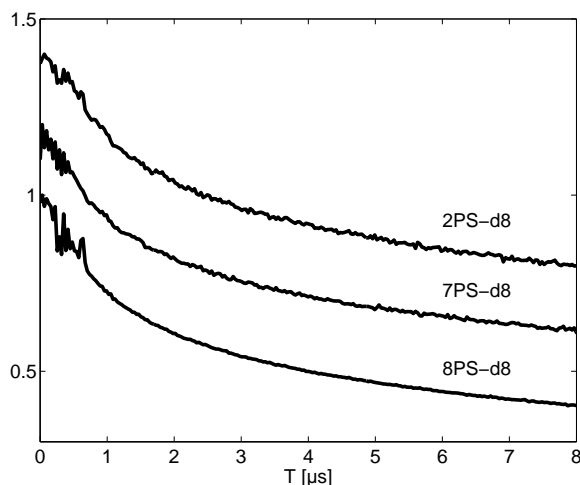


Abbildung 4.24: Original-Spektren der ESEEM-Aufnahmen der Proben 2PS-d8, 7PS-d8 und 8PS-d8. Sie enthalten **5b**, **10b** bzw. **11b** in HTBP auf Ton in deuteriertem Polystyrol, gepresst bei 160 °C.

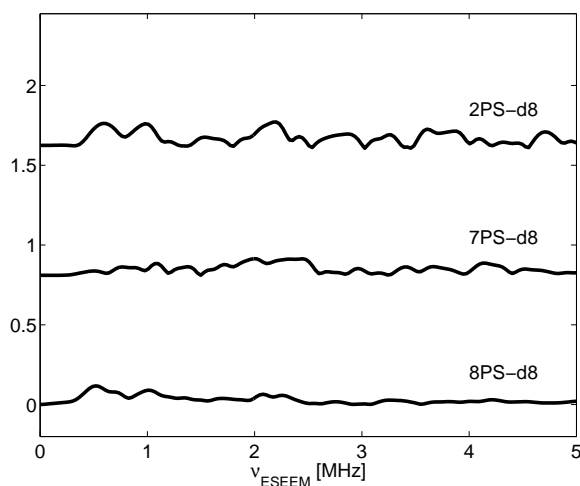


Abbildung 4.25: ESEEM-Spektren der Proben 2PS-d8, 7PS-d8 und 8PS-d8. Sie enthalten **5b**, **10b** bzw. **11b** in HTBP auf Ton in deuteriertem Polystyrol, gepresst bei 160 °C.

WAXS-Messungen haben gezeigt, das Polystyrol nicht in Tonschichten interkaliert, die mit Phosphoniumtensiden belegt sind (siehe Kapitel 3.3.2). Diese Aussage wird von ESEEM-Experimenten mit den Proben 2PS-d8, 7PS-d8 und 8PS-d8 unterstützt; Abbildung 4.24 zeigt

die Zeitbereichs-Originaldaten dieser Proben: Es ist keine Modulation zu sehen, also besteht auch kein Kontakt zwischen Polymer und Spinmarkern an den Tensiden unabhängig von der Position der Sonden. Noch deutlicher wird das nach Fourier-Transformation und in den ESEEM-Spektren (siehe Abbildung 4.25): In keinem Spektrum ist ein Deuterium-Peak zu sehen, der auf einen Kontakt zwischen Polymer und Spinmarker hindeuten würde.

Kapitel 5

Strukturdynamik in Polymer-Ton-Nanokompositen

In der Vergangenheit erwies es sich als nicht immer einfach, experimentell Zugang zu Informationen über die Struktur von organisch-modifiziertem Ton bzw. Polymer-Ton-Nanokompositen zu erlangen [Zeng 03]. Dennoch soll hier mit den zusätzlichen Informationen aus cw-EPR-Experimenten und gepulsten EPR-Messungen ein mögliches Strukturmodell für die Tensidschicht in diesen Systemen gezeichnet werden. Dafür werden bereits bestehende Modelle aus älteren experimentell gewonnenen Daten und simulierten Versuchen herangezogen und ergänzt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der EPR-Messungen im Zusammenhang diskutiert und die sich daraus ergebende Beziehung zwischen Struktur und Dynamik in den untersuchten Proben reflektiert.

5.1 Mobilitätsunterschiede innerhalb der Tensidschicht

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit beschriebenen cw-Experimente zeigen, dass Mobilitätsunterschiede innerhalb der Tensidschicht in den untersuchten Systemen zu finden sind. Zum einen sind das Unterschiede in der Dynamik entlang der Alkylketten der Amphiphilen einer Schicht.

Bei Analyse der Spektren von Proben, in denen die Tenside an verschiedenen Positionen entlang ihrer Alkylketten spinmarkiert sind, zeigt sich, dass die Mobilität mit wachsendem Abstand zur Kopfgruppe zunimmt; zu ihrem Ende hin wird die hydrophobe Alkylkette flexibler und mobiler. Hier spielen elektrostatische Kräfte keine Rolle mehr, stattdessen treten nun Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen in Erscheinung. Abbildung 5.1 zeigt ein erstes Strukturmodell, das sich allein aus cw-Experimenten zeichnen lässt; zur Vereinfachung sind repräsentativ nur wenige Tenside abgebildet, die zur Monoschicht auf einem Tonplättchen

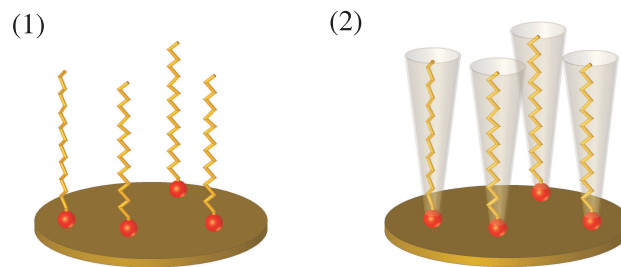


Abbildung 5.1: Erstes Strukturmodell, das sich allein aus cw-EPR-Messungen extrahieren läßt: Bild (1) zeigt die zunächst angenommene starre Anordnung der Tenside auf der Tonoberfläche. Doch bereits die ersten Dynamik-Messungen zeigten, dass die Tensidschicht mobil ist und die Kettenbeweglichkeit zum Kettenende hin zunimmt; dies illustriert Bild (2).

gehören.

Aus gravimetrischen Messungen und NMR-Experimenten ist bekannt, dass in den hier untersuchten Proben Multischichten an Tensid vorliegen [Mao 04, Panek 06]. Auch Simulationen molekularer Dynamik (MD) an organisch-modifiziertem Ton, der mit Alkylammoniumtensiden belegt ist, sagen das voraus [Zeng 03]: Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Ladungen ist ein Teil der Tenside auf der Tonoberfläche lokalisiert und bildet eine Doppelschicht zwischen den Tonplättchen; ein anderer Teil der Amphiphilen befindet sich in eben dieser Doppelschicht nicht direkt an der Tonoberfläche. Diese Vorstellung zeigt zwei unterschiedlichen Tensidkomponenten auf, deren Mobilitätsunterschiede aus cw-Experimenten hervorgehen: In allen Proben gibt es eine langsame und eine schnelle Komponente, die sich in ihren Rotationskorrelationszeiten um etwa eine Dekade unterscheiden. Die langsame Komponente entspricht den direkt an der Tonoberfläche gebundenen Tensiden, die schnelle Fraktion ist die ungebundene. Mit steigender Temperatur beginnt die Tensidschicht zu schmelzen, die Tonplättchen expandieren, der Ton schwillt an und es ist zu beobachten, dass die molekulare Dynamik im gesamten System steigt.

Nach Zugabe von Polymer ändert sich die Dynamik der Tensidschicht; allgemein nimmt die Mobilität erst bei höheren Temperaturen zu. Das gilt unabhängig davon, ob das System als Mikro- oder als Nanokomposit vorliegt. Die Anwesenheit von Polystyrol schränkt die Bewegungsfreiheit der Tensidschicht in den untersuchten Systemen ein; bei Aufschmelzen besagter Schicht können die Tonplättchen nicht beliebig weit expandieren, dem Anschwellen sind Grenzen gesetzt; die Mobilität der Amphiphilen wird von der der sie umgebenden Polymermatrix dominiert. Allerdings fällt die Änderung der Dynamik deutlich stärker aus, wenn die Polymerketten in die Tonschichten eindringen: In diesem Fall findet eine deutliche Mobilisierung erst oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers statt (siehe Abbildung 4.15 und 4.16).

5.2 Strukturmodell der Tensidschicht

Es existieren konkrete Vorschläge zur Struktur der Tensidschicht in organisch-modifiziertem Ton, welche auf der Auswertung von Röntgen-Experimenten auf Basis theoretisch fundierter Strukturmodelle [Yang 01] und MD-Simulationen [Zeng 03] beruhen: Sie besagen, dass sich die Alkylketten der Amphiphile auf der Tonoberfläche nahezu parallel zu dieser ausrichten – egal ob als Mono-, Bi- oder Multischicht. Dabei liegen alle Schichten als ungeordnete Struktur vor. Die Modifizierung mit Tensiden ändert nicht wesentlich die Morphologie des Tons, aber sie erhöht die Tendenz des Schichtsilikats sich zusammenzuballen [Kozak 04]. Die Qualität der MD-Simulationen zeigt sich darin, dass bei ähnlicher CEC der dort erhaltene Wert für den Schichtabstand im Ton sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ESEEM-EPR-Messungen war es nun von einem anderen Blickwinkel aus möglich, einen Struktureinblick in die Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen zu gewinnen.

Ältere ESEEM-Experimente zeigen, dass Toluol als Lösungsmittel in modifizierte Tonschichten eindringt und sogar in näherem Kontakt zu den Kopfgruppen der Tenside steht [Jeschke 04b]; bei dem in der Literatur beschriebenen Versuch waren die Kopfgruppen einiger Ammoniumtenside spinmarkiert. Nach den dort erhaltenen Ergebnissen kommen die Lösungsmittelmoleküle bis auf etwa 0,55 nm an die Kopfgruppen heran, wobei jedes paramagnetische Zentrum 10 bis 11 Deuteriumkerne in solch nächster Nähe hat. Auch wenn das aufgezeigte Schalenmodell die komplexe Struktur des untersuchten Systems nur stark vereinfacht wiedergibt, kann man doch mit Sicherheit sagen, dass Toluol in die Tonschichten eindringt und sich das durch ESEEM-Experimente auch nachweisen lässt.

Eine analoge Beobachtung wurde bei in dieser Arbeit untersuchten Polymer-Ton-

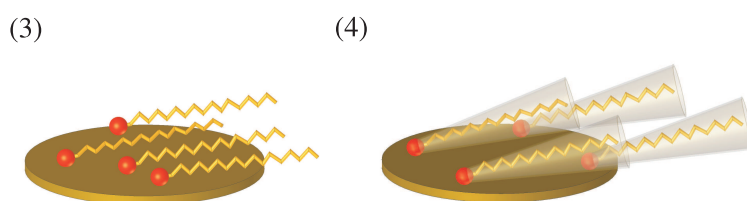


Abbildung 5.2: Strukturmodell: Nach den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erhärtet sich die Vorstellung, dass (3) sich die Tenside auf der Tonoberfläche annähernd parallel zu dieser ausrichten, (4) und zum Kettenende hin an Mobilität gewinnen.

Nanokompositen gemacht: Auch das Polymer drang hier in die mit Ammoniumtensiden belegten Tonschichten ein, ein enger Kontakt zwischen Spinmarkern an verschiedenen Positionen entlang der Alkylkette einzelner Tenside und deuteriertem Polystyrol konnte aufgezeigt werden. Dabei ist der Kontakt zwischen Kettenende und Polymer geringer als der zwischen Kettenmitte und Polymer. Das ist zunächst verwunderlich. Doch wenn man die bereits existierenden Vorschläge zur Struktur der Tensidschicht in organisch-modifiziertem Ton zu Rate zieht, so erhält man ein Bild von dem untersuchten System: Die Amidbindung, über die der Spinmarker an das Tensid gebunden ist, ist relativ starr. Geht man nun von einem System aus, in dem sich die Amphiphile parallel zur Tonoberfläche ausrichten, so kann sich ein Spinmarker, der sich irgendwo entlang der Alkylkette befindet, schlechter in die Schicht integrieren, als einer, der am Kettenende sitzt; dort ist die Flexibilität der Kette höher (dies wurde durch cw-EPR-Experimente gezeigt). So sind auch die ESEEM-Daten dieser Arbeit mit einem Modell in Einklang, in dem sich die Amphiphile nahezu parallel zur Oberfläche erstrecken. Abbildung 5.2 illustriert das Strukturmodell, das sich nun auf Grundlage älterer Vorschläge und den in dieser Arbeit gewonnenen ESEEM-Daten erhärtet; auch hier sind zur Vereinfachung nur wenige Tenside der Monoschicht auf einem Tonplättchen dargestellt.

Interessant war nun zu wissen, wie groß der Abstand zwischen Spinmarker und Kopfgruppe eines Tensids ist; das kann die Vorstellung über die Struktur der Tensidschicht in den untersuchten Proben weiter stützen. Mit Hilfe der ENDOR-EPR-Messtechnik ist es möglich, Abstände zwischen einem Spinmarker und der Kopfgruppe eines Phosphoniumtensids abzuschätzen und so Informationen über die Nanostruktur der Probe zu gewinnen [Jeschke 03]. In vorausgegangenen ENDOR-Messungen konnte gezeigt werden, dass Spinmarker direkt an der Kopfgruppe der Tenside sich in absoluter Nähe zur Tonoberfläche befinden [Jeschke 04b]; das ist zwar zu erwarten, beweist aber zusätzlich, dass sich ENDOR-Experimente gut zur Bestimmung von Abständen eignen. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen weisen sowohl auf eine isotrope (über die Bindungen im Molekül) als auch auf eine anisotrope (durch den Raum) Wechselwirkung zwischen Spinmarker und Phosphoniumkopfgruppen der Amphiphilen hin; dabei zeigen die Experimente, dass im Ganzen gesehen der Abstand zwischen Spinmarker und Phosphoniumkopfgruppen größer wird, wenn das paramagnetische Zentrum ausgehend vom Kettenende bis zur Kettenmitte näher an die Kopfgruppe im eigenen Tensid rückt. Diese Ergebnisse untermauern die Vorstellung des Strukturmodells, welches im obigen Abschnitt skizziert wurde: Spinmarker am Alkylkettende integrieren sich besser in die Tensidschicht als Spinmarker entlang der Alkylkette; darum ist auch ihr Abstand zu den Kopfgruppen benachbarter Tenside auf der Tonoberfläche kürzer als der der Spinmarker entlang der hydrophoben Kette in einem Tensid.

Das Gesamtbild einer Tensidmultischicht, das sich nun aus allen Ergebnissen zusammensetzt, illustriert Abbildung 5.3: Die Amphiphilen, die mit ihrer polaren Kopfgruppe auf der Tonoberfläche verankert sind, richten sich annähernd parallel zu dieser aus, bleiben aber entlang ihrer hydrophoben Alkylkette zunehmend zum Kettenende hin mobil; diese Tenside

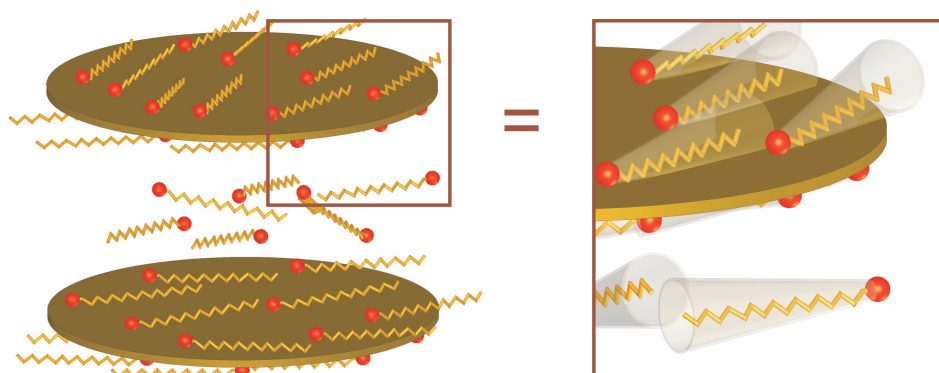


Abbildung 5.3: Strukturmodell von organisch-modifiziertem Ton: Ein Teil der Tenside ist auf der Tonoberfläche lokalisiert, richtet sich nahezu parallel zu ihr aus und bildet eine Doppelschicht. Ein anderer Teil befindet sich zwischen dieser Schicht, ist ungebunden, daher ungeordneter und kann sich schneller bewegen. Um die Orientierungen der Tenside zu verdeutlichen, ist der Schichtabstand in der hier gezeigten Abbildung vergrößert dargestellt. Der Bildausschnitt rechts illustriert nochmals die Mobilitätsunterschiede entlang der Alkylketten.

stellen die langsame Fraktion der Proben dar. Die schnelle Komponente besteht aus nicht angebondenen Tensiden, die sich zwischen den Tonschichten befinden.

Somit unterstützen vorrangig die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EPR-Messungen das Strukturmodell von organisch-modifiziertem Ton, in dem sich die Tenside in Schichten parallel zur Tonoberfläche ausrichten und dabei unterschiedliche Mobilitäten aufweisen. Aus den durch WAXS-Experimente ermittelten Schichtabständen lässt sich hingegen nicht auf die Konformation der Tensidalkylketten schließen; diese Untersuchungen belegen nur, dass die Tonplättchen nach ihrer Modifizierung expandieren. Das Anschwellen des Tons ist aber nicht so stark, als dass man von einem System ausgehen kann, in dem sich die Alkylketten senkrecht auf der Tonoberfläche anordnen. Eine theoretische Betrachtung im folgenden Kapitel hingegen weist wieder eindeutiger auf das oben skizzierte Strukturmodell hin.

5.3 Verteilung der Tenside auf der Tonoberfläche

Die Anordnung der Tenside auf dem Ton ist stets abhängig von seiner Oberflächenladung und deren Dichte [Yang 01]; sie bestimmen die CEC, die Adsorptionsselektivität, die Schwellfähigkeit sowie die Struktur der Zwischenschicht, also die Anordnung der Tenside auf dem Schichtsilikat: Je höher die Ladung auf der Tonoberfläche, desto dichter die Packung der Amphiphile und desto stärker das Anschwellen des modifizierten Tons. Die Struktur der

Tensidschicht wird nicht nur von der Ladungsdichte des Tons bestimmt, sondern auch von der Größe der Tenside – speziell die Größe der Tensidkopfgruppen, die direkt auf der Tonoberfläche verankert sind.

Mit einer CEC von 0,85 meq/g ergibt sich für den in dieser Arbeit eingesetzten Ton Somasif ME100 eine Ladungsdichte von $5,12 \cdot 10^{20}$ Ladungen pro Gramm. Die spezifische Oberfläche dieses Schichtsilikats ergibt sich zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [Schlick]; dabei verwendete Parameter wie die Dichte ($2,6 \text{ g/cm}^3$), die mittlere Größe der scheibenförmigen Tonplättchen (450 nm) und ihre Dicke (0,95 nm) sind vom Hersteller angegeben. Mit diesen Werten lässt sich berechnen, wieviel Tonoberfläche pro Ladung zur Verfügung steht, nämlich $1,56 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ pro Ladung. Bei Annahme einer zweidimensionalen quadratischen Gitterordnung beträgt dann der Abstand zweier Ladungen $1,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ oder $1,25 \text{ nm}$ ¹.

Auf Grundlage von Strukturoptimierung mit Hilfe des Amber94-Kraftfeldes ergibt sich für die Ausdehnung der Trimethylammoniumkopfgruppe ein Wert von 0,5 nm. Selbst wenn jeder Ladungspunkt auf der Tonoberfläche von einem solchen Tensid besetzt wäre, gäbe es zwischen den Amphiphilen zu viel Raum, der nach physikalisch-chemischen Bedingungen ausgefüllt sein muss. Eine senkrechte Anordnung der Tenside mit Raum zwischen den einzelnen Molekülen ist daher nicht anzunehmen; auch nach diesen theoretischen Überlegungen liegt also die Vorstellung nahe, dass sich die Tenside parallel zur Tonoberfläche ausrichten und so den Raum zwischen sich auffüllen. Raman-spektroskopische Untersuchungen von langkettigen Trimethylammoniumtensiden auf einer geladenen Silberoberfläche zeigen sogar, dass die hydrophoben Alkylketten flach auf der Oberfläche liegen und selbst die Kettenenden fest adsorbiert sind [Koglin 97].

Die Ausdehnung der Tributylphosphoniumkopfgruppe liegt je nach Konformation der Butylketten nach Berechnung zwischen 0,6 und 1,1 nm. Dieser breite Wertebereich macht eine Voraussage zur Verteilung dieser Tenside auf der Tonoberfläche sehr unsicher; daher wird hier auf eine analoge theoretische Betrachtung verzichtet. Generell haben die Phosphoniumtenside verschiedene Möglichkeiten zur optimalen Packung, da sowohl der Platzbedarf der Kopfgruppe als auch die Orientierung der langen Alkylkette variabel sind. In jedem Fall kann man aber im Mittel von einer stärkeren Abdeckung der Tonoberfläche durch Kopfgruppen ausgehen, womit weniger Oberfläche für die Optimierung des Polymer-Ton-Kontakts vorhanden ist. Möglicherweise ist deshalb die Interkalation von Polystyrol in mit Phosphoniumtensiden belegten Ton unvorteilhaft.

¹Das ist ein vereinfachtes Modell; tatsächlich ist die Ladungsverteilung statistisch.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Struktur und Dynamik in Polymer-Ton-Nanokompositen mittels EPR-Spektroskopie; damit sollten ein Beitrag zur Analyse der Tensidschicht in solchen Systemen geleistet und die Ergebnisse anderer Messmethoden ergänzt werden. Die Tensidschicht in Polymer-Ton-Nanokompositen nimmt großen Einfluss auf das System, denn sie bestimmt die Wechselwirkung zwischen Ton und Polymer: Damit hydrophiler Ton gut mit hydrophobem Polymer mischbar ist, muss das Schichtsilikat zunächst mit Tensiden organisch modifiziert werden; dies geschieht durch Kationenaustausch der Natriumionen im Ton gegen Tenside.

Um mittels EPR einen Einblick in die Tensidschicht zu gewinnen, muss etwa 1% der zur Tonmodifizierung eingesetzten Amphiphile spinmarkiert sein. So gelang es im Rahmen dieser Arbeit, Tenside mit verschiedenen Kopfgruppen, nämlich Trimethylammonium- bzw. Tributylphosphoniumtenside, zu synthetisieren und sie an verschiedenen Positionen ihrer hydrophoben Alkylkette mit einem Nitroxidradikal zu markieren. Das Nitroxidradikal diente als Spinsonde für die EPR-Experimente.

Die Synthese der endmarkierten Amphiphile verlief problemlos und in guten Ausbeuten. Schließlich gelang es auch, einen allgemeinen Syntheseweg zur Darstellung mittig markierter Amphiphile zu entwickeln; auch ihre Darstellung erfolgte in guten Ausbeuten. Als schwierig erwies sich allerdings teilweise die Aufreinigung der ionischen Tenside, sowie ihre Charakterisierung mittels Massenspektrometrie. Die spinmarkierten Amphiphile wurden alle mittels IR- und EPR-Spektroskopie analysiert.

Die Darstellung des organisch-modifizierten Tons erfolgte nach Auswertung früherer Versuche. Damit der organisch-modifizierte Ton bei Analyse durch EPR-Messungen die gleichen Prozessbedingungen durchlaufen hat wie die Polymer-Ton-Nanokomposite, die im Vergleich dazu gemessen wurden, wurden auch die modifizierten Tonproben zunächst 30 min. bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 70 MPa gepresst. Für die Polymer-Ton-Nanokomposite entspricht dieser Prozess der Darstellung durch Schmelzinterkalation:

Dabei wird die Probe über den Glaspunkt des verwendeten Polystyrols erhitzt, wodurch die Tensidschicht des organisch-modifizierten Tons aufschmilzt und die Polymerketten in die Tonschichten einzudringen vermögen. Laut zunächst durchgeführter WAXS-Messungen und späteren ESEEM-EPR-Messungen geschah das bei Proben, in denen der Ton mit Ammoniumtensiden belegt war; trugen die Amphiphile hingegen Phosphoniumkopfguppen, so fand keine Interkalation von Polystyrol statt.

Neben der Synthese verschiedener, spinmarkierter Tenside, der Darstellung organisch-modifizierten Tons und verschiedener Polymer-Ton-Nanokomposite wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Proben mittels EPR-Spektroskopie untersucht; dabei wurden sowohl cw- als auch gepulste Messtechniken eingesetzt.

Mit Hilfe der cw-EPR-Messungen ließ sich temperaturabhängig die Dynamik der Tensidschicht in den Proben beobachten. Da die Tenside in den Proben an verschiedenen Positionen entlang ihrer hydrophoben Alkylkette spinmarkiert waren, konnte man Informationen über die Mobilität der gesamten Schicht sammeln: Mit wachsendem Abstand zu den Kopfgruppen nimmt die Mobilität der Tenside zu, Wechselwirkungen zu den Nachbarmolekülen dominieren zunehmend die Struktur der Schicht. Bei Zugabe von Polymer steigt die Dynamik der Amphiphilen erst bei höheren Temperaturen als im reinen organisch-modifiziertem Ton; das Polystyrol behindert das Anschwellen des Tons bei Aufschmelzen der Tensidschicht und schränkt so ihre Bewegungsfreiheit ein. Diese Beobachtung ist in Mikro- und Nanokompositen zu machen, wobei die Bewegungsänderung in Nanokompositen drastischer ist und die Mobilisierung erst oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers eintritt.

Aus cw-, ESEEM- und ENDOR-Experimenten lassen sich ältere Strukturmodelle von einer neuen Seite untermauern. Auch die aus der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten deuten darauf hin, dass sich die Tenside in organisch-modifiziertem Ton parallel zur Tonoberfläche ausrichten. Ein Teil der Amphiphilen ist dabei über ihre Kopfgruppen direkt an die Oberfläche gebunden, ein anderer Teil, die schnellere Komponente, befindet sich zwischen der Doppelschicht; bei einem Überschuss an Tensid im Bezug auf die CEC erhält man bei Darstellung des modifizierten Tons solche Tensid-Multischichten. Ihre Rotationskorrelationszeiten unterscheiden sich um eine Dekade. Der Kontakt zwischen Spinmarker und Polymer wird zwischen Ende und Mitte der Alkylkette des Tensids größer, je näher das paramagnetische Zentrum an die Kopfgruppe des eigenen Amphiphils rückt; außerdem nimmt bei gleicher Betrachtung der Abstand zwischen Spinmarker und den Kopfgruppen der Tenside auf der Tonoberfläche zu und so ihre Wechselwirkung ab. Beide Messergebnisse unterstützen das Strukturmodell einer sich parallel zur Tonoberfläche ausrichtenden Tensidschicht.

In der hier vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die EPR-Spektroskopie aus einem anderen Blickwinkel ihren Beitrag zur Bestimmung von Struktur und Dynamik in organisch-modifiziertem Ton und Polymer-Ton-Nanokompositen leisten kann. Dabei weisen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente auf eine komplexe Struktur der Tensidschicht in den untersuchten Systemen hin.

Anhang

Experimenteller Teil

A Allgemeines und Messgeräte

Die verwendeten **Chemikalien und Lösungsmittel** wurden von den Firmen ABCR (D-76189 Karlsruhe), Acros Organics (B-2440 Geel), Fisher Scientific UK Ltd. (GB-Loughborough, Leics. LE11 5RG), Fluka Chemie AG (D-82024 Taufkirchen), Merck KGaA (D-64271 Darmstadt), Riedel-de-Haën (D-30926 Seelze) und Sigma-Aldrich Chemie GmbH (D-89555 Steinheim) bezogen. Die Lösungsmittel lagen in den Reinheitsstufen *zur Analyse (p.a.)* bzw. *Chromasolv* vor und wurden ggf. über Molsieb (4 \AA) getrocknet.

Polystyrol 10.000 mit $M_w \sim 9.500$ und $M_w/M_n \sim 1,06$ wurde als GPC-Standard von der Firma Fluka bezogen. Deutiertes Polystyrol 10.000 mit $M_w \sim 10.950$ und $M_w/M_n \sim 1,04$ war erhältlich bei der Firma Polymer Laboratories.

Zur **analytischen Dünnschichtchromatographie** wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Alugramm SIL G/UV₂₅₄) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion der R_f -Werte erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm.

Zur **präparativen Säulenchromatographie** wurde als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 0,063 - 0,200 nm (Kieselgel 60, Fa. Merck) verwendet.

Die **Schmelzpunkte** wurden mit der halbautomatischen Apparatur Büchi B-545 bestimmt. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Perkin-Elmer Paragon 1000 aufgenommen. Die Kalibrierung der Wellenzahl in cm^{-1} erfolgte mit Hilfe eines HeNe-Lasers.

Massenspektren wurden mittels EI- (Electron Impact) bzw. FD- (Field Desorption)

Methode aufgenommen. Zur Verfügung standen die Spektrometer TRIO-2000 bzw. VG ZAB 2-Se-FPD von VG-Instruments.

^1H und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Spektrospin 250 Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die angegebenen Werte für die chemische Verschiebung [δ/ppm] beziehen sich auf das Signal des Lösungsmittels relativ zu Tetramethylsilan.

EPR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Bruker Eleksys 580 (9,3 bis 9,8 GHz, X-Band) in Substanz aufgenommen. Für die Aufnahme temperaturabhängiger cw-EPR-Spektren wurde ein 4103 TM Resonator mit Glas-Dewar und die ER 4111 VT Temperaturkontrolleinheit von Bruker verwendet. Die eingestrahlte Mikrowelle hatte eine Leistung von 2 mW, die Modulationsamplitude betrug 0,1 mT und die Modulationsfrequenz lag bei 100 kHz. Bei der Aufnahme von ENDOR-Spektren wurde ein Bruker flex-line ENDOR Resonator eingesetzt. Die Messungen wurden bei 50 K durchgeführt; gekühlt wurde mit flüssigem Helium und einem Oxford-Kryostaten mit Kühlsystem. Die verwendete Pulssequenz war $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - t - \pi_{rf} - t_{mix} - \frac{\pi}{2} - \tau - Echo$. Der Mikrowellenpuls hatte eine Länge von 16 ns und der Radiofrequenzpuls eine von 10 μs mit $\tau = 480$ ns, $t = 1204$ ns und $t_{mix} = 780$ ns. Die Radiofrequenz hatte eine Leistung von 300 W, die Wartezeit zwischen den einzelnen Messdurchläufen betrug jeweils 2 ms. Bei der Aufnahme von ESEEM-Spektren wurde der ER 4118X MS3 Resonator (3-mm split-ring resonator) eingesetzt für Probenröhrchen mit 3 mm Durchmesser. Die ESEEM-Experimente wurden bei 50 K durchgeführt; gekühlt wurde auch hier mit flüssigem Helium und einem Oxford-Kryostaten mit Kühlsystem. Die verwendete Pulssequenz war $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2} - \tau - Echo$ mit üblichem Vier-Schritt-Phasenzzyklus, um unerwünschte Echos zu löschen [Schweiger 01]. Pro Durchlauf wurden 1024 Datenpunkte gesammelt, bei einer $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge von 16 ns ergab sich auch eine Evolutionszeit von $\Delta T = 16$ ns, τ betrug 344 ns.

Zum **Pressen** der Proben stand eine Weber-Pressen von Maschinen Apparatebau GmbH zur Verfügung.

WAXS-Daten wurden mit einer individuell gefertigten Apparatur aufgenommen. Sie besteht aus einem Röntgenstrahlengenerator und einem Spiegel, um den Strahl zu parallelisieren und seine Divergenz zu minimieren. Der Strahl hatte eine Wellenlänge von 0,154 nm (K_α -Strahlung einer Cu-Anode) und einen Durchmesser von 0,7 mm. Die Datenerfassung erfolgte durch einen zweidimensionalen Detektor (Bruker AXS) mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixeln. Der Abstand der Probe zum Detektor betrug 80 mm, somit lag der Streuwinkel zwischen 2 und 32°.

B Präparation der EPR-Proben

Zur Darstellung von **organisch-modifiziertem Ton** wurden jeweils 2 g Ton in 200 ml Wasser aufgeschlämmt und auf 60 °C erwärmt. 5,44 mmol HTMA bzw. 3,47 mmol HTBP und etwa 1% spinmarkiertes Tensid wurden in 40 ml Wasser und 40 ml Ethanol gelöst und zur Tonsuspension gegeben. Die Mischung rührte für 5 h bei 60 °C. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch so oft zentrifugiert (6000 U/min), die überstehende Lösung abgegossen und der Niederschlag immer mit warmer Wasser-Ethanol-Mischung aufgeschlemmt, bis der Silbernitratstest der Lösung negativ blieb, also kein Halogenid mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Vortrocknen an Luft wurde die Probe im Vakuumofen bei 70 °C über Nacht getrocknet.

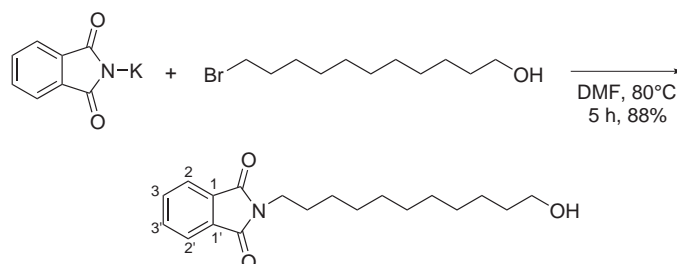
Ungepresste Proben wurden unbehandelt vermessen.

Gepresste Proben (jeweils 100 mg) wurden vor der Messung für 30 min. bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 70 MPa behandelt.

Für Proben **mit Polystyrol 10.000** bzw. **mit d₈-Polystyrol 10.000** wurden jeweils 25 Gew.-% organisch-modifizierter Ton und 75 Gew.-% Polymer im Mörser gründlich vermisch und dann wie die gepressten Probe zur Messung vorbereitet.

C Synthese von spinmarkierten Tensiden

C.1 2-(11-Hydroxyundecyl)-isoindol-1,3-dion



Zu einer Lösung von 5,02 g (20 mmol) 11-Bromundecanol in 20 ml DMF wurden 3,70 g (20 mmol) Kaliumphthalimid gegeben und die Suspension wurde 5 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 40 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 70 ml Wasser ausgeschüttelt. Es folgte zweimalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 20 ml Chloroform. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend zuerst mit 20

ml 0,2 N Natriumhydroxidlösung und dann mit 20 ml Wasser gewaschen, bevor sie über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer einrotiert wurden. Das Produkt war ein farbloser Feststoff (5,58 g, 88% d.Th.).

Schmelzpunkt: 84 °C

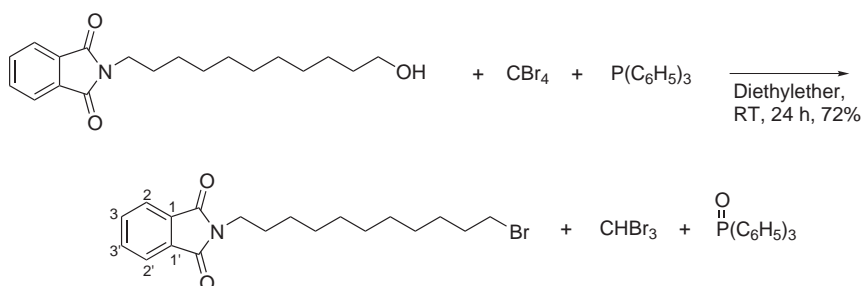
Charakterisierung C₁₉H₂₇O₃N [317,4]

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,83 (dd, 2 H, *J*₁ = 3,2 Hz, *J*₂ = 5,4 Hz, C(2,2')-H), 7,70 (dd, 2 H, *J*₁ = 3,0 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, C(3,3')-H), 3,69-3,60 (m, 4 H, N-CH₂ und OH-CH₂), 1,68-1,52 (m, 4 H, NCH₂-CH₂ und OHCH₂-CH₂), 1,49 (s, 1 H, OH), 1,25 (breites Signal, 14 H, alkyl.).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 168,63 (C=O), 133,97 (C(3,3')), 132,31 (C(1,1')), 123,28 (C(2,2')), 63,18 (OH-CH₂), 38,20 (N-CH₂), 32,92 (OHCH₂-CH₂), 29,63 (NCH₂-CH₂), 29,54-25,84 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 317,6 (100%, M⁺, ¹²C₁₉¹H₂₇¹⁶O₃¹⁴N).

C.2 2-(11-Bromundecyl)-isoindol-1,3-dion



2,00 g (6,30 mmol) 2-(11-Hydroxyundecyl)-isoindol-1,3-dion und 3,13 g (9,45 mmol) Tetra-brommethan wurden in 40 ml Diethylether gelöst und es folgte die langsame Zugabe von 2,48 g (9,45 mmol) Triphenylphosphin in 15 ml Diethylether. Bei Rühren über Nacht bildete sich ein weißer Niederschlag von Triphenylphosphinoxid. Die Aufarbeitung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Aceton 5:1) zu einem gelblichen, kristallinen Feststoff (1,72 g, 72% d.Th.).

Schmelzpunkt: 47 °C

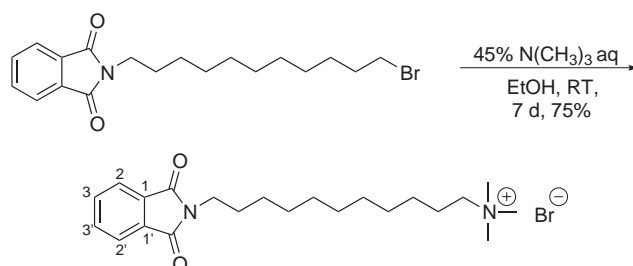
Charakterisierung C₁₉H₂₆O₂NBr [379,9]

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,83 (dd, 2 H, *J*₁ = 3,0 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, C(2,2')-H), 7,69 (dd, 2 H, *J*₁ = 3,0 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, C(3,3')-H), 3,66 (t, 2 H, *J* = 7,3 Hz, N-CH₂), 3,39 (t, 2 H, *J* = 7,0 Hz, Br-CH₂), 1,83 (qui, 2 H, *J*₁ = 7,4 Hz, *J*₂ = 6,8 Hz, BrCH₂-CH₂), 1,65 (t, 2 H, *J* = 7,1 Hz, NCH₂-CH₂), 1,19 (breites Signal, 14 H, alkyl.).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 168,56 (C=O), 133,94 (C(3,3')), 132,30 (C(1,1')), 123,25 (C(2,2')), 38,16 (N-CH₂), 34,16 (Br-CH₂), 32,92 (BrCH₂-CH₂), 29,51-26,94 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 379,2 (100%, M⁺, ¹²C₁₉¹H₂₆¹⁶O₂¹⁴N⁸⁰Br).

C.3 [11-(1,3-Dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-undecyl]-trimethylammoniumbromid



Zur Lösung von 1,53 g (3,94 mmol) 2-(11-Bromoundecyl)-isindol-1,3-dion in 55 ml Ethanol wurden 8,2 ml wässrige Trimethylaminlösung (45%) gegeben und die Reaktionsmischung wurde für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel aus der gelben, klaren Lösung bei 45 °C und 110-120 mbar abdestilliert. Der gelbe, feste Rückstand wurde in 30 ml Ethanol gelöst und durch Zugabe von 120 ml Diethylether wieder ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wurde als schwach gelbes Pulver erhalten (1,29 g, 75% d.Th.).

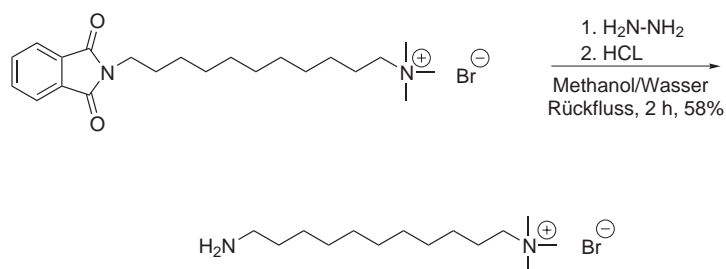
Charakterisierung $C_{22}H_{35}O_2N_2Br$ [439,3]

1H NMR (250 MHz, D_2O) δ [ppm] = 7,76-7,68 (m, 4 H, arom.), 3,50 (t, 2 H, $J = 6,8$ Hz, N- CH_2), 3,31-3,24 (m, 2 H, N^+-CH_2), 3,10 (s, 9 H, CH_3), 1,73-1,67 (m, 2 H, $N^+CH_2-CH_2$), 1,52-1,47 (m, 2 H, NCH_2-CH_2), 1,19-1,08 (m, 14 H, alkyl.).

^{13}C NMR (63 MHz, D_2O) δ [ppm]: 169,22 (C=O), 134,91 (C(1,1')), 131,67 (C(3,3')), 123,42 (C(2,2')), 66,91 (N^+-CH_2), 53,32 (CH_3), 38,10 (N- CH_2), 29,51-22,96 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 359,4 (100%, M^+ , $^{12}C_{22}^{1}H_{35}^{16}O_2^{14}N_2^+$).

C.4 (11-Aminoundecyl)-trimethylammoniumbromid



1,29 g (2,94 mmol) [11-(1,3-Dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-undecyl]-trimethylammoniumbromid, 1,17 ml (5,86 mmol) Hydrazinhydrat (25%ig in Wasser) und 60 ml Methanol wurden 1 h unter Rückfluss im Ölbad erhitzt. Anschließend wurden 22 ml Wasser zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der wässrige Rückstand wurde dann mit 22

ml konz. Salzsäure versetzt und die trübe Mischung wurde erneut 1 h im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein feiner, weißer Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert und verworfen. Das gelbe, klare Filtrat wurde zweimal mit je 30 ml Ethylacetat ausgeschüttelt und die wässrige Phase anschließend bis zur Trockene eingengt. Das Produkt erhielt man als gelben Feststoff (0,53 g, 58% d.Th.).

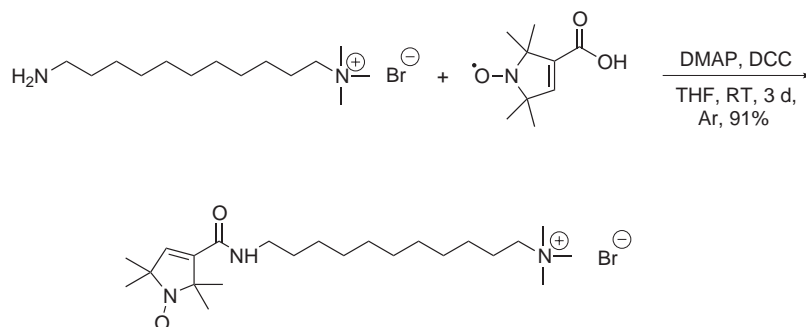
Charakterisierung $C_{14}H_{33}N_2Br$ [308,9]

1H NMR (250 MHz, D_2O) δ [ppm] = 3,34-3,27 (m, 2 H, N^+-CH_2), 3,06 (s, 9 H, CH_3), 2,70 (breites Signal, 2 H, NH_2-CH_2), 1,63-1,52 (m, 4 H, $N^+CH_2-CH_2$, $NH_2CH_2-CH_2$), 1,24 (breites Signal, 14 H, alkyl.).

^{13}C NMR (63 MHz, D_2O) δ [ppm]: 66,78 (N^+-CH_2), 53,10 (CH_3), 39,77 (NH_2-CH_2), 28,64-25,64 (alkyl.), 22,45 ($N^+CH_2-CH_2$).

FD-MS [m/z]: 229,4 (100%, M^+ , $^{12}C_{14}^{1}H_{33}^{14}N_2^+$).

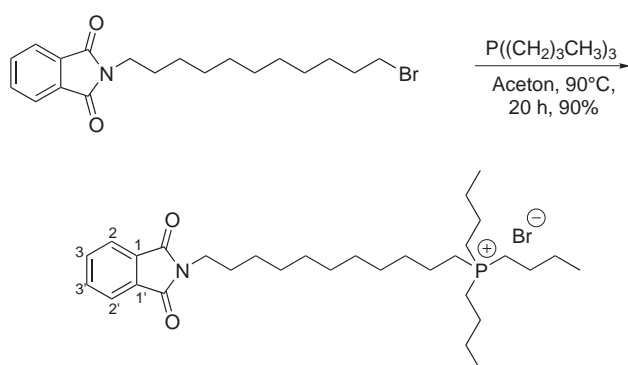
C.5 11-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid



Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 0,27 g (0,87 mmol) (11-Aminoundecyl)-trimethylammoniumbromid, 0,24 g (1,31 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl-3-carbonsäure und 0,18 g (1,45 mmol) DMAP in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran 0,27 g (1,31 mmol) DCC gegeben. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das gelbe, klare Filtrat wurde anschließend mit 40 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Zurück blieb ein gelbes Pulver (0,38 g, 91% d.Th.).

Charakterisierung $C_{23}H_{45}O_2N_3PBr$ [474,9]

IR (KBr) $[\tilde{\nu}/cm^{-1}]$: 3114 (m), 2980 (s), 2933 (s), 1708 (s), 1628 (m), 1459 (m), 1404 (m), 1362 (m), 1280 (m), 1189 (m), 1153 (m).



C.6 Tributyl-[11-(1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-undecyl]-phosphoniumbromid

Unter Inertgasatmosphäre wurden 1,73 ml (7,00 mmol) Tributylphosphin vorgelegt und im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Es erfolgte die Zugabe von 2,81 g (7,39 mmol) 2-(11-Bromundecyl)-isindol-1,3-dion in 20 ml trockenem Aceton und die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 h in der Hitze gerührt. Nach destillativer Reinigung erhielt man das Produkt als gelbes, viskoses Öl (3,68 g, 90% d.Th.).

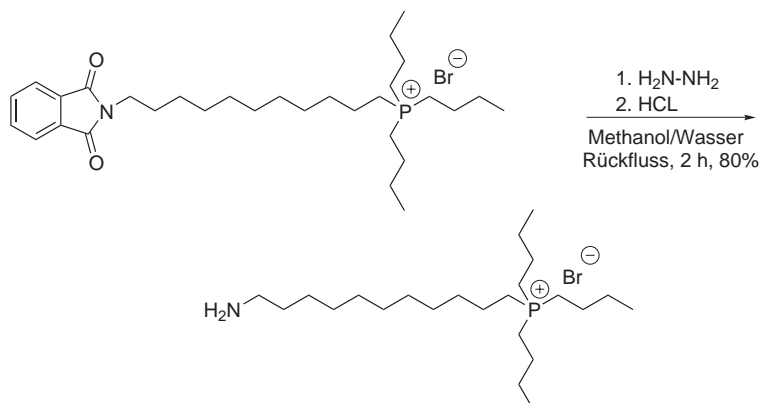
Charakterisierung $C_{31}H_{53}O_2NPBr$ [581,9]

1H NMR (250 MHz, D_2O) δ [ppm] = 7,74 (dd, 2 H, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, C(2,2')-H), 7,63 (dd, 2 H, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, C(3,3')-H), 3,57 (t, 2 H, $J = 7,2$ Hz, N-CH₂), 2,37 (breites Signal, 8 H, P⁺-CH₂), 1,58-1,16 (m, 30 H, alkyl.), 0,88 (t, 9 H, $J = 6,6$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (63 MHz, D_2O) δ [ppm]: 168,38 (C=O), 133,86 (C(3,3')), 132,03 (C(1,1')), 123,04 (C(2,2')), 37,93 (N-CH₂), 29,25-13,45 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 501,2 (100%, M⁺, $^{12}C_{31}^{1}H_{53}^{16}O_2^{14}N^{31}P^+$).

C.7 (11-Aminoundecyl)-tributylphosphoniumbromid



3,66 g (6,29 mmol) Tributyl-[11-(1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-undecyl]-phosphoniumbromid, 2,51 ml (12,58 mmol) Hydrazinhydrat (25%ig in Wasser) und 100 ml Methanol wurden 1 h unter Rückfluss im Ölbad erhitzt. Anschließend wurden 40 ml Wasser zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der wässrige Rückstand wurde dann mit 40 ml konz. Salzsäure versetzt und die trübe Mischung erneut 1 h im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein feiner, weißer Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert und verworfen. Das farblose Filtrat wurde zweimal mit je 60 ml Ethylacetat ausgeschüttelt und die wässrige Phase anschließend bis zur Trockene eingengt. Das Produkt erhielt man als gelbe, viskose Masse (2,28 g, 80% d.Th.).

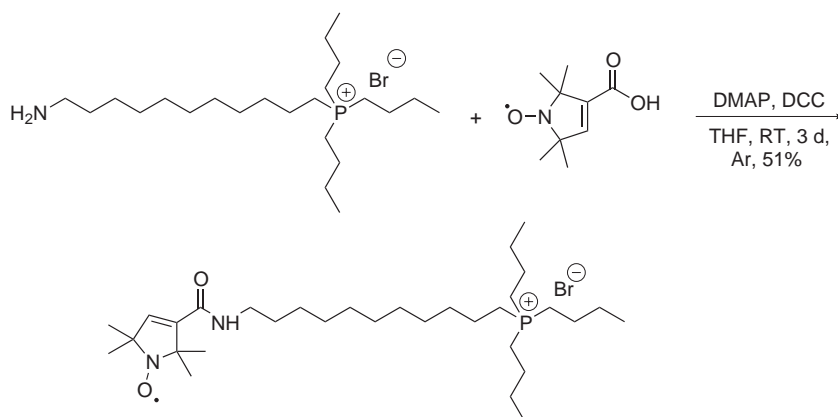
Charakterisierung $C_{23}H_{51}NPBr$ [451,9]

1H NMR (250 MHz, DMSO) δ [ppm] = 2,81 (breites Signal, 2 H, NH_2-CH_2), 2,37-2,26 (m, 8 H, P^+-CH_2), 1,87-1,36 (m, 30 H, alkyl.), 1,01 (t, 9 H, $J = 6,6$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 40,19 (NH_2-CH_2), 32,74 ($NH_2CH_2-CH_2$), 29,50-18,83 (alkyl.), 13,65 (CH_3).

FD-MS [m/z]: 372,5 (100%, M^+ , $^{12}C_{23}^{1}H_{51}^{14}N^{31}P^+$).

C.8 11-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid

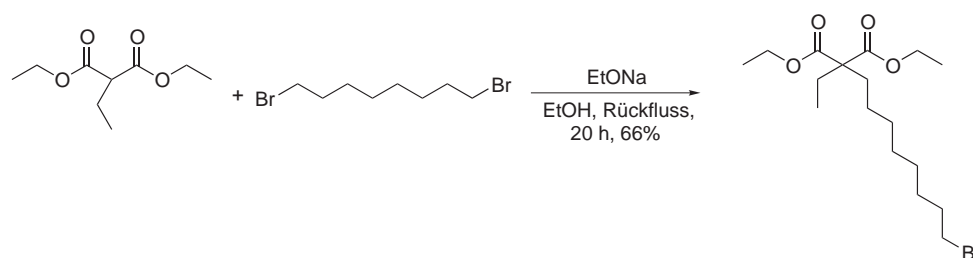


Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 2,28 g (5,05 mmol) (11-Aminoundecyl)-tributylphosphoniumbromid in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran 1,39 g (7,57 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrroline-1-oxyl-3-carbonsäure und 2,05 g (16,82 mmol) DMAP gegeben. Die goldgelbe Lösung wurde eisgekühlt und es folgte die Zugabe von 3,10 g (15,01 mmol) DCC. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das gelbe, klare Filtrat wurde anschließend mit 50 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Ausfallender Harnstoff wurde erneut abfiltriert. Die organischen Phasen wurden vereint, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Zurück blieb ein orangener, kristalliner Feststoff (1,59 g, 51% d.Th.).

Charakterisierung $C_{32}H_{62}O_2N_2PBr$ [616,9]

IR (KBr) [$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$]: 3413 (s), 2931 (s), 2854 (m), 1660 (s), 1540 (m), 1463 (s), 1381 (s), 1289 (s), 1159 (s), 1047 (m).

C.9 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäurediethylester



Unter Inertgasatmosphäre wurden 2,30 g (0,10 mol) Natrium unter Erhitzen in 100 ml Ethanol gelöst (20 min). Anschließend wurden 18,82 ml (0,10 mol) Ethylmalonsäurediethylester und 27,94 ml (0,15 mol) 1,8-Dibromooctan zusammengegeben und im Ölbad (90 °C) erwärmt. Über Kanüle und Tropftrichter erfolgte die tropfenweise Zugabe der frischen Natriumethanolatlösung, wobei die Mischung milchig wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Ansatz noch weitere 4 h bei gleicher Temperatur gerührt. Dann folgte Rühren bei Raumtemperatur über Nacht.

Zur Aufarbeitung wurde die Hauptmenge des Ethanols am Rotationsverdampfer abdestilliert und dem Rückstand gerade soviel Eiswasser zugefügt, bis sich das entstandene Salz löste. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation erhielt man das gewünschte Produkt als gelbes Öl (24,97 g, 66% d.Th.).

Charakterisierung $C_{17}H_{31}O_4Br$ [378,9]

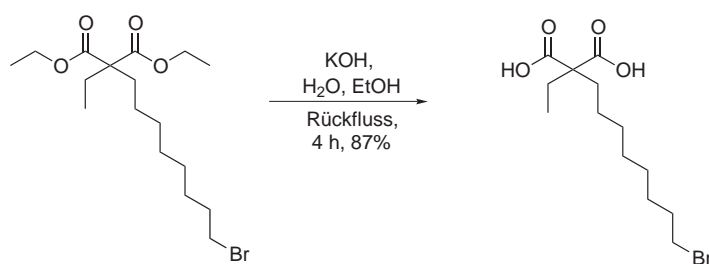
$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 4,15 (q, 4 H, $J_1 = 7,3$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, O- CH_2), 3,38 (t, 2 H, $J = 6,8$ Hz, Br- CH_2), 1,91-1,80 (m, 6 H, alkyl.), 1,39-1,19 (m, 16 H, alkyl.), 0,79 (t, 3 H, $J = 7,6$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 172,00 (C=O), 61,01 (O- CH_2), 58,01 (C), 34,04-23,90 (alkyl.), 14,23 (O CH_2 - CH_3), 8,52 (CH_3).

IR (Film) [$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$]: 2935 (s), 2861 (m), 1733 (s), 1465 (m), 1369 (m), 1251 (s), 1227 (s), 1178 (s), 1154 (s), 1031 (s), 729 (w).

C.10 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäure

21,95 g (57,93 mmol) 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäurediethylester und 11,37 g (202,76 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 14 ml Wasser und 28 ml Ethanol für 16 h unter Rückfluss



erhitzt. Anschließend wurde die Hauptmenge Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das rückständige Kaliumsalz wurde in der gerade zureichenden Menge Wasser gelöst (40 ml), dann wurde unter Eiskühlung konzentrierte Salzsäure bis zu einem pH von 1 zugetropft. Die Mischung wurde anschließend viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Produkt wurde als gelbe, honigzähe Flüssigkeit ungereinigt weiter umgesetzt (16,27 g, 87% d.Th.).

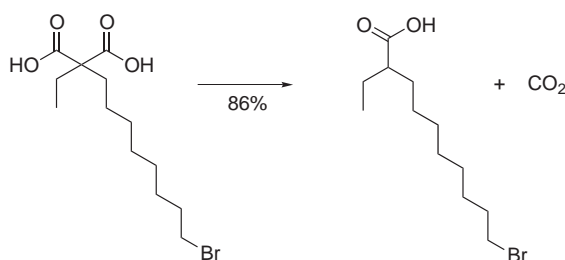
Charakterisierung $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$ [322,9]

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8,36 (breites Signal, 2 H, OH), 3,53-3,41 (m, 2 H, Br- CH_2), 1,91-1,86 (m, 2 H, Br CH_2 - CH_2), 1,23-1,15 (m, 14 H, alkyl.), 0,84 (t, 3 H, $J = 7,4$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 176,91 (C=O), 58,19 (C), 35,57-24,88 (alkyl.), 9,37 (CH_3).

IR (Film) [$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$]: 2931 (m, sb), 1713 (s), 1462 (m), 1384 (m), 763 (w).

C.11 10-Brom-2-ethyldecansäure



17,00 g (52,65 mmol) 2-(8-Bromooctyl)-2-ethylmalonsäure wurden im Ölbad (120-130 °C) erhitzt. Dabei bildete sich lebhaft Kohlendioxid, welches durch einen Blasenähler ausgeleitet wurde. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei das gewünschte Produkt als gelbes Öl zurückblieb (12,55 g, 86% d.Th.).

Charakterisierung $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$ [278,9]

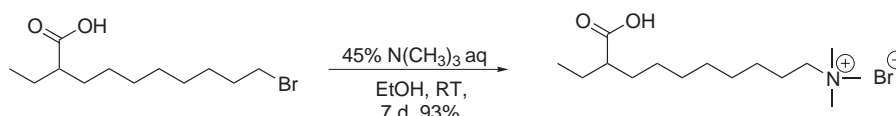
$^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 10,03 (breites Signal, 1 H, OH), 3,51-3,39 (m, 2 H,

Br-CH₂), 2,27 (qui, 1 H, $J_1 = 5,5$ Hz, $J_2 = 2,7$ Hz, CH), 1,99-1,86 (m, 2 H, BrCH₂-CH₂), 1,61-1,17 (m, 14 H, alkyl.), 0,92 (t, 3 H, $J = 7,4$ Hz, CH₃).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 182,66 (C=O), 47,20 (CH), 31,84-11,89 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 276,5 (100%, M⁺, ¹²C₁₂¹H₂₃¹⁶O₂⁸⁰Br).

C.12 (9-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid



Zur Lösung von 4,29 g (15,38 mmol) 10-Brom-2-ethyldecansäure in 150 ml Ethanol wurden 30 ml wässrige Trimethylaminlösung (45%) gegeben und die Reaktionsmischung wurde für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel aus der schwach gelben, klaren Lösung bei 65-70 °C und 50-60 mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde über Nacht an der Vakuumlinie getrocknet. Das Produkt war eine gelbe, honigzähe Flüssigkeit (4,83 g, 93% d.Th.).

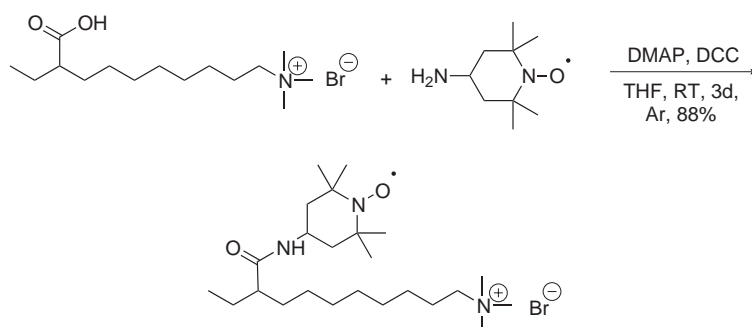
Charakterisierung C₁₅H₃₂O₂NBr [337,9]

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 3,47-3,34 (m, 2 H, N⁺-CH₂), 2,84 (s, 9 H, N⁺-CH₃), 1,88-1,83 (m, 3 H, CH und N⁺CH₂-CH₂), 1,55-1,15 (m, 14 H, alkyl.), 0,84 (t, 3 H, $J = 7,4$ Hz, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 180,21 (C=O), 58,59 (N⁺-CH₂), 47,09 (CH), 44,92 (N⁺-CH₃), 39,08-10,49 (alkyl.).

FD-MS [m/z]: 261,6 (100%, M⁺, ¹²C₁₅¹H₃₂¹⁶O₂¹⁴N⁺).

C.13 9-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid



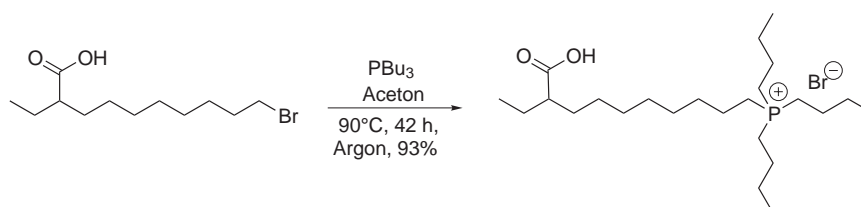
Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 1,52 g (4,50 mmol) (9-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran 1,00 g (5,84 mmol)

4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und 1,82 g (14,90 mmol) DMAP gegeben. Die tiefrote Lösung wurde eisgekühlt und es folgte die Zugabe von 2,77 g (13,41 mmol) DCC. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das rote, klare Filtrat wurde anschließend mit 40 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung dreimal mit je 40 ml Diethylether gewaschen. Ausgefällener Harnstoff wurde erneut abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (1,94 g, 88% d.Th.).

Charakterisierung $C_{24}H_{49}O_2N_3Br$ [490,9]

IR (Film) [$\tilde{\nu}/cm^{-1}$]: 3270 (m), 2927 (s), 2853 (s), 1727 (m), 1639 (s), 1537 (m), 1461 (m), 1377 (m), 1301 (m), 1232 (m), 1116 (m).

C.14 Tributyl-(9-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid



Unter Inertgasatmosphäre wurden 11,11 ml (45,00 mmol) Tributylphosphin vorgelegt und im Ölbad (90 °C) erhitzt. Es folgte die Zugabe von 12,55 g (45,00 mmol) 10-Brom-2-ethyldecansäure in 100 ml trockenem Aceton und die Reaktionsmischung wurde für weitere 42 h in der Hitze gerührt. Nach destillativer Reinigung erhielt man das Produkt als gelbes Öl (20,15 g, 93% d.Th.).

Charakterisierung $C_{24}H_{50}O_2PBr$ [480,8]

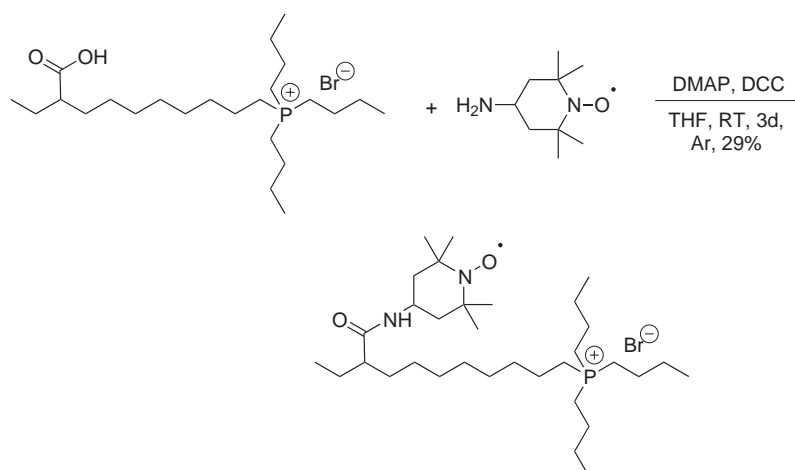
1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 10,07 (breites Signal, 1 H, OH), 2,28-2,19 (m, 1 H, CH), 1,91-1,17 (m, 36 H, alkyl.), 0,94-0,88 (m, 12 H, $P^+(CH_2)_3-CH_3$ und CH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 181,30 (C=O), 47,26 (CH), 31,96-24,50 (alkyl.), 13,91 ($P^+(CH_2)_3-CH_3$), 13,70 (CH_3).

FD-MS [m/z]: 400,4 (100%, M^+ , $^{12}C_{24}^{1}H_{50}^{16}O_2^{31}P^+$).

C.15 9-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid

Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 2,16 g (4,50 mmol) Tributyl-(9-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran 1,00 g (5,84 mmol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und 1,82 g (14,90 mmol) DMAP gegeben. Die tiefrote Lösung wurde eisgekühlt und es folgte die Zugabe von 2,77 g (13,41 mmol)

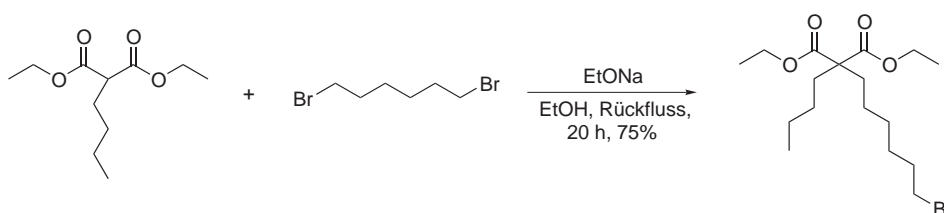


DCC im Gegenstrom. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das rote, klare Filtrat wurde anschließend mit 40 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung wurde dreimal mit je 40 ml Diethylether gewaschen. Ausgefallener Harnstoff wurde erneut abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (0,83 g, 29% d.Th.).

Charakterisierung $C_{33}H_{67}O_2N_2PBr$ [633,9]

IR (Film) $[\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}]$: 3242 (m), 2926 (s), 2856 (s), 1650 (s), 1547 (m), 1463 (s), 1377 (s), 1308 (m), 1230 (m), 1154 (m).

C.16 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäurediethylester



Unter Inertgasatmosphäre wurden 2,30 g (0,10 mol) Natrium unter Erhitzen in 100 ml Ethanol gelöst (30 min). Anschließend wurden 21,98 ml (0,10 mol) Butylmalonsäurediethylester und 23,06 ml (0,15 mol) 1,6-Dibromhexan zusammengegeben und im Ölbad (90 °C) erwärmt. Über Kanüle und Tropftrichter erfolgte die tropfenweise Zugabe der frischen Natriummethanolatlösung, wobei die Mischung milchig wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Ansatz noch weitere 4 h bei gleicher Temperatur gerührt. Dann folgte Rühren bei Raumtemperatur über Nacht.

Zur Aufarbeitung wurde die Hauptmenge des Ethanols am Rotationsverdampfer abdestilliert

und dem Rückstand gerade soviel Eiswasser zugefügt, bis sich das entstandene Salz löste. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation erhielt man das gewünschte Produkt als gelbes Öl (28,31 g, 75% d.Th.).

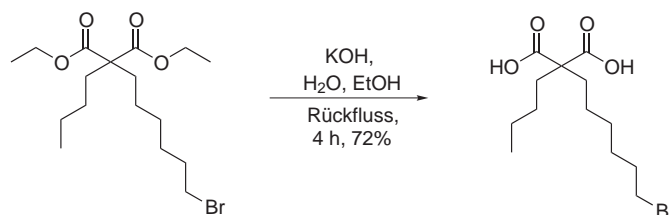
Charakterisierung $C_{17}H_{31}O_4Br$ [378,9]

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 4,14 (q, 4 H, $J_1 = 7,3$ Hz, $J_2 = 7,0$ Hz, O- CH_2), 3,36 (t, 2 H, $J = 6,8$ Hz, Br- CH_2), 1,86-1,80 (m, 6 H, alkyl.), 1,30-1,16 (m, 16 H, alkyl.), 0,86 (t, 3 H, $J = 7,0$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 172,01 (C=O), 61,02 (O- CH_2), 57,54 (C), 33,82-23,03 (alkyl.), 14,19 (O CH_2 - CH_3), 13,96 (CH_3).

FD-MS [m/z]: 379,3 (100%, M^+ , $^{12}C_{17}^{1}H_{31}^{16}O_4^{80}Br$).

C.17 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäureester



18,23 g (48,11 mmol) 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäurediethylester und 9,43 g (168,40 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 12 ml Wasser und 24 ml Ethanol für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Hauptmenge Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das rückständige Kaliumsalz wurde in der gerade zureichenden Menge Wasser gelöst (40 ml), dann wurde unter Eiskühlung konzentrierte Salzsäure bis zu einem pH von 1 zugetropft. Die Mischung wurde anschließend viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Produkt wurde als gelbe, honigzähe Flüssigkeit ungereinigt weiter umgesetzt (11,18 g, 72% d.Th.).

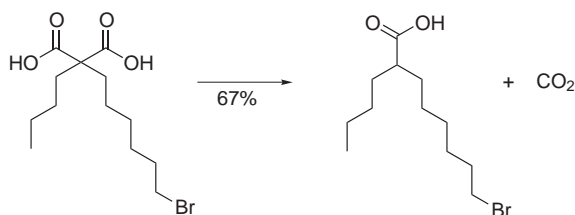
Charakterisierung $C_{13}H_{23}O_4Br$ [322,9]

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 9,64 (breites Signal, 2 H, OH), 3,52-3,38 (m, 2 H, Br- CH_2), 1,87 (breites Signal, 2 H, alkyl.), 1,23-1,14 (m, 14 H, alkyl.), 0,85 (t, 3 H, $J = 7,0$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 177,00 (C=O), 61,81(C), 35,53-22,80 (alkyl.), 13,82 (CH_3).

FD-MS [m/z]: 321,5 (100%, M^+ , $^{12}C_{13}^{1}H_{23}^{16}O_4^{80}Br$).

C.18 8-Brom-2-butyloctansäure



11,14 g (34,50 mmol) 2-(6-Bromhexyl)-2-butylmalonsäureester wurden im Ölbad (130-140 °C) erhitzt. Dabei bildete sich lebhaft Kohlendioxid, welches durch einen Blasenähler ausgeleitet wurde. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei das gewünschte Produkt als gelbes Öl zurückblieb (6,43 g, 67% d.Th.).

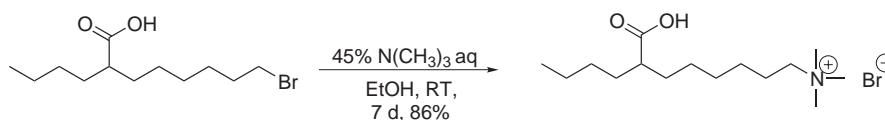
Charakterisierung $C_{12}H_{23}O_2Br$ [278,9]

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 9,54 (breites Signal, 1 H, OH), 3,50-3,36 (m, 2 H, Br- CH_2), 2,31 (qui, 1 H, $J_1 = 5,1$ Hz, $J_2 = 3,5$ Hz, CH), 1,55-1,30 (m, 16 H, alkyl.), 0,88 (t, 3 H, $J = 6,5$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 182,80 (C=O), 45,64 (CH), 32,23-14,02 (alkyl.).

IR (Film) [$\tilde{\nu}/cm^{-1}$]: 2932 (s, sb), 1704 (s), 1459 (s), 1409 (m), 1380 (s), 729 (m).

C.19 (7-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid



Zur Lösung von 3,08 g (11,04 mmol) 8-Brom-2-butyloctansäure in 150 ml Ethanol wurden 22 ml wässrige Trimethylaminlösung (45%) gegeben und die Reaktionsmischung wurde für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel aus der schwach gelben, klaren Lösung bei 65-70 °C und 100-120 mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde über Nacht an der Vakuumlinie getrocknet. Das Produkt war eine gelbe, honigzähe Flüssigkeit (3,22 g, 86% d.Th.).

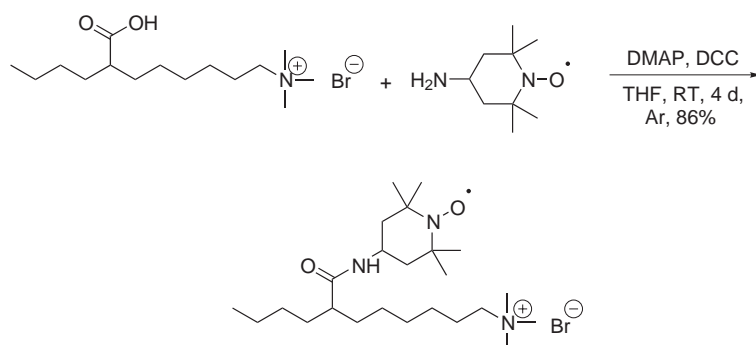
Charakterisierung $C_{15}H_{32}O_2NBr$ [337,9]

1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 3,47-3,33 (m, 2 H, N^+-CH_2), 2,84 (s, 9 H, N^+-CH_3), 2,35-2,29 (m, 1 H, CH), 1,86-1,80 (m, 2 H, $N^+CH_2-CH_2$), 1,54-1,14 (m, 14 H, alkyl.), 0,83 (t, 3 H, $J = 7,0$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 180,31 (C=O), 57,70 (N^+-CH_2), 45,54 (CH), 44,96 (N^+-CH_3), 38,98-14,08 (alkyl.).

IR (Film) [$\tilde{\nu}/cm^{-1}$]: 2933 (s, sb), 2856 (s, sb), 1722 (s), 1454 (s), 1322 (m), 1248 (m), 1114 (m).

C.20 7-spinmarkiertes Undecyltrimethylammoniumbromid

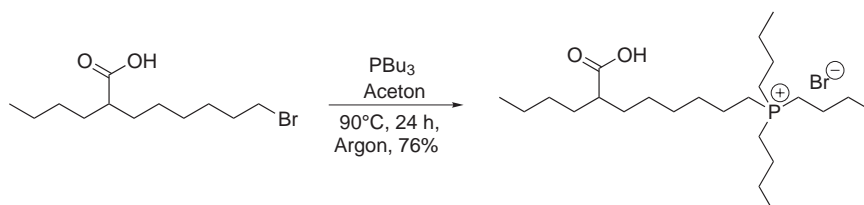


Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 1,52 g (4,50 mmol) (7-Carboxyundecyl)-trimethylammoniumbromid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran 1,00 g (5,84 mmol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und 1,82 g (14,90 mmol) DMAP gegeben. Die tiefrote Lösung wurde eisgekühlt und es folgte die Zugabe von 2,77 g (13,41 mmol) DCC. Nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das rote, klare Filtrat wurde anschließend mit 40 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung dreimal mit je 40 ml Diethylether gewaschen. Ausgefallener Harnstoff wurde erneut abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (1,91 g, 86% d.Th.).

Charakterisierung $C_{24}H_{49}O_2N_3Br$ [490,9]

IR (Film) [$\tilde{\nu}/cm^{-1}$]: 3281 (m), 2929 (s), 2856 (s), 1729 (m), 1640 (s), 1543 (m), 1458 (s), 1376 (s), 1300 (m), 1241 (m), 1117 (m).

C.21 Tributyl-(7-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid



Unter Inertgasatmosphäre wurden 1,46 ml (5,92 mmol) Tributylphosphin vorgelegt und im Ölbad (90 °C) erhitzt. Es folgte die Zugabe von 1,65 g (5,92 mmol) 8-Brom-2-butyloctansäure in 15 ml trockenem Aceton und die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 h in der Hitze gerührt. Nach destillativer Reinigung erhielt man das Produkt als gelbes Öl (2,15 g, 76% d.Th.).

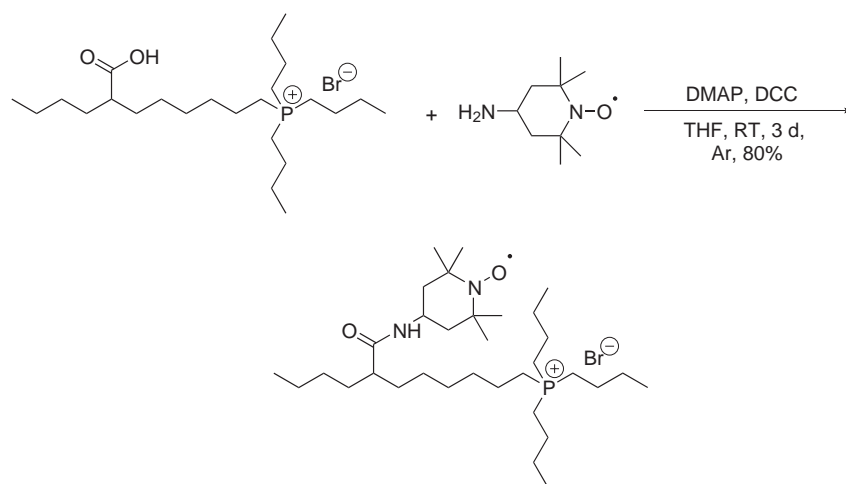
Charakterisierung C₂₄H₅₀O₂PBr [480,8]

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,31-2,24 (m, 1 H, CH), 1,54-1,13 (m, 36 H, alkyl.), 0,92-0,82 (m, 12 H, P⁺(CH₂)₃-CH₃ und CH₃).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 181,69 (C=O), 45,68 (CH), 32,28-22,72 (alkyl.), 15,24 (P⁺-CH₂), 13,99 (P⁺(CH₂)₃-CH₃), 13,91 (CH₃).

IR (Film) [$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹]: 2930 (s, b), 2859 (s, b), 1708 (s), 1465 (s), 1378 (s), 1118 (s).

C.22 7-spinmarkiertes Undecyltributylphosphoniumbromid



Unter Inertgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 1,08 g (2,25 mmol) Tributyl-(7-carboxyundecyl)-phosphoniumbromid in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran 0,50 g (2,92 mmol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl und 0,91 g (7,45 mmol) DMAP gegeben. Die tiefrote Lösung wurde eisgekühlt und es folgte die Zugabe von 1,38 g (6,68 mmol) DCC im Gegenstrom. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Harnstoff als farbloser Niederschlag abfiltriert. Das rote, klare Filtrat wurde anschließend mit 20 ml 2 N Salzsäure versetzt und diese Mischung wurde zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Ausgefallener Harnstoff wurde erneut abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (1,13 g, 80% d.Th.).

Charakterisierung C₃₃H₆₇O₂N₂PBr [633,9]

IR (Film) [$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹]: 3320 (m), 2934 (s), 2853 (s), 1655 (s), 1529 (m), 1452 (s), 1378 (s), 1230 (m), 1159 (m), 1116 (m).

Literaturverzeichnis

- [Balazs 99] A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya. Modelling the Phase Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites. *Acc. Chem. Res.* **32**, 651 (1999).
- [Becker 00] Heinz G. O. Becker, u.a. Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum, 21. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [Berliner 76] L. J. Berliner. Spin Labeling - Theory and Applications, Vol. 1. Academic Press, New York (1976).
- [Berliner 98] L. J. Berliner. Biological Magnetic Resonance, Vol. 14. Plenum Press, New York (1998).
- [Beth 89] A. H. Beth, B. H. Robinson. Nitrogen-15 and Deuterium Substituted Spin Labels for Studies of Very Slow Rotational Motion. In: L. J. Berliner, J. Reuben (Hrsg.), Spin Labeling - Theory and Applications, Vol. 8. Plenum Press, New York (1989).
- [Birnbaum 04] L. S. Birnbaum, D. F. Staskal. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environ. Health Perspect.* **112**, 9 (2004).
- [Bloch 46] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard. The Nuclear Induction Experiment. *Phys. Rev.* **70**, 474 (1946).
- [Buchachenko 74] A. L. Buchachenko, A. L. Kovarskii, A. M. Vasserman. Study of Polymers by the Paramagnetic Probe Method. In: Z. A. Rogovin (Hrsg.), Advances in Polymer Science. Wiley & Sons, New York (1974).
- [Choi 04] Y. S. Choi, H. T. Ham, I. J. Chung. Effect of Monomers on the Basal Spacing of Sodium Montmorillonite and the Structures of Polymer-Clay Nanocomposites. *Chem. Mater.* **16**, 2522 (2004).
- [Cope 60] A. C. Cope, E. R. Trumbull. Olefins from Amines: The Hofmann Elimination Reaction and Amine Oxide Pyrolysis. *Org. React.* **11**, 317 (1960).
- [Cramer 02] S. E. Cramer, G. Jeschke, H. W. Spiess. EPR Studies on Film Formation of Colloidal Dispersions - Site Selectivity and Techniques. *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 182 (2002).
- [Davies 74] E. R. Davies. A new Pulse ENDOR Technique. *Physics Letters 47A* **47**, 1 (1974).
- [Dennis 01] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* **42**, 9513 (2001).
- [Dirac 58] P. A. M. Dirac. The principle of quantum mechanics. Oxford University Press, Oxford (1958).
- [Ehrenfest 25] P. Ehrenfest. Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. *Naturwiss.* **13**, 953 (1925).
- [Favro 65] L. D. Favro. Rotational Brownian Motion. In: R. E. Burgess (Hrsg.), Fluctuation Phenomena in Solids. Academic Press Inc., London (1965).

- [Feynman 59] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. www.zyvex.com/nanotech/feynman.html (1959).
- [Freed 63] J. H. Freed, G. F. Fraenkel. Theory of Linewidths in Electron Spin Resonance Spectra. *J. Chem. Phys.* **39**, 326 (1963).
- [Freed 76] J. H. Freed. Theory of Slow Tumbling ESR Spectra for Nitroxides. In: L. J. Berliner (Hrsg.), Spin Labeling - Theory and Applications, Vol. 1. Academic Press, New York (1976).
- [Fu 00] X. Fu, S. Qutubuddin. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Mater. Lett.* **42**, 12 (2000).
- [Gabriel 87] S. Gabriel. Über eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 2224 (1887).
- [Gelfer 05] M. Y. Gelfer, C. Burger, G. Panek, G. Jeschke, A. Fadeev, M. Si, M. Rafailovich, P. Nawani, B. Chu, B. S. Hsiao. Investigation of thermally induced phase transitions and degradation of organoclays based on synthetic Somasif clays using in-situ X-ray scattering. *PMSE Preprints* **92**, 441 (2005).
- [Gemperle 91] C. Gemperle, A. Schweiger. Pulsed Electron-Nuclear Double Resonance Methodology. *Chem. Rev.* **91**, 1481 (1991).
- [Gibson 68] M. S. Gibson, R. W. Bradshaw. Gabriel-Synthese primärer Amine. *Angew. Chem.* **80**, 986 (1968).
- [Godt 00] A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke. EPR Probes with Well-Defined, Long Distances between Two or Three Unpaired Electrons. *J. Org. Chem.* **65**, 7575 (2000).
- [Hahn 50] E. L. Hahn. Spin Echoes. *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [Higgins 94] J. S. Higgins, H. C. Benoit. Polymers and Neutron Scattering. Clarendon Press, Oxford (1994).
- [Hinderberger 04a] D. Hinderberger. Polyelectrolytes and their Counterions Studied by EPR Spectroscopy. Dissertation, Mainz (2004).
- [Hinderberger 04b] D. Hinderberger, H. W. Spiess, G. Jeschke. Dynamics, Site Binding, and Distribution of Counterions in Polyelectrolyte Solutions Studied by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **108**, 3698 (2004).
- [Hofmann 51] A. W. Hofmann. Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen organischen Basen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **78**, 253 (1851).
- [Ichikawa 79] T. Ichikawa, L. Kevan, M. K. Bowman, S. A. Dikanov, Y. D. Tsvetkov. A Modification of the Gabriel Synthesis of Amines. *J. Chem. Phys.* **71**, 1167 (1979).
- [Ing 26] H. R. Ing, R. H. F. Manske. A Modification of the Gabriel Synthesis of Amines. *J. Chem. Soc.* p. 2348 (1926).
- [Ishida 86] H. Ishida, J. L. Koenig. Composite Interfaces. Elsevier Science, New York (1986).
- [Jackson 83] John D. Jackson. Klassische Elektrodynamik. de Gruyter, Berlin (1983).

- [Jeon 03] H. S. Jeon, J. K. Rameshwaram, G. Kim, D. H. Weinkauff. Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending. *Polymer* **44**, 5749 (2003).
- [Jeschke 98] G. Jeschke, H. W. Spiess. NMR-correlated high-field electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **293**, 9 (1998).
- [Jeschke 03] G. Jeschke. Electron paramagnetic resonance: recent developments and trends. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **7**, 181 (2003).
- [Jeschke 04a] G. Jeschke. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. In: J. Steed, J. Atwood (Hrsg.), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. Taylor & Francis, New York (2004).
- [Jeschke 04b] G. Jeschke, G. Panek, S. Schleidt, U. Jonas. Addressing the Interface in Polymer-Clay Nanocomposites by Electron Paramagnetic Spectroscopy on Surfactant Probes. *Pol. Eng. Sci.* **44**, 1112 (2004).
- [Jeschke 06] G. Jeschke. Instrumentation and Experimental Setup. In: M. A. Hemminga, L. R. Berliner (Hrsg.), *ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics*. Springer/Kluwer Academic, Berlin, *in Vorbereitung* (2006).
- [Jordan 05] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. *Materials Science and Engineering A* **393**, 1 (2005).
- [Kivelson 60] D. Kivelson. Theory of ESR Linewidth of Free Radicals. *J. Chem. Phys.* **33**, 1094 (1960).
- [Koglin 97] E. Koglin, A. Tarazona, S. Kreisig, M. J. Schwuger. In-situ investigations of coadsorbed cationic surfactants on charged surfaces: a SERS microprobe study. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **123**, 523 (1997).
- [Kojima 93] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Mechanical of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8**, 1185 (1993).
- [Kozak 04] M. Kozak, L. Domka. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 441 (2004).
- [Kratochvil 87] P. Kratochvil. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*. Elsevier, Amsterdam (1987).
- [Krishnamoorti 96] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater.* **8**, 1728 (1996).
- [Krishnamoorti 01] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia. *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling*. American Chemical Society, New York (2001).
- [Mao 04] Q. Mao. *Intermolecular Interactions in Surfactant Layers on Clay Nanoplatelets*. Master Thesis, Mainz (2004).
- [Meincke 03] O. Meincke, B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Friedrich. Viscoelastic Properties of Polystyrene Nanocomposites Based on Layered Silicates. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 823 (2003).
- [Mims 65] W. B. Mims. Pulsed endor experiments. *Proc. Roy. Soc.* **283**, 452 (1965).

- [mr 05] mr. Innovative Zwerge mit riesigem Marktpotenzial. *chemie report des VCI* **4**, 1 (2005).
- [Nakatsuji 99] S. Nakatsuji, A. Takai, K. Nishikawa, Y. Morimoto, N. Yasuoka, K. Suzuki, T. Enoki, H. Anzai. CT complexes based on TEMPO radicals. *J. Mater. Chem.* **9**, 1747 (1999).
- [Neises 78] B. Neises, W. Steglich. Einfaches Verfahren zur Veresterung von Carbonsäuren. *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978).
- [Okada 90] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res. Soc. Proc.* **171**, 45 (1990).
- [Olphen 77] H. van Olphen. An Introduction to Clay Colloids Chemistry. Wiley-Interscience, New York (1977).
- [Osman 03] M. A. Osman, M. Ploetze, U. W. Suter. Surface treatment of clay minerals - thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. *J. Mater. Chem.* **13**, 2359 (2003).
- [Panek 06] G. Panek, S. Schleidt, Q. Mao, M. Wolkenhauer, H. W. Spiess, G. Jeschke. Heterogeneity of the Surfactant Layer in Organically Modified Silicates and Polymer/Layered Silicate Composites. *Macromolecules* **39**, in press (2006).
- [Pannier 00] M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, H.W. Spiess. Dead-Time Free Measurements of Dipole-Dipole Interactions between Electron Spins. *J. Mag. Reson.* **142**, 331 (2000).
- [Park 01] C. I. Park, O. O. Park, J. G. Kim, H. J. Kim. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer* **42**, 7465 (2001).
- [Poole 83] C. P. Poole. Electron Spin Resonance. John Wiley & Sons, New York (1983).
- [Ranghino 03] G. Ranghino, G. Giannotta, G. Marra, R. Po. Polymeric nanocomposites: Molecular modelling assessment of organophilic moieties in layered silicates. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5**, 413 (2003).
- [Ray 03] S. S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progr. Polym. Sci.* **28**, 1539 (2003).
- [Schlick] S. Schlick. persönl. Mitt.
- [Schneider 71] F. Schneider, M. Plato. Elektronenspin-Resonanz. Verlag Karl Thieme, München (1971).
- [Schneider 89] D. J. Schneider, J. H. Freed. Calculating Slow Motional Magnetic Resonance Spectra: A User's Guide. In: L. J. Berliner, J. Reuben (Hrsg.), Biological Magnetic Resonance, Vol. 8. Plenum Press, New York (1989).
- [Schweiger 91] A. Schweiger. Puls-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. *Angew. Chem.* **103**, 223 (1991).
- [Schweiger 01] A. Schweiger, G. Jeschke. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford University Press, Oxford (2001).

- [Spiess 78] H. W. Spiess. Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation. In: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), NMR Basic Principles and Progress, Vol. 15. Springer, Berlin (1978).
- [Stern 21] O. Stern. Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Z. Physik* **7**, 249 (1921).
- [Stern 22] O. Stern, W. Gerlach. Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms. *Z. Physik* **8**, 110 (1922).
- [Strobl 02] G. Strobl. Physik kondensierter Materie. Springer, Berlin (2002).
- [Theng 79] B. K. G. Theng. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam (1979).
- [Tieke 97] B. Tieke. Makromolekulare Chemie. Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [Tirado 79] M. M. Tirado, J. G. de la Torre. Translational Friction Coefficients of Rigid, Symmetric Top Macromolecules. Application to Circular Cylinders. *J. Chem. Phys.* **71**, 2581 (1979).
- [Tirado 80] M. M. Tirado, J. G. de la Torre. Rotational Dynamics of Rigid, Symmetric Top Macromolecules. Application to Circular Cylinders. *J. Chem. Phys.* **73**, 1986 (1980).
- [Uhlenbeck 25] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit. Spinning electrons and the structure of spectra. *Nature* **117**, 264 (1925).
- [Vaia 93] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chem. Mater.* **5**, 1694 (1993).
- [Vaia 94] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem. Mater.* **6**, 1017 (1994).
- [Vaia 97a] R. A. Vaia, E. P. Giannelis. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules* **30**, 7990 (1997).
- [Vaia 97b] R. A. Vaia, E. P. Giannelis. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* **30**, 8000 (1997).
- [Weil 94] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Wiley-Interscience, New York (1994).
- [Xie 01] W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.* **13**, 2979 (2001).
- [Xie 02] W. Xie, R. Xie, W. P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L. S. Tan, R. Vaia. Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites. *Chem. Mater.* **14**, 4837 (2002).
- [Yang 01] J. H. Yang, Y. S. Han, J. H. Choy, H. Tateyama. Intercalation of alkylammonium cations into expandable fluorine mica and its application for the evaluation of heterogeneous charge distribution. *J. Mater. Chem.* **11**, 1305 (2001).

-
- [Zänker 05] P. P. Zänker, G. Jeschke, D. Goldfarb. Distance measurements between paramagnetic centers and a planar object by matrix Mims electron nuclear double resonance. *J. Chem. Phys.* **122**, 024515 (2005).
- [Zeng 03] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, R. K. Standish. Molecular Dynamics Simulation of Organic-Inorganic Nanokomposites: Layering Behavior and Interlayer Structure of Organoclays. *Chem. Mater.* **15**, 4732 (2003).