

# **Molekulare Beweglichkeit in linearen Polysiloxanen**

Fluoreszenz- und NMR-spektroskopische  
Untersuchungen zur Diffusion in Interphasen

**Dissertation**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von

**Jens Christian Weber**

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2005

Dekan: Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Oelkrug

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Dieter Oelkrug durchgeführt, dem ich für seine Unterstützung und sein stetiges Interesse danke.

## **Danksagungen**

Weiter gilt mein persönlicher Dank folgenden Damen und Herren

Prof. Dr. H. Oberhammer für die Übernahme des Korreferats

Dr. Hans-Joachim Egelhaaf für die Hilfe während der Anfertigung der Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft

Den Mitgliedern des Arbeitskreises MSc A. Elsherbiny, Dr. J. Gierschner, Dr. L. Lürer, Dr. J. Haiber und Dr. L. Poulsen für ein angenehmes Arbeitsklima

Den Kolleginnen und Kollegen am Institut für physikalische und theoretische Chemie

Diplomchemiker M. Marzini / AK Mayer für die Einführung in mir bis dahin unbekannte NMR-spektroskopische Methoden

Dr. K. Eichele für die Bereitstellung des Algorithmus zur Auswertung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Privatdozent Dr. H.G. Mack für die mehrfachen Korrekturen

Den Kollegen im ‚Raucherzimmer‘ für angenehme Pausen

Dem Graduiertenkolleg ‚Chemie in Interphasen‘ für die finanzielle Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Großmutter und Susi

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Theorie</b>	
2.1 Absorption und Fluoreszenz in Lösung	3
2.2 Umgebungsabhängigkeit der Lage von elektronischen Spektren	5
2.3 Polarisierte Fluoreszenz	7
2.4 Depolarisation der Fluoreszenz durch Molekülrotation	8
2.4.1 zeitkorrelierte Fluoreszenzanisotropie	9
2.4.2 stationäre Fluoreszenzanisotropie	10
2.5 Stokes-Einstein-Beziehung	12
2.6 Fluoreszenzkinetik am Beispiel Pyren	12
2.7 Bestimmung von Translationsdiffusionskoeffizienten einer bimolekularen Reaktion nach Einstein-Smoluchowski	16
2.8 <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten	17
2.8.1 Bloch-Gleichung	17
2.8.2 Das Inversion-Recovery-Experiment	20
2.8.3 Extreme-Narrowing-Limit	21
2.9 Makroskopische und mikroskopische Viskosität	23
2.10 Bestimmung der Aktivierungsbarrieren einer Rotationsbewegung	24
<b>3. Experimentelles</b>	
3.1 Materialien	26
3.2 Probenpräparation	31
3.3 Meßmethoden	32
3.3.1 UV/VIS-Absorptionsspektren	
3.3.2 Fluoreszenzspektren	
3.3.3 Messung der stationären Fluoreszenzanisotropie	
3.3.4 Messung zeitkorrelierter Fluoreszenz	
3.3.5 <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektroskopie	

## 4. Ergebnisse

<b>4.1</b>	<b>Optische Spektroskopie und Photophysik von para-Distyrylbenzol (DSB) in Polysiloxanen</b>	
<b>4.1.1</b>	<b>UV/VIS Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DSB in Polysiloxanen bei Raumtemperatur (RT)</b>	37
<b>4.1.2</b>	<b>Fluoreszenzabklingzeiten von DSB in Polysiloxanen</b>	
4.1.2.1	Umgebungsabhängig	40
4.1.2.2	Temperaturabhängig	41
<b>4.1.3</b>	<b>Anisotropie der Fluoreszenz von DSB in Polysiloxanen bei Raumtemperatur</b>	
4.1.3.1	Anisotropie aus stationären Messungen	42
4.1.3.2	Anisotropie aus zeitkorrelierten Messungen	44
4.1.3.3	Rotationskorrelationszeiten bei Raumtemperatur	45
4.1.3.4	Rotationskonstanten von DSB in n-Alkanen und Polysiloxanen bei RT	48
<b>4.1.4</b>	<b>Temperaturabhängigkeit der Rotationsbewegung von DSB in Polysiloxanen</b>	
4.1.4.1	Temperaturabhängigkeit der stationären Fluoreszenzanisotropie $r_{\text{stat}}$ von DSB in Polysiloxanen	50
4.1.4.2	Rotationskorrelationszeit $\tau_{\text{rot}}$ von DSB in Polysiloxanen in Abhängigkeit von der Temperatur	51
4.1.4.3	Aktivierungsbarrieren der Rotationsbewegung von DSB in Polysiloxanen	54

<b>4.2</b>	<b>Optische Spektroskopie und Photophysik von Pyren in Polysiloxanen</b>	
<b>4.2.1</b>	<b>UV/VIS Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Pyren in Polysiloxanen bei Raumtemperatur</b>	
4.2.1.1	Konzentrationsabhängige Spektren	59
4.2.1.2	Umgebungsabhängigkeit von Pyrenfluoreszenzbanden	61
4.2.1.3	Einfluss von Sauerstoff auf die Fluoreszenz von Pyren	66
<b>4.2.2</b>	<b>Fluoreszenzkinetik von Pyren in sauerstofffreien Lösungen zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten <math>D_{\text{Trans}}</math></b>	<b>69</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Fluoreszenzkinetik von Pyren in sauerstoffhaltigen Lösungen zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten von <math>O_2</math> <math>D_{\text{Trans},O_2}</math></b>	<b>74</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Korrelation zwischen Rotations- und Translationsdiffusion organischer Moleküle</b>	<b>80</b>
<b>4.3</b>	<b>NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Beweglichkeit von Seitengruppen in Polysiloxanen</b>	
4.3.1	Signalzuordnung	81
4.3.2	Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxations( $T_1$ -)Zeiten	87
4.3.3	Korrelationszeit $\tau_c$ berechnet aus $T_1$ -Zeiten	90
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>94</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>98</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>101</b>





# 1. Einleitung

Polysiloxane sind für eine Reihe bedeutender Anwendungsbereiche von großer Wichtigkeit. Technische Anwendungsbeispiele sind z.B. die Verwendung als Dichtungsmasse oder als Beschichtung. In der Medizin werden Polysiloxane unter anderem als Implantate oder als Träger zur Applikation von Wirksubstanzen verwendet. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind elektronische und sensorische Anwendungen. In der Chemie findet man Polysiloxane vor allem als stationäre Phasen für chromatographische Verfahren. Hierzu sind verschiedene Monographien, Übersichtsartikel und Bücher erschienen. [Ark97, Roc91, Zei90, Ber03]

Im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen – Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter aktiver Zentren“ werden u.a. Polysiloxane als Träger solcher „aktiver Zentren“ verwendet. Aktive Zentren können z.B. katalytisch wirksame Molekülbereiche oder Träger von chiralen Informationen sein. Das Interphasenkonzept sieht vor, dass sich eine stationäre Phase und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen, ohne eine homogene Phase zu bilden. [Hol01, Dün04]

Auf dieser „Durchdringungsebene“ ist es allerdings nicht mehr möglich Reaktionsgeschwindigkeiten mittels Konvektion zu manipulieren. Die möglichen Reaktionen werden damit überwiegend durch die Diffusion der Teilchen bestimmt.

Hier liegt der Ansatz zur Anfertigung dieser Arbeit. Für die praktischen Anwendungen (z.B. in der Chromatographie, zur Katalyse oder bei organischen Synthesen) sind Informationen über den Massentransport in Interphasen und damit Daten über die translatorische und rotatorische Beweglichkeiten von Analyten oder Reaktanden notwendig. Zu diesem Zweck wurden die Translationsdiffusion von Pyren und die Rotationsdiffusion von 1,4-Distyrylbenzol als Vertreter organischer Sondenmoleküle in Polysiloxanen als Matrix untersucht. Um die Translationsdiffusion von Gasen zu beschreiben wurde die Beweglichkeit von Sauerstoff in Polysiloxanen bestimmt. Die Diffusionsdaten der Sonden werden mittels Fluoreszenzspektroskopie erhalten. Die verwendeten Polymere weisen in der Reihe der einfachsten Siloxane, der linearen Dimethylsiloxane (DMS), unterschiedliche Viskositäten von 5 - 5000 cSt auf. Im Vergleich zu den DMS wurde ein schwach vernetztes Polysiloxan untersucht. Weiter wurden experimentelle Daten von Siloxanen ermittelt, in denen ein

Methylrest der Dimethyl-Ketteneinheit durch Phenyl- bzw. 3,3,3-Trifluoropropylgruppen substituiert ist.

In der Fluoreszenzsonde 1,4-Distyrylbenzol (DSB, vgl. *Abb. 3.1, Materialien*) liegen absorbierendes und emittierendes Übergangsmoment nahezu parallel. Man erhält für die intrinsische Fluoreszenzanisotropie einen Wert, der dem theoretischen Maximum von  $r_0 = 0,4$  sehr nahe kommt. (vgl. *Kapitel 2.4*) Durch die Fluoreszenzlebensdauer von  $\tau_F$  1 - 2 ns ist gewährleistet, dass Rotationsbewegungen eines DSB-Moleküls im Bereich von  $\tau_{rot} \approx 10^{-10}$ - $10^{-8}$  s während einer Anregungsperiode stattfinden. Dieser Bereich ist typisch für nieder- bis mittelviskose Umgebungen.

Die zweite verwendete Fluoreszenzsonde ist der Aromat Pyren (vgl. *Abb. 3.1, Materialien*). Pyren und Pyrenderivate werden aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften zu Untersuchungen in den verschiedensten Systemen eingesetzt. So reagiert Pyren sehr empfindlich auf die Polarität der Umgebung. Anhand der Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzbanden kann Pyren als Sonde für Aussagen über die Umgebungspolarität genutzt werden. Wegen der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Fähigkeit zur Bildung von Excimeren kann Pyren zur Bestimmung von Translationsdiffusionskoeffizienten in verschiedenen Umgebungen benützt werden.

Weiter kann die effiziente Fluoreszenzlöschung von Pyren durch molekularen Sauerstoff zur Ermittlung des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in den zu untersuchenden Materialien herangezogen werden.

Die Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, durch die Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1$ -Zeiten) Beweglichkeiten von Kohlenstoffatomen in den verwendeten Polysiloxanen zu erfassen. Man erhält also Informationen über intramolekulare Bewegungen in den Polymeren selbst.

Anhand der ermittelten Daten wird versucht Beziehungen zwischen den Struktureigenschaften der Polysiloxane (makroskopische Viskosität, Kettenlänge, Seitengruppen) und den molekularen Beweglichkeiten der Sonden zu erhalten.

## 2 Theorie

### 2.1. Absorption und Fluoreszenz in Lösung

#### Absorption

Für die Absorption von Strahlung, d.h. die Schwächung die Licht erfährt, wenn es ein Medium durchstrahlt gilt, wenn nur eine absorbierende Spezies vorhanden ist, das Gesetz von *Lambert-Beer*:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.1)$$

Hierin ist die Extinktion E der dekadische Logarithmus der zur Konzentration c der absorbierenden Spezies proportionalen inversen Transmission.  $I_0$  ist die Intensität des eingestrahnten Lichts und I ist die Intensität des transmittierten Lichts. Weiter ist  $\varepsilon$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient der absorbierenden Spezies und l die Schichtdicke der Küvette.

#### Fluoreszenz

Für die Desaktivierung des ersten elektronisch angeregten Energie-Zustandes ( $S_1$ ) von Molekülen sind verschiedene Prozesse mit den Ratenkonstanten  $k_i$  verantwortlich. In ausreichend verdünnten Lösungen ohne Aggregation von Fluorophoren sind dies die Fluoreszenz mit der Ratenkonstanten  $k_F$ , ‚internal conversion‘ durch strahlungslose Desaktivierung mit der Ratenkonstanten  $k_{IC}$ , ‚intersystem-crossing‘ in einen Triplett-Zustand mit der Ratenkonstanten  $k_{ISC}$  und die Löschung durch gelösten Triplett-Sauerstoff ( $^3O_2$ ) unter Bildung von Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ).

Die Zahl angeregter Moleküle zum Zeitpunkt  $t = 0$  sei  $N^*$ . Es gilt für die zeitliche Entwicklung der Konzentration

$$-dN^* = \sum_i k_i \cdot N^* \cdot dt \quad (2.2)$$

wobei gilt: 
$$\sum_i k_i = k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q] \quad (2.3)$$

und 
$$\tau_F^{-1} = \sum_i k_i \quad (2.4)$$

mit [Q] als Konzentration des Fluoreszenzlöschers und  $\tau_F$  als Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands.

Integriert man zwischen  $t = 0$  (entspricht dem Zeitpunkt direkt nach Anregung) und  $t$  erhält man folgende exponentielle Zeitabhängigkeit für die Desaktivierung angeregter Moleküle:

$$N^*(t) = N_0^* \cdot e^{-\sum_i k_i t} \quad (2.5)$$

Der Anteil der angeregten Moleküle, die durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand übergehen, ist durch die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  gegeben. Hierfür gilt:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{\sum_i k_i} = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2.6)$$

Weiter gilt für  $\Phi_F$ :

$$\Phi_F = \frac{N_F}{N_{Abs}} = \frac{I_F}{I_{Abs}} = \frac{I_F}{I_0(1 - 10^{-E})} \quad (2.7)$$

d.h.  $\Phi_F$  ist abhängig von der Zahl der emittierten Photonen ( $N_F$ ) zur Zahl der absorbierten Photonen ( $N_{Abs}$ ) und damit von den Intensitäten des Fluoreszenzlichts  $I_F$  und des absorbierten Lichts  $I_{Abs}$ .

Verläuft die Desaktivierung des angeregten Zustands ausschließlich durch Fluoreszenz, dann erhält man die intrinsische Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_0$ . Ihr Wert kann über  $\tau_F$  und  $\Phi_F$  bestimmt werden.

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F} \quad (2.8)$$

## 2.2 Umgebungsabhängigkeit der Bandenlage elektronischer Spektren

Die spektrale Lage elektronischer Absorptions- und Fluoreszenzübergänge eines Moleküls sind von den Wechselwirkungen (WW) des Moleküls mit seiner Umgebung abhängig. Man hat zwischen spezifischen WW, wie z.B. Wasserstoffbrücken und Elektronen-Donor-Akzeptor-Kräften, und unspezifischen zwischenmolekularen Kräften, wie z.B. Dispersionskräften, zu unterscheiden. Im Allgemeinen kann man für die WW zwischen Lösungsmittel und Gelöstem verschiedene Anteile aller obengenannten Kräfte nachweisen.

Man findet in der Literatur verschiedene Ansätze, um die Abhängigkeit von elektronischen Übergängen von der Umgebung mit makroskopisch messbaren Größen wie der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und dem Brechungsindex  $n$  zu korrelieren. [Lip57; Sup90; Lip69]

Die Grundlage für diese Modelle ist von Onsager entwickelt worden. [Ons36] Dabei wird das gelöste Molekül als punktförmiger Dipol in einer kugelförmigen Kavität, umgeben von einem dielektrischen polarisierbaren Kontinuum, beschrieben. Der Dipol erzeugt eine Polarisation in seiner Umgebung und bildet somit ein elektrisches Feld, das sog. Reaktionsfeld. Dieses wirkt auf den Dipol zurück und hat dadurch einen Einfluss auf dessen Energie.

Die Faktoren, welche das Reaktionsfeld bestimmen, sind der Brechungsindex  $n$ , die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  sowie die Dipolmomente des Moleküls im elektronischen Grundzustand  $\mu_g$  bzw. im elektronisch angeregten Zustand  $\mu_{ex}$ .

Um Dipolmomente von angeregten Molekülen zu berechnen, wurde dieses Modell von Lippert erweitert. Für die Differenz der Wellenzahlen ( $\Delta\nu$ ) der 0-0-Übergänge von Absorption und Fluoreszenz erhält man

$$\Delta\nu = \frac{2(\mu_{ex} - \mu_g)^2}{hc_0 r^3} f(\epsilon, n) \quad (2.9)$$

Es sind  $h$  das Wirkungsquantum nach Planck,  $c_0$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $r$  der Radius der Kavität.

Für  $f(\epsilon, n)$  gilt die Polaritätsfunktion nach Onsager:

$$f(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2.10)$$

Liegen unpolare Moleküle mit sehr kleinem Dipolmoment vor, so ist der Anteil für die WW mit der Umgebung maßgeblich durch die Dispersionswechselwirkung bestimmt. Die Abhängigkeit der Wellenzahl eines Übergangs vom Lösungsmittel wird nur durch einen vom Brechungsindex abhängigen Term bestimmt. Es folgt für die Wellenzahl  $\nu_{Lsg}$  eines Übergangs in Lösung

$$\nu_{Lsg} = \nu_{vac} - a f(n) \quad (2.11)$$

mit  $\nu_{vac}$  als Übergangswellenzahl im Vakuum und  $f(n)$  als Onsager-Funktion zur Beschreibung der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels.

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2.12)$$

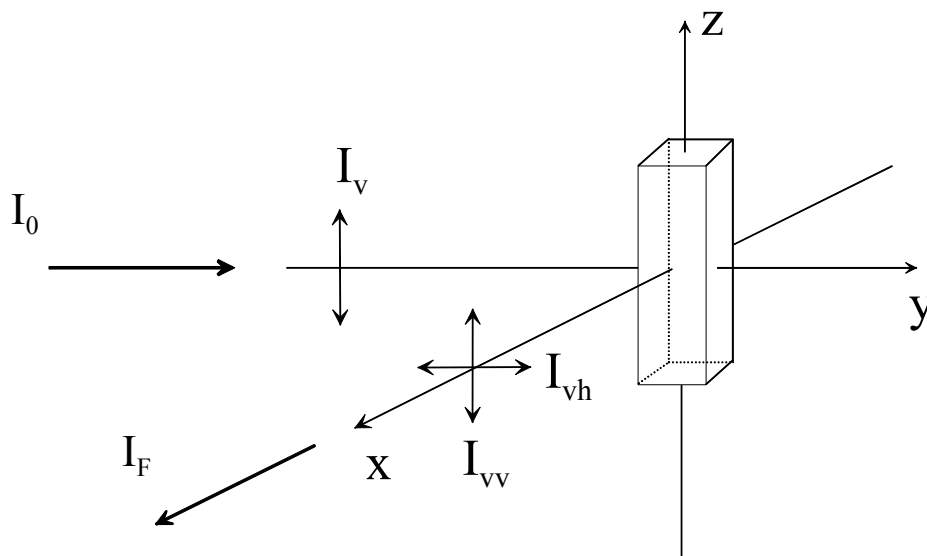
Weiter ist eine molekülspezifische Konstante  $a$  enthalten, in die die Oszillatorenstärke des Übergangs eingeht.

Nach Gl. 2.12 besteht eine lineare Beziehung zwischen Übergangsenergie und der Polaritätsfunktion nach Onsager.

Zur Bestimmung der Umgebungsabhängigkeit von Übergängen werden oft empirische Tabellen verwendet. [Rei94]

## 2.3 Polarisierte Fluoreszenz

Aus physikalischer Sicht ist Fluoreszenzlicht eine transversale Dipolstrahlung, die in Bezug auf das emittierende Molekül eine definierte Richtung besitzt. Strahlt man linear polarisiertes Licht (in *Abb. 2.1* parallel zur Z-Achse) auf eine Probe von gelösten und isotrop verteilten Fluorophoren ein, dann ist das emittierte Fluoreszenzlicht sowohl parallel ( $I_{vv}$ ) als auch senkrecht ( $I_{vh}$ ) zur Z-Achse polarisiert.



*Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Messanordnung. Der Fluorophor befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems. Die Anregung erfolge entlang der xz-Ebene*

Die Gesamtintensität des Fluoreszenzlichts  $I_F$  ergibt sich zu

$$I_F = I_{vv} + 2I_{vh} \quad (2.13)$$

Die Differenz zwischen  $I_{vv}$  und  $I_{vh}$  bezogen auf die Gesamtintensität wird als Fluoreszenzanisotropie  $r_F$  bezeichnet.

$$r_F = \frac{I_{vv} - I_{vh}}{I_{vv} + 2I_{vh}} \quad (2.14)$$

Die Fluoreszenzanisotropie  $r_F$  ist eine dimensionslose Größe. Sie ist unabhängig von der Gesamtintensität des Fluoreszenzlichts  $I_F$ .

Der Maximalwert der Fluoreszenzanisotropie hängt vom Winkel  $\alpha$  zwischen absorbierendem und emittierendem Übergangsdipolmoment ab. Man erhält für isotrope Verteilung starrer Moleküle

$$r_0 = \frac{2}{5} \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \quad (2.15)$$

(für die genaue Herleitung siehe [Web66, Sel39, Lak99])

$r_0$  ist abhängig von  $\alpha$  und man erhält folgende Werte:

für  $\alpha = 0^\circ$  folgt  $r_0 = 0,4$  ( $\cos^2 \alpha = 1$ )

für  $\alpha = 54,7^\circ$  folgt  $r_0 = 0$  ( $\cos^2 \alpha = 1/3$ )

für  $\alpha = 90^\circ$  folgt  $r_0 = -0,2$  ( $\cos^2 \alpha = 0$ )

## 2.4 Depolarisation der Fluoreszenz durch Molekülrotation

Zur Theorie der Rotationsdiffusion und Fluoreszenzanisotropie von organischen Molekülen sind verschiedene Monographien erschienen. [Con84, Lak83, Lak99]

In der Praxis findet man für den Betrag  $|r_F|$  der Anisotropie oft kleinere Werte als die nach Gl.2.15 zu erwartenden, da dort nur der Winkel  $\alpha$  zwischen den Übergangsmomenten der Absorption und Emission berücksichtigt wird. Tatsächlich findet noch eine dynamische Depolarisation statt, für die folgende Prozesse verantwortlich sind [För82]:

### 1. Konzentrationsdepolarisation

Unter Konzentrationsdepolarisation versteht man eine Übertragung von Anregungsenergie des primär absorbierenden Moleküls A auf ein benachbartes deaktiviertes Molekül B. Die Emission geht von Molekül B aus. Liegen die Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle A und B nicht parallel, dann findet eine Depolarisation zwischen absorbiertem und emittiertem Licht statt.



## 2. Rotationsdepolarisation

Unter Rotationsdepolarisation versteht man die Änderung der Polarisation zwischen absorbiertem und emittiertem Licht durch Rotation des Moleküls im angeregten Zustand.

Die Konzentrationen der Proben für die Depolarisationsexperimente in dieser Arbeit waren so gewählt, dass Konzentrationsdepolarisation ausgeschlossen werden konnte. Deshalb wird im weiteren Verlauf ausschließlich auf Rotationsdepolarisation eingegangen.

### 2.4.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie

Ist eine Rotationsbewegung die Ursache einer Orientierungsänderung während der Lebensdauer von angeregten Molekülen, so erhält man nur für den Zeitpunkt  $t = 0$  nach einer Anregung die intrinsische Anisotropie  $r_0$ . Die Anisotropie klingt für  $t > 0$  ab, da die Moleküle durch Rotation ihre durch Photoselektion erhaltene Vorzugsorientierung um die z-Achse einbüßen. Es können folgende Zeitgesetze für die Zeitabhängigkeit der vertikal und horizontal polarisierten Fluoreszenz angewandt werden [Spe69]:

$$I_{vv} = \frac{1}{3} I_0 e^{-t/\tau_F} (1 + 2r(t)) \quad (2.16a)$$

$$I_{vh} = \frac{1}{3} I_0 e^{-t/\tau_F} (1 - r(t)) \quad (2.16b)$$

Die Gl. 2.16a und Gl. 2.16b beschreiben den Verlauf der Fluoreszenzintensität als Folge der Rotationsdiffusion und des Zerfalls von angeregten Zuständen.

Für das Abklingen der Fluoreszenzanisotropie gilt, wenn die Rotation nur entlang einer Rotationsachse erfolgt, folgende Exponentialfunktion:

$$r(t) = r_0 e^{-\frac{t}{\tau_{rot}}} \quad (2.17)$$

Hierbei sind  $r_0$  die maximale erreichte Anisotropie,  $r(t)$  die Fluoreszenzanisotropie nach der Zeit  $t$  und  $\tau_{rot}$  die Rotationskorrelationszeit.

(Anmerkung: die Rotationskorrelationszeit  $\tau_{rot}$  ist die Zeit, nach der die Anisotropie auf den e-ten Teil des  $r_0$ -Wertes abgeklungen ist.)

Für ein unsymmetrisches Molekül wird von einem nichtexponentiellen Abklingen der Anisotropie ausgegangen. Da bis zu drei unterschiedliche Rotationsdiffusionskonstanten für drei unterschiedliche Hauptrotationsachsen vorliegen können, und das Übergangsdipolmoment nicht in einer der Hauptachsen liegen muss, erweitert sich der Ausdruck  $r(t)$  auf bis zu fünf exponentielle Terme. [Web72]

$$r(t) = \sum_i r_{0,i} e^{\frac{-t}{\tau_{rot,i}}} \quad (2.18)$$

Es sind  $r(t)$  die Fluoreszenzanisotropie nach der Zeit  $t$ ,  $r_{0,i}$  die maximale erreichte Anisotropie der Komponente  $i$  und  $\tau_{rot,i}$  die Rotationskorrelationszeit der Komponente  $i$ .

#### 2.4.2 Stationäre Fluoreszenzanisotropie

Die Rotationsdepolarisation bei kontinuierlicher Anregung wird als stationäre Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  bezeichnet.

Es gilt:

$$r_{stat} = \frac{\int_0^{\infty} I(t)r(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (2.19)$$

Für die zeitabhängige Fluoreszenzintensität  $I(t)$  gilt:

$$I(t) = -\frac{dN^*}{dt} = k_F N_0^* e^{\frac{-t}{\tau_F}} \quad (2.20)$$

Mit  $k_F$  als Geschwindigkeitskonstante für die strahlende Desaktivierung,  $\tau_F$  als Fluoreszenzabklingzeit und  $N_0^*$  als Zahl der angeregten Moleküle bei  $t = 0$  nach Anregung

### Perrin-Gleichung

Setzt man ein rotationssymmetrisches Molekül voraus (nur eine Rotationskorrelationszeit, also in *Gl. 2.18*  $i = 1$ ), dann kann man *Gl. 2.20* integrieren und in *Gl. 2.19* einsetzen. Es folgt die *Perrin-Gleichung* [Per26, Per36, Lak83, Lak99]:

$$\frac{r_0}{r_{stat}} = 1 + \frac{\tau_F}{\tau_{rot}} \quad (2.21a)$$

Es sind  $r_{stat}$  die gemessene stationäre Anisotropie,  $r_0$  die maximale Anisotropie ohne Möglichkeit einer Rotationsbewegung,  $\tau_F$  die Fluoreszenzabklingzeit und  $\tau_{rot}$  die Rotationskorrelationszeit.

Umformen ergibt:

$$\tau_{rot} = \frac{\tau_F}{\left(\frac{r_0}{r_{stat}} - 1\right)} \quad (2.21b)$$

Nach dieser Gleichung kann  $\tau_{rot}$  bei bekannter  $\tau_F$  und gegebenem  $r_0$  bestimmt werden.

## 2.5 Stokes-Einstein-Beziehung

Die Stokes-Einstein-Beziehung als zentrale Gleichung kann wegen ihrer allgemeinen Gültigkeit zur Berechnung von Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot}$  sphärischer Moleküle sowohl aus fluoreszenzspektroskopischen als auch bei NMR-spektroskopischen Experimenten angewendet werden. [Sto56, Ein05, Ein06]

$$\tau_{rot} = f \frac{\eta^\alpha V}{kT} \quad (2.22)$$

Es sind  $\tau_{rot}$  die Korrelationszeit der betrachteten Rotationsbewegung,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $V$  das Kugelvolumen ( $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ) bzw. Molekülvolumen,  $\eta$  die makroskopische Viskosität des Lösungsmittels und  $f$  ein teilchenspezifischer Formfaktor. Nach Gl. 2.22 wird zwischen  $\tau_{rot}$  und  $\eta$  ein linearer Zusammenhang erwartet wenn,  $V$  und  $T$  konstant sind.

### Rotationsdiffusion

Weiter gilt nach Perrin [Per26] für den einfachsten Fall kugelförmiger Moleküle in homogener Lösung folgender Zusammenhang zwischen der Rotationsdiffusionskonstanten  $D_{rot}$  und der Rotationskorrelationszeit  $\tau_{rot}$ :

$$D_{rot} = \frac{kT}{6\eta V} = \frac{1}{6\tau_{rot}} \quad (2.23)$$

## 2.6 Fluoreszenzkinetik am Beispiel Pyren

Die Entdeckung konzentrationsabhängiger Fluoreszenzspektren von Pyrenlösungen durch Förster [För54] und die Bestimmung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von Pyren durch Birks [Bir63] führte zu einer intensiven Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

dieser Verbindung. Zu diesem Themenbereich sind verschiedene Übersichtsartikel und Monographien erschienen. [För69; Bir70; Bir75; Win93]

Die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau$  eines Fluorophors ist definiert als die Zeit, die verstreicht bis die Anfangsintensität des Fluoreszenzlichts  $I_F$  auf  $I_F/e$  abgenommen hat. Unter Berücksichtigung von Excimerbildung und Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff gilt nachfolgendes, von Birks [Bir70] entwickeltes und vielfach experimentell bestätigtes Schema (Abb. 2.2) für die möglichen Reaktionen von angeregten Pyrenmolekülen.

Ein angeregtes Pyrenmolekül  $P^*$  hat nach Abb. 2.2 vier Möglichkeiten zur Desaktivierung.

Ein Teil der angeregten Monomere wird nach der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{fM}$  strahlend oder nach  $k_{nM}$  strahlungslos in den Grundzustand übergehen.

Ein anderer Teil der angeregten Monomere wird durch Stöße mit  $O_2$  nach der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{q,M}$  in Abhängigkeit von der Konzentration von  $O_2$  ebenfalls strahlungslos deaktiviert werden (Energieübertragung an  $^3O_2$  unter Bildung von  $^1O_2$ ; Fluoreszenzlöschung). Die nach Abb. 2.2 vierte Möglichkeit zur Desaktivierung besteht in der Kollision eines angeregten Pyrenmonomer  $P^*$  mit einem Pyrenmolekül  $P$  im Grundzustand unter Bildung eines Excimers  $PP^*$  (**excited dimer**). Diese Form der Desaktivierung eines Pyrenmonomers hängt von der Geschwindigkeitskonstanten der Excimerenbildung  $k_{DM}$  und der Konzentration an Pyren im Grundzustand ab.

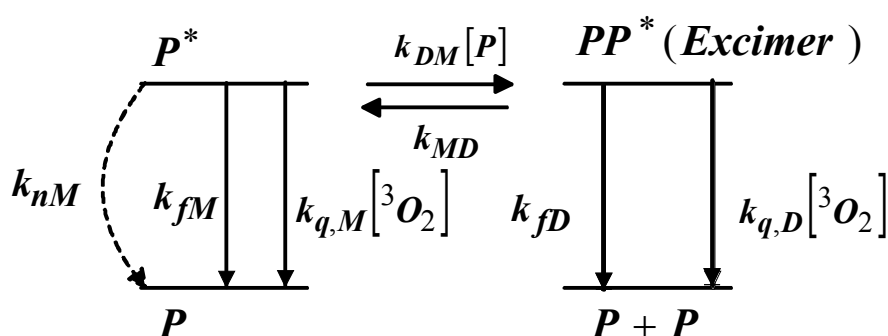


Abb. 2.2: Schema zur Darstellung der möglichen Reaktionswege von angeregtem Pyren

Das erzeugte Excimer  $PP^*$  hat ebenfalls vier Möglichkeiten zur Desaktivierung. Strahlende Desaktivierung nach  $k_{fD}$ , strahlungslose Desaktivierung nach  $k_{nD}$  und Löschung der Fluoreszenz nach  $k_{q,D}[O_2]$ .

Die vierte Möglichkeit zur Desaktivierung, die Erzeugung von angeregten Monomeren durch den Zerfall von Excimeren mit der Ratenkonstanten  $k_{MD}$  sei erwähnt, wird aber im weiteren Verlauf vernachlässigt, da dieser Prozess bei Raumtemperatur wesentlich langsamer verläuft als die anderen Prozesse [Bir70, Van74].

Strahlungslose Desaktivierung wird für Monomer- und Excimerkinetik ebenfalls nicht berücksichtigt.

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Prozesse der Fluoreszenzkinetik von Pyren betrachtet.

Nachstehende Tabelle enthält die möglichen Reaktionen von  $P^*$  mit den üblichen Bezeichnungen für diese Reaktionen und den Ratenkonstanten hierzu.

<b>Reaktionsgleichung</b>	<b>Reaktion</b>	<b>Ratenkonstante</b>
$P^* \rightarrow P + h\nu$	Monomerfluoreszenz	$k_{fM}$
$P^* \rightarrow P$	strahlungslose Desaktivierung	$k_{nM}$
$P^* + P \rightarrow PP^*$	Excimerbildung	$k_{DM} [P]$
$PP^* \rightarrow P^* + P$	Excimerzerfall zu Monomeren	$k_{MD}$
$PP^* \rightarrow P + P + h\nu_D$	Excimerfluoreszenz	$k_{fD}$
$PP^* \rightarrow P + P$	strahlungslose Desaktivierung	$k_{nD}$
$P^* + O_2 \rightarrow P + O_2$	Fluoreszenzlöschung durch molekularen Sauerstoff (Monomer)	$k_{q,M} [O_2]$
$PP^* + O_2 \rightarrow P + P + O_2$	Fluoreszenzlöschung durch molekularen Sauerstoff (Excimer)	$k_{q,D} [O_2]$

(Anmerkung: Für gängige Lichtquellen zur Anregung von Fluorophoren bei zeitaufgelösten Messungen kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Grundzustandspopulation von Pyren konstant bleibt. Hieraus ergibt sich für die Desaktivierung von angeregten Pyren eine Reaktion pseudo 1. Ordnung.)

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten werden Differentialgleichungen aufgestellt und hieraus werden die jeweiligen Zeitgesetze bestimmt.

Für den Zerfall von angeregten Pyrenmonomeren  $P^*$  gilt nach *Gl. 2.3 bis 2.7*:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = -(k_M + k_{DM}[P] + k_q[O_2])[P^*] \quad (2.24)$$

wobei gilt:  $k_M = k_{fM} + k_{nM}$

Nach Integration folgt:

$$[P^*] = [P_0^*] e^{-(k_M + k_{DM}[P] + k_q[O_2])t} \quad (2.25)$$

Die Monomerfluoreszenz klingt exponentiell ab. Man erhält für die Abklingzeit  $\tau_M$ :

$$\tau_M^{-1} = k_M + k_{DM}[P] + k_q[O_2] \quad (2.26)$$

Fluoreszenzkinetik ohne Löschung durch Sauerstoff:

Für den Fall, dass  $[P] \rightarrow 0$  (verdünnte Lösung) und unter Sauerstoffausschluss  $[O_2] \rightarrow 0$  vereinfacht sich *Gl. 2.26* zu

$$\tau_1^{-1} = k_M \quad (2.27)$$

Mit  $\tau_1$  als experimentell zugängliche Fluoreszenzabklingzeit der Pyrenmonomeren.

Wird die Monomerabklingzeit  $\tau_M$  für bekannte (und für Excimerbildung ausreichende) Pyrenkonzentrationen  $[P]$  unter Sauerstoffausschluss bestimmt, kann nach *Gl. 2.24* die Ratenkonstante  $k_{DM}$  für Bildung von Excimeren bestimmt werden, wenn die Monomerabklingzeit  $\tau_1$  für unendlich verdünnte Lösungen bekannt ist.

Es folgt

$$\tau_2^{-1} = k_M + k_{DM}[P] = \tau_1^{-1} + k_{DM}[P] \quad (2.28a)$$

$$k_{DM} = \frac{\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}}{[P]} \quad (2.28b)$$

Mit  $\tau_2$  als experimentell zugänglicher Fluoreszenzabklingzeit der Pyrenmonomeren bei bekannter, zu Excimerbildung ausreichender Pyrenkonzentration [P].

Fluoreszenzkinetik mit Löschung durch Sauerstoff:

Zur Bestimmung der Löschkonstanten  $k_q$  aus verdünnten Pyrenlösungen mit  $[P] \rightarrow 0$  bei Vorhandensein von Sauerstoff kann analog zu den vorangegangenen Überlegungen folgende Gleichung angesetzt werden:

$$\tau_3^{-1} = k_M + k_q [O_2] \quad (2.29a)$$

es folgt:

$$\rightarrow k_q = \frac{\tau_3^{-1} - \tau_1^{-1}}{[O_2]} \quad (2.29b)$$

mit  $\tau_3$  als experimentell zugänglicher Fluoreszenzabklingzeit der Pyrenmonomeren bei Anwesenheit von Sauerstoff und sehr kleiner Pyrenkonzentration.

## 2.7 Bestimmung von Translationsdiffusionskoeffizienten einer bimolekularen Reaktion nach Einstein-Smoluchowski

Wird die Bildung von Reaktionskomplexen durch die Häufigkeit von Stößen (Kollisionsrate  $k_{bimol}$ ) der Einzelmoleküle A und B, und damit durch den Translationsdiffusionskoeffizienten  $D_{Trans}$  der Moleküle A und B bestimmt, wird dieser Vorgang als diffusionskontrollierter Stoßprozess bezeichnet.

Nach Einstein-Smoluchowski gilt für die Kollisionsrate  $k_{bimol}$  eines diffusionskontrollierten bimolekularen Stoßprozesses folgende Gleichung [Smo17]:

$$k_{bimol} = \frac{4\pi N_A (D_{Trans A} + D_{Trans B}) \rho (r_A + r_B)}{1000} \quad (2.30)$$



Es ist in Gl 2.30  $N_A$  die Avogadrozahl. Weiter beschreibt  $p$  die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kollision zu einer Reaktion führt. Wenn die Aktivierungsenergie zur Bildung eines Reaktionskomplexes sehr klein ist, kann man davon ausgehen, dass jeder Stoß zu einer Reaktion führt. Hieraus folgt  $p \approx 1$ . Weiter sind  $r_A$  und  $r_B$  sind die Wechselwirkungsradien der betrachteten Moleküle A und B.

## 2.8 $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1$ -Zeiten)

### NMR und Relaxation

Das Gleichgewicht des magnetischen Spinsystems wird beim NMR-Versuch durch das Einstrahlen einer Resonanzfrequenz gestört. Dadurch verändern sich die Besetzungsverhältnisse und es entsteht eine Quermagnetisierung. Nach dem Abschalten der Störung beginnt das System zu relaxieren, bis der Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist.

Es werden für die Relaxation 2 Fälle unterschieden:

1. Relaxation in Feldrichtung; Spin-Gitter- bzw. longitudinale Relaxation ( $T_1$ )
2. Relaxation senkrecht zur Feldrichtung; Spin-Spin bzw. transversale Relaxation ( $T_2$ )

In dieser Arbeit wurden nur die  $T_1$ -Zeiten untersucht. Auf die transversale Relaxation wird deshalb nicht näher eingegangen.

### 2.8.1 Bloch-Gleichung

Felix Bloch hat den zeitlichen Verlauf der Spin-Gitter-Relaxation mit folgender Differentialgleichung beschrieben (siehe Lehrbücher der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie):

$$\frac{dM_Z}{dt} = -\frac{M_Z - M_0}{T_1} \quad (2.31)$$

$M_0$  ist die makroskopische Magnetisierung ohne Störung oder Gleichgewichtsmagnetisierung.  $M_Z$  ist makroskopische Magnetisierung in z-Richtung nach einer Störung und  $T_1$  ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit.

Zur Auswertung der Spektren wird Gl. 2.31 integriert. Man erhält folgende Gleichung:

$$M_0 - M_Z = A e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (2.32)$$

mit A als präexponentiellem Faktor, der von den Anfangsbedingungen abhängig ist.

Für  $M_Z$  gilt beim Inversion-Recovery-Experiment zum Zeitpunkt  $t = 0$  nach einem  $180^\circ$ -Puls  $M_Z = -M_0$ . (siehe Abb. 2.3)

$$\ln |M_Z - M_0|_{M_Z = -M_0} = -\frac{t}{T_1} \Big|_0 \quad (2.33)$$

$$\ln \frac{(M_0 - M_Z)}{2M_0} = -\frac{t}{T_1} \quad (2.34)$$

Hieraus folgt

$$M_0 - M_Z = 2M_0 e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (2.35)$$

$$M_Z = M_0 (1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.36)$$

Ersetzt man die Magnetisierungen M durch Signalintensitäten I, so ergibt sich für die zeitabhängige Signalintensität folgender Ausdruck:

$$I(t) = I_0 (1 - 2A e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.37)$$

Es sind  $I_0$  die Signalintensität nach unendlicher Messdauer,  $I(t)$  Signalintensität zum Zeitpunkt  $t$  und  $A$  ein präexponentieller Faktor.

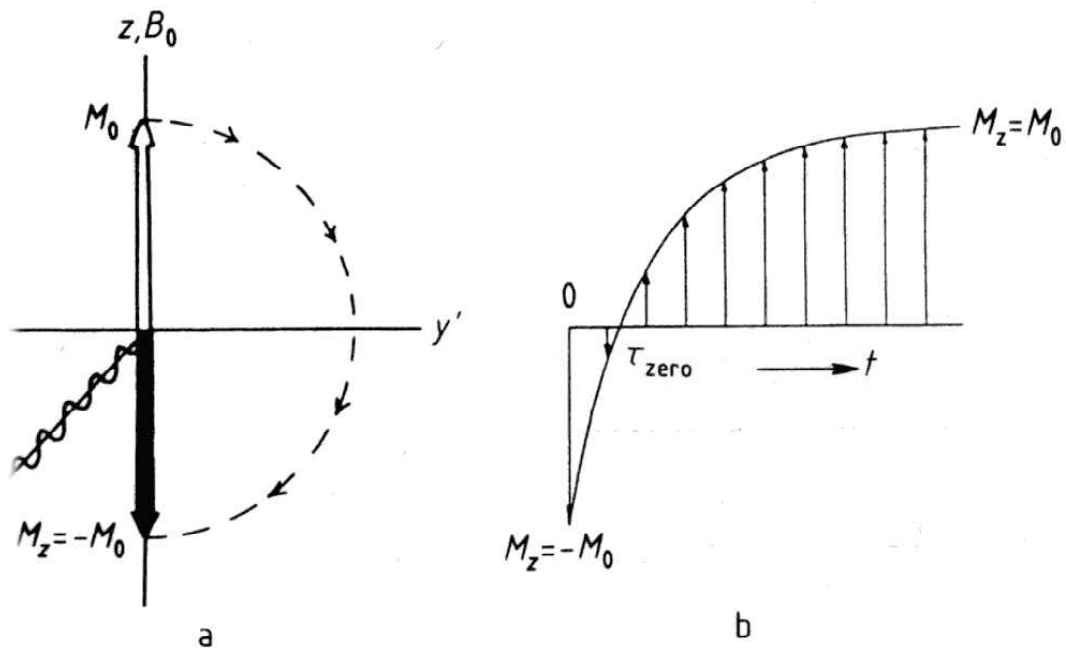


Abb. 2.3: Verlauf der makroskopischen Magnetisierung  $M_z$  im rotierenden Koordinatensystem nach einem  $180^\circ$ -Puls (Abb. aus[Gün92])

Abb. 2.3 zeigt den Verlauf der makroskopischen Magnetisierung nach einem  $180^\circ$ -Puls. Durch einen  $180^\circ$ -Puls wird die Magnetisierung ( $M_z$ ) in  $z$ -Richtung im Vergleich zur Gleichgewichts(GG)-Magnetisierung ( $M_0$ ) umgekehrt. Anschließend findet eine Relaxation der Magnetisierung bis zum GG-Zustand statt.

Die Reorientierung der Magnetisierung läuft nach einer Kinetik 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $T_1^{-1}$  ab. (vgl. Gl. 2.37)

## 2.8.2 Das Inversion-Recovery-Experiment

Das Inversion-Recovery-Experiment (IRE) hat folgende Pulsfolge:

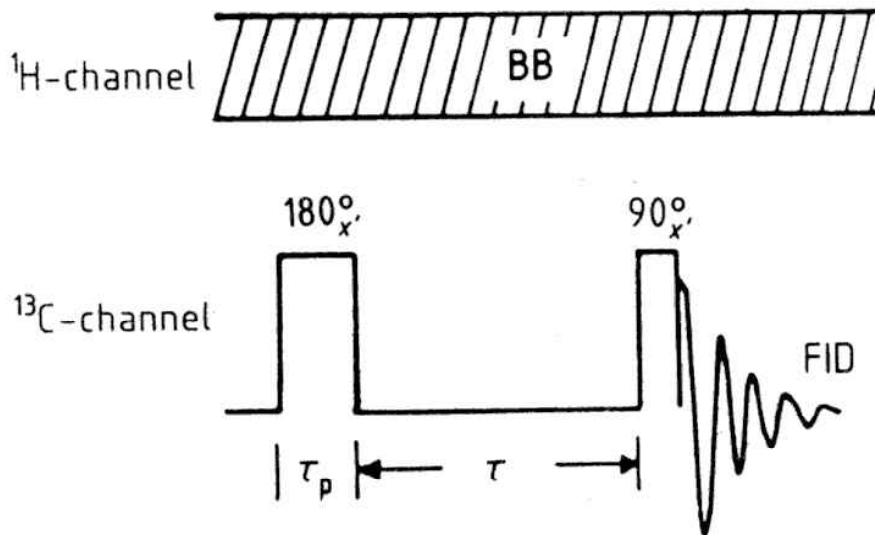


Abb. 2.4: Impulsfolge zur  $T_1$ -Zeit-Bestimmung von  $^{13}\text{C}$ -Kernen während  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung bei IRE ( $\tau_p$  ist die Dauer des  $180^\circ$ -Pulses;  $\tau$  ist die Wartezeit zwischen  $180^\circ$  und  $90^\circ$ -Puls); (Abb. aus [Can94])

Beim IRE wird die GG-Magnetisierung zunächst durch einen  $180^\circ$ -Puls der Dauer  $\tau_p$  umgekehrt. Danach wird eine gewählte Zeit  $\tau$  gewartet. Da diese Wartezeit schwierig zu bestimmen ist, bedarf es ausreichender experimenteller Erfahrung, um die Wartezeiten für die verschiedenen Zeitinkremente festzulegen. Nach der Wartezeit  $\tau$  erfolgt ein  $90^\circ$ -Messpuls.

Zur Aufzeichnung eines  $^{13}\text{C}$ -Spektrums müssen viele FIDs akkumuliert werden. Dies bedeutet für das IRE, dass vor der Wiederholung einer Pulsfolge jeder  $^{13}\text{C}$ -Kern (bzw. das Spinsystem) wieder in seinen Gleichgewichtszustand relaxiert sein muss. Hierzu wird eine Wartezeit von  $5T_1$  des am langsamsten relaxierenden Kerns einkalkuliert.

Es ergibt sich die vollständige Pulsfolge zu

$$(5T_1 - 180^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - \text{FID})_n$$

Anhand dieser Pulsfolge wird der Zeitaufwand für ein Spektrum deutlich. Vor allem wenn man bedenkt, dass für quartäre C-Atome  $T_1$ -Zeiten von 50 s und mehr gefunden werden.

### 2.8.3 Extreme-Narrowing-Limit

Definition des ‚Extreme-Narrowing-Limit‘ (ENL)

Die spektrale Dichte  $J$  des fluktuierenden Magnetfelds ist mit der Korrelationszeit  $\tau_C$  verknüpft [Can94; Neu00; Fri92, Kri78]:

$$J(\omega) = B_{loc}^2 \frac{2\tau_C}{1 + \omega^2 \tau_C^2} \quad (2.38)$$

Es sind  $J$  die spektrale Dichte,  $B_{loc}$  das Magnetfeld am Kern,  $\tau_C$  die Korrelationszeit und  $\omega$  die Messfrequenz.

Für  $\omega^2 * \tau_C^2 \ll 1$  wird  $J(\omega)$  frequenzunabhängig und damit direkt proportional zu  $\tau_C$ . Dies kann man für die meisten kleinen organischen Moleküle mit einer Molekülmasse  $< 1000$  mit  $\tau_C$  um  $10^{-11}$  s annehmen. Bei üblichen Messfrequenzen folgt für  $\omega^2 * \tau_C^2 \approx 10^{-6}$ . Da  $B_{loc}$  konstant ist, wird  $J(\omega)$  proportional zu  $\tau_C$ . Dieser Umstand wird ‚extreme-narrowing-limit‘ (ENL) genannt.

Dipolare Relaxation

Wird  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt und eine rein dipolare Relaxation angenommen, so kann man im ENL folgende Gleichung zur Bestimmung von  $\tau_C$  ansetzen [Bre75]:

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{N_H \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{r^6} \tau_C \quad (2.39a)$$

$$\frac{1}{T_1} * \text{const} = \tau_C \quad (2.39b)$$

$$(\text{const. (für } N_H = 3; r = 108 \text{ pm)}) = 1,466 * 10^{-11} \text{ s}^2$$

In dieser Gleichung bedeutet  $N_H$  die Zahl der Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom.  $\gamma_H$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Protons ( $2,6752 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ ),  $\gamma_C$  das gyromagnetische

Verhältnis des Kohlenstoffs ( $0,6726 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ ).  $r$  entspricht dem CH-Abstand (meist 108 pm [Kal84]).  $\hbar$  ist das Wirkungsquantum nach Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ).  $\mu_0$  ist die magnetische Feldkonstante ( $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ ) und  $\tau_C$  die Korrelationszeit. Sie gibt die durchschnittliche Zeit an, die ein beobachtetes Molekül oder Fragment für die Drehung um einen Radian benötigt.  $\tau_C$  charakterisiert die molekulare Beweglichkeit.

Die Annahme rein dipolarer Relaxation wurde durch Bestimmung des Nuclear-Overhauser-Effects (NOE) überprüft. Es wurde in den Polysiloxanen ein NOE  $\approx 2$  gefunden, was ein eindeutiges Indiz für eine dipolare Relaxation ist. [Bre75]

## 2.9 Makroskopische und mikroskopische Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  kann als eine innere Reibung eines Materials betrachtet werden. Die innere Bewegung in Materie kann daher als ein ständiges Wandern von Teilchen betrachtet werden, wobei die durch Wanderung erzeugten freien Stellen ständig durch andere Teilchen wieder aufgefüllt werden, welche von einem anderen Ort in der Materie abstammen. Die Materie befindet sich unter diesen Umständen ständig im Fluss. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Stoffes kann für ein Teilbereich mit Hilfe der Arrheniusgleichung (Gl. 2.40) beschrieben werden, wobei die Viskosität umso kleiner wird, je effektiver gebildete Löcher durch Teilchen wieder aufgefüllt werden können. Die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss  $E_A$  beschreibt den Fließvorgang als einen Sprung über eine Aktivierungsbarriere in eine Störstelle (Loch) des Flüssigkeitskontinuums.

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (2.40)$$

Es sind  $\eta$  die Viskosität,  $\eta_0$  ein präexponentieller Faktor (Viskosität bei formal unendlicher hoher Temperatur),  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $E_A$  die Aktivierungsenergie.

Bei Reibungsprozessen muss zwischen zwei unterschiedlichen Kräften unterschieden werden. Diese sind die translatorische und die rotatorische Reibungskraft.

Die translatorische Reibungskraft ( $F_{\text{Trans}}$ ) wird für eine Kugel, welche sich durch ein Rohr bewegt (Kugelfallviskosimeter), durch die Stokesgleichung beschrieben [Sto56]:

$$F_{\text{Trans}} = 6 \pi \eta r v f_{\text{Trans}} \quad (2.41)$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit ist, mit welcher sich die Kugel entlang des Rohres bewegt. Die Variable  $r$  ist der Radius der Kugel,  $f_{\text{Trans}}$  ist der Reibungskoeffizient, welcher die Mikroreibung der molekularen Kugel berücksichtigt und  $\eta$  ist die makroskopische (dynamische) Viskosität eines sich im Rohr befindlichen Stoffes.

(b) Die rotatorische Reibungskraft ( $F_{\text{Rot}}$ ) berücksichtigt Reibungskräfte, die beim Drehen der molekularen Kugel auftreten. Maßgebend ist hierfür *Gl. 2.42*.

$$F_{\text{Rot}} = 6 \pi \eta r^3 \varphi f_{\text{Rot}} \quad (2.42)$$

In *Gl. 2.42* ist  $\varphi$  die Winkelgeschwindigkeit des molekularen Rotors und  $f_{\text{Rot}}$  der Reibungskoeffizient für die Rotation. Die Variablen  $r$  und  $\eta$  wurden bereits in *Gl. 2.41* definiert.

Geht man von der Annahme aus, dass Platzwechselprozesse in der viskosen Lösung durch die molekulare Struktur der Matrix ablaufen, so ergibt sich folgendes Bild (*Abb. 2.5*). Die Platzwechseltheorie führt den viskosen Fluss auf die Theorie einzelner aktivierter Matrixmoleküle zurück. Während es im Kristallgitter keinen viskosen Fluss gibt, existieren in der Flüssigkeit Fernordnungsstörungen. Das heißt, es sind sogenannte "Löcher" vorhanden, welche ständig durch diffundierende Matrixteilchen aufgefüllt werden. Sie können deshalb nicht als statisch angesehen werden, sie verhalten sich dynamisch. Das bedeutet, dass durch das Auffüllen eines Loches zwar an einer Stelle Teilchen nachgeliefert werden, an einer anderen Stelle entsteht dagegen wieder ein neuer Hohlraum. So lässt sich dieser Gedankengang fortsetzen, und man erkennt, dass die Viskosität von diesen dynamischen Platzwechselprozessen abhängig ist. *Abb. 2.5* veranschaulicht dieses Verhalten graphisch.

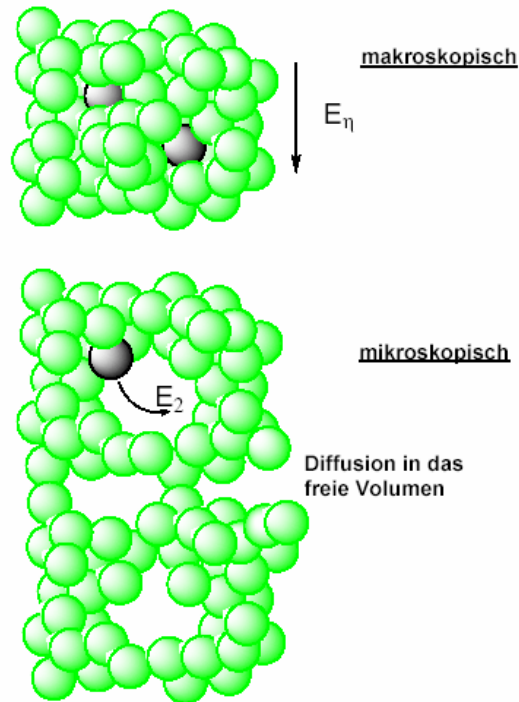


Abb. 2.5: Darstellung des Wanderns von “Löchern” in einer viskosen Lösung: aus makroskopischer Sicht wird die Beweglichkeit von Sondenmolekülen (dunkle Schattierung) durch die Packungsdichte und die Reibungskräfte der Matrixmoleküle (helle Schattierung) maßgeblich beeinflusst (beschreibbar durch die Aktivierungsenergie für das zähe viskose Fließen  $E_A$ ), andererseits wird die Beweglichkeit des Sondenmoleküls durch die Diffusion in vorhandene Hohlräume oder “Löcher” kontrolliert, welches durch die Aktivierungsenergie  $E_2$  beschreibbar ist. (Abb. nach [Str99])

## 2.10 Bestimmung der Aktivierungsbarrieren für eine Rotationsbewegung

Aus der Verknüpfung von Gl. 2.22 und Gl. 2.40 erhält man die Viskositätsabhängigkeit der Korrelationszeit  $\tau_{rot}$ . Durch variieren der Messtemperatur  $T$  lässt sich dadurch die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Rotationsdiffusion bestimmen.

$$\tau_{rot} = \frac{e^{\frac{E_A}{RT}} \cdot C \cdot V}{RT} \quad (2.43a)$$



$$\ln(\tau_{rot} \cdot T) = \ln \frac{C \cdot V}{R} + \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (2.43b)$$

Trägt man  $\ln(\tau_{rot} \cdot T)$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man durch lineare Regression eine Gerade mit der Steigung  $E_A/R$ . Aus dieser Steigung lässt sich die Aktivierungsenergie der Rotationsdiffusion bestimmen.

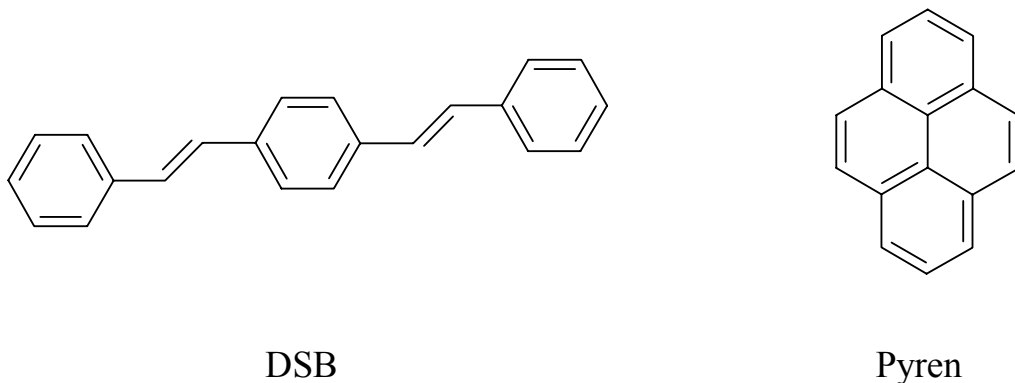
### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Materialien

Der Fluorophor Pyren wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Fluorophor 1,4-Distyrylbenzol wurde von S. Reich in der Arbeitsgruppe Oelkrug dargestellt. [Rei91] [Bou74] [Hec82] [Sie69]

Die verwendeten Lösungsmittel, soweit erwähnt, wurden von der Firma Merck (Uvasol) bezogen. Die verwendeten linearen Polysiloxane (Strukturformeln siehe *Abb. 3.2*) stammen von ABCR Chemicals (Karlsruhe). Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das vernetzbare Polymer Elastosil RT 604 stammte von Wacker (Burghausen).

Einige ausgewählte physikalische und chemische Daten der verwendeten Polysiloxane sind in *Tab. 3.1* aufgeführt.



*Abb. 3.1: die verwendeten Fluorophore; links 1,4-Distyrylbenzol (DSB); rechts Pyren*

Polysiloxane (vgl. *Abb. 3.2*)

Zu den einfachsten Siloxanen gehören die (Poly-)Dimethylsiloxane (DMS). In den DMS findet man die elementare Grundstruktur von Siloxanen. Charakteristisch für die DMS ist die Wiederholung der Dimethylsiloxan-Einheit ( $\text{Me}_2\text{SiO}$ -, D-Einheit). Die Zahl aufeinanderfolgenden D-Einheiten, also die Kettenlänge  $n$  bestimmt in den DMS die makroskopischen Viskositäten. Es wurden in dieser Arbeit DMS mit makroskopischen Viskositäten von 5 cSt bis 5000 cSt also Kettenlängen von  $n = 8$  bis  $n = 660$  untersucht. Die

Endgruppe ist, wie in allen anderen untersuchten Polysiloxanen, eine Trimethylsiloxy-Gruppe ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ -, M-Einheit).

Weiter wurden Untersuchungen an strukturell sehr ähnlichen Polysiloxanen durchgeführt. Sie unterscheiden sich im Aufbau der D-Einheiten. So sind im (Poly-) Dimethylsiloxan-Phenylmethylsiloxan-Copolymer (DMPMS) mit einer makroskopischen Viskosität von 500 cSt, bei ca. 10% der D-Einheiten eine Methylgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt worden. Im Homopolymer (Poly-)Phenylmethylsiloxan (PMS), welches ebenfalls eine Viskosität von 500 cSt aufweist, wurde in allen D-Einheiten eine Methylgruppe durch einen Phenylrest ersetzt. In den Homopolymeren FMS 121 und FMS 131 wurde in den D-Einheiten eine jeweils eine Methylgruppe durch eine 3,3,3-Trifluoropropylgruppe ersetzt. Die unterschiedlichen Viskositäten der FMS werden, wie in den DMS, durch unterschiedliche Kettenlängen  $n$  erhalten. Das vernetzte Polymer der Firma Wacker unterscheidet sich von den DMS nur durch die Einführung einer Ethylengruppe an den Verknüpfungspunkten.

In *Tab. 3.1* werden ausgewählte physikalische und chemische Eigenschaften der Polysiloxane aufgeführt. Die Nomenklatur der DMS ist direkt mit der Scherviskosität und der Endgruppe verknüpft:

Dies soll am Beispiel DMS T25 erläutert werden.

Es bedeuten:           DMS = DiMethylSiloxan  
                              T = Trimethylsiloxyrest als Endgruppe  
                              2 = Viskosität in Dekaden;  $10^2$   
                              5 = erste signifikante Ziffer der Viskosität

Für die Viskosität (in cSt) von DMS T25 folgt also  $\eta = 5 \cdot 10^2 = 500$

Die Kettenlängen  $n$  der Polysiloxane wurden über die Molmasse  $M$  (nach Herstellerangaben), die molekulare Masse  $M_E$  der Endgruppe (bei allen linearen Siloxanen gleich) und die molekulare Masse der Kettenglieder  $M_K$  nach *Gl. (3.1)* bestimmt.

$$n = \frac{M - M_E}{M_K} \quad \text{mit } M_E = 162 \text{ g/mol} \quad (3.1)$$

Die molekularen Massen  $M_K$  der Kettenglieder betragen für DMS 74 g/mol, für FMS 153 g/mol und für PMS 136 g/mol. Da die Polysiloxane im industriellen Maßstab dargestellt werden, sind die Angaben über die molekularen Massen  $M$  sehr ungenau. Berechnet man nach den Herstellerangaben die Kettenlänge  $n$ , so erhält man keine ganzen Zahlen. Deshalb wurden die Kettenlängen in *Tab. 3.1* auf ganze Zahlen auf- bzw. abgerundet. Durch diese

Methode der Berechnung der Kettenlängen wird klar, dass Polysiloxane einer angegebenen Viskosität aus einem Gemisch von Siloxanen unterschiedlicher Kettenlängen bestehen.

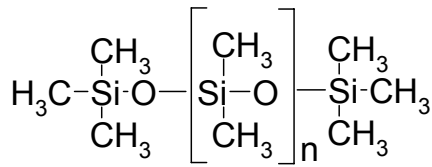
*Tab. 3.1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Polysiloxane: Scherviskosität  $\eta$ , mittlere Molmasse  $M$ ; Kettenlänge  $n$  (Definition siehe Abb. 3.2 und Text); Dichte  $\rho$  Brechungsindex  $n_D^{25}$  (434nm) und Fließpunkt FP*

<b>Polymer</b>	<b><math>\eta</math> (cSt)</b>	<b><math>M</math> (g/mol)</b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>n_D^{25}</math></b>	<b>FP (K)</b>
DMS T05	5	770	8	0,918	1,397	208
DMS T11	10	1250	15	0,935	1,399	208
DMS T12	20	2000	25	0,95	1,400	208
DMS T15	50	3780	49	0,96	1,4015	208
DMS T21	100	5970	78	0,966	1,4025	208
DMS T22	200	9430	125	0,968	1,403	213
DMS T25	500	17250	231	0,971	1,4033	218
DMS T31	1000	28000	376	0,971	1,4034	223
DMS T35	5000	49350	664	0,973	1,4035	225
FMS121	100	1000	5	1,24	1,382	226
FMS131	1000	4600	28	1,28	1,382	233
PMS	500	2500	17	1,11	1,533	253
DMPMS	500	--	--	1,00	1,425	203
Wacker Elastosil RT 604	--	--	--	0,96	1,404	--

Glastemperaturen $T_G^1$ :	DMS > 10 cSt	$T_G = 145$ K.
	FMS	$T_G = 199$ K
	DMPMS	$T_G = 152$ K
	PMS	$T_G = 187$ K

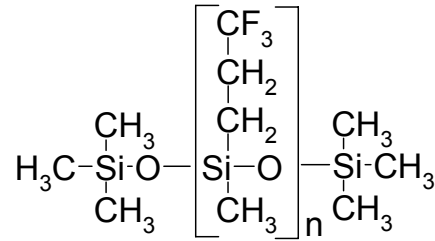
Löslichkeit von Gasen<sup>1</sup>: Die Löslichkeit von Luft beträgt 0,18 ml pro 1 ml Siloxan bei 25° C und ist unabhängig von der Viskosität  $\eta$ .

<sup>1</sup> Nach Herstellerangaben



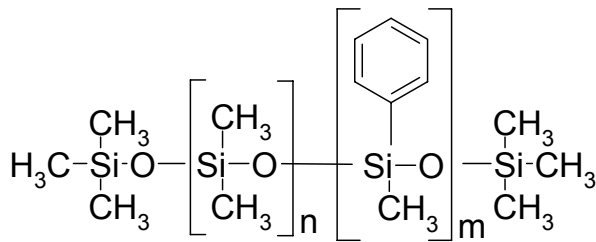
**DMS**

lineares Siloxan; n = 8 bis 664  
Dimethylsiloxan



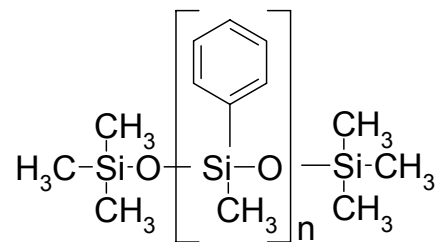
**FMS**

lineares fluoriertes Siloxan; n = 5 bzw. 28  
(3,3,3-Trifluoropropylmethylsiloxan)



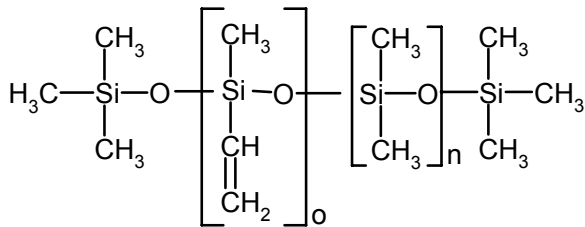
**DMPMS**

Dimethylphenylmethylsiloxan; m = 8-12%

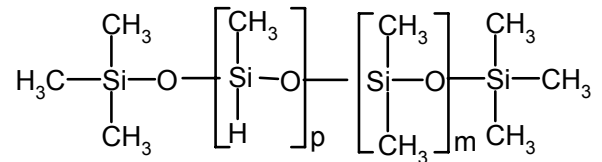


**PMS**

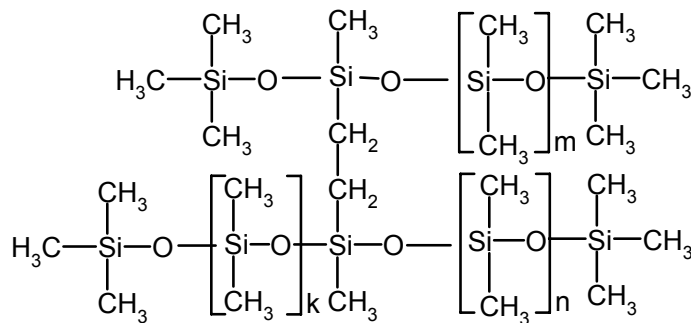
lineares Phenylmethylsiloxan; n = 18



Vinylhaltiges Polysiloxan  
Komponente A (Elastosil)



Hydridhaltiges Polysiloxan  
Komponente B (Elastosil)



**Elastosil**

vernetztes Polysiloxan

Abb. 3.2: Strukturformeln der verwendeten Polysiloxane

## Wacker Elastosil RT 604

Das Polymer wird aus 2 Komponenten (A und B) dargestellt. Komponente A, ein Silikon mit Vinylfunktionen und einem Platinkatalysator, ist farblos, hat eine dynamische Viskosität von 1000 mPa\*s und eine Dichte  $\rho$  von 0,96 g / cm<sup>3</sup>. Komponente B, ein Silikon mit ca. 1 % Hydridofunktionen, ist ebenfalls farblos, hat eine dynamische Viskosität von 200 mPa\*s und eine Dichte  $\rho$  von 0,96 g / cm<sup>3</sup>. (siehe *Abb. 3.3*) Die Einzelkomponenten werden in einem Mischungsverhältnis 9 Massenteile Komponente A und 1 Massenanteil Komponente B vermischt. Die Viskosität der Mischung beträgt ca. 800 mPa\*s und sie hat eine Tropfzeit (Verarbeitungszeit) von ca. 90 min.

Die Vulkanisation verläuft über eine Hydrosilylierung.

Das fertige Vulkanisat ist farblos, hat eine Dichte  $\rho$  von 0,96 g / cm<sup>3</sup>, eine Härte (nach ISO 868, SHORE A) von 25 und einen Brechungsindex [ $n_D^{25}$ ] von 1,404. Die Transmission beträgt bei einer Schichtdicke von 10 mm mehr als 88 %. Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ist 2,9.

Die Vulkanisationszeit kann durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. So beträgt sie für eine Schicht von 10 mm bei Raumtemperatur 24 h, bei 70° C 30 min und bei 100° C 8 min.

## Vernetzungsgrad von Wacker Elastosil RT 604

Die Verknüpfung der einzelnen Komponenten im Wackerpolymer erfolgt über eine Silanisierung einer Vinyl-Gruppe. Aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komponente A konnte über die Verhältnisse der integrierten Signalintensitäten der Vinyl-Gruppe (m) und der Dimethyl-Siloxan-Gruppen (n) der Vernetzungsgrad bestimmt werden.

Aus 1H-Spektrum folgt für das Signal der Vinyl-Gruppe ca.  $4,45 \cdot 10^{-3}$ . Das Signal für die Dimethyl-Siloxan-Gruppen wurde hierbei auf 1 normiert. Aus der Anzahl der Protonen pro Rest (3 für Vinyl-Reste; 6 für Dimethyl-Siloxan-Reste) folgt für das Verhältnis von n/m

$$\frac{n}{m} = 224 \cdot \frac{3}{6} = 112$$

Hieraus ergibt sich, dass sich zwischen jedem Vernetzungspunkt eine Kette von ca. 100 Dimethyl-Siloxan-Einheiten befindet. Bei ausschließlicher Betrachtung der Zahl der

Ketteneinheiten  $n$  in den linearen DMS wäre das vernetzte Polymer (W) bezüglich seiner makroskopischen Viskosität zwischen T21 und T22 einzuordnen. (vgl. Tab.3.1)

## 3.2 Probenpräparation

### Fluorophore in linearen Polysiloxanen

Zur Darstellung der Proben von DSB in den linearen DMS wurden Stammlösungen von DSB in Dichlormethan (DCM) mit Konzentrationen um  $5 \cdot 10^{-5}$  M/l hergestellt. Anschließend wurde jeweils 1 ml dieser Stammlösung in einen 5 ml Maßkolben übergeführt. Es wurde gewartet bis das DCM sich verflüchtigt hatte. Der Maßkolben wurde dann mit dem zu untersuchenden linearen Polysiloxan aufgefüllt und über Nacht gerührt.

Die Darstellung von pyrenhaltigen Proben erfolgte in den linearen DMS und dem Wackersilikon analog zur Darstellung der DSB-Proben.

Es waren zwei verschiedene Probenkonzentrationen, ca.  $10^{-5}$  molar und ca.  $10^{-3}$  molar je nach Problemstellung (näheres siehe Ergebnisse), erforderlich. Die Pyrenkonzentrationen in den präparierten Proben wurden durch UV-Absorptionsspektren überprüft.

### Fluorophore in vernetzten Polysiloxanen

Die Darstellung von DSB-Proben im vernetzten Dimethylsiloxan erforderte eine andere Vorgehensweise. Hierzu wurde die nach Herstellerangaben (siehe Materialien) vermengte Mischung in einer Polypropylen(PP)-Küvette ausgehärtet. Danach wurde das Polymer von der PP-Küvette getrennt. Man erhält einen Block aus Silikon mit den Innenmaßen der Küvette (10 mm x 10 mm x ca. 25 mm). Dieser Block wurde in DCM aufgequollen. (Das Polymer quillt in DCM sehr gut. Die Kantenlängen des Quaders verdoppeln sich. Dies entspricht dem achtfachen Volumen!). Der gequollene Block wurde über Nacht in einer geschlossenen Petri-Schale belassen, in sich eine DSB-haltige DCM-Lösung befand. Das DSB diffundiert in den Polymerblock. Anschließend wurde der Block über Nacht an der Luft getrocknet. Das Volumen des Quaders geht wieder auf seine Ausgangsmaße zurück. Zur vollständigen Entfernung von DCM aus dem Quader wurde dieser noch für ca. 2h im Vakuum belassen.

Die Darstellung von pyrenhaltigen Proben erfolgte in den linearen DMS und dem Wackersilikon analog der Darstellung der DSB-Proben.

Es waren zwei verschiedene Probenkonzentrationen, ca.  $10^{-5}$  molar und ca.  $10^{-3}$  molar je nach Problemstellung (näheres siehe Ergebnisse) erforderlich. Die Konzentrationen der Fluorophore in den präparierten Proben wurden durch UV-Absorptionsspektren überprüft.

### 3.3 Messmethoden

#### 3.3.1 Absorptionsspektren

Die Aufnahmen wurden mit einem UV / VIS-Spektralphotometer Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer in einem Bereich von 200 – 600 nm detektiert. Steuerung und Datenerfassung erfolgten durch einen angeschlossenen PC. Als Referenz dienten die entsprechenden reinen Lösungsmittel bzw. die unbehandelten Substrate.

#### 3.3.2 Fluoreszenzspektren

Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spektrometer Fluorolog 222 der Firma Spex mit 2 Gitter-Doppelmonochromatoren erfasst. Als Lichtquelle diente eine 450 W-Xenon-Hochdruck-Lampe [Müller Elektronik], als Detektor ein Peltier-gekühlter Photomultiplier [Hamamatsu R928].

Steuerung und Datenerfassung erfolgte durch einen Datamate DM1A.

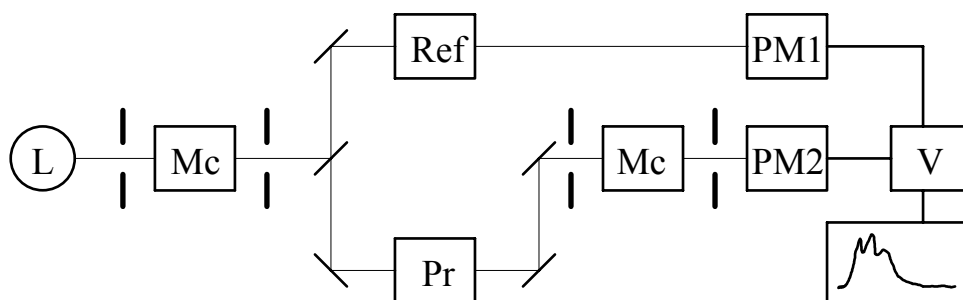


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau eines Spektrometers (Mc = Monochromator, Ref = Referenz, Pr = Probe, PM = Photomultiplier, V = Verstärker)



## Spektrenkorrektur

### Fluoreszenzanregungsspektren

Um die Charakteristik der Lampe und des Anregungsmonochromators zu eliminieren, wird das Signal durch einen Referenzphotomultiplier korrigiert, der die Intensität der Fluoreszenzstrahlung detektiert, die eine totalabsorbierende Rhodamin-B-Lösung bei gleicher Anregung emittiert.

### Fluoreszenzemissionsspektren

Zur Beseitigung der Charakteristik des Emissionsmonochromators und des Photomultipliers wurden die Spektren mit Hilfe einer Korrekturkurve (Spalt1.kor) korrigiert.

### 3.3.3 Messung der stationären Fluoreszenzanisotropie

Die Messanordnung entsprach denen der Fluoreszenzmessungen mit zusätzlich eingebauten Glan-Thompson-Polarisationsprismen.

Da die Durchlässigkeit des Emissionsmonochromators und die Empfindlichkeit des Detektors polarisationsabhängig sind, müssen bei den Fluoreszenzpolarisationsspektren die Fluoreszenzintensitäten bei allen 4 Polarisatoreinstellungen: vv, vh, hv, hh (der erste Buchstabe steht für die Polarisatorstellung auf der Anregungsseite, der zweite Buchstabe steht für die Polarisatorstellung auf der Emissionsseite; v bedeutet vertikal polarisiert, h bedeutet horizontal polarisiert) aufgenommen werden.

Die Formel für die Anisotropie  $r$  muss dementsprechend geändert werden:

$$r = \frac{I_{vv} - I_{vh} (I_{hv} / I_{hh})}{I_{vv} + 2I_{vh} (I_{hv} / I_{hh})} = \frac{I_{vv} - I_{vh} G}{I_{vv} + 2I_{vh} G} \quad (3.2)$$

Wobei der Korrekturfaktor  $G = \frac{I_{hv}}{I_{hh}}$  der polarisationsabhängigen Empfindlichkeit des Detektionssystems eingeführt wird.

Die Korrekturkurve für G (Abb. 3.5) wurde im Bereich von  $\lambda = 350 - 700$  nm mit Hilfe verdünnter Lösungen von Quinqueithiophen (5T), Sexithiophen (6T), Diphenylhexatrien (DPH), Fluoren und Fluoren-2-amin erstellt.

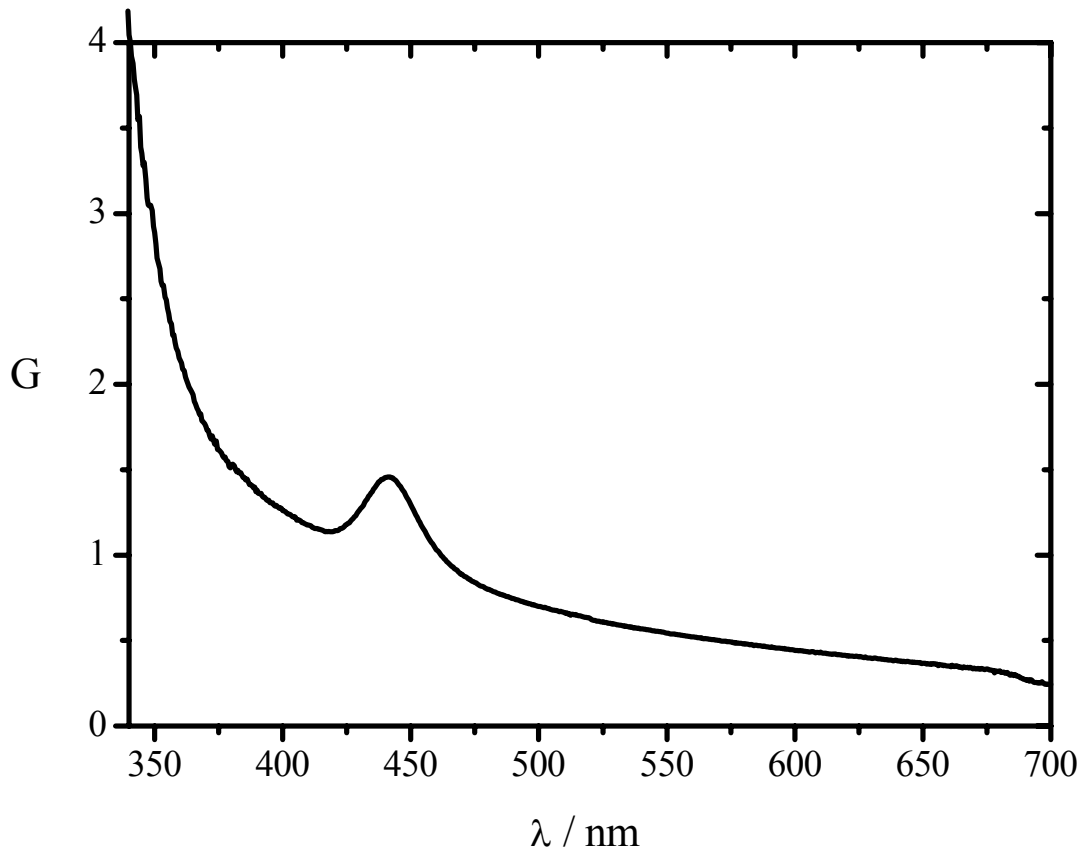


Abb. 3.5: Gitterkorrekturkurve für Fluoreszenzanisotropiemessungen

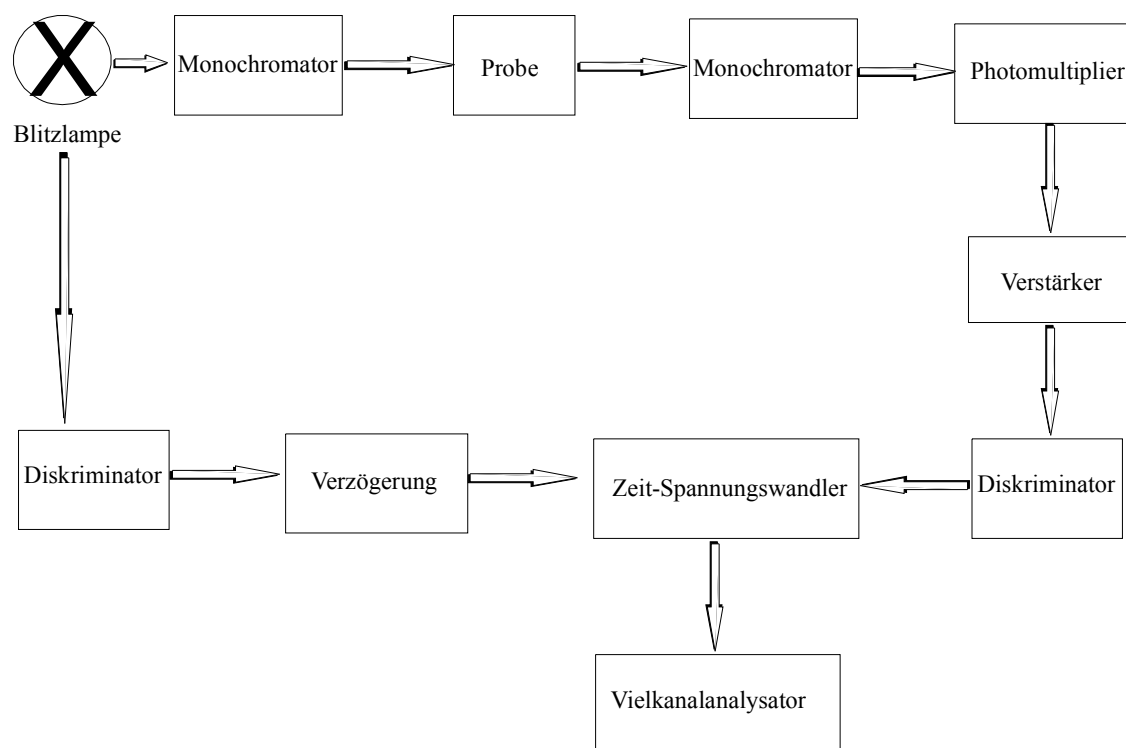
### 3.3.4 Fluoreszenzabklingkurven

Die Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von Pyren wurde mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung an einem Spektralfluorimeter Fluorolog 112 der Firma Spex durchgeführt. Hierzu wurde eine Gasentladungslampe [Firma IBH] verwendet, die mit einer Frequenz von ca. 25000 Hz Blitze mit einer mittleren Pulsbreite von ungefähr 2,5 ns erzeugt. Die Gasfüllung bestand aus einem Gemisch von zwei Teilen Stickstoff und einem Teil Wasserstoff bei einem Gesamtgasdruck von 0,9 bar. Die Zündung des Gasgemisches erfolgt durch Hochspannung von ca. 4 kV, welche zwischen 2 Elektroden angelegt wird. Zur Detektion diente ein Peltier-gekühlter Photomultiplier [Hamamatsu R928]. Die

Abklingkurven wurden über einen Vielkanalanalysator der Firma Ortec aufgenommen. (schematischer Geräteaufbau siehe *Abb. 3.6*)

#### Auswertung

Die gemessenen Abklingkurven stellen eine Faltung der gesuchten Abklingkurve mit der zeitlichen Intensitätsverteilung der Lampe dar. Die Auswertung der Abklingkurven erfolgte über eine (multi) exponentielle Analyse mit Dekonvolution nach der Methode einer nicht linearen Least - Square - Anpassung (IBH-Software). Aus den Anpassungen wurden mittlere Abklingzeiten bestimmt.



*Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Messapparatur für zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung*

Zur Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von DSB wurde ebenfalls obiger Aufbau verwendet. Zur Anregung von DSB wurde ein gepulster Diodenlaser (LDH375) der Firma PicoQuant verwendet. Mittels eines Frequenzgenerators der Firma Hewlett Packard (HP) wurden Blitze mit einer Frequenz von  $10^6$  Hz erzeugt. Diese hatten eine mittlere Pulsbreite unter 1 ns.

### 3.3.5 $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden in einen Festkörper-NMR- $\text{TiO}_2$ -Rotor eingebracht. Die Probe des vernetzten Polymers wurde unter flüssigem Stickstoff eingefroren, zerkleinert und in den Probenrotor überführt.

Die Spektren wurden mit einem DSX 2300 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Spektrensignale wurde im Vergleich zu Tetramethylsilan bestimmt. Für die C-Atome wurde gegen Adamantan referenziert. Pro Zeitinkrement betrug wurden 192 Aufnahmen gemacht. Die Messungen der  $T_1$ -Zeiten wurden bei Raumtemperatur (293 K) durchgeführt. Für PDMS T25 wurden außerdem Messungen bei 2 weiteren Temperaturen (308 K und 320 K) durchgeführt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Optische Spektroskopie und Photophysik von 1,4 Distyrylbenzol (DSB) in Polysiloxanen

#### 4.1.1 UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DSB in Polysiloxanen bei Raumtemperatur

Die photophysikalischen Eigenschaften von Oligophenylvinylenen (OPV), zu denen DSB gehört, sind in der Literatur eingehend beschrieben. [Bus80] [Stal00] [Mei92] [Gie04]

Abb. 4.1.1 und 4.1.2 geben exemplarisch die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DSB in Polysiloxanen wieder.

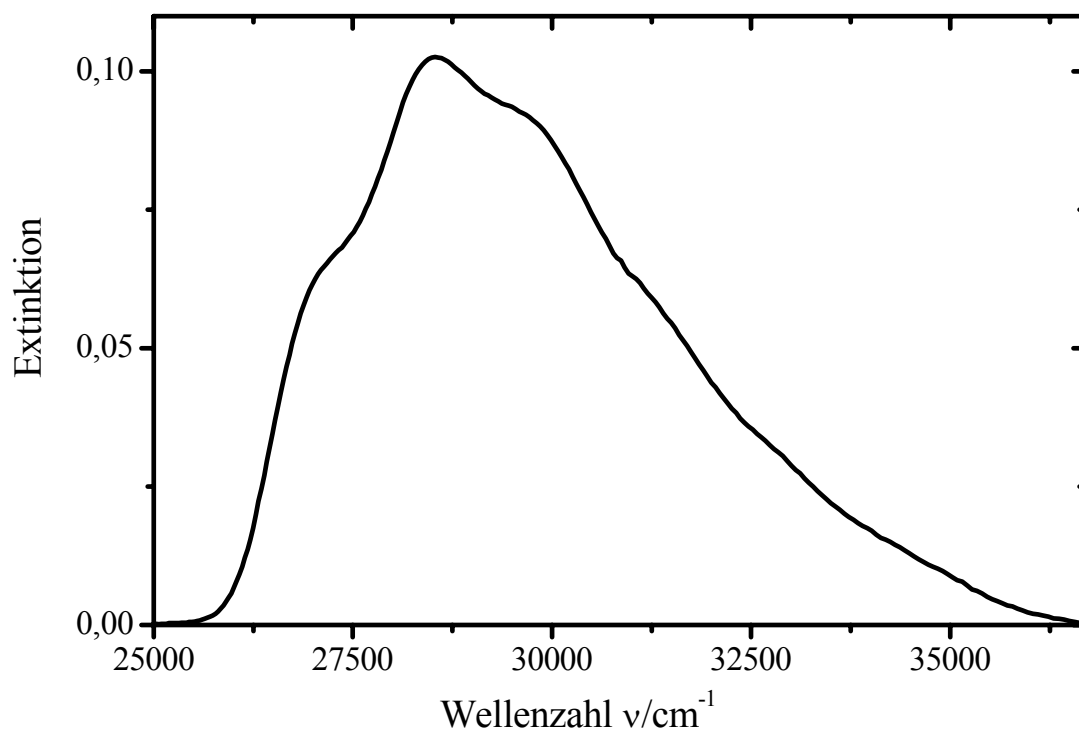
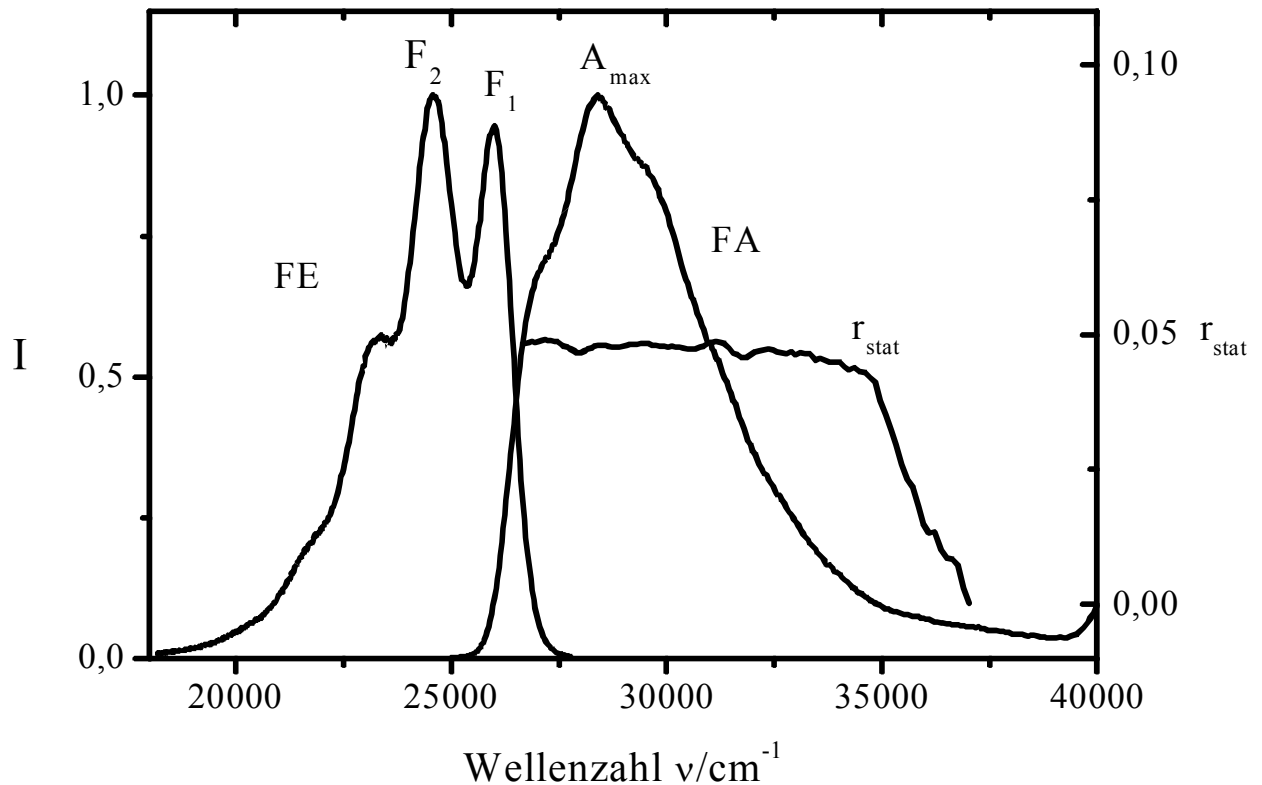


Abb. 4.1.1: Absorptionsspektrum von DSB in DMS T05 bei Raumtemperatur

Die Fluoreszenz- und Absorptionsbanden von DSB haben in allen Polysiloxanen einen ähnlichen spektralen Verlauf. Die erste Absorptionsbande ist unstrukturiert und hat 2

Schultern. Das Fluoreszenzspektrum ist deutlich strukturiert und weist bei Raumtemperatur 2 Maxima und 2 Schultern auf. Die spektralen Positionen der Bandenmaxima in den jeweiligen Polysiloxanen sind in *Tab. 4.1* wiedergegeben. Das Absorptionsmaximum variiert in den untersuchten Polysiloxanen um ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  von  $\nu_{\text{abs}} = 28570\text{ cm}^{-1}$  in DMS bis  $\nu_{\text{abs}} = 28000\text{ cm}^{-1}$  in PMS. Die Verschiebung der Fluoreszenzmaxima beträgt rund  $550\text{ cm}^{-1}$  von  $\nu_{\text{em}} = 26060\text{ cm}^{-1}$  in DMS bis  $25500\text{ cm}^{-1}$  in PMS.



*Abb. 4.1.2: Fluoreszenzanregungs- (FA) und Fluoreszenzemissionsspektren (FE) von 2PV in T11; normiert auf  $I = 1$ ; Anregungswellenzahl für FA  $\nu = 28571\text{ cm}^{-1}$ , Emissionswellenzahl für FE  $\nu = 24570\text{ cm}^{-1}$ ; Verlauf der stationären Fluoreszenzanisotropie  $r_{\text{stat}}$  über die Fluoreszenzanregungsbande (rechte Koordinate); Messungen bei Raumtemperatur*

Außer der Stokes-Verschiebung (siehe Lehrbücher der optischen Spektroskopie) bewirken Umgebungseffekte eine Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbande. Die Stärke der Verschiebung ist nach *Gl. 2.11* abhängig von einem molekülspezifischen Faktor  $a$  und der Onsager'schen Polaritätsfunktion (*Gl. 2.12*). Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzbandenlage wurde durch Auftragung der spektralen Lage der Fluoreszenzbanden gegen die Onsager-Funktion (*Gl. 2.12*) bestimmt. Aus dieser Auftragung (siehe *Abb. 4.3*)

wurde für die erste Fluoreszenzbande  $F_1$  nach einer linearen Regression der Achsenabschnitt  $\nu_0$  zu  $28360 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Steigung von  $11900 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Tab. 4.1: Spektrale Positionen der Absorptions- ( $A_{\max}$ ) und Fluoreszenzemissionsmaxima ( $FE_{\max}$ ) von DSB in Polysiloxanen (vgl. Abb. 4.1.1 und 4.1.2)

Polymer	$A_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$F_{1,\max} \text{ (0-0Bande) } (\text{cm}^{-1})$
DMS	$28570 \pm 30$	$26060 \pm 40$
FMS	$28480 \pm 20$	$25900 \pm 20$
DMPMS	$28380 \pm 20$	$25900 \pm 20$
PMS	$28000 \pm 20$	$25520 \pm 20$

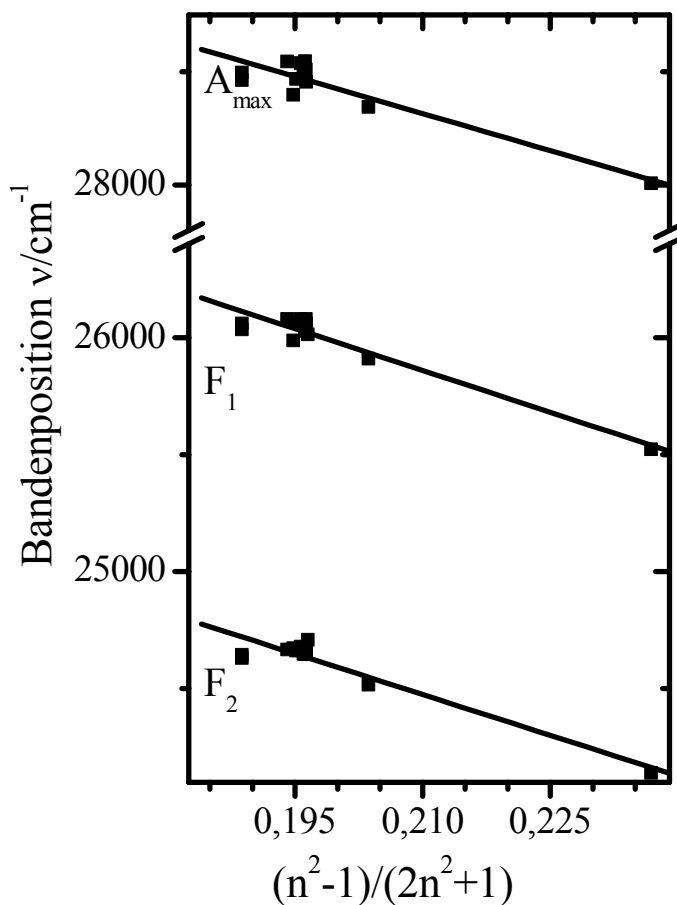


Abb. 4.1.3: Bandenpositionen der Fluoreszenzbanden von DSB in Polysiloxanen (Punkte) in Abhängigkeit von der Onsagerfunktion; verwendete Brechungsindices siehe Tab.3.1. Die Linien entsprechen linearen Regressionen

Man erkennt in Abb. 4.1.3 eine gute Übereinstimmung zwischen der spektralen Lage der Fluoreszenzbanden und der Onsager-Funktion.

## 4.1.2 Fluoreszenzabklingzeiten von DSB in Polysiloxanen

### 4.1.2.1 Die Abhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit von der chemischen Umgebung

Fluoreszenzabklingkurven niedrigkonzentrierter ( $c \leq 10^{-5}$  M) Proben von DSB in Lösung zeigen ein monoexponentielles Verhalten. Die Fluoreszenzlebensdauer von DSB variiert in den Polysiloxanen bei Raumtemperatur zwischen 1,1 ns in PMS und 2,2 ns in FMS 121. Ein eindeutiges theoretisches Modell für diese starke Umgebungsabhängigkeit von  $\tau_F$  liegt derzeit noch nicht vor.

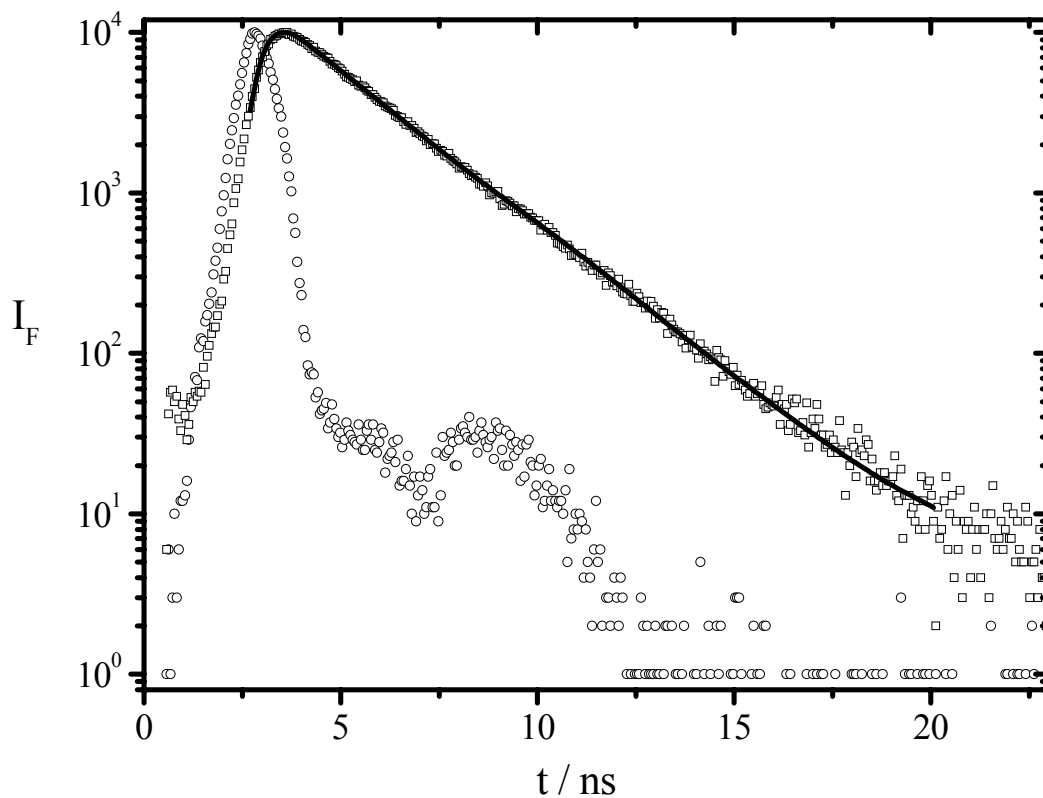


Abb. 4.1.5: Fluoreszenzabklingkurve von DSB in Polysiloxan FMS 121,  $\lambda_{Ex} = 372$  nm;  $\lambda_{Em} = 406$  nm;  $c = 1,1 \cdot 10^{-6}$  M; bei Raumtemperatur; unter Vakuum; Quadrate: Messung; Kreise: Laserprofil; durchgezogene Linie: exponentielle Anpassung mit  $\tau_F = 2,12$  ns; Logarithmische Auftragung

Ein Teil der Abhängigkeit ist nach Strickler und Berg[Str62] auf die Brechzahl  $n$  der Umgebung zurückzuführen. Von Bedeutung können aber auch vibronische Zustände in angeregtem DSB sein, die eine umgebungsabhängige Torsionsbeweglichkeit des Moleküls im



angeregten Zustand bewirken. Ähnliche Überlegungen müssen zur Klärung des temperaturabhängigen Verlaufs der Fluoreszenzabklingzeit gemacht werden, da die Besetzungsgrade von höheren vibronischen Zuständen mit steigender Temperatur zunehmen.

#### 4.1.2.2 Die Abhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit von der Temperatur

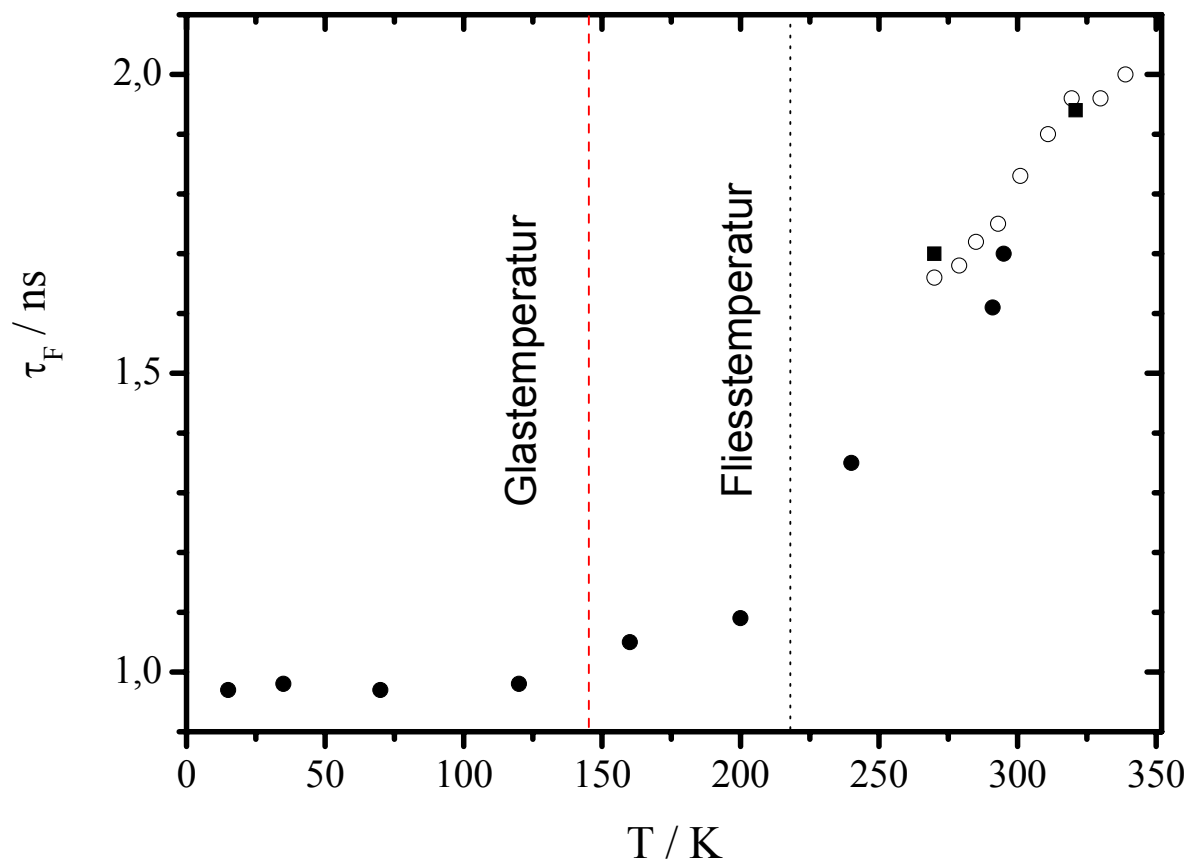


Abb. 4.1.8: Verlauf der Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_F$  (in ns) von DSB in DMS T25 gegen die Temperatur (in K)

Die Punkte in Abb. 4.1.8 geben den Verlauf der Fluoreszenzabklingzeit von DSB in DMS T25 als Funktion der Temperatur wieder. Für den untersuchten Bereich unterhalb der Glastemperatur des DMS (145K) findet man eine konstante Fluoreszenzabklingzeit von  $\tau_F \approx 0,98$  ns. Oberhalb des Glasübergangs steigt die Fluoreszenzlebensdauer, besonders nach dem Erreichen des Fließpunktes, vermutlich als Folge der gesteigerten Torsionsbeweglichkeit des Fluorophors. Man erhält bei der höchsten experimentell untersuchten Temperatur von  $T = 340$

K eine Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F = 2,0$  ns. Man findet in allen untersuchten Polysiloxanen im untersuchten Temperaturbereich eine Zunahme von  $\tau_F$  mit der steigender Temperatur. (vgl. Tabellen 7.1 a-e)

Da die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$  für die Bestimmung von  $\tau_{rot}$  aus stationären Messungen der Anisotropie benötigt wird (Perrin-Gleichung; Gl. 2.21), wurde  $\tau_F$  für die Polymere FMS 121, FMS 131, PMS, DMPMS und in DMS T25 im entsprechenden Temperaturintervall (263 bis 343 K) bestimmt. Die ermittelten temperaturabhängigen Werte für  $\tau_F$  und  $r_{stat}$  sind im Anhang in tabellarischer Form aufgeführt.

In den Tab. 7.1 a-e sind ebenfalls die nach Gl. 2.21 berechneten Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot}$  enthalten.

### 4.1.3 Anisotropie der Fluoreszenz von DSB in Polysiloxanen bei Raumtemperatur

#### 4.1.3.1 Die Fluoreszenzanisotropie aus stationären Messungen

Der Verlauf der stationär bestimmten Anisotropie der Fluoreszenzanregung von DSB Polysiloxanen ist in Abb. 4.1.2 exemplarisch für das unvernetzte Dimethylsiloxan DMS T11 dargestellt. Die Fluoreszenzanisotropie  $r$  ist im Bereich der längstwelligigen Absorptionsbande konstant. Dieser Verlauf der stationären Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  bezüglich der Absorptionsbande ist in allen untersuchten Polysiloxanen zu beobachten.

Die stationäre Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  erreicht bei Raumtemperatur in den untersuchten Systemen nicht den theoretischen Maximalwert von  $r_0 = 0,4$  sondern kleinere Werte, da eine Depolarisation der Fluoreszenz durch Rotationsdiffusion von DSB stattfindet. Die experimentell bei Raumtemperatur bestimmten Werte für  $r_{stat}$  sind in Tab. 4.2 ebenso aufgeführt wie die Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_F$  von DSB. Aus diesen experimentell ermittelten Werten wurden nach Gl. 2.21b die Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot,stat}$  berechnet. Als Betrag für  $r_0$  wurde 0,39 eingesetzt. Dieser Wert wurde aus Anpassungen von dynamischen Messungen der Fluoreszenzanisotropie ermittelt. (siehe Kap. 4.1.3.2)

Tab. 4.2: Anisotropie der Fluoreszenz von DSB in Polysiloxanen: stationäre Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  (im Maximum der Fluoreszenzanregungsbande), berechnete Rotationskorrelationszeit  $\tau_{rot,stat}$  aus stationären Messungen, Rotationskorrelationszeit  $\tau_{rot,dyn}$  aus zeitkorrelierten Messungen der Fluoreszenzanisotropie, Scherviskosität  $\eta$  der Polymere, Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$  von DSB in den Polymeren und aus  $\tau_{rot,stat}$  berechnete Rotationskonstanten  $k_{rot}$  für DSB, alle Daten gelten für Raumtemperatur (293 K)

Polymer	$\eta$ / cSt	$r_{stat}$	$\tau_F / 10^{-9}$ s	$\tau_{rot,stat} / 10^{-9}$ s	$\tau_{rot,dyn} / 10^{-9}$ s	$k_{rot} / 10^9$ s <sup>-1</sup>
DMS T05	5	0,044	1,78	0,23	0,31	4,29
DMS T11	10	0,059	1,78 <sup>2</sup>	0,33	0,42	3,06
DMS T12	20	0,074	1,78 <sup>2</sup>	0,43	0,54	2,32
DMS T15	50	0,086	1,78 <sup>2</sup>	0,52	-	1,92
DMS T21	100	0,086	1,78 <sup>2</sup>	0,52	0,71	1,92
DMS T22	200	0,089	1,78 <sup>2</sup>	0,54	-	1,84
DMS T25	500	0,103	1,79	0,66	0,75	1,5
DMS T35	5000	0,111	1,77	0,73	0,78	1,37
DMPMS	500	0,14	1,56	0,89	-	1,1
PMS	500	0,32	1,10	6,3	-	0,17
FMS121	100	0,24	2,12	3,6	-	0,275
FMS131	1000	0,27	1,86	4,4	-	0,219
Elastosil	-	0,084	1,78 <sup>2</sup>	0,50		1,98

<sup>2</sup> Die Abklingzeit von 1,78 ns wurde durch Mittelwertbildung aus den Abklingzeiten von DSB in DMS T05, T25 und T35 erhalten und für die anderen DMS verwendet.

#### 4.1.3.2 Die Anisotropie der Fluoreszenz aus zeitkorrelierten Messungen

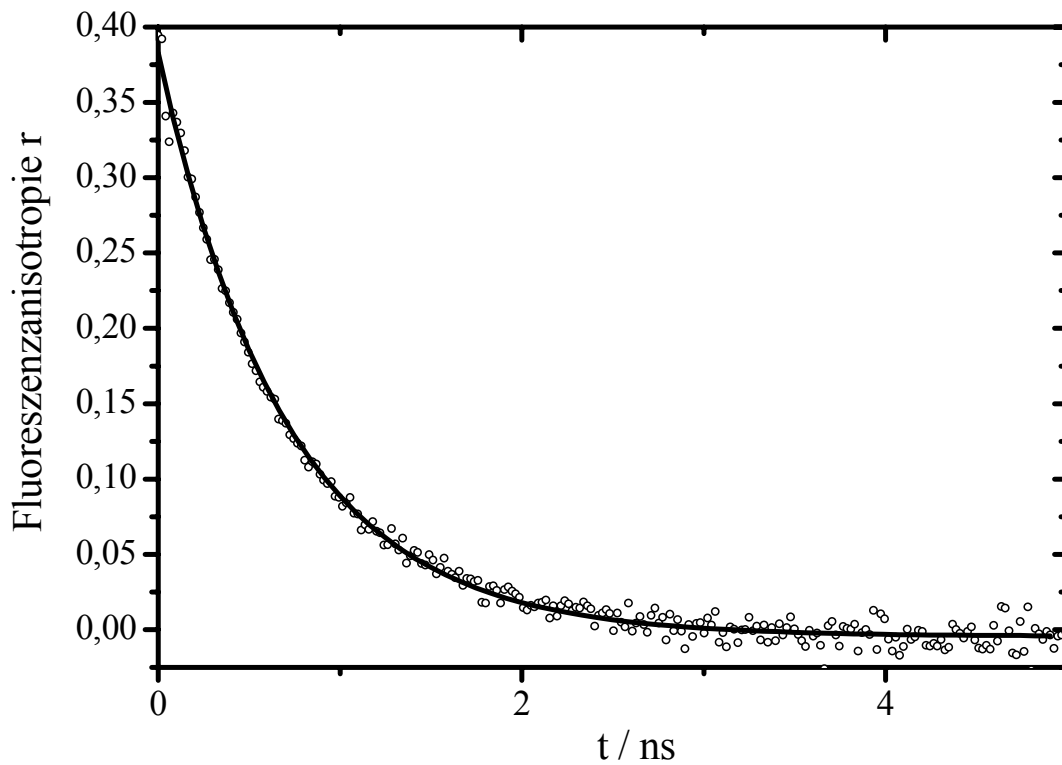


Abb. 4.1.4: Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie  $r(t)$  von DSB in DMS T21 (Punkte); durchgezogene Linie (mono)exponentielle Anpassung mit  $\tau_{rot}=0,71$  ns.

Aus zeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenzanisotropie lässt sich die Rotationskorrelationszeit  $\tau_{rot}$  direkt bestimmen. Der monoexponentielle Verlauf einer solchen Kurve ist in Abb. 4.1.4 dargestellt. Die Anpassungen dieser Messungen erfolgten nach (Gl.2.18 für  $i = 1$ ). Die ermittelten Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot,dyn}$  sind in Tab. 4.2 für die DMS aufgeführt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Startwert  $r_{0,dyn}$  für  $t = 0$  mit ca. 0,39 nahe am theoretischen Maximum von  $r(t \rightarrow 0) = 0,4$  liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Übergangsmomente der Absorption und der Emission nahezu parallel in Richtung der langen Molekülachse von DSB liegen. Nach Gierschner schließen die Übergangsmomente der Absorption und der Emission einen Winkel von  $5^\circ$  ein [Gie00]. Aus diesem Grund wird der theoretisch erwartete Startwert von 0,4 fast erreicht.

#### 4.1.3.3 Rotationskorrelationszeiten von DSB in Polysiloxanen bei Raumtemperatur

Die stationäre Fluoreszenzanisotropie  $r_{\text{stat}}$  von DSB bei Raumtemperatur wurde in 13 Polysiloxanen gemessen. Die Reihe umfasste 8 lineare Polydimethylsiloxane (DMS), ein vernetztes Polydimethylsiloxan (Elastosil), zwei teilfluorierte (FMS) und zwei teilphenylierte Polysiloxanen (PMS und DMPMS).

Nach *Gl. 2.21* wurde aus  $r_{\text{stat}}$  und  $\tau_{\text{F}}$  (vgl. *Tab. 4.3*) die Rotationskorrelationszeit  $\tau_{\text{rot,stat}}$  für DSB in den Polysiloxanen berechnet. Die Ergebnisse sind in *Tab.4.3* aufgeführt. *Abb. 4.1.6* zeigt den Verlauf von  $\tau_{\text{rot}}$  aus stationären und zeitaufgelösten Messungen als Funktion der Viskosität der Dimethylsiloxane (DMS).

Die kleinste  $\tau_{\text{rot,stat}}$  wurde für das niedrigstviskose Siloxan DMS T05 mit  $\tau_{\text{rot,stat}} = 0,23$  ns ermittelt. Für die beiden nächstviskosereren Polymere (T11 und T12) steigt  $\tau_{\text{rot}}$  stark an, aber unterproportional im Vergleich zu  $\eta$ . Ab DMS T15 ist die Viskositätsabhängigkeit nur noch sehr gering (zu beachten ist die logarithmische Skalierung der Abszisse). Es ist kein linearer Zusammenhang zwischen Rotationskorrelationszeit und der Viskosität, wie nach *Gl. 2.22* erwartet, zu erkennen.  $\tau_{\text{rot}}$  wird zwar mit zunehmender Viskosität größer, scheint für sehr große Viskositäten aber in eine Sättigung überzugehen.

Für das vernetzte Polymer kann definitionsgemäß keine Scherviskosität angegeben werden.  $\tau_{\text{rot}}$  wird in *Abb. 4.1.6* deshalb als (gestrichelte) Parallele zur Koordinate mit einem Ordinatenabschnitt von  $\tau_{\text{rot}} 0,501$  ns dargestellt. Die Viskositäten der der zur Vernetzung eingesetzten Einzelkomponenten liegen bei  $\eta = 200$  cSt und  $\eta = 1000$  cSt. Im vernetzten Polymer (Elastosil) ist  $\tau_{\text{rot}}$  sogar kleiner als in den bezüglich der Viskositäten der Einzelkomponenten vergleichbaren linearen Polysiloxanen DMS T22 und T31. Durch die Quervernetzung wird die Rotationsbeweglichkeit von DSB also erhöht, anstatt – wie intuitiv erwartet- erniedrigt.

In den FMS wird  $\tau_{\text{rot,stat}}$  mit wachsender Viskosität größer. Man erhält für FMS 121 eine Rotationskorrelationszeit von 3,56 ns und für FMS 131 beträgt  $\tau_{\text{rot,stat}}$  4,41 ns. Allerdings ist die Zunahme von  $\tau_{\text{rot}}$  im Vergleich zur Viskositätszunahme auch in diesen Verbindungen äußerst gering.

Für die teilphenylierten Siloxane PMS bzw. DMPMS mit gleicher makroskopischer Viskosität ( $\eta = 500$ cSt) erhält man deutliche Unterschiede in den Rotationskorrelationszeiten. In DMPMS beträgt  $\tau_{\text{rot,stat}} = 0,89$  ns. In PMS wurde die längste in dieser Arbeit gefundene Rotationskorrelationszeit von DSB mit  $\tau_{\text{rot,stat}} = 6,25$  ns bestimmt. Dies kann sowohl an

Wechselwirkungen von DSB mit den polarisierbaren Phenylresten als auch an der größeren Raumerfüllung in PMS liegen.

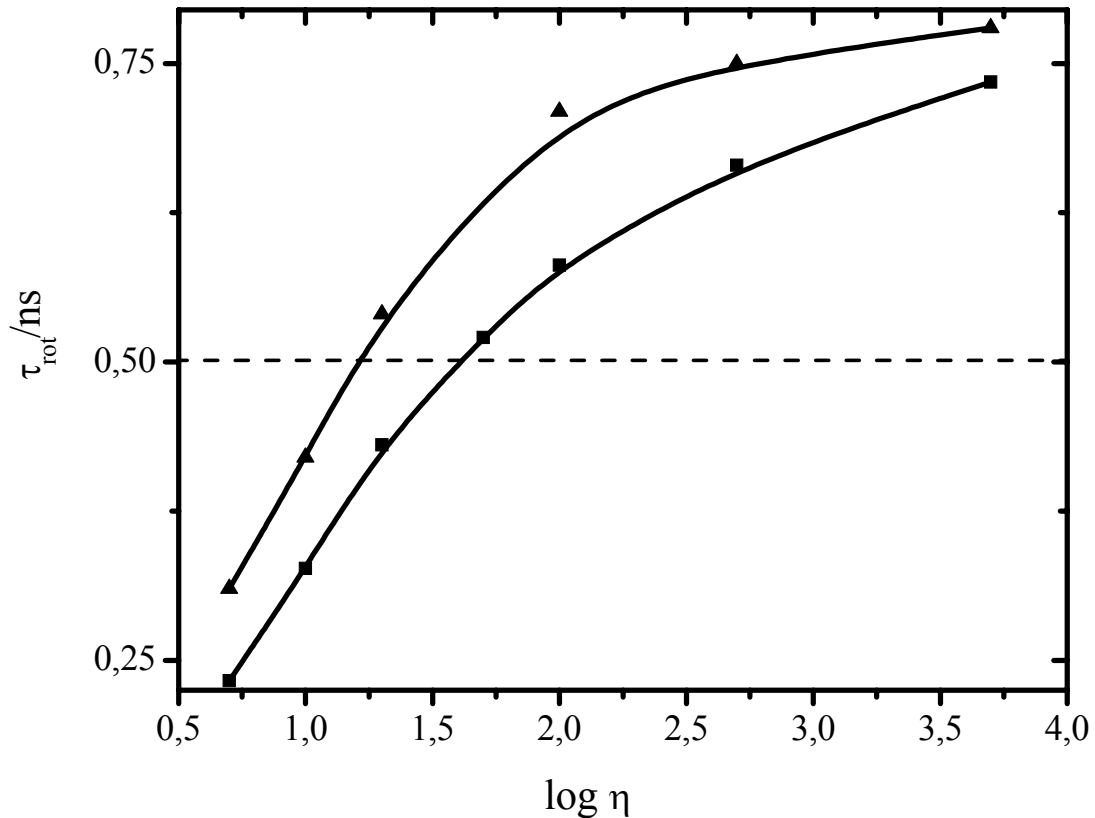


Abb. 4.1.6:  $\tau_{rot,stat}$  von DSB gelöst in DMS unterschiedlicher Viskositäten(Quadrats);  $\tau_{rot,dyn}$  von DSB gelöst in DMS unterschiedlicher Viskositäten(Dreiecke), zur Orientierung ist  $\tau_{rot,stat}$  von DSB in Elastosil parallel zur Abszisse dargestellt; Messungen bei Raumtemperatur.

Für die teilphenylierten Siloxane PMS bzw. DMPMS mit gleicher makroskopischer Viskosität ( $\eta = 500\text{cSt}$ ) erhält man deutliche Unterschiede in den Rotationskorrelationszeiten. In DMPMS beträgt  $\tau_{rot,stat} = 0,89$  ns. In PMS wurde die längste in dieser Arbeit gefundene Rotationskorrelationszeit von DSB mit  $\tau_{rot,stat} = 6,25$  ns bestimmt. Dies kann sowohl an Wechselwirkungen von DSB mit den polarisierbaren Phenylresten als auch an der größeren Raumerfüllung in PMS liegen.

Die Bestimmung von Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{\text{rot,dyn}}$  aus dynamischen Messungen wurden nur für die DMS durchgeführt. (Messungen: H.-J. Egelhaaf am Center for Fluorescence Spectroscopy (CFS) in Baltimore). Die nach *Gl. 2.17* aus exponentiellen Anpassungen bestimmten  $\tau_{\text{rot,dyn}}$  sind, soweit ermittelt, in *Tab.4.2* bzw. *Abb. 4.1.6* aufgeführt.

Die Werte für  $\tau_{\text{rot,dyn}}$  gehen, wie die Werte für  $\tau_{\text{rot}}$  in eine Sättigung über. Allerdings sind die Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{\text{rot,dyn}}$  durchweg größer als die Zeiten aus den stationären Messungen. Dies liegt zum einen vermutlich an unterschiedlichen Temperaturen in den Laboratorien in Tübingen und am CFS in Baltimore. Zum anderen könnten gerätespezifische Unterschiede zwischen den verwendeten Fluoreszenzspektrometern in Tübingen und am CFS vorhanden sein.

#### 4.1.3.4 Rotationskonstanten von DSB in n-Alkanen und Polysiloxanen bei Raumtemperatur

Nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 2.22) ist die Ratenkonstante für die Rotationsdiffusion  $k_{\text{rot}}$  proportional zu  $\eta^{-1}$ . Dies konnte von uns in einer Reihe von linearen Alkanen (siehe Abb. 4.1.7) nachgewiesen werden. [Web99]

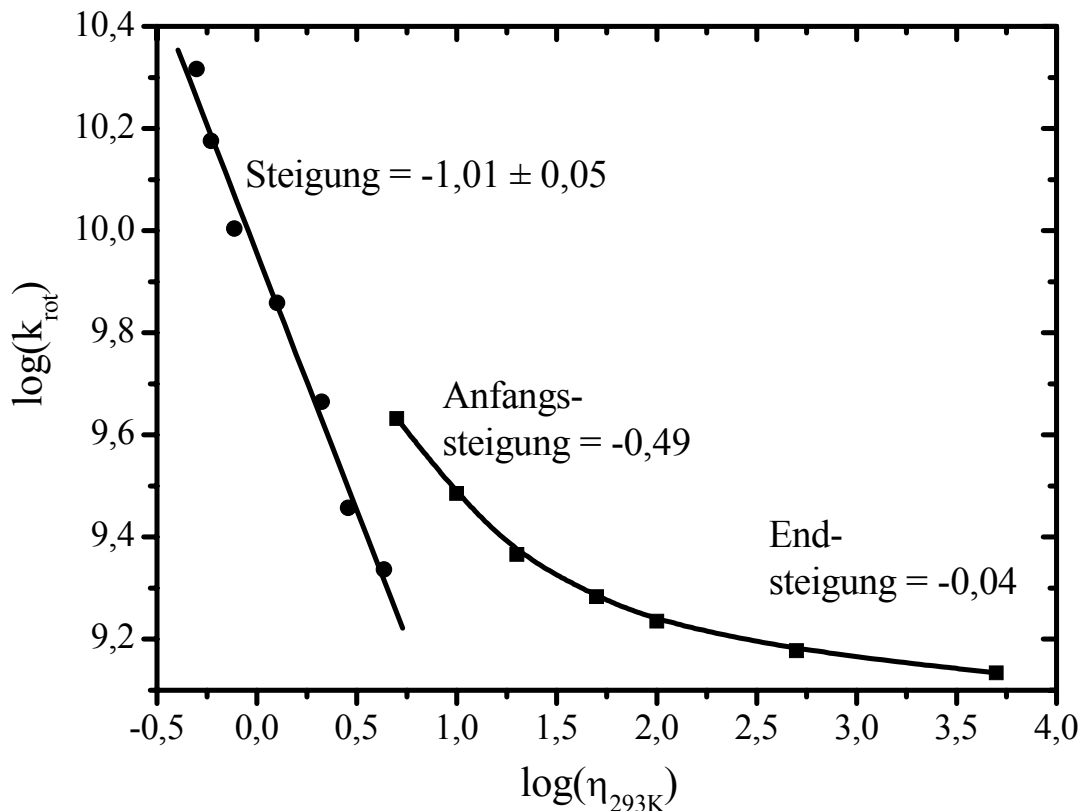


Abb. 4.1.7: Zusammenhang zwischen den Rotationskonstanten  $k_{\text{rot}}$  (logarithmisch) von DSB in DMS (Quadrate) bzw. in n-Alkanen (Kreise) und den makroskopischen Viskositäten (logarithmisch); bei Raumtemperatur

Nach Abb. 4.1.7, in der  $\log k_{\text{rot}}$  gegen  $\log \eta$  aufgetragen ist, erhält man für den Verlauf von  $k_{\text{rot}}$  in n-Alkanen nach linearer Anpassung eine Gerade mit einer Steigung von -1,01. Dieser experimentell ermittelte Wert stimmt sehr gut mit der theoretischen Steigung von -1 überein. Mit Hilfe einer linearen Anpassung der  $k_{\text{rot}}$ -Werte von DSB in DMS findet man eine Anfangssteigung von -0,49. D.h. schon in einem Viskositätsbereich bis ca. 10cSt weist die tatsächlich gefundene Steigung nur einen Betrag von rund 50% dessen auf, das nach Stokes-



Einstein erwartet wird. Mit zunehmender makroskopischer Viskosität findet man im untersuchten Bereich zwar eine stetige Abnahme der Rotationskonstanten  $k_{\text{rot}}$ , doch konvergiert diese gegen einen Wert um  $k_{\text{rot}} \approx 1,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Im Endbereich der untersuchten Viskositäten beträgt die Steigung nur noch -0,04. Es ist davon auszugehen, dass in DMS für unendliche große Viskositäten keine gravierenden Änderungen der Rotationskonstanten mehr auftreten werden.

*Tab. 4.3: Anisotropie der Fluoreszenz von DSB in n-Alkanen: stationäre Fluoreszenzanisotropie  $r_{\text{stat}}$  (im Maximum der Fluoreszenzanregungsbande), Rotationskorrelationszeit  $\tau_{\text{rot}}$  aus stationären Messungen, Daten für Raumtemperatur*

<b>n-Alkan</b>	<b><math>\eta</math> / cSt</b>	<b><math>r_{\text{stat}}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{rot}} / 10^{-9} \text{ s}</math></b>	<b><math>k_{\text{rot}} * 10^9</math></b>
Hexan	0,5	0,0095	0,048	20,7
Heptan	0,59	0,013	0,067	15,0
Octan	0,77	0,019	0,099	10,1
Dekan	1,26	0,026	0,14	7,22
Dodekan	2,11	0,039	0,22	4,62
Tetradekan	2,86	0,059	0,35	2,87
Hexadekan	4,32	0,074	0,46	2,17

### **Der Einfluss der Substituenten auf die Rotationskonstante $k_{\text{rot}}$**

Die Rotationskonstanten  $k_{\text{rot}}$  von DSB sind in substituierten Polysiloxanen bei Raumtemperatur durchweg kleiner als in den DMS. (vgl. *Tab. 4.3*)

Die Teilphenylierung führt in DMPMS zu einer Rotationskonstanten von  $k_{\text{rot}} = 1,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ , also deutlich kleiner als im viskositätsvergleichbaren DMS T25.

Die Viskosität vom phenylierten PMS ist ebenfalls mit der von DMS T25 vergleichbar. Die Kettenlänge wurde zu  $n = 17$  bestimmt. Aus Sicht der Kettenlänge wäre es also am ehesten mit DMS T11 ( $n = 15$ ,  $\eta = 10 \text{ cSt}$ ) vergleichbar, mit  $k_{\text{rot}} = 1,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  ist jedoch die Beweglichkeit von DSB um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als in T11.

Da in PMS die kleinste Rotationskonstante für DSB in dieser Arbeit bestimmt wurde, wird der Einfluss der Phenylreste auch auf molekularer Ebene ersichtlich. Die Phenylreste weisen eine wesentlich größere Raumerfüllung als Methylgruppen auf. Weiter kann von

Wechselwirkungen des Fluorophors mit den polarisierbaren Phenylgruppen ausgegangen werden.

In den beiden teilfluorierten Polysiloxanen erhält man durch die Substitution von Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropylreste bei kleineren Polymerisationsgraden eine höhere Viskosität als in DMS mit vergleichbaren Kettenlängen. Im Vergleich zu den DMS sind die ermittelten Rotationskonstanten ebenfalls deutlich kleiner. Für FMS 121 findet man  $k_{\text{rot}} = 2,78 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  und in FMS 131 findet man  $k_{\text{rot}} = 2,19 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Wie in den DMS ist auch in den FMS ein Zusammenhang zwischen kleiner werdenden Rotationskonstanten und Wachstum der Polymerkettenlänge vorhanden.

Wie im PMS ist auch für die FMS eine bessere Raumerfüllung durch die 3,3,3-Trifluorpropylreste anzunehmen, wodurch die Rotationsbeweglichkeit von DSB eingeschränkt wird.

Da nur zwei Polymere untersucht wurden, können jedoch keine Aussagen über einen generellen Viskositätsverlauf der Rotationsbeweglichkeit gemacht werden.

#### **4.1.4 Temperaturabhängigkeit der Rotationsbewegung von DSB in Polysiloxanen**

##### 4.1.4.1 Temperaturabhängigkeit der stationären Fluoreszenzanisotropie $r_{\text{stat}}$ von DSB in Polysiloxanen

In den *Tabellen 7.1 a-g* (vgl. *Anhang*) sind alle temperaturabhängigen Messungen von  $r_{\text{stat}}$  in Polysiloxanen aufgeführt.

Im untersuchten Temperaturbereich ( $T \approx 265\text{-}345 \text{ K}$ ) ist in allen Polymeren eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzanisotropie  $r_{\text{stat}}$  mit steigender Temperatur nachweisbar.

Die *Tab. 7.1 e-g* enthalten die ermittelten Messwerte für  $r_{\text{stat}}$  in drei DMS-Proben unterschiedlicher makroskopischer Viskosität. Die Anfangswerte für die stationäre Fluoreszenzanisotropie bei tiefen Temperaturen (ca. 263 K) liegen in allen DMS deutlich unter dem intrinsischen Startwert von  $r_{0,\text{dyn}} = 0,39$  (vgl. *Abb. 4.1.6*). Die Rotationsbeweglichkeit von DSB ist in DMS bei Temperaturen von  $\Delta T \approx 50 \text{ K}$  oberhalb der

Fließtemperatur (vgl. *Tab.3.1*) bereits sehr groß. Mit zunehmender Temperatur konvergieren die  $r_{\text{stat}}$ -Werte exponentiell gegen einen konstanten Wert nahe null.

In *Tab. 7.1 a, b* sind die temperaturabhängigen Messwerte von  $r_{\text{stat}}$  in den beiden FMS aufgeführt. Die Anfangswerte der Anisotropie für niedrige Temperaturen (um 267 K) sind mit Werten knapp über  $r_{\text{stat}} = 0,3$  deutlich größer als in den DMS. Bei niedrigen Temperaturen bis ca. 275 K liegen die Werte für  $r_{\text{stat}}$  in beiden FMS eng beieinander. Bei weiterem Erwärmen sinkt  $r_{\text{stat}}$  in FMS 121 jedoch schneller als in FMS 131. Im untersuchten Temperaturbereich bis 340 K werden für die fluorierten Polysiloxane die  $r_{\text{stat}}$ -Werte zwar deutlich kleiner, jedoch ist noch keine Konvergenz gegen null festzustellen.

In den *Tab. 7.1 c, d* sind die temperaturabhängigen Messwerte der stationären Fluoreszenzanisotropie von DSB in den teilphenylierten Polysiloxanen DMPMS und PMS wiedergegeben.

Für PMS wurde bei 268 K ein Wert von  $r_{\text{stat}} = 0,34$  für die Fluoreszenzanisotropie bestimmt, der nahe beim theoretischen Maximum von  $r_0 = 0,39$  liegt. Mit zunehmender Temperatur werden die  $r_{\text{stat}}$ -Werte kleiner, ohne im untersuchten Temperaturbereich gegen null zu konvergieren.

Im DMPMS beträgt der ermittelte Startwert der Anisotropie ca. 0,2 bei 268 K. Für höhere Temperaturen nimmt  $r_{\text{stat}}$  stetig ab und konvergiert gegen null. Es zeigt sich für  $r_{\text{stat}}$  ein Verlauf, wie er in den DMS gefunden wird. Im untersuchten Temperaturbereich findet bereits eine Konvergenz von  $r_{\text{stat}}$  statt.

#### 4.1.4.2 Rotationskorrelationszeit $\tau_{\text{rot}}$ von DSB in Polysiloxanen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Rotationskorrelationszeit  $\tau_{\text{rot}}$  wurde nach *Gl. 2.21* aus temperaturabhängigen Messungen der stationären Fluoreszenzanisotropie  $r_{\text{stat}}$  und der dazugehörigen Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_{\text{F}}$  für die jeweilige Temperatur berechnet.

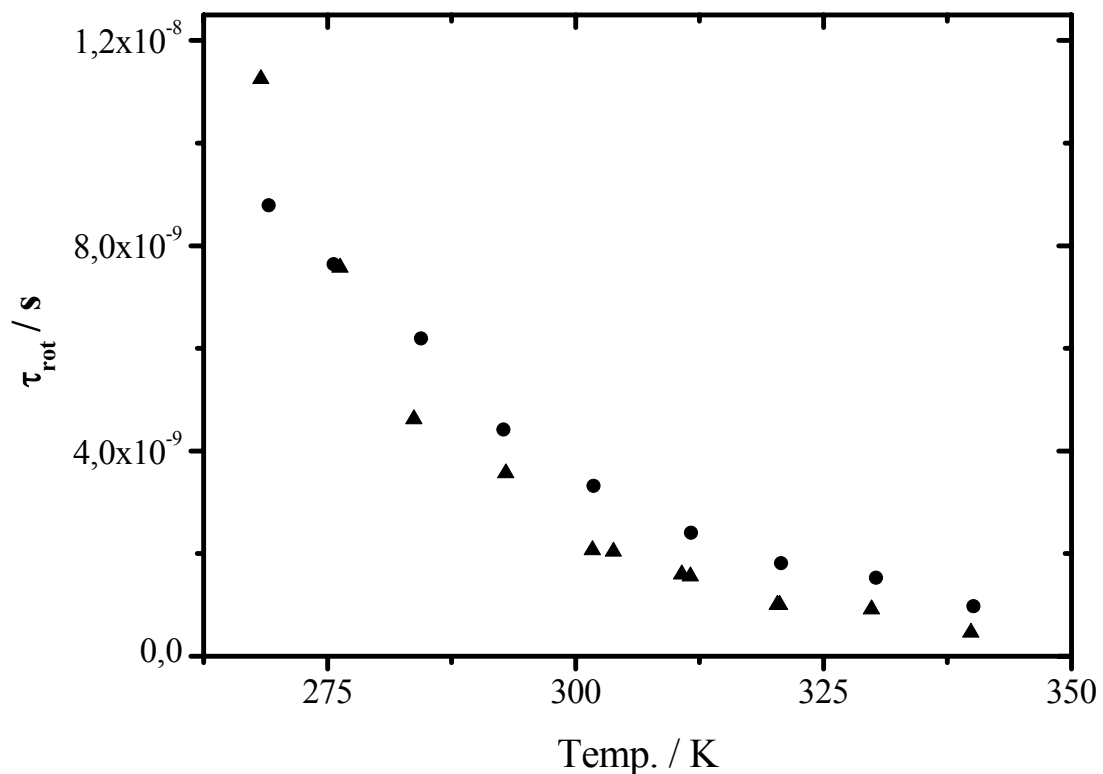


Abb. 4.1.9a: Verlauf von  $\tau_{\text{rot}}$  in FMS 121 (Dreiecke) und FMS 131 (Punkte) in Abhängigkeit von der Temperatur

In den FMS zeigt  $\tau_{\text{rot}}$  eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Sieht man für FMS121 von dem ersten Wert von  $\tau_{\text{rot}}$  mit 9,0 ns bei 268 K ab, so liegen die Werte für die Rotationskorrelationszeiten in FMS121 im beobachteten Temperaturintervall unter denen für FMS131. Man findet demnach eine Abhängigkeit von  $\tau_{\text{rot}}$  zur makroskopischen Viskosität bzw. zur Kettenlänge in den FMS. Mit steigender Temperatur werden die Rotationskorrelationszeiten jedoch in beiden FMS kürzer.

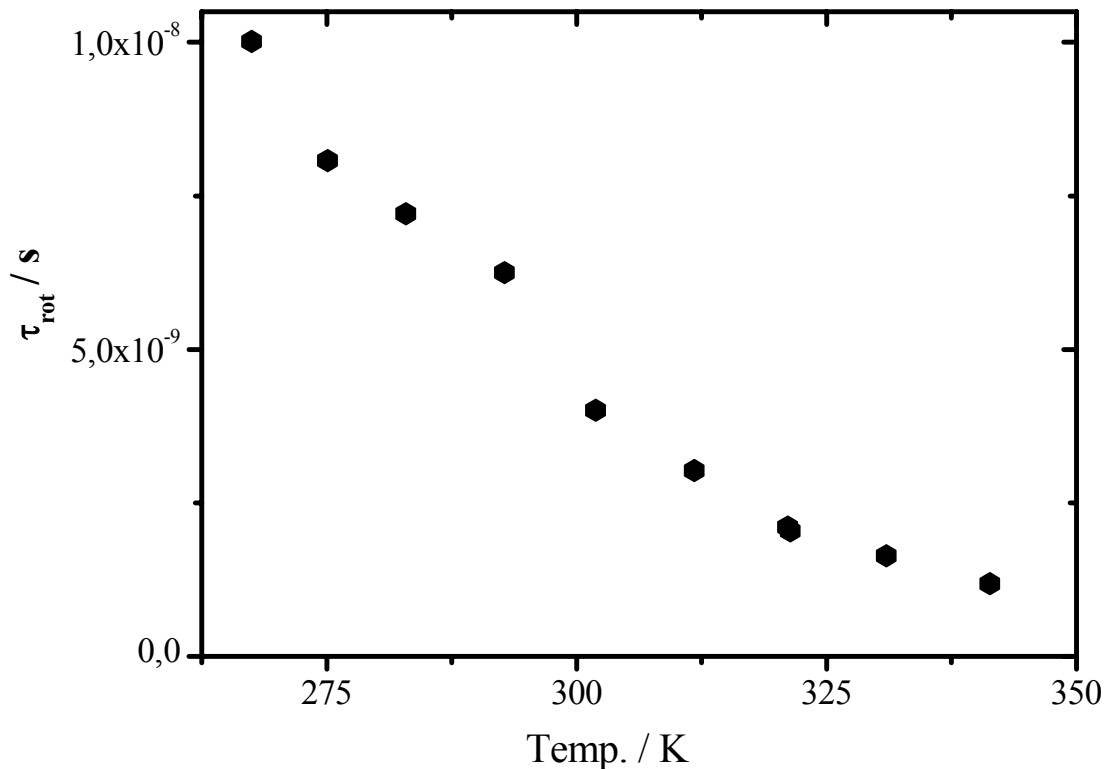


Abb. 4.1.9b: Verlauf von  $\tau_{rot}$  in PMS gegen die Temperatur aufgetragen.

In Abb. 4.1.9b und c sind  $\tau_{rot}$  von DSB in Polymeren mit einer makroskopischen Viskosität von 500 cSt (bei 298 K) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Für PMS wurde die in dieser Arbeit größte Rotationskorrelationszeit mit  $\tau_{rot} = 10,0$  ns bei einer Temperatur von 271 K ermittelt. In den beiden anderen Polysiloxanen (mit  $\eta = 500$  cSt) wurden deutlich kleinere Rotationskorrelationszeiten mit  $\tau_{rot} = 1,6$  ns in DMPMS bzw.  $\tau_{rot} = 1,1$  ns in DMS T25 für Temperaturen um 270 K ermittelt. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Rotationskorrelationszeiten von DSB in DMPMS und DMS gehen mit steigender Temperatur zusehends verloren.

Im beobachteten Temperaturintervall nimmt  $\tau_{rot}$  jedoch in allen drei Polymeren deutlich ab.

Trotz Zunahme der Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_F$  mit steigender Temperatur werden die Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot}$  kürzer. Die Rotationskorrelationszeiten werden im beobachteten Temperaturintervall durch die Abnahme der Anisotropie stärker beeinflusst als durch die Zunahme von  $\tau_F$ . Die Rotationskorrelationszeit wird in den Polysiloxanen weniger

durch die makroskopische Viskosität (bei Raumtemperatur) bestimmt als durch die funktionellen Seitengruppen.

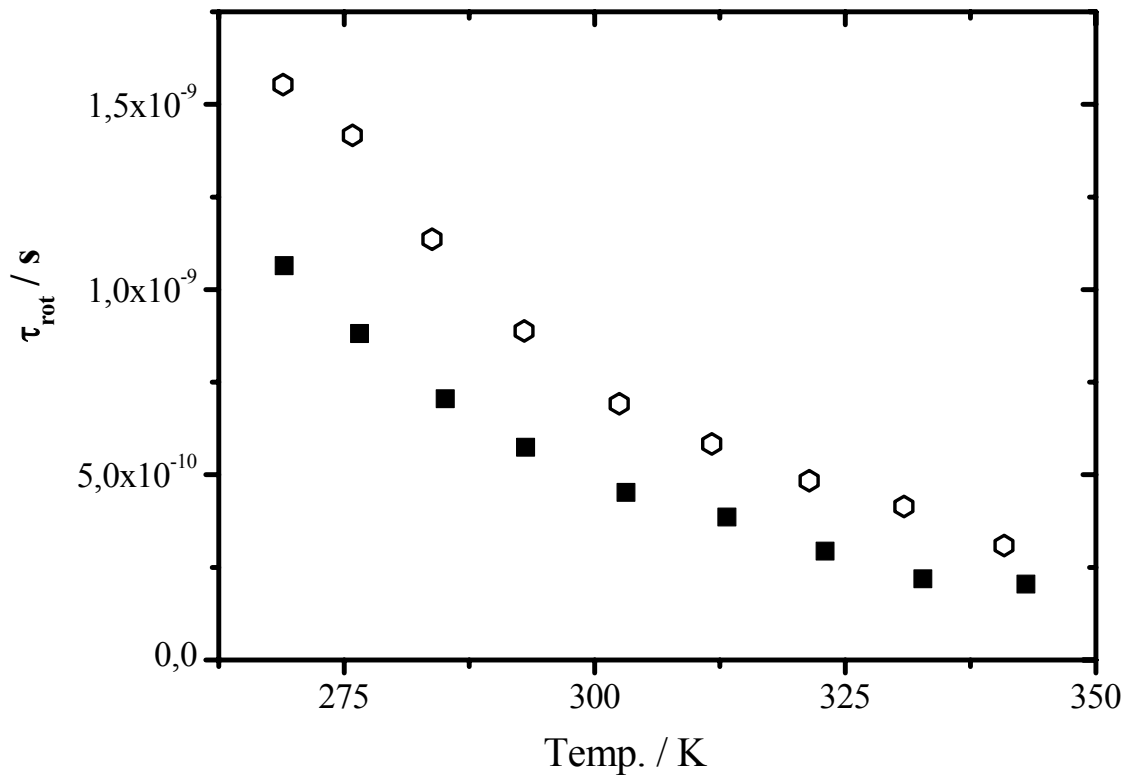


Abb. 4.1.9c: Verlauf von  $\tau_{rot}$  in DMPMS (Kreise) und DMS T25 (Quadrate) gegen die Temperatur aufgetragen.

#### 4.1.4.3 Aktivierungsbarrieren der Rotationsbewegung von DSB in Polysiloxanen

Nach Gl. 2.43b ist es möglich aus den temperaturabhängigen Berechnungen von  $\tau_{rot}$  die Aktivierungsbarrieren der Rotationsbewegung von Molekülen zu bestimmen.

Für DSB in Polysiloxanen wurden diese Aktivierungsbarrieren aus den stationären temperaturabhängigen Messungen der Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  ermittelt.

Trägt man  $\ln(\tau_{rot,stat} * T)$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man nach Gl. 2.43b eine Gerade mit der Steigung  $E_{A,rot}/R$ . Durch eine lineare Anpassung der Messpunkte lässt sich die Aktivierungsbarriere der Rotationsdiffusion von DSB bestimmen. Die berechneten Werte sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

Tab. 4.4: Werte für  $E_{A,rot}$  und den präexponentiellen Faktorder untersuchten Polymere

Polymer	$\ln\left(\frac{C \cdot V}{R}\right)$	$E_{A,rot}$ (kJ/mol)
FMS121	-21,93	19,90
FMS131	-22,19	20,92
DMPMS	-21,14	14,55
PMS	-21,65	19,95
DMS T05	-21,17	11,38
DMS T15	-20,54	11,68
DMS T25	-21,81	15,14

Die niedrigste Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Rotationsbewegung von DSB wurde in DMS T05 mit 11,38 kJ/mol bestimmt. In DMS T15 findet man für  $E_A$  einen Wert von 11,68 kJ/mol und für DMS T25 15,14 kJ/mol. Im Copolymer DMPMS berechnet sich  $E_A$  zu 14,55 kJ/mol. Für PMS wird  $E_A$  zu 19,95 kJ/mol ermittelt. In den teilfluorierten Polymeren wurde  $E_A$  für FMS 121 zu 19,90 kJ/mol und für FMS 131 zu 20,92 kJ/mol berechnet. Die errechneten präexponentiellen Faktoren liegen für alle Polysiloxane sehr eng beieinander.

Man findet deutliche Unterschiede für die Aktivierungsbarrieren der Rotationsbewegung von DSB in den Polymeren.

Die Aktivierungsenergie der Rotationsbewegung von DSB in DMS wird mit zunehmender Viskosität größer. Hieraus kann auf eine Kettenlängenabhängigkeit der Rotationsbeweglichkeit geschlossen werden. Für längere DMS-Ketten benötigt DSB mehr Energie zur Rotation.

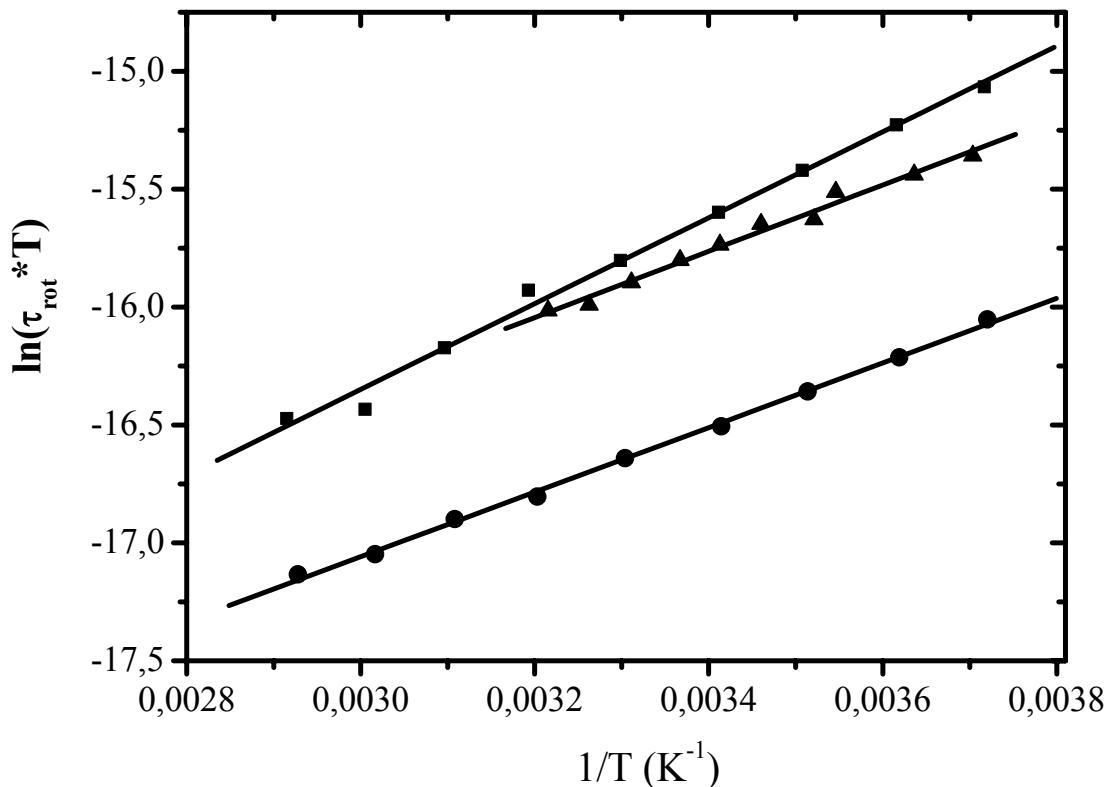


Abb.4.8 a: Verlauf von  $\ln(\tau_{rot} * T)$  von DSB; aufgetragen nach Gl.2.43b; in DMS T05 (Punkte) DMS T15 (Dreiecke) und DMS T25 (Quadrate) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur

Zwischen den beiden FMS besteht ein kleiner Unterschied in den Aktivierungsenergien. Im höherviskosen (mit größerer Kettlänge n) FMS 131 ist die Aktivierungsbarriere für DSB etwas größer als in FMS 121. Man findet also eine, allerdings minimale, Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der molaren Masse der Polymere.

Die Aktivierungsenergie für DSB in PMS ist vergleichbar mit  $E_{A,rot}$  in den FMS. Die ermittelten präexponentiellen Faktoren, die sehr nahe beieinander liegen, geben lediglich Informationen über das Rotationsverhalten von DSB bei sehr hohen Temperaturen wieder. Die Aktivierungsenergie  $E_{A,rot}$  zeigt in DMS eine deutliche Abhängigkeit hinsichtlich der Molmasse (Kettenlänge). (vgl. Tab. 4.4) Für größere Molmassen der DMS benötigt DSB höhere Aktivierungsenergien zur Rotationsbewegung. Ob die Aktivierungsenergien für DSB



in DMS, wie für die Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{\text{rot}}$ , gegen einen Maximalwert konvergieren ist nicht ersichtlich, da Messungen für höhere Homologe leider fehlen.

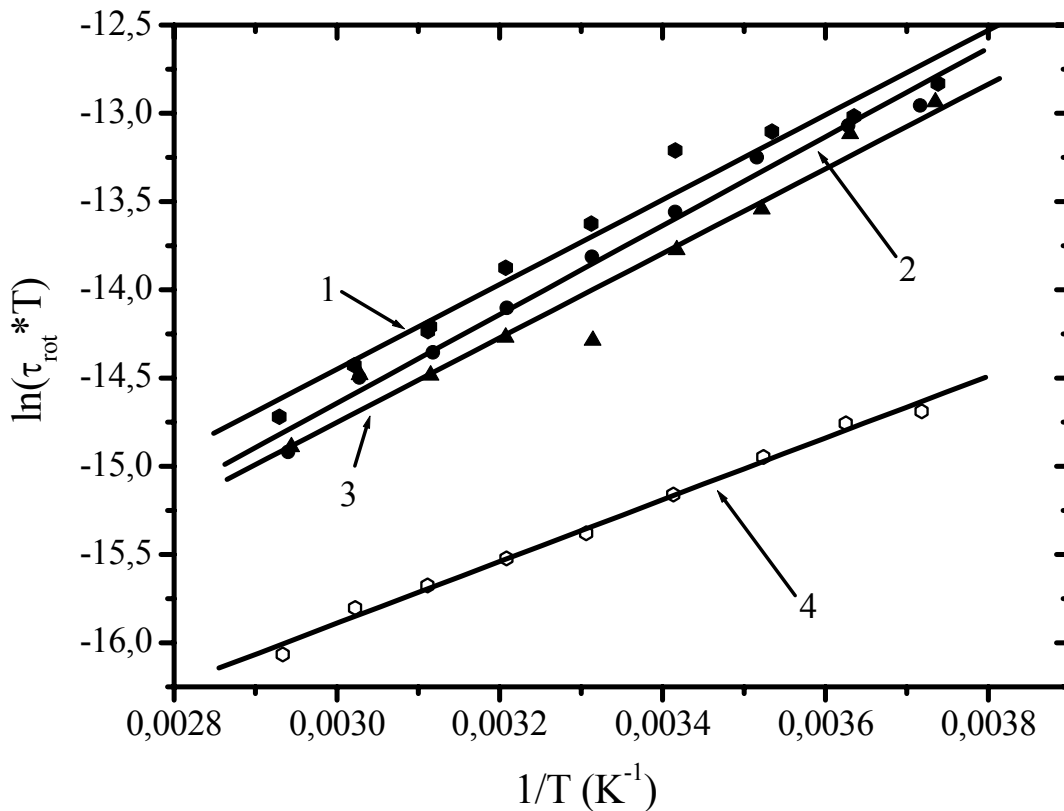


Abb.4.8 b: Verlauf von  $\ln(\tau_{\text{rot}} * T)$  von DSB; aufgetragen nach Gl. 2.43b; in PMS (1), in FMS 131 (2), in FMS 121 (3) und in DMPMS (4), in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

In den phenyl- bzw. 3,3,3-trifluorpropylsubstituierten Siloxanen erhält man zum einen wegen einer besseren Raumerfüllung der Substituenten gegenüber Methylresten eine höhere Aktivierungsenergie für die Rotationsbeweglichkeit von DSB. Zum anderen können in den phenylsubstituierten Polymeren Wechselwirkungen zwischen dem Fluorophor DSB und den polarisierbaren Gruppen vorhanden sein.

Die makroskopische Viskosität (bei Raumtemperatur) der Siloxane hat keinen Einfluss auf die Rotationsbarriere. Dies wird aus dem Vergleich zwischen DMS T25, PMDMS und PMS

ersichtlich. Diese haben alle eine makroskopische Viskosität von 500cSt aber deutlich unterschiedliche Aktivierungsbarrieren für DSB.

## 4.2 Optische Spektroskopie und Photophysik von Pyren in Polysiloxanen

Elektronisch angeregtes Pyren weist in den untersuchten Systemen mit  $\tau_F = 400$  ns eine bemerkenswert lange Fluoreszenzlebensdauer auf. Diese Fluoreszenz wird von Sauerstoff als auch durch nichtangeregtes Pyren mittels Excimerbildung gelöscht.

Beide Effekte wurden zur Ermittlung von molekularen Beweglichkeiten herangezogen.

### 4.2.1 UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Pyren in Polysiloxanen bei Raumtemperatur

#### 4.2.1.1 Konzentrationsabhängige Spektren

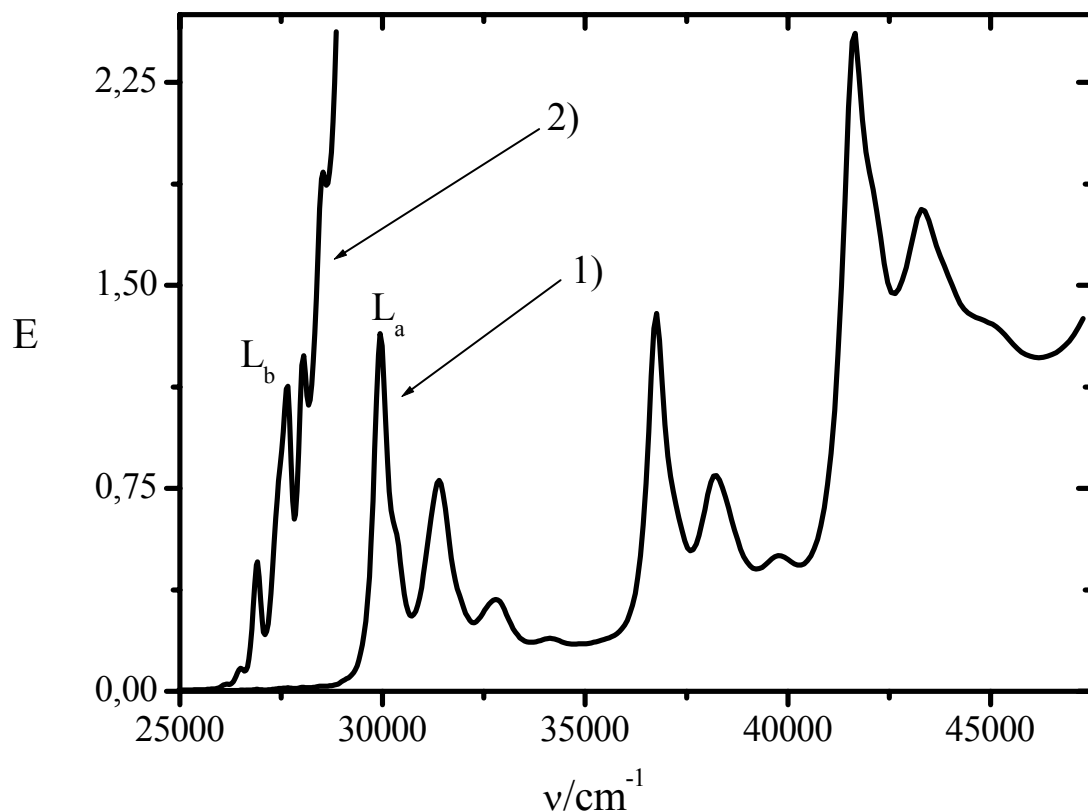


Abb. 4.2.1: Absorptionsspektren von unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Pyren in DMS T15

1)  $c_{\text{Pyren}} = 2.41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 2)  $c_{\text{Pyren}} = 3.64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

In Abb. 4.2.1 sind Absorptionsspektren verschieden konzentrierter Pyrenlösungen in DMS T15 dargestellt. Aus den Absorptionsspektren wurden die Konzentrationen von Pyren in den verschiedenen Polysiloxanen ermittelt. Es wurde zur Konzentrationsbestimmung der niedrigkonzentrierten ( $2 \cdot 10^{-6}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  M) Lösungen die Extinktion der  $L_a$ -Bande (um  $29900 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet.

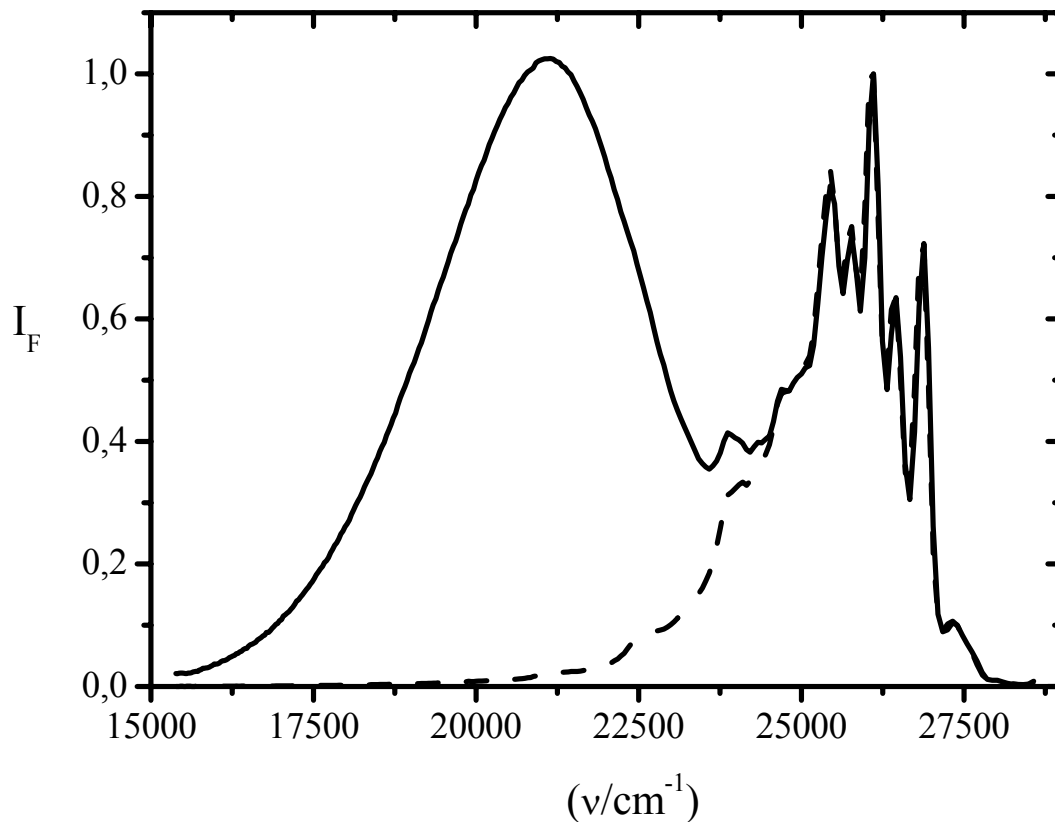


Abb. 4.2.2: Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren in DMS T15; verschiedene Konzentrationen von Pyren;;  $\nu_{Ex} = 29940 \text{ cm}^{-1}$ ;  $c = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (gestrichelt);  $c = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (durchgezogen); auf gleiche Fluoreszenzintensitäten  $I_F = 1$  bei  $26110 \text{ cm}^{-1}$  normiert

In den DMS erhält man einen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{30000} = 57600 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In den FMS beträgt  $\epsilon_{29900} = 45750 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In PMS findet man  $\epsilon_{29650} = 36650 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Konzentrationsbestimmung der hochkonzentrierten ( $2 - 4 \cdot 10^{-3}$  M) Lösungen ist es nicht möglich, die Extinktion der  $L_a$ -Bande zu benutzen. Bei diesen Konzentrationen bzw. den

daraus folgenden großen Extinktionskoeffizienten dieser Bande ist eine Linearität des Detektors am Absorptionsspektrometer nicht mehr gegeben. Die Konzentrationen der  $10^{-3}$  molaren Lösungen wurden deshalb aus der Absorption der  $L_b$ -Bande bestimmt. In DMS weist diese Bande einen Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon_{26920} = 164 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf. In den FMS erhält man  $\varepsilon_{26860} = 220 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In PMS findet man  $\varepsilon_{26760} = 195 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

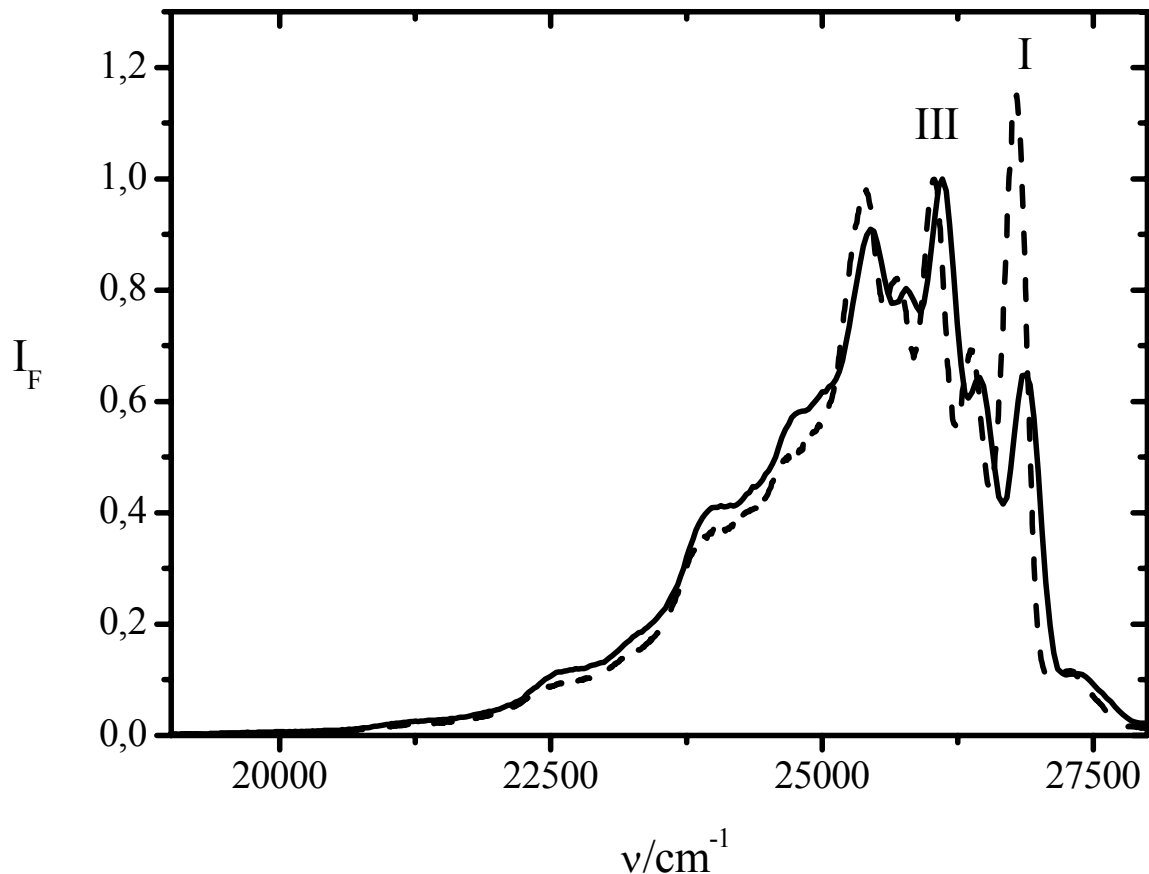
In *Abb. 4.2.2* sind Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren in DMS T15 dargestellt. Die Anregungswellenlänge lag für beide Proben bei  $\nu_{\text{Ex}} = 29940 \text{ cm}^{-1}$  (334 nm). Die Konzentrationen von gelöstem Pyren betragen für Probe 1  $c = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  und für Probe 2  $c = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Während der Aufnahme des Spektrums wurden die Proben mit Stickstoff gespült, um eine Desaktivierung (Quenching) von angeregtem Pyren durch Sauerstoff zu vermeiden.

Die Emissionsspektren der ca.  $10^{-5} \text{ M}$  Lösung und ca.  $10^{-3} \text{ M}$  Lösung unterscheiden sich in der Lage der kurzwelligen Bandengruppe nicht. Diese schwingungsstrukturierte Fluoreszenz wird der Emission des monomeren Pyren zugeordnet. Das Emissionsspektrum der  $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Lösung weist jedoch im Bereich von etwa  $15500 \text{ cm}^{-1}$ -  $23000 \text{ cm}^{-1}$  eine weitere breite unstrukturierte Bande auf, die das Emissionsspektrum der  $2,41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung nicht enthält. Diese Bande ist auf die Excimerbildung von Pyren in höher konzentrierten Lösungen zurückzuführen und der daraus resultierenden Excimerfluoreszenz zuzuordnen.

#### 4.2.1.2 Die Umgebungsabhängigkeit von Pyrenfluoreszenzbanden

Pyren ist ein Aromat, dessen Monomer-Fluoreszenzspektrum eine deutliche vibronische Feinstruktur aufweist (*Abb. 4.2.3*). Für den Fall, dass keine Wechselwirkungen mit der Umgebung stattfinden, erhält man die relativen Banden-Intensitäten nach dem Franck-Condon-Prinzip und anhand der relativen Lagen der Potentialenergien der angeregten Singulett-Zustände bezogen auf den Singulett-Grundzustand. *Abb. 4.2.3* zeigt Monomer-Fluoreszenzspektren von verdünnten Pyrenlösungen (Konzentrationen um  $10^{-5} \text{ M}$ ) in 2 verschiedenen Umgebungen (Lösungsmitteln). Wie in älteren Arbeiten berichtet wird [Nak71] [Kal77], weisen die Intensitäten der Schwingungsfeinstrukturen eine deutliche Änderung auf, wenn man von unpolaren Umgebungen hin zu polaren Umgebungen wechselt. Dieses Verhalten wird als Ham-Effekt bezeichnet. [Ham53]

Am stärksten sind diese Intensitätsänderungen bei Bande III relativ zu Bande I ausgeprägt. Um die Intensitäten der Banden in den verschiedenen Umgebungen zu vergleichen wurde die Intensität der Bande I (0-0-Übergang; um  $26900\text{ cm}^{-1}$ ) als Normierung verwendet.



*Abb. 4.2.3: Umgebungsabhängige Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren; auf 1 normiert bei der 3. Bande um  $26100\text{ cm}^{-1}$ ; Konz.:  $10^{-5}M$ ;  $\lambda_{\text{ex}}= 334\text{nm}$ ; durchgezogen: Pyren In DMS T11, gestrichelt: Pyren in PMS*

Das Verhältnis von Bande III zu Bande I wird zur Beschreibung der Auswirkungen unterschiedlicher Umgebungen auf die Pyren-Monomer-Fluoreszenz benutzt.

Auf die sehr geringen Bandenverschiebungen infolge von Umgebungsänderungen wird nicht näher eingegangen.

Tab. 4.2.1a: Gefundene Positionen der vibronischen Übergänge I und 3 in nm; deren III/I-Verhältnis; Brechungsindices und relative dielektrische Konstanten  $\epsilon_r$  der untersuchten Polymere

Polymer	Bandenlage (cm <sup>-1</sup> )		III/I-Verhältnis	Brechungsindex $n_D^{25}$	Dielektrische Konstante $\epsilon$
	Bande I	Bande III			
T05	26882	26110	1,42	1,397	2,6
T11	26882	26110	1,40	1,399	2,68
T12	26882	26110	1,40	1,4	2,72
T15	26882	26110	1,39	1,4015	2,75
T21	26882	26110	1,39	1,4025	2,75
T22	26882	26110	1,40	1,403	2,75
DMPMS	26860	26102	1,31	1,425	2,8
Wacker	26810	26042	1,42	1,404	2,9
FMS 121	26896	26137	0,799	1,382	~ 7
FMS 131	26954	26178	0,741	1,382	7,35
PMS	26795	26035	0,870	1,533	2,95

Im folgenden Abschnitt wird das III/I-Verhältnis in verschiedenen polaren Umgebungen verglichen. Als Maß für die Polarität dient die dielektrische Konstante  $\epsilon_r$  der betrachteten Lösungsmittel (siehe Tab. 4.2.1b). Die zum Vergleich herangezogenen Lösungsmittel lassen sich prinzipiell in 3 Gruppen einteilen [Ole88].

Die erste Gruppe umfasst aliphatische Kohlenwasserstoffe mit dielektrischen Konstanten  $\epsilon_r$  von 1,89-2,02. Das III/I-Verhältnis variiert in dieser Gruppe von 1,65-1,80. Die zweite Gruppe umfasst aromatische Kohlenwasserstoffe mit dielektrischen Konstanten  $\epsilon_r$  zwischen 2,28 und 13,1. Das III/I-Verhältnis nimmt in dieser Gruppe Werte von 0,82 bis 0,9 an. Die 3. Gruppe bilden einfache polare Lösungsmittel deren dielektrische Konstanten  $\epsilon_r$  in einem Bereich von 4,34 für Diethylether bis 46,68 für DMSO liegen. Das III/I-Verhältnis variiert zwischen 0,5 und 1,02. Eine Ausnahme in dieser Tabelle ist das unpolare Lösungsmittel Perfluor-(methylcyclohexan).  $\epsilon_r$  kann näherungsweise mit 1,48 angegeben werden. Das III/I-Verhältnis liegt bei 2,00.

Eine Einteilung der untersuchten Polymere ist mittels der Substituenten an der Siloxankette möglich. In der Reihe der DMS (ausschließlich Methyl-Gruppen in der Siloxankette) liegen die Werte für  $\epsilon_r$  zwischen 2,60 und 2,75. Mit zunehmender Kettenlänge wird die dielektrische

Konstante etwas größer. Für die III/I-Verhältnisse werden fast konstante Werte zwischen 1,39 und 1,42 bestimmt. Ein leicht abnehmendes Verhältnis ist mit ansteigender Kettenlänge angedeutet.

Das vernetzte Wacker-Siloxan mit einer dielektrischen Konstanten von  $\epsilon_r = 2,90$  weist ein III/I-Verhältnis von 1,42 auf. Es folgt, dass die Polarität der Pyrenumgebung im Wacker-Siloxan gleich der Pyrenumgebung in den linearen DMS ist. Die Vernetzung hat demnach keinen Einfluss auf Polarität der Umgebung. Ein Einfluss der 3 terminalen Methylreste auf die Polarität der Siloxane ist nicht erkennbar, da trotz Änderung der relativen Häufigkeit<sup>3</sup> dieser Reste kein Einfluss auf das III/I-Verhältnis sichtbar wird. Es finden sich keine vergleichbaren III/I-Verhältnisse in den zitierten Literaturstellen.

Das teilweise fluorierte Siloxan FMS 131 besitzt eine statische DK von  $\epsilon_r = 7,35$ . Für FMS 121 macht der Hersteller keine Angaben. Die III/I-Verhältnisse sind 0,799 für FMS 121 bzw. 0,741 für FMS 131. Vergleicht man diese Werte mit den Daten aus der Literatur, so folgt, dass die FMS bezüglich ihrer Polarität mit einfachen polaren Lösungsmitteln wie z.B. DCM oder Chloroform verglichen werden können. Interessant ist jedoch die Tatsache, dass ein Unterschied im III/I-Verhältnis zwischen FMS 121 und FMS 131 festzustellen ist. Es muss demnach ein Polaritätsunterschied zwischen den Polymeren vorliegen. Dieser Unterschied liegt an der Verlängerung der Siloxankette. Hierdurch ändert sich das Verhältnis zwischen der Anzahl der 3,3,3-Trifluorpropylgruppen und der Anzahl der Methylgruppen von 5/11 in FMS 121 auf 28/34 in FMS 131. Das Polymer FMS 131 ist demnach polarer als FMS 121. Für das III/I-Verhältnis in beiden FMS gilt, dass ein lokales Dipolmoment von den  $\text{CF}_3$ -Gruppen mit Pyren in Wechselwirkung tritt.

DMPMS weist eine dielektrische Konstante  $\epsilon_r$  von 2,8 auf. Sie ist vergleichbar mit den  $\epsilon_r$ -Werten in den Dimethylsiloxanen. Das III/I-Verhältnis ist mit einem Wert von 1,31 kleiner als in den Dimethylsiloxanen, aber noch deutlich größer als in dem Homopolymer PMS. Die Einführung von ca. 5% Phenylfunktionen bewirkt eine Polaritätsänderung der Pyrenumgebung auf einen Wert, der zwischen den Polaritäten von DMS und PMS liegt.

PMS weist eine dielektrische Konstante  $\epsilon_r$  von 2,95 auf. Diese ist im Vergleich zu den  $\epsilon_r$ -Werten in *Tab. 4.2.1b* etwas größer als in rein aromatischen Lösungsmitteln. Dennoch liegt das III/I-Verhältnis in PMS mit 0,87 im selben Bereich wie für die aromatischen Lösungsmittel. Mit der Teilphenylierung des Polymers wird eine Umgebungspolarität erreicht, welche mit der aromatischer Lösungsmittel vergleichbar ist. Intermolekulare

---

<sup>3</sup> Definition siehe *Kap. 4.3*, NMR



Wechselwirkungen finden wohl hauptsächlich zwischen den Phenylgruppen des Polymers und Pyren statt.

*Tab. 4.2.1b: Werte nach Literatur [Kal77] für das III/I-Verhältnis für Pyrenbanden und relative dielektrische Konstanten  $\epsilon_r$  in ausgewählten Lösungsmitteln:*

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Dielektrische Konstante <math>\epsilon_r</math></b>	<b>III/I-Verhältnis</b>
Perfluor-(methylcyclohexan)	1,48	2,00
n-Hexan	1,89	1,65
Dodekan	2,01	1,67
Cyclohexan	2,02	1,68
Methylcyclohexan	2,02	1,80
Benzol	2,28	0,88
Toluol	2,37	0,9
Benzylalkohol	13,1	0,82
Diethylether	4,34	1,02
Chloroform	4,80	0,78
1-Clorbutan	7,39	0,92
Tetrahydrofuran	7,58	0,83
DCM	8,93	0,73
Ethanol	24,55	0,91
DMSO	46,68	0,53

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Umgebungspolaritäten von Pyren überwiegend durch die Substituenten an den Polymerketten der Siloxane und durch die Coulomb-Dipolmomente bestimmt werden. In Copolymeren erhält man für die Umgebungspolarität Werte, die zwischen denen der jeweiligen Homopolymeren liegen.

#### 4.2.1.3 Der Einfluss von Sauerstoff auf die Fluoreszenz von Pyren

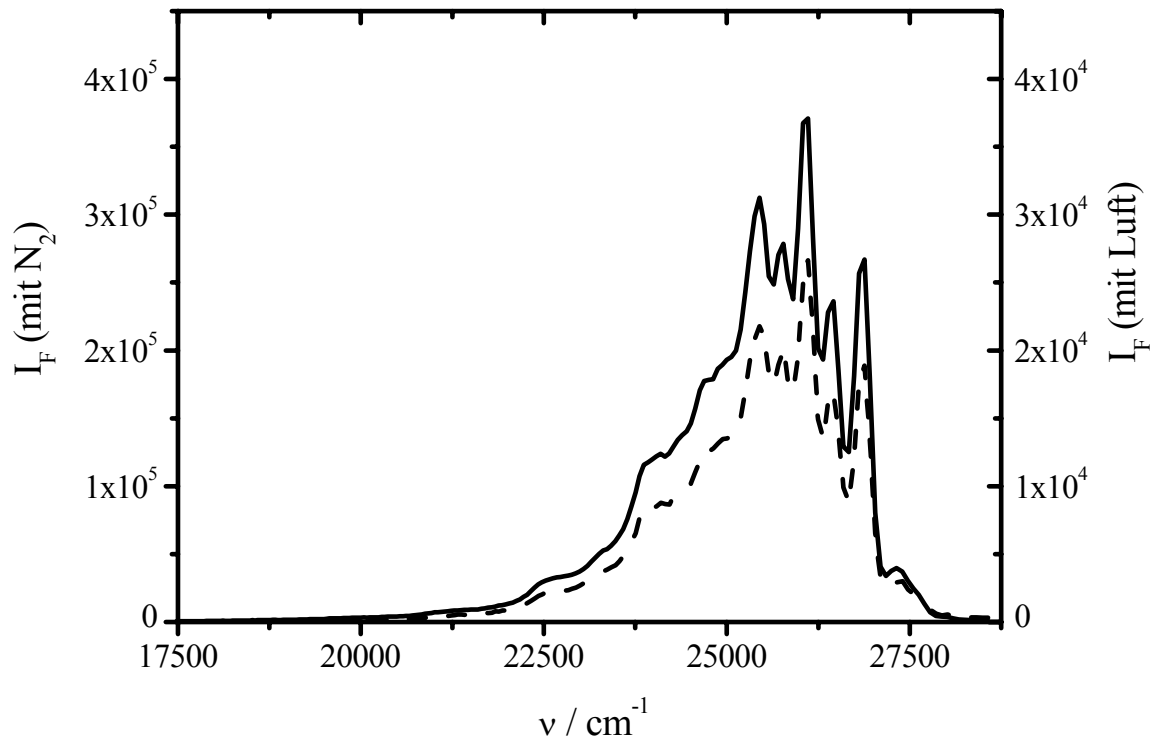


Abb. 4.2.4: Fluoreszenzmissionsspektren einer  $10^{-5}$  M Lösung von Pyren in T15; nach 45 min Stickstoffspülung (durchgezogen, linke Ordinate); ohne Vorbehandlung (gestrichelt, rechte Ordinate)  $\nu_{Ex} = 29940 \text{ cm}^{-1}$

Die in Abb. 4.2.4 gezeigten Fluoreszenzspektren einer  $10^{-5}$  M Lösung von Pyren unterscheiden sich in ihrer Vorbehandlung. Das gestrichelte Spektrum wurde ohne Vorbehandlung, d.h. ohne Spülen der Lösung mit Stickstoff aufgezeichnet und enthielt also noch Sauerstoff aus der gelösten Luft. Es gilt die rechte Ordinate.

Vor der Aufnahme des durchgezogenen Spektrums wurde die Lösung für die Dauer von 45 min mit Stickstoff gespült. Es gilt die linke Ordinate. Die Ordinaten unterscheiden sich um den Faktor 10. Da die Spaltbreiten zur Aufnahme beider Spektren gleich waren, können die absoluten Intensitäten  $I_F$  direkt miteinander verglichen werden.

Es ist kein Unterschied in der Lage der einzelnen Fluoreszenzbanden erkennbar. Die relativen Verhältnisse der Banden im gleichen Spektrum unterscheiden sich ebenfalls nicht. Allerdings

sind die absoluten Fluoreszenzintensitäten der Spektren und damit das Integral  $\int I_F dv$

verschieden ( $\frac{\int I_F(\text{mit } N_2) dv}{\int I_F(\text{mit Luft}) dv} = 14,1$ ).

Allgemein kann man feststellen, dass sich in lufthaltigen Proben die absolute Fluoreszenzintensität um mehr als den Faktor 10 gegenüber stickstoffgespülten bzw. evakuierten Proben verringert.

Der deutliche Einfluss der Desaktivierung von angeregtem Pyren durch Sauerstoff ist in den Spektren von  $10^{-3}$  M Pyrenlösungen in *Abb. 4.2.5* ebenfalls zu sehen. Auch hier wurden die Spektren ohne (gestrichelt) und mit (durchgezogen) Stickstoffbehandlung aufgezeichnet. Die Spaltbreiten wurden zur Aufzeichnung der Spektren konstant belassen, um die Fluoreszenzintensitäten  $I_F$  direkt vergleichen zu können. Die spektralen Lagen der Fluoreszenzbanden werden durch die Anwesenheit von  $O_2$  nicht verändert.

Die absoluten Fluoreszenzintensitäten werden jedoch durch Fluoreszenzlöschung mit  $O_2$  in unterschiedlichem Maße beeinflusst. So erhält man im Maximum der Monomerenbanden bei

$\nu = 26110 \text{ cm}^{-1}$  ein Verhältnis von  $\frac{I_F(\text{mit } N_2)}{I_F(\text{mit Luft})} \approx 4$  und im Maximum der Excimerenbanden

bei  $\nu = 21142 \text{ cm}^{-1}$  ein Verhältnis von  $\frac{I_F(\text{mit } N_2)}{I_F(\text{mit Luft})} \approx 8$ . Diese Unterschiede zwischen den

Fluoreszenzintensitäten von Pyrenmonomeren und Pyrenexcimeren lassen sich durch die Kinetik der Pyrenfluoreszenz erklären. (vgl. *Kap. 2.7*)

Bei stickstoffgespülten Proben wird die Intensität der Monomerfluoreszenz durch die Ratekonstante  $k_M$  der Monomerfluoreszenz und die Ratekonstante  $k_{DM}$  der Excimerbildung bestimmt. (Nicht berücksichtigt wird die Ratekonstante  $k_{MD}$  der Rückreaktion von Excimer zu angeregtem Monomer). Die Intensität der Excimerfluoreszenz wird durch die Ratekonstanten  $k_M$ ,  $k_{DM}$  und  $k_D$  der Excimerfluoreszenz bestimmt.

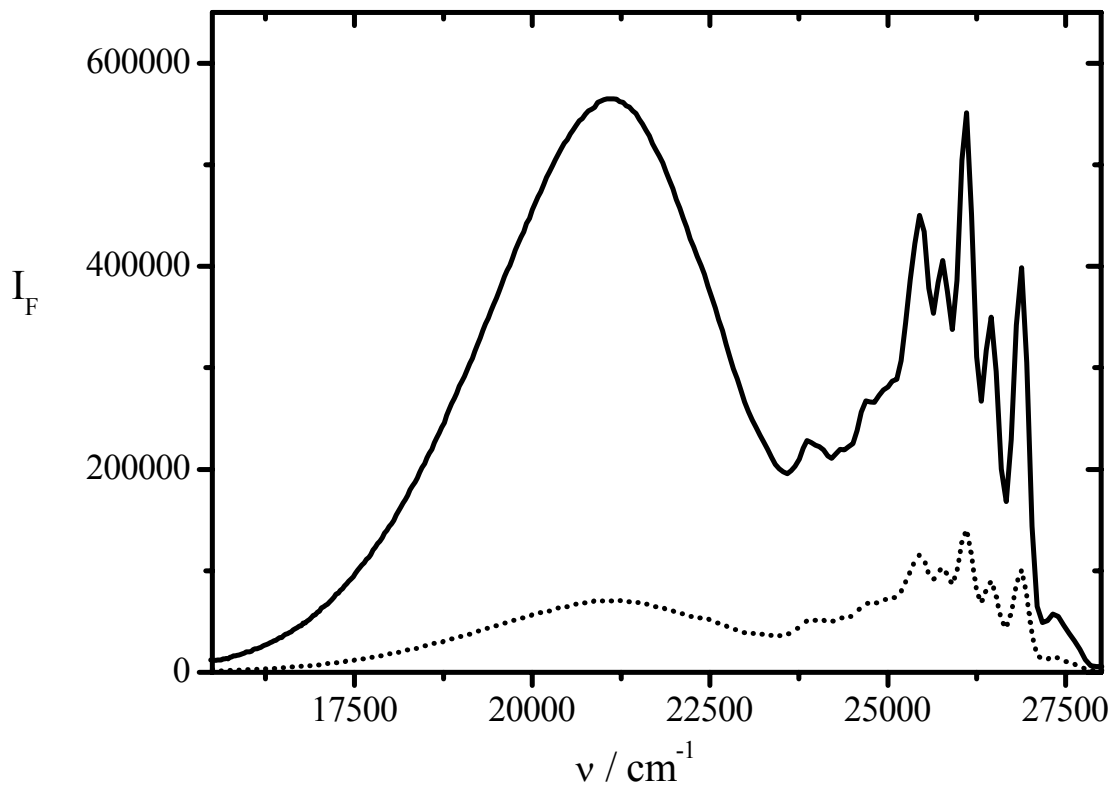


Abb. 4.2.5: Fluoreszenzemissionsspektren einer  $10^{-3}$  M Lösung von Pyren in T15; nach 45 min Stickstoffspülung(durchgezogen); ohne Vorbehandlung (gestrichelt); linke Ordinate gilt für beide Spektren

In lufthaltigen Proben wird die Intensität der Monomerfluoreszenz zusätzlich durch die Ratenkonstante  $k_q$  der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff bestimmt. Dieser Vorgang tritt in Konkurrenz zur Excimerbildung. Es wird also in Gegenwart von  $O_2$  weniger Excimer gebildet. Zusätzlich wird das gebildete Excimer ebenfalls von  $O_2$  gelöscht. Dadurch wird die Excimerfluoreszenz stärker durch  $O_2$  beeinflusst als die Monomerfluoreszenz.

(vgl. Kap. 2.7, Kap. 4.2.2 und Kap. 4.2.3)

## 4.2.2 Fluoreszenzkinetik von Pyren in sauerstofffreien Lösungen zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{\text{Trans}}$

### Fluoreszenzabklingzeiten

Die Fluoreszenzabklingzeiten von Pyren wurden mit dem in *Kap. 3.3.4* beschriebenen Aufbau zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung mit der dort beschriebenen Gasentladungslampe als Anregungslichtquelle bestimmt. Die Anregungswellenlänge für Pyren war in allen Experimenten  $\nu_{\text{Ex}} = 29674 \text{ cm}^{-1}$  (337 nm). (Bei 336,96 nm ist eine Linie im Emissionsspektrum von Stickstoff.) Die Detektion der Fluoreszenzemission erfolgte in allen Proben im Maximum der Monomerfluoreszenz zwischen  $\nu_{\text{Em}} = 26178 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{Em}} = 26035 \text{ cm}^{-1}$  (siehe *Tab. 4.2.1a*, Lage der dritten Fluoreszenzbande).

*Abb. 4.2.4* zeigt eine halblogarithmisch aufgetragene Fluoreszenzabklingkurve einer Lösung von Pyren in DMS T15 mit einer Konzentration  $c = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Die Probe wurde während der Aufnahme der Abklingkurve mit Stickstoff gespült, um Sauerstofffreiheit zu garantieren.

Die Fluoreszenzabklingkurve zeigt in der halblogarithmischen Auftragung der Zählrate (cps) (counts per second) gegen die Zeit einen linearen Verlauf. Dies entspricht einer Ratenkonstante für eine Reaktion 1. Ordnung für die Fluoreszenzemission bei  $\nu_{\text{Em}} = 26110 \text{ cm}^{-1}$  (Maximum der Pyren-Monomerenfluoreszenz).

Aus der Anpassung erhält man für die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_1$  einen Wert von 415 ns. (vgl. *Gl. 2.26* und *2.27*)

Weiter zeigt *Abb. 4.2.4* eine halblogarithmisch aufgetragene Fluoreszenzabklingkurve einer Lösung von Pyren in DMS T15 mit einer Konzentration  $c = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Auch diese Probe wurde während der Aufnahme der Abklingkurve mit Stickstoff gespült, um Sauerstofffreiheit zu garantieren. Die Anpassung der Abklingkurve ergibt eine Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_2$  von 115 ns. Diese kürzere Monomer-Abklingzeit ist mit dem Verbrauch von angeregtem Monomer zur Excimerbildung nach *Gl. 2.28a* zu erklären.

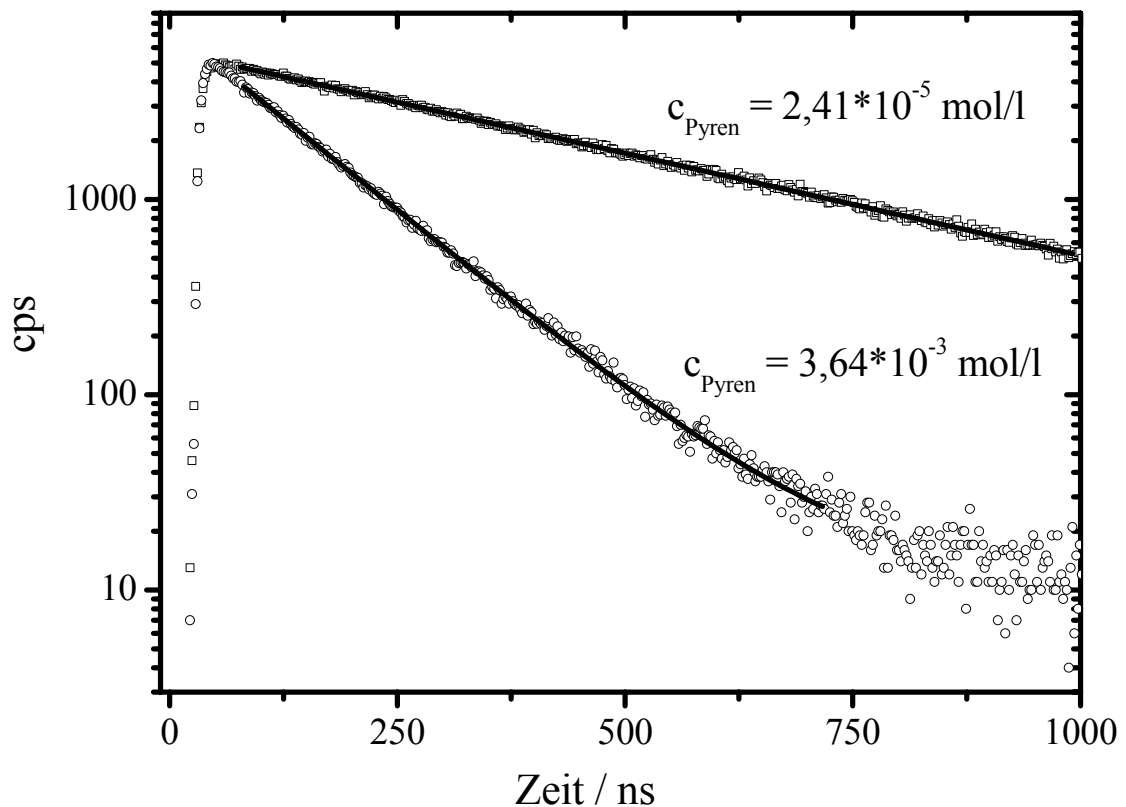


Abb. 4.2.6: Halblogarithmische aufgetragene Abklingkurven der Monomerfluoreszenz von Pyren gelöst in DMS T15;  $\nu_{Ex} = 29674 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{Em} = 26110 \text{ cm}^{-1}$ ; die Proben sind stickstoffgespült. Quadrate: Messung für  $c = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ; durchgezogene Gerade: exponentielle Anpassung der Abklingkurve mit  $\tau_1 = 415 \text{ ns}$ ; Kreise: Messung  $c = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; durchgezogene Gerade: exponentielle Anpassung der Abklingkurve mit  $\tau_2 = 115 \text{ ns}$

Die experimentell ermittelten Daten der Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  von Pyren in den untersuchten zwölf Polysiloxanen bei Konzentrationen von  $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < c < 3,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  und bei Konzentrationen um  $10^{-5} \text{ mol/l}$  unter Sauerstoffausschluss sind in Tab. 4.2.2 aufgeführt.

## Ratenkonstanten $k_{DM}$ und Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{Trans}$ von Pyren

Die Ratenkonstanten  $k_{DM}$  der Excimerenbildung von Pyren in den zwölf untersuchten Polysiloxanen wurden nach Gl. 2.28b aus den Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (Tab. 4.1 und 4.2) berechnet. Diese berechneten Werte für  $k_{DM}$  sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

Die Konstanten  $k_{DM}$  wurden in die *Einstein-Smoluchowski-Gleichung* (Gl. 2.30) als Ratenkonstante  $k_{bimol}$  für einen diffusionskontrollierten bimolekularen Stoßprozess eingesetzt. Hieraus lässt sich, nach Umformen der Gleichung der Translationsdiffusionskoeffizient von Pyren  $D_{TransPy}$  bestimmen.

Für den Fall der Excimerenbildung erhält man, da gleiche Moleküle ( $A = B = \text{Pyren}$ ; vgl. Gl. 2.30) betrachtet werden, nachfolgende umgeformte Gleichung zur Bestimmung der Translationsdiffusionskoeffizienten von Pyren.

$$k_{DM} = \frac{4 \pi N_A^2 D_{Trans Py} p^2 r_{Py}}{1000} \quad (\text{Gl. 4.1a})$$

$$D_{Trans Py} = \frac{k_{DM} 1000}{16 \pi N_A p r_{Py}} \quad (\text{Gl. 4.1b})$$

Mit dem Wechselwirkungsradius  $r_{Py}$  eines Pyrenmoleküls von  $r_{Py} = 346 \text{ pm}$  [Chu90] [Ole89]. Die berechneten Werte für  $D_{TransPy}$  sind in Tab. 4.2.2 aufgeführt.

Zur Ermittlung eines Zusammenhanges zwischen makroskopischen Viskosität und der Beweglichkeit von (Sonden-)Molekülen wurden bei Raumtemperatur Versuche in DMS und FMS mit Kettenlängen  $n$  von 5 bis 660 durchgeführt. Die makroskopischen Viskositäten betragen 5 bis 5000 cSt. Um Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff zu vermeiden, wurden die Proben während der Abklingmessung mit Stickstoff gespült.

Nach der Stokesgleichung ist die Ratenkonstante  $k$  für diffusionskontrollierte Reaktionen proportional zu  $\eta^{-1}$ . In vielen Systemen gibt es allerdings große Abweichungen von der Theorie nach Stokes, besonders in hochviskosen Medien. Dies belegen frühere Untersuchungen zur Excimerbildung von Pyren bzw. zur Fluoreszenzlöschung von Pyren in Kohlenwasserstoffen (KW). [Chu90] [Ole89]

So wurde für den Zusammenhang zwischen der Ratenkonstanten der Fluoreszenzlöschung von Pyren  $k_q$  durch Nitrogruppen als Löscher, gelöst in KW, und der Viskosität  $\eta$  der KW eine Proportionalität von  $k_q \sim \eta^{-0,5}$  bestimmt. [Ole89]

In früheren Arbeiten wurde für die Excimerbildung von Pyren, gelöst in DMS, für makroskopische Viskositäten  $\eta < 50$  cSt eine Proportionalität zu  $k_{DM} \sim \eta^{-0,42}$  ermittelt. Für  $\eta > 50$  cSt wurde die Proportionalität zu  $k_{DM} \sim \eta^{-0,05}$  berechnet. [Chu90]

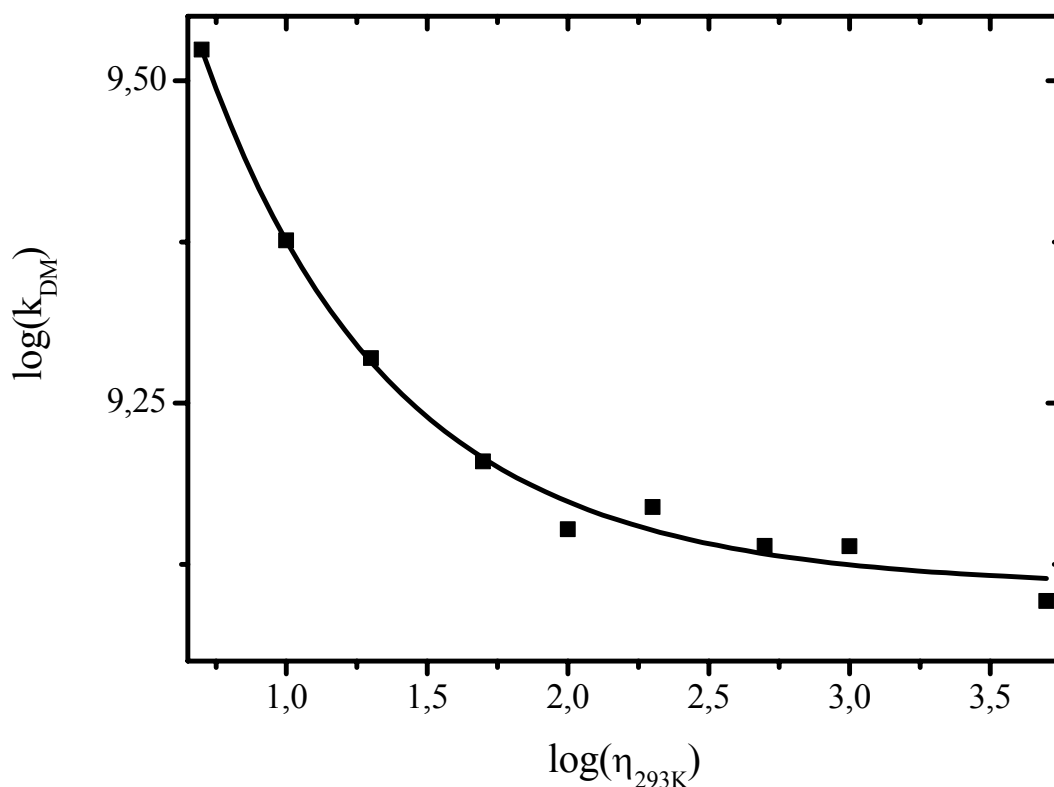


Abb. 4.2.7: Zusammenhang zwischen  $k_{DM}$  (logarithmisch) und der makroskopischen Viskosität (logarithmisch) der verwendeten DMS bei Raumtemperatur

Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Die Proportionalitäten wurden für  $\eta < 50$  cSt zu  $k_{DM} \sim \eta^{-0,32}$  und für  $\eta > 50$  cSt zu  $k_{DM} \sim \eta^{-0,04}$  bestimmt. Der Grund für diese Diskrepanz liegt in vermutlich in dem Viskositätsbereich, der untersucht wurde. Die zitierte Arbeit untersuchte DMS zwischen 1 und  $2,5 \cdot 10^6$  cSt. (Es sei jedoch angemerkt, dass die Ergebnisse dieselben Größenordnungen aufweisen.)



In dieser Arbeit verringern sich die Ratenkonstanten  $k_{DM}$  der Excimerbildung im Bereich von 5 bis 50 cSt von  $3,34 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in DMS T05 auf  $1,60 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in DMS T15. Für diese Polymere ist eine Viskositätsabhängigkeit von  $k_{DM}$  und von  $D_{\text{TransPy}}$  deutlich erkennbar. Diese Viskositätsabhängigkeit von  $k_{DM}$  und  $D_{\text{TransPy}}$  wird in DMS mit einer Viskosität  $\eta > 50 \text{ cSt}$  sehr viel kleiner.

Die Ratenkonstante  $k_{DM}$  im vernetzten DMS ist mit  $2,58 \cdot 10^9$  die zweitgrößte experimentell ermittelte Ratenkonstante der Excimerbildung. Mit einer Dichte von  $\rho = 096 \text{ g/cm}^3$  liegt diese physikalische Eigenschaft im Bereich der DMS bis 50 cSt. Allerdings ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m/mK}$  deutlich kleiner als in den linearen DMS. Es ist anzunehmen, dass durch die an den Vernetzungspunkten entstandenen Ethylengruppen zusätzliche materiefreie Hohlräume entstanden sind.

Vergleicht man die Ratenkonstanten der Pyrenexcimerbildung  $k_{DM}$  in den Polymeren FMS 121 ( $k_{DM} = 0,21 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und DMS T21 ( $k_{DM} = 1,42 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), die beide eine makroskopische Viskosität von 100 cSt aufweisen, so findet man einen Unterschied um einen Faktor 10 nach der Einführung von 3,3,3-Trifluoropropyl-Gruppen als Seitenketten. Die Molmassen und damit die Kettenlängen der beiden Polymere sind sehr unterschiedlich. FMS 121 ist mit einer Kettenlänge von  $n = 5$  ( $M = 1000$ ) das kürzeste in dieser Arbeit untersuchte lineare Polymer während DMS T21 bereits eine Kettenlänge  $n = 78$  ( $M = 5970$ ) aufweist.

In FMS 131 mit  $n = 28$  ( $M = 4600$ ) wurde die Ratenkonstante mit  $k_{DM} = 1,47 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die Ratenkonstante ist um rund den Faktor 10 kleiner als in DMS T31,  $k_{DM} = 1,38 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , welches eine gleiche makroskopische Viskosität  $\eta$  von 1000 cSt aufweist wie FMS 131. Eine Verlängerung der Polymerkette führt auch in den teilweise fluorierten Polysiloxanen zu einer Verringerung der Excimerbildung. Allerdings kann, da nur zwei fluorierte Polysiloxane untersucht wurden, keine Aussage darüber gemacht werden, ob man sich bei einer Kettenlänge von  $n = 28$  für FMS in einem Grenzbereich für die Translationsbeweglichkeit von Pyren befindet.

In PMS wurde die Ratenkonstante der Excimerbildung zu  $k_{DM} = 1,33 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Hieraus berechnet sich der Diffusionskoeffizient von Pyren zu  $1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Pyrendiffusionskoeffizienten dieser Arbeit ist dies der kleinste bestimmte Diffusionskoeffizient. Dies liegt zum einen an einer Diffusionshemmung von Pyren wegen sterischen Hinderung durch Phenylgruppen. Zum anderen muss von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Fluorophor und Phenylresten ausgegangen werden.

Tab. 4.2.2: Experimentell ermittelte Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_1$  (vgl. Gl. 2.27 und Tab 4.2.3) und  $\tau_2$  (vgl. Gl. 2.28), berechnete Ratenkonstanten der Excimerbildung  $k_{DM}$  und Translationsdiffusionskoeffizienten von Pyren  $D_{TransPy}$  in Polysiloxanen von Pyren in Polysiloxanen in rund  $10^{-3}$  molaren Lösungen unter Sauerstoffausschluss

Polymer	$c_{Pyren} / 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$	$\tau_1 / 10^{-9} s$	$\tau_2 / 10^{-9} s$	$k_{DM} / 10^9$ $M^{-1} s^{-1}$	$D_{TransPy} / 10^{-6} cm^2 s^{-1}$
DMS T05	0,93	431	184,2	3,34	3,19
DMS T11	4,08	420	82,8	2,38	2,27
DMS T12	3,89	442	102,5	1,93	1,84
DMS T15	3,64	415	115,1	1,60	1,53
DMS T21	3,89	421	126,6	1,42	1,36
DMS T22	4,22	425	116,5	1,48	1,41
DMS T25	1,03	427	266,0	1,38	1,32
DMS T31	3,95	440	129,7	1,38	1,32
DMS T35	1,0	422	276,2	1,25	1,19
Vernetzt	1,8	407	140,7	2,58	2,47
FMS121	2,11	395	336	0,210	0,201
FMS131	1,82	399	360,7	0,147	0,140
PMS	0,95	322	320,7	0,013	0,0127

#### 4.2.3 Fluoreszenzkinetik von Pyren in sauerstoffhaltigen Lösungen zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten von $O_2$ $D_{Trans,Ox}$

Die Löschkonstanten  $k_q$  von Pyren durch Sauerstoff wurden nach Gl. 2.29b aus den Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_3$  (vgl. Tab. 4.2.3 und Abb. 4.2.8) bestimmt.

Abb. 4.2.6 zeigt eine halblogarithmisch aufgetragene Fluoreszenzabklingkurven einer Lösung von Pyren in DMS T15 mit einer Konzentration  $c = 2,4 \cdot 10^{-5} mol/l$ . Eine Probe wurde nicht vorbehandelt, d.h. es war während der Aufnahme Luft, und damit  $O_2$  aus der Atmosphäre, im Polymer gelöst.

Die Fluoreszenzabklingkurve zeigt in der halblogarithmischen Auftragung der Zählrate (cps) (counts per second) gegen die Zeit einen linearen Verlauf.

Aus der Anpassung erhält man für die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_3$  einen Wert von 33 ns. Diese kürzere Monomer-Abklingzeit ist die Folge der Fluoreszenzlöschung von angeregtem Pyren durch molekularen Sauerstoff nach Gl. 2.29. (Zur Fluoreszenzabklingkurve unter Stickstoff vgl. Abb. 4.2.6)

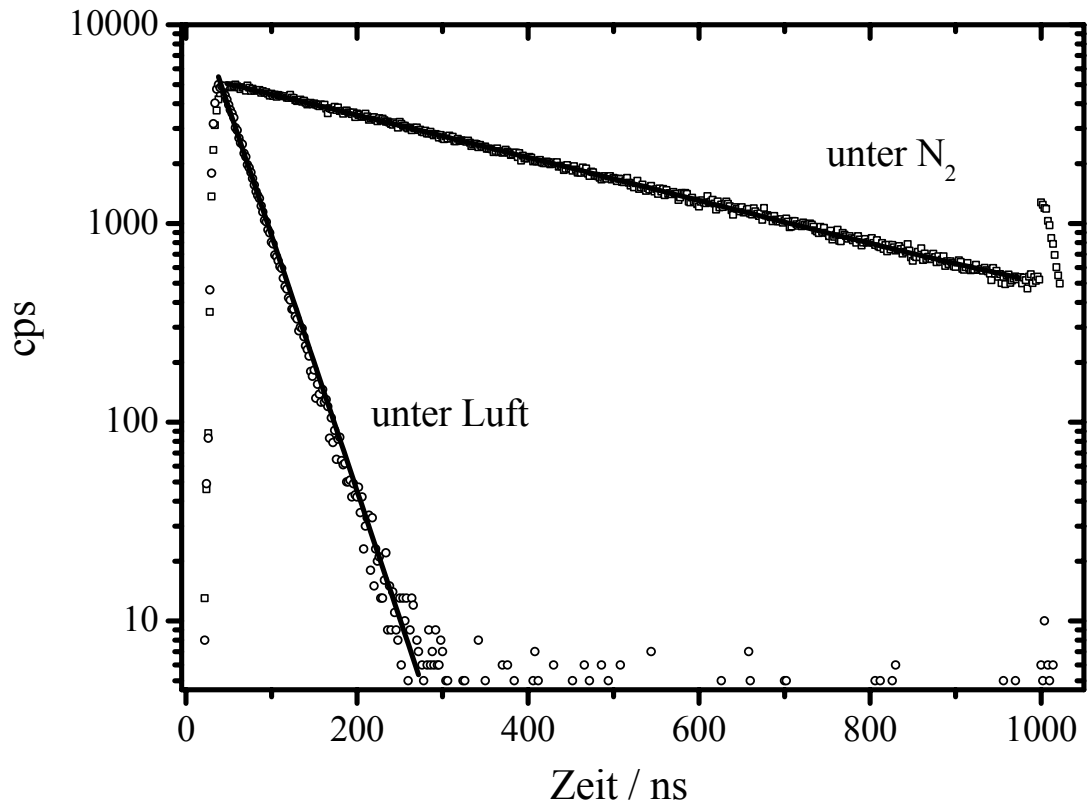


Abb. 4.2.8: Halblogarithmische aufgetragene Abklingkurven der Monomerfluoreszenz von Pyren gelöst in DMS T15; Konzentration  $c = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $\nu_{\text{Ex}} = 29674 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{Em}} = 26110 \text{ cm}^{-1}$ ;

Kreise: Messung mit Luftsauerstoff; durchgezogene Gerade: exponentielle Anpassung der Abklingkurve mit  $\tau_3 = 33 \text{ ns}$ ; Quadrate: Messung unter Stickstoff; durchgezogene Gerade: exponentielle Anpassung der Abklingkurve mit  $\tau_1 = 415 \text{ ns}$

Zur Berechnung der Sauerstoffkonzentration wurden die Daten zur Löslichkeit von Luft in den Polysiloxanen verwendet. (siehe Kap. 3.1) Der Sauerstoffanteil in Atmosphärenluft wurde zu 20% angenommen. Die Daten für den mittleren Luftdruck in Tübingen stammen von [www.wetter.com](http://www.wetter.com). Die so bestimmte Konzentration von  $\text{O}_2$  wurde ebenfalls in Gl. 2.29b

eingesetzt. Man erhält die in *Tab 4.2.3* berechneten Werte für die Ratenkonstanten der Fluoreszenzlöschung.

Die Konstanten  $k_q$  wurden in die *Einstein-Smoluchowski-Gleichung* (Gl. 2.30) als Ratenkonstanten  $k_{\text{bimol}}$  für einen diffusionskontrollierten bimolekularen Stoßprozess eingesetzt.

Der Translationsdiffusionskoeffizient von Sauerstoff  $D_{\text{TransOx}}$  lässt sich durch Umformen von Gl. 2.30 bei bekanntem Translationsdiffusionskoeffizient  $D_{\text{TransPy}}$  von Pyren bestimmen. Man erhält nachfolgende Gleichung zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff.

$$k_q = \frac{4\pi N(D_{\text{TransPy}} + D_{\text{TransOx}}) \rho(r_{\text{Py}} + r_{\text{Ox}})}{1000} \quad (\text{Gl. 4.2a})$$

Nach Birks [Bir70] beträgt der Wechselwirkungsradius  $r_{\text{Ox}}$  von Sauerstoff 200 pm. Man erhält  $D_{\text{TransOx}}$  nach folgender Gleichung:

$$D_{\text{TransOx}} = \frac{k_q 1000}{4\pi N \rho(r_{\text{Py}} + r_{\text{Ox}})} - D_{\text{TransPy}} \quad (\text{Gl. 4.2b})$$

Die berechneten Werte für  $D_{\text{TransOx}}$  sind in *Tab. 4.2.3* aufgeführt.

Um den Zusammenhang zwischen der makroskopischen Viskosität und der Beweglichkeit von Gasmolekülen zu bestimmen, wurden bei Raumtemperatur Versuche in DMS und FMS mit Kettenlängen  $n$  von 5 bis 660 gemacht. Die makroskopischen Viskositäten betragen 5 bis 5000 cSt. Es wurden rund  $10^{-5}$  molare Pyrenlösungen verwendet. Bei diesen geringen Konzentrationen ist sichergestellt, dass außer der Fluoreszenzlöschung durch  $\text{O}_2$  und strahlende Desaktivierung keine weiteren Reaktionen (v.a. Excimerbildung) stattfinden können.

In den DMS T05, T11, T21 ist  $k_q$  etwas größer als in den höheren Homologen. Ab DMS T15 variieren die Änderungen von  $k_q$  um einen konstanten Wert um  $1,61 \cdot 10^{10}$ . Die Schwankungen liegen im Bereich der Messfehler.

In den FMS und PMS ist  $k_q$  deutlich kleiner als in den DMS.

Tab. 4.2.3: Experimentell ermittelte Fluoreszenzabklingzeiten von Pyren in Polysiloxanen in rund  $10^{-5}$  molaren Lösungen; Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_1$  (vgl. Gl. 2.27) unter Sauerstoffausschluss; Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_3$  (vgl. Gl. 2.29) bei Anwesenheit von  $O_2$  aus der Atmosphäre

<b>Polymer</b>	<b><math>c_{\text{Pyren}} / 10^{-5}</math> <math>\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}</math></b>	<b><math>\tau_1 / 10^{-9} \text{ s}</math></b>	<b><math>\tau_3 / 10^{-9} \text{ s}</math></b>	<b><math>k_q / 10^{10}</math> <math>\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}</math></b>	<b><math>D_{\text{TransOx}} / 10^{-5}</math> <math>\text{cm}^2 \text{s}^{-1}</math></b>
DMS T05	1,02	431	30	1,97	4,80
DMS T11	1,98	420	28	2,15	4,98
DMS T12	2,85	442	30	2,01	4,67
DMS T15	2,4	415	33	1,64	3,83
DMS T21	3,05	421	36	1,65	3,86
DMS T22	2,24	425	38	1,52	3,55
DMS T25	1,28	427	34	1,72	4,03
DMS T31	1,15	440	39	1,51	3,53
DMS T35	1,02	422	37	1,57	3,69
Vernetzt	1,98	407	36	1,62	3,68
FMS121	2,85	395	64	0,84	1,91
FMS131	2,4	399	107	0,44	1,05
PMS		322	180	0,16	0,381

Für die Sauerstoffdiffusionskonstanten kann in den DMS keine eindeutige Abhängigkeit von der Kettenlänge der Polymeren nachgewiesen werden.

In den beiden FMS ist allerdings ein deutlicher Unterschied der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten zwischen dem kurzkettigen FMS 121 und FMS 131 vorhanden. Es muss in diesem Fall von einer Beziehung zwischen Kettlänge, und Sauerstoffdiffusion ausgegangen werden. Da jedoch nur 2 Polymere untersucht wurden, können keine Aussagen über einen weiteren Verlauf des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in Bezug auf höhere Homologe FMS gemacht werden.

In PMS erhält man den niedrigsten Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Polysiloxanen.

Es besteht, wie im Fall der Pyrenbeweglichkeit, ein Zusammenhang zwischen der Translationsdiffusion von O<sub>2</sub> und der Art der Seitengruppen. Für voluminöse Substituenten am Siloxangrundgerüst verringert sich die Beweglichkeit von Sauerstoff im Polymer.

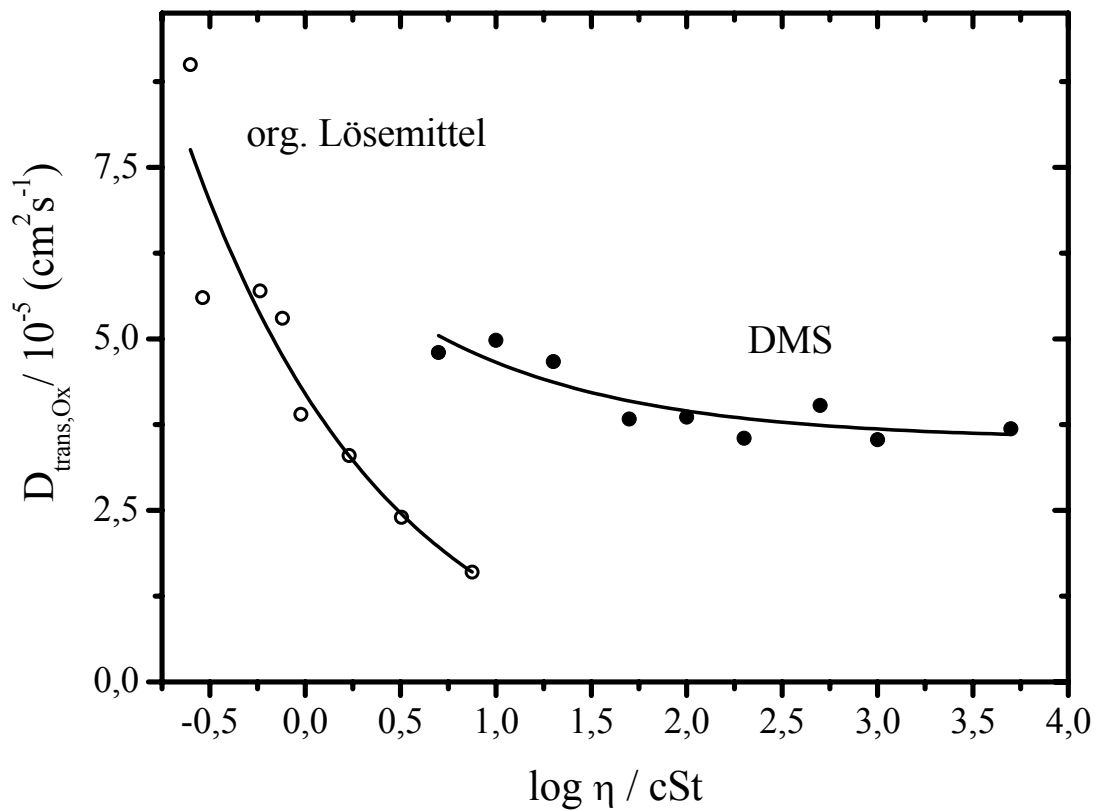


Abb. 4.2.9: Zusammenhang zwischen dem Diffusinkoeffizienten  $D_{trans,Ox}$  und der makroskopischen Viskosität (logarithmisch) von DMS und einigen willkürlich ausgewählten organischen Lösungsmitteln (vgl. Tab. 7.2 im Anhang) bei Raumtemperatur.

(Quadrate = DMS; Dreiecke = FMS; Kreis = PMS)

Alles in allem sind innerhalb der Reihe der DMS keine signifikanten Unterschiede der O<sub>2</sub>-Diffusionskonstanten festzustellen. Vergleicht man die  $D_{Trans,Ox}$  in den untersuchten Polysiloxane mit  $D_{TansOx}$  in ‚normalen‘ organischen Lösungsmitteln, so kann man festzustellen, dass in den organischen Flüssigkeiten eine größere Viskositätsabhängigkeit zu finden ist als in den DMS. (vgl. Abb.4.29, Tab.4.2.3 und 4.2.4)

In PMS und FMS findet man allerdings deutlich kleinere Diffusionskonstanten für O<sub>2</sub>. Die Beweglichkeit von Sauerstoff wird eindeutig von den Substituenten bestimmt.

#### 4.2.4 Korrelation zwischen Rotations- und Translationsdiffusion organischer Moleküle in Polysiloxanen

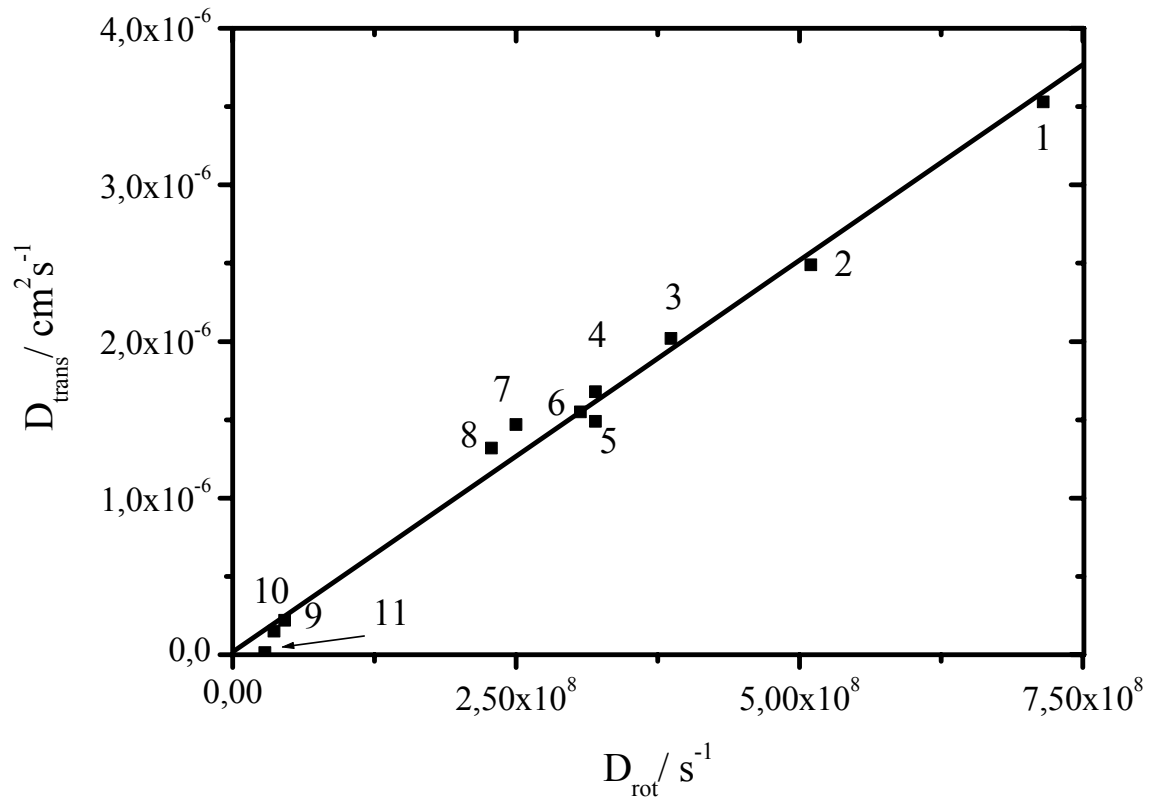


Abb. 4.2.10:  $D_{Trans}$  von Pyren aufgetragen gegen  $D_{rot}$  von DSB in verschiedenen Polysiloxanen; 1-T05, 2-T11, 3-T12 4-T15, 5-T21, 6-T22, 7-T25, 8-T35, 9-FMS121, 10-FMS131, 11-PMS

Nach Abb. 4.2.10 besteht näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen der Rotationsdiffusion von DSB und der Translationsdiffusion von Pyren. Das heißt, dass beide Bewegungsarten in Polysiloxanen verschiedener makroskopischer Viskositäten und chemischer Strukturen durch einen weiteren Parameter bestimmt werden. Dieser ist nach [Ege05] das freie Volumen in den Polysiloxanen.

Dies hat zur Folge, dass durch die Messung der Fluoreszenzanisotropie die Mikroviskositäten in Polysiloxanen ebenso gut beschreibt, wie die Bestimmung der Translationsdiffusion, welche i.a. mit einem wesentlich größeren Messaufwand verbunden ist.



### 4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Beweglichkeit von Seitengruppen in Polysiloxanen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR besprochen. Die Zuordnung der Signale erfolgte über eine Betrachtung der chemischen Verschiebungen, welche mit Inkremententafeln aus verschiedenen NMR-Lehrbüchern bzw. Übersichtsartikeln abgeglichen wurden.

#### 4.3.1 Signalzuordnung

DMS

Aus den Spektren in *Abb. 4.3.1* sind für T05 Signale für 2 verschiedene  $^{13}\text{C}$ -Atome unterscheidbar. Aus den relativen Signalintensitäten kann man das Signal bei 0,7842 ppm dem Kohlenstoff  $\text{C}_1$  (Kettenmethylrest) und das Signal bei 1,468 ppm dem Kohlenstoff  $\text{C}_2$  (terminaler Methylrest) anhand der relativen Häufigkeit ( $\text{C}_1/\text{C}_2 = 16/6$ ) aus der Strukturformel zuordnen.

Für T15 sind die Signale nicht mehr aufgelöst. Bei 1,475 ppm ist für  $\text{C}_2$  nur eine Schulter und für  $\text{C}_1$  ein Signal bei 0,8736 ppm zu erkennen. Das Verhältnis  $\text{C}_1/\text{C}_2 = 50/6$  aus der Strukturformel entspricht ungefähr den Signalintensitäten im Spektrum.

In dem Spektrum für T35 ist nur ein Signal bei 0,699 ppm feststellbar. Aus dem Verhältnis  $\text{C}_1/\text{C}_2 = 660/6$  nach der Strukturformel war zu erwarten, dass für  $\text{C}_2$  kein ausreichendes Signal erkennbar sein wird.

Insgesamt wird deutlich, dass die relativen Signalintensitäten für  $\text{C}_2$  um 1,4 ppm mit zunehmender Kettenlänge der untersuchten linearen DMS kleiner werden. Dies ist mit der Zunahme von Kettenmethylresten ( $\text{C}_1$ ) zu begründen, während die Zahl der terminalen Methylreste ( $\text{C}_2$ ) konstant bleibt.

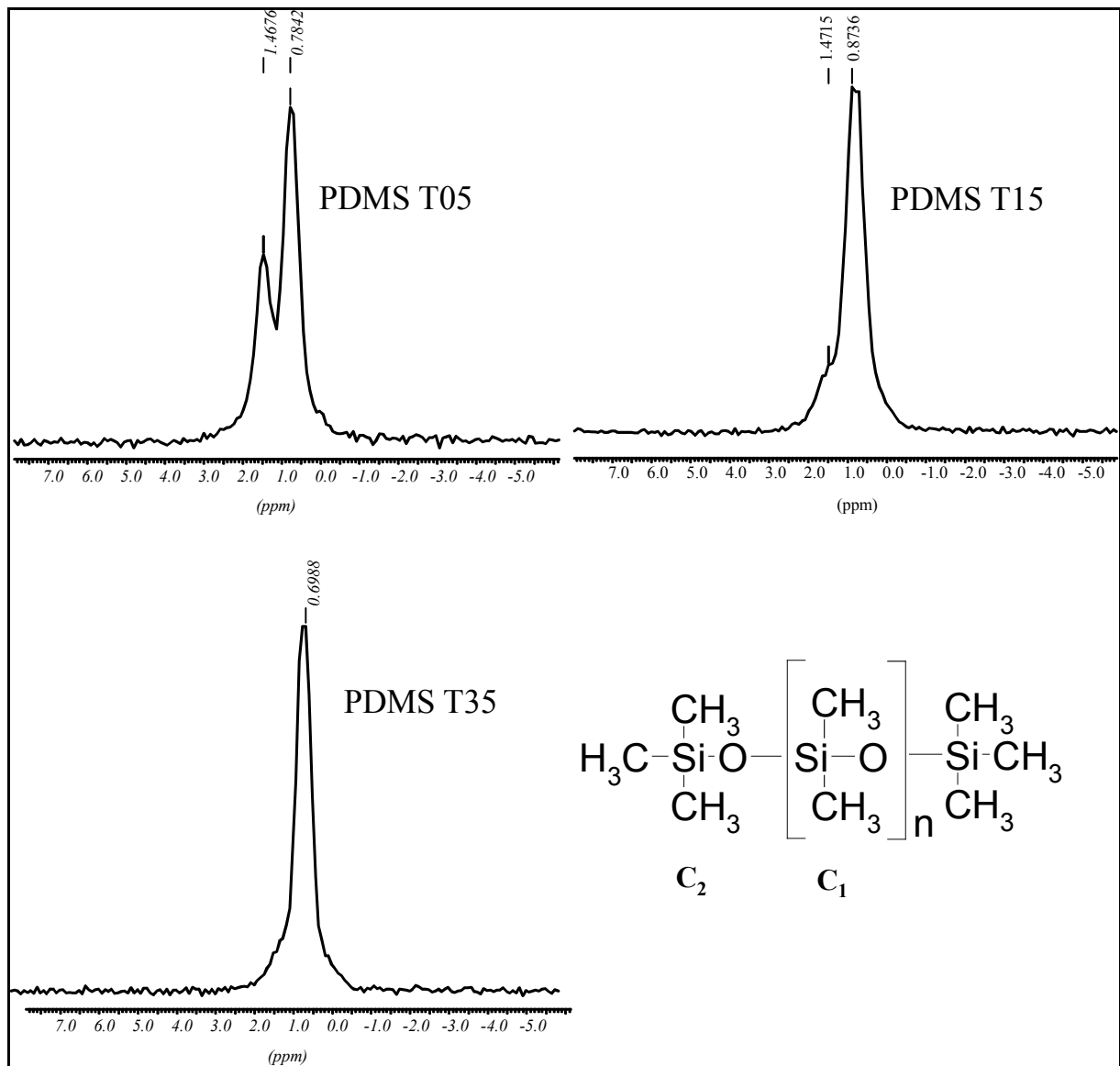


Abb. 4.3.1:  $^{13}\text{C}$ -Spektren von DMS T05, T15 und T25; vergrößerte Ausschnitte

## PMS

Abb. 4.3.2 zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von PMS. Die Zuordnung der Signale ergibt für die Kohlenstoffe am Phenylring ( $\text{C}_4$ ) 4 Signale um 130 ppm. Aus dem Vergleich von Signalintensitäten und Inkrementen folgt für  $\text{C}_{4\alpha}$  eine chemische Verschiebung von 136,68 ppm.  $\text{C}_{4\gamma}$  mit einer ähnlichen Signalintensität wie  $\text{C}_{4\alpha}$ , hat eine chemische Verschiebung von 129,42 ppm. Die höchsten Signalintensitäten in diesem Bereich (um 130 ppm) weisen  $\text{C}_{4\beta}$  bei 127,37 ppm bzw.  $\text{C}_{4\delta}$  bei 133,09 ppm auf. Die entsprechenden  $T_1$ -Zeiten sind in (Tab. 4.3.1) aufgeführt.

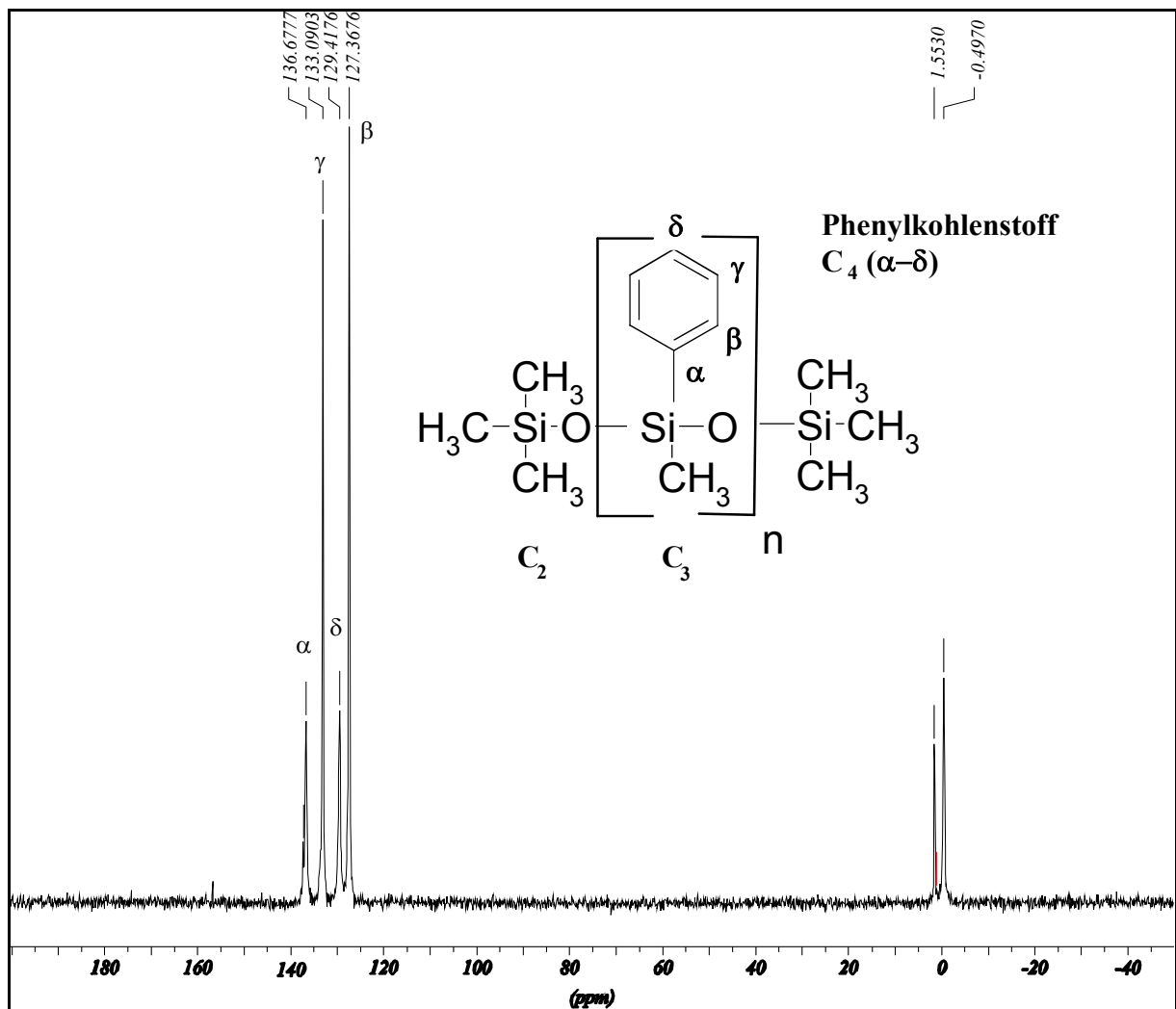


Abb. 4.3.2 :  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von PMS

Im Bereich um 0 ppm findet man die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methylgruppen. Da PMS mit  $n = 18$  eine kurze Kette ist, ist das Signal für  $\text{C}_2$  bei 1,47 ppm sichtbar.  $\text{C}_3$  (Methylkohlenstoff gegenüber Phenylrest) hat eine chemische Verschiebung von -0,50 ppm.

#### DMPMS

Wie zu erwarten, weist das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von DMPMS (Abb. 4.3.3) Merkmale der Spektren von DMS und PMS auf. Die chemischen Verschiebungen der Phenylkohlenstoffe  $\text{C}_4$  liegen im gleichen Bereich wie in PMS.

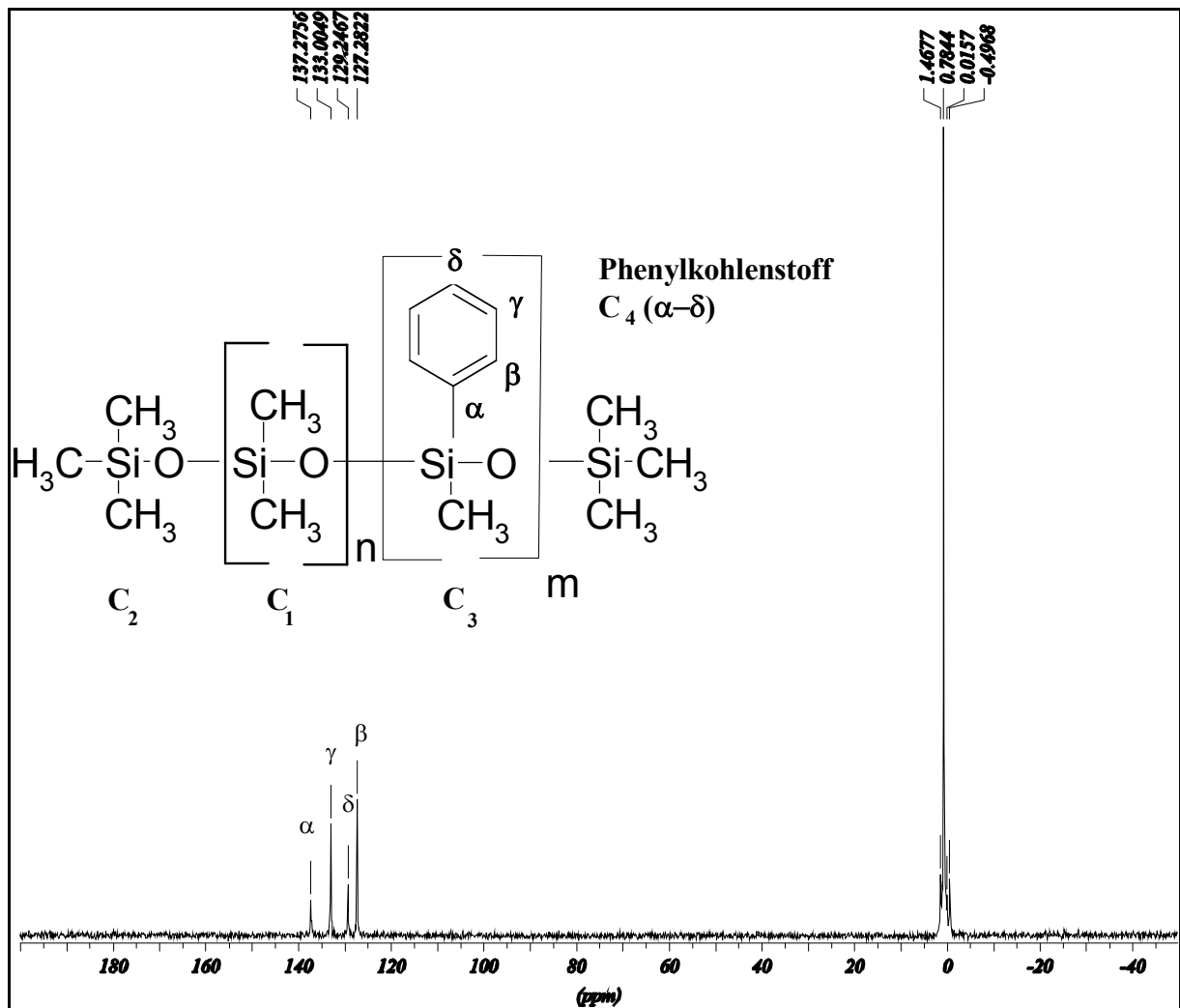


Abb. 4.3.3 :  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von DMPMS

Man findet für  $\text{C}_{4\alpha}$  137,36 ppm, für  $\text{C}_{4\beta}$  127,37 ppm, für  $\text{C}_{4\gamma}$  133,00 ppm und für  $\text{C}_{4\delta}$  129,33 ppm. Die relativen Signalintensitäten von  $\text{C}_{4\alpha-\delta}$  in DMPMS sind ebenfalls vergleichbar mit den relativen Signalintensitäten in PMS.

Im Bereich um 0 ppm treten 3 Signale auf, die den Methylkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Die chemischen Verschiebungen sind für  $\text{C}_1$  0,78 ppm, für  $\text{C}_2$  1,55 ppm und für  $\text{C}_3$  -0,50 ppm.

FMS

Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit (nur unterschiedliche Kettenlänge) weisen die Spektren von FMS 121 und FMS 131 im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche chemische

Verschiebungen für  $^{13}\text{C}$ -Kerne auf. Deshalb wird exemplarisch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von FMS 121 (Abb. 4.3.4) dargestellt.

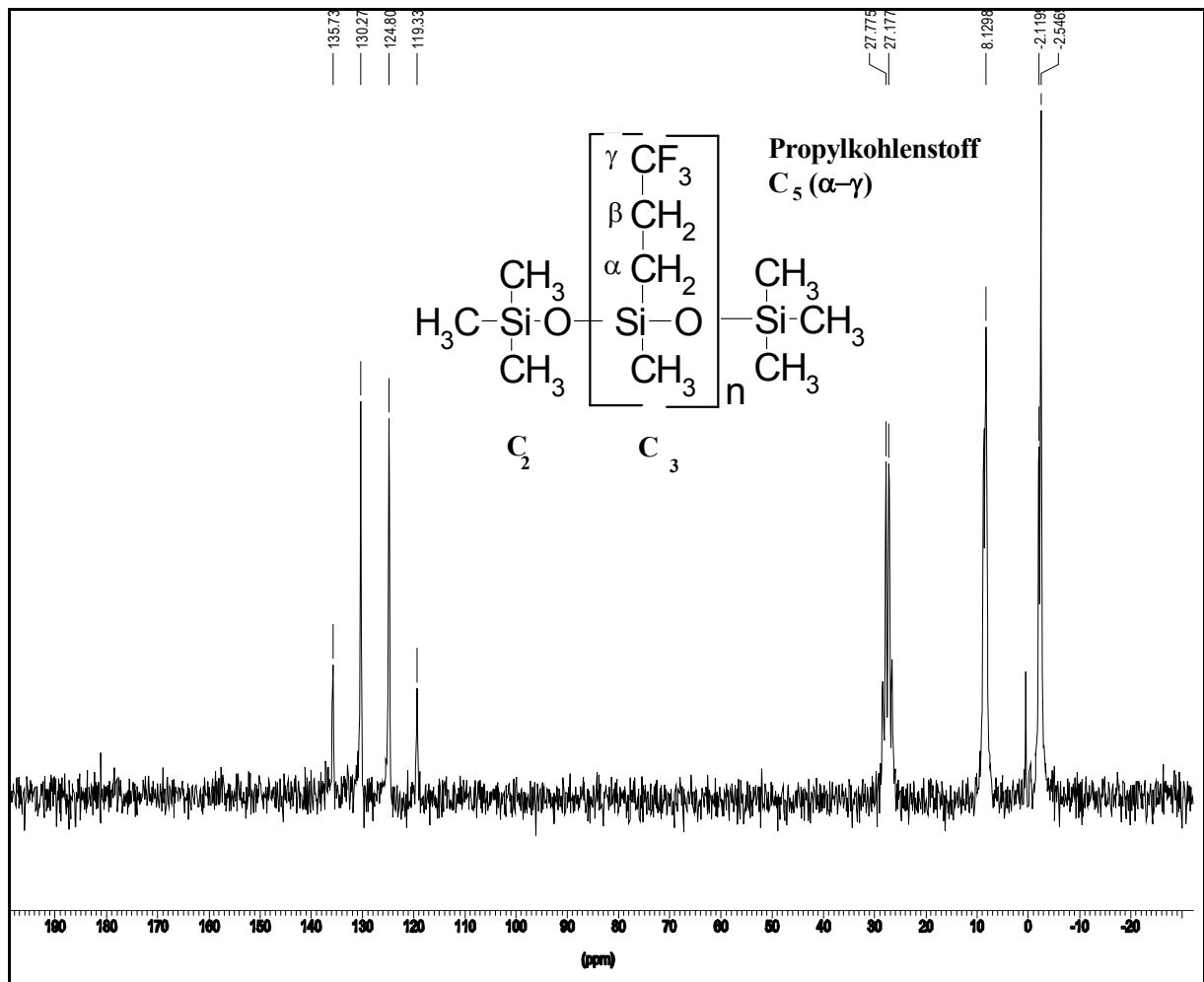


Abb. 4.3.4:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von FMS 121

In den FMS findet man im zwischen 119 und 136 ppm das Signal von C<sub>5γ</sub>. Es ist durch Kopplung mit 3  $^{19}\text{F}$ -Kernen in ein Quartett aufgespalten. Ebenfalls durch Kopplung mit Fluor-Kernen ist das Signal für C<sub>5β</sub> (um 27,5 ppm) in ein Quartett aufgespalten. Für C<sub>5α</sub> findet man in FMS 121 eine chemische Verschiebung um -2,1 ppm (FMS 131 -1,44 ppm). Die Tieffeldverschiebung bei C<sub>5α</sub> ist eine Auswirkung des sog.  $\gamma$ -Effekts durch Einführung funktioneller Gruppen in Alkane. C<sub>3</sub> weist eine chemische Verschiebung von 8,10 ppm (FMS 131 9,24 ppm) auf. Für C<sub>2</sub> erhält man eine chemische Verschiebung von 0,5 ppm (FMS 131 1,05 ppm).

Tab. 4.3.1: Chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Absorptionen in ppm

Polymer	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4α</sub>	C <sub>4β</sub>	C <sub>4γ</sub>	C <sub>4δ</sub>	C <sub>5α</sub>	C <sub>5β</sub>	C <sub>5γ</sub>
PMS	--	1,55	-0,50	136,68	127,37	133,09	129,42	--	--	--
DMPMS	0,78	1,47	-0,50	137,36	127,28	133,00	129,33	--	--	--
T05	0,78	1,468	--	--	--	--	--	--	--	--
T12	0,74	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T15	0,78	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T25	0,82	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T35	0,70	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Wacker	0,87	--	--	--	--	--	--	--	--	--
FMS 121	--	--	8,13	--	--	--	--	-2,34	27,39	127,54
FMS 131	--	1,040	9,24	--	--	--	--	-1,44	28,16	128,05

#### 4.3.2 Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxations( $T_1$ )-zeiten

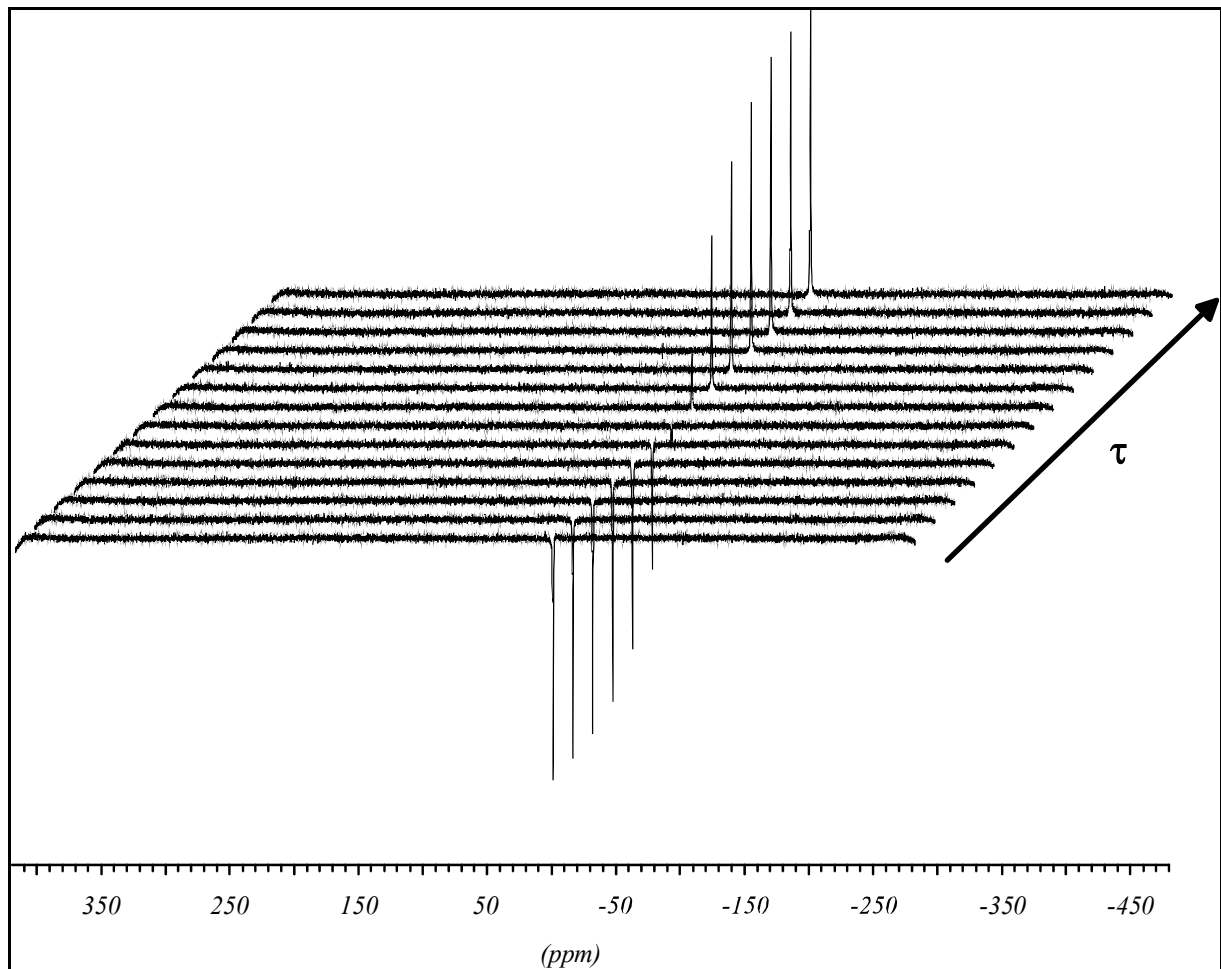


Abb. 4.3.5:  $^{13}\text{C}$ -Spektren von T12 aufgenommen nach der Inversion-Recovery-Methode (mit  $\tau = 70 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  bis  $30 \text{ s}$ ; vgl. Abb. 4.3.6); Spektren nicht im zeitlichen Originalabstand

In Abb. 4.3.5 sind 14  $^{13}\text{C}$ -Spektren („Scheiben“) von DMS T12 dargestellt, die nach dem Inversion-Recovery-Experiment aufgezeichnet wurden. Die Darstellung zeigt die zeitliche Entwicklung des Signals in Richtung der z-Achse.

Zu Beginn der Messung (1. Scheibe bei  $70 \text{ ms}$ ) ist die Magnetisierung der Probe negativ (vgl. Kap. 2 Abb. 2.3). Mit der zunehmender Zeit wird die Magnetisierung der Probe positiver, um nach ausreichend langer Zeit einen konstanten positiven Wert zu erreichen (letzte Scheibe bei  $30 \text{ s}$ ). Der genaue zeitliche Verlauf der relativen Signalintensitäten ist in Abb. 4.3.6 dargestellt.

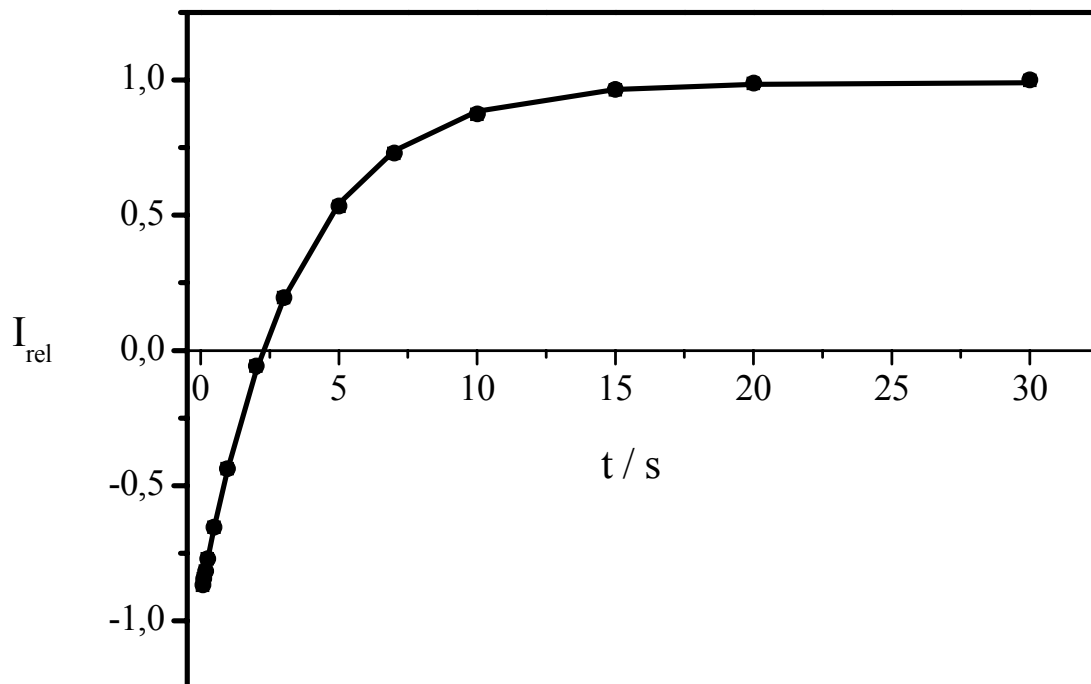


Abb. 4.3.6: zeitlicher Verlauf (in s) der relativen Signalintensität  $I_{rel}$  nach einem  $180^\circ$ -Puls in DMS T12 (Punkte = Messungen, Linie Anpassung mit  $T_1 = 3,48s$ )

In Abb. 4.3.6 ist der zeitliche Verlauf der relativen Signalintensität von DMS T12 nach einem  $180^\circ$ -Puls dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gl. 2.37. Man erkennt, wie gefordert, eine Kinetik 1. Ordnung.

Für die Relaxationszeit  $T_1$  von  $C_1$  in DMS T12 folgt aus der Anpassung ein Wert von 3,48 s (weitere  $T_1$ -Zeiten siehe Tab. 4.3.2).

Für DMS T05 wurde zusätzlich die  $T_1$ -Zeit für die terminalen Methyl-Kohlenstoffe ( $C_2$ ) untersucht. Aus diesen Messungen ergibt sich eine  $T_1$ -Zeit von  $C_2$  in DMS T05 von 6,91 s. Da die Signalintensitäten für  $C_2$  mit wachsender Kettenlänge immer schwächer wurden, konnten die  $T_1$ -Zeiten der terminalen Methyl-Gruppen in DMS (T12, T15, T25, T35 und Wackerpolymer; vgl. Abb. 4.3.1) nicht mehr bestimmt werden.

In FMS, PMS, und DMPMS hat man, wegen der kürzeren Kettenlängen und dem daraus resultierenden günstigeren Verhältnis  $C_2/C_1$  bzw.  $C_2/C_3$ , ein ausreichend aufgelöstes Signal für die endständigen Methylkohlenstoffatome erhalten. Es war somit möglich, in diesen Polymeren eine  $T_1$ -Zeitbestimmung für  $C_2$  durchzuführen.



Tab. 4.3.2:  $T_1$ -Zeiten der untersuchten  $^{13}\text{C}$ -Signale in s

	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_{4\alpha}$	$\text{C}_{4\beta}$	$\text{C}_{4\gamma}$	$\text{C}_{4\delta}$	$\text{C}_{5\alpha}$	$\text{C}_{5\beta}$	$\text{C}_{5\gamma}$
PMS	--	2,64	0,665	1,87	0,372	0,357	0,153	--	--	--
DMPMS	2,68	4,23	1,67	7,87	2,37	2,40	0,398	--	--	--
T05	4,53	6,91	--	--	--	--	--	--	--	--
T12	3,48	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T15	3,20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T25	3,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T35	3,08	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Wacker	3,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--
FMS 121	--	2,99	0,360	--	--	--	--	1,71	0,454	0,747
FMS 131	--	2,99	0,308	--	--	--	--	1,40	0,340	0,743

### 4.3.3 Korrelationszeit $\tau_c$ berechnet aus $T_1$ -Zeiten

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne wurde nach Gl. 2.39 ermittelt. Die Werte sind in Tab. 4.3.3 die für die Kohlenstoffe  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  aufgeführt.

Tab. 4.3.3:  $\tau_c$  der untersuchten  $^{13}\text{C}$ -Signale in ps ( $10^{-12}\text{s}$ ) für die jeweiligen Methylgruppen berechnet aus Daten in Tab.4.3.2 nach Gl. 2.29

Polymer	$\tau(C_1) / 10^{-12} \text{ s}$	$\tau(C_2) / 10^{-12} \text{ s}$	$\tau(C_3) / 10^{-12} \text{ s}$
PMS	-	5,56	22
DMPMS	5,47	3,47	8,77
T05	3,24	2,12	-
T12	4,21	-	-
T15	4,58	-	-
T25	4,64	-	-
T35	4,75	-	-
Wacker	4,64	-	-
FMS 121	-	4,91	40,8
FMS 131	-	4,9	47,6

### Korrelationszeiten $\tau_c$ des Kohlenstoffs $C_1$ in DMS

Aus Tab. 4.3. folgt das die Korrelationszeiten  $\tau_c$  für  $C_1$  mit zunehmender Viskosität in DMS größer werden woraus eine abnehmende Beweglichkeit abgeleitet werden kann. Die deutlichste Zunahme von  $\tau_c$  erfolgt in einem Bereich bis ca. 50 cSt. Die  $\tau_c$  für sehr hohe makroskopische Viskositäten konvergieren gegen ein Maximum von ca.  $5 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ .  $\tau_c$  für das vernetzte Polymer entspricht ungefähr der Korrelationszeit für DMS T25.

Es wird deutlich, dass in DMS die makroskopische Viskosität einen Einfluss auf die Korrelationszeit von  $C_1$  hat. Im Wackerpolymer wird durch die Vernetzung die Beweglichkeit von  $C_1$  nicht nachweisbar verändert.

Betrachtet man den Vernetzungsgrad und damit die Kettenlänge  $n$  zwischen 2 Vernetzungspunkten (vgl. Kap. 3 Materialien), so wird deutlich, dass für  $n$  ca. 100 gilt, wodurch das vernetzte Polymer in Bezug auf Dimethyl-Siloxan-Einheiten zwischen DMS T21 und T22 einzuordnen wäre. Diese Tatsache wird durch die Korrelationszeit insofern

bestätigt, als diese im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Korrelationszeiten von DMS T15 und T25 übereinstimmt.

### **Korrelationszeiten $\tau_C$ der terminalen Kohlenstoffatome $C_2$**

Die Korrelationszeiten der terminalen Methyl-Kohlenstoffatome  $C_2$  liegen in den untersuchten Polysiloxanen im Bereich von 2,1 bis 5,5 ps. Anhand der vorhandenen Daten lassen sich die unterschiedlichen  $\tau_C$  für  $C_2$  nur durch die unterschiedlichen Substituenten in der Polymer-Kette erklären.

Die schnellste Korrelationszeit für  $C_2$  liegt in DMS T05 mit 2,12 ps vor. Im teilphenylierten Polysiloxan DMPMS berechnet sich  $\tau_C$  für  $C_2$  zu 3,47 ps. Für die terminalen Methylgruppen in den FMS (121 und 131) werden keine unterschiedlichen  $\tau_C$  gefunden. Für beide Polymere erhält man für  $\tau_C$  4,9 ps. Die längste Korrelationszeit liegt in PMS vor. Sie beträgt 5,56 ps. Die Korrelationszeit der terminalen  $C_2$ -Atome ist demnach von den Substituenten in der Polymerkette abhängig.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann in den beiden FMS nicht auf eine Abhängigkeit von  $\tau_C$  in Bezug auf die makroskopische Viskosität geschlossen werden.

### **Korrelationszeit $\tau_C$ an $C_3$**

Aus *Tab. 4.3.3* erhält man deutlich die Unterschiede von  $\tau_C$  für  $C_3$ <sup>4</sup>.  $\tau_C$  variiert zwischen 3,24 ps in DMS T05 bis 47,6 ps in FMS 131. Die Beweglichkeit der Methylgruppen zeigt eine klare Abhängigkeit vom Substituenten, der ihnen am benachbarten Siliziumatom gegenüber liegt. Dies wird in DMPMS deutlich. Die Methylgruppen  $C_1$  und  $C_3$  in diesem Makromolekül weisen verschiedene  $\tau_C$  (für  $C_1$   $\tau_C = 5,47$  ps; für  $C_3$   $\tau_C = 8,77$  ps) auf. Vergleicht man  $\tau_C$  ( $C_1$  DMPMS) mit  $\tau_C$  ( $C_1$  DMS T25) (die Makromoleküle haben die gleiche makroskopische Viskosität), so bewirkt die Substitution einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe eine Verringerung der Beweglichkeit von  $C_1$  in DMPMS. Liegt die betrachtete Methylgruppe ( $C_3$ ) gegenüber einer Phenylgruppe, dann nimmt die Beweglichkeit nochmals ab. Die teilweise (5%) Substitution einer Methylgruppe durch eine sterisch anspruchsvollere Phenylgruppe zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Beweglichkeit.

In PMS wurden 50% aller  $C_1$ -Methylgruppen durch Phenylgruppen ersetzt. Dies hat eine weitere Beweglichkeitsverringerng der verbleibenden Kettenmethylgruppen zur Folge.  $\tau_C$

---

<sup>4</sup> Anmerkung:  $C_1$  in DMS kann aufgefasst werden als  $C_3$  gegenüber einem Methylrest

steigt auf 22,0 ps. Das Makromolekül ist im Vergleich zu DMPMS deutlich in seiner Beweglichkeit gehindert.

Den eindeutigsten Substituenteneffekt zeigen die FMS. Diese weisen für C<sub>3</sub> die höchsten  $\tau_C$  ( $\tau_C$ (FMS 121) = 40,8 ps bzw.  $\tau_C$ (FMS 131) = 47,6 ps) auf. Im Vergleich dazu wird auch in den FMS der Einfluss unterschiedlicher makroskopischer Viskositäten deutlich. Der Substituenteneffekt hat auf die Beweglichkeit von C<sub>3</sub> jedoch einen größeren Einfluss.

### Korrelationszeit $\tau_C$ an C<sub>4 $\alpha$ - $\delta$</sub> in DMPMS und PMS

Aufgrund anisotroper Molekülbewegungen erhält man in PMS und DMPMS unterschiedliche Korrelationszeiten  $\tau_C$  für die einzelnen CH-Bindungen. Dies erkennt man an den unterschiedlichen Relaxationsgeschwindigkeiten für die ortho- und meta-Kohlenstoffatome in den Phenylresten auf der einen Seite (13,1 bzw. 13,7 ps in PMS; 2,06 bzw. 2,03 ps in DMPMS) und dem para-Kohlenstoffatom auf der anderen Seite (31,9 in PMS; 12,3 in DMPMS). Die T<sub>1</sub>-Relaxationszeit in para-Stellung ist größer, da wegen der bevorzugten Rotationsdiffusion des Moleküls um die Längsachse  $\tau_C(\text{para}, C_{4\delta}) > \tau_C(\text{ortho } C_{4\beta}, \text{meta } C_{4\gamma})$  gilt.

Im DMPMS sind die  $\tau_C$  aller Phenyl-Kohlenstoffatome deutlich kleiner als in PMS. Man kann hieraus auf eine höhere Beweglichkeit der Phenylreste in DMPMS schließen. Für PMS folgt, dass eine Hinderung der Phenyl-Beweglichkeit durch Nachbargruppen vorliegt.

*Tab. 4.3.4:  $\tau_C$  der untersuchten <sup>13</sup>C-Signale in ps ( $10^{-12}$ s) für die Kohlenstoffatome C<sub>4</sub> der jeweiligen Phenylgruppen in PMS und DMPMS.*

Polymer	C <sub>4<math>\beta</math></sub>	C <sub>4<math>\gamma</math></sub>	C <sub>4<math>\delta</math></sub>
PMS	13,1	13,7	31,9
DMPMS	2,06	2,03	12,3

Es könne grundsätzlich können folgende Aussagen getroffen werden:

Aus den Vergleichen der Korrelationszeiten von C<sub>1</sub> in DMS kann auf eine eindeutige Abhängigkeit der Beweglichkeit von der makroskopischen Viskosität bis ca. 70 cSt geschlossen werden. Ab dieser makroskopischen Viskosität ändert sich die Beweglichkeit von C<sub>1</sub> im Rahmen der Messgenauigkeit nur noch unwesentlich und konvergiert gegen einen

konstanten Wert von ca. 5 ps. Hieraus wird deutlich, dass in den längeren Molekülketten die Beweglichkeit von  $C_1$  von der Aktivität einzelner Segmente bestimmt wird.

Im Wacker-Polymer kann keine Verringerung der Kettengliederbeweglichkeit aufgrund der Vernetzung festgestellt werden.

Durch die Substitution wird die Beweglichkeit der verbleibenden Methylgruppe deutlich verringert. Ersetzt man 5% der Kettenmethylreste durch Phenylfunktionen, so steigt die Korrelationszeit der Methylgruppe  $C_1$  (bei gleicher makroskopischen Viskosität für DMS T25 und DMPMS) von 4,6 ps (T25) auf 5,4 ps (DMPMS). Dieser Anstieg kann nur durch sterische Hinderung der Segmentbeweglichkeit erklärt werden, da die Phenylgruppen zu weit von einander entfernt sind, um intramolekulare Wechselwirkungen zu gestatten.

$C_3$ , also die Methylgruppe direkt gegenüber der Phenylfunktion, erfährt in DMPMS sogar einen Anstieg der Korrelationszeit auf 8,8 ps.

Der Austausch von 50% der Kettenmethylreste durch Phenylfunktionen führt in PMS zu einem Anstieg von  $\tau_c$  für  $C_3$  auf 22 ps.

## 5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Erkenntnisse zum einen über die Eigenschaften von Molekülen gelöst in Polysiloxanen als auch ein Verständnis der Polysiloxaneigenschaften zu erlangen. Hierzu wurden sowohl absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Methoden als auch NMR-spektroskopische Methoden eingesetzt.

Die verwendeten Fluoreszenzsonden waren zum einen Pyren zur Bestimmung der Translationsdiffusion und zum anderen 1,4-Distyrylbenzol (DSB) zur Bestimmung der Rotationsdiffusion organischer Verbindungen in Polysiloxanen. Sauerstoff aus der Atmosphäre diente als Sonde zur Bestimmung der Translationsbeweglichkeit von Gasen in den untersuchten Polymeren.

Die verwendeten Polysiloxane hatten unterschiedliche Merkmale bezüglich der makroskopischen kinematischen Viskosität und der chemischen Beschaffenheit der Seitengruppen. So hatten die untersuchten einfachsten Siloxane, die Dimethylsiloxane (DMS) makroskopische Viskositäten von 5 – 5000 cSt. Die Viskosität wird durch die Wiederholung der Dimethylsiloxan-Einheit ( $\text{Me}_2\text{SiO}$ -, D-Einheit) bestimmt. In den untersuchten DMS lagen die Zahl der D-Einheiten zwischen  $n = 8$  und  $n = 660$ . Das schwach vernetzte Polymer der Firma Wacker (Elastosil) unterscheidet sich von den DMS nur durch die Einführung einer Ethylengruppe an den Verknüpfungspunkten.

Weiter wurden Untersuchungen an strukturell sehr ähnlichen Polysiloxanen durchgeführt. Sie unterscheiden sich im Aufbau der D-Einheiten. So sind im (Poly-) Dimethylsiloxan-Phenylmethylsiloxan-Copolymer (DMPMS) mit einer makroskopischen Viskosität von 500 cSt, bei ca. 10% der D-Einheiten eine Methylgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt. Im Homopolymer (Poly-)Phenylmethylsiloxan (PMS), welches ebenfalls eine Viskosität von 500 cSt aufweist, wurde in allen D-Einheiten eine Methylgruppe durch einen Phenylrest substituiert. In den homopolymeren 3,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxanen FMS 121 und FMS 131 wurde in den D-Einheiten eine jeweils eine Methylgruppe durch eine 3,3,3-Trifluorpropylgruppe ersetzt. Die unterschiedlichen Viskositäten der FMS werden, wie in den DMS, durch unterschiedliche Kettenlängen  $n$  erhalten.

Die Umgebungspolarität, welche durch die Polysiloxane erzeugt wird, wurde für den Fluorophor Pyren aus Fluoreszenzemissionsspektren bestimmt. Es konnten eindeutige Abhängigkeiten zwischen den III/I-Bandenverhältnissen und den Substituenten in der Polymerkette festgestellt werden. In den DMS lässt das Bandenverhältnis auf eine Umgebungspolarität schließen, die mit der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (KW)

vergleichbar ist. Dies gilt ebenso für das vernetzte Siloxan von Wacker. Aus den III/I-Verhältnissen aus den Versuchen in DMPMS und PMS kann man schließen, dass es möglich ist, durch die Einführung von Phenylgruppen in das Polymer Umgebungspolaritäten zu schaffen, die Mischungen zwischen aliphatischen und aromatischen KW entsprechen. Mit der Substitution von Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluoropropylreste erhält man eine Umgebungspolarität für Pyren wie man sie normalerweise in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform findet.

Die Translationsdiffusion von Pyren wurde mittels der dynamischen Excimerbildung von Pyren verfolgt. Einen bezeichnenden Einfluss der makroskopischen Viskosität der Polysiloxane auf die translatorische Beweglichkeit von Pyren kann nicht gefunden werden. Zwar findet man in DMS bis ca. 50 cSt mit anwachsender Viskosität eine deutliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Pyren, für höhere Viskositäten bewegen sich die Unterschiede zwischen den Diffusionskoeffizienten im Bereich der Messfehler. Das vernetzte Polymer Elastosil der Firma Wacker weist keinen wesentlichen Unterschied bezüglich des Diffusionskoeffizienten für Pyren im Vergleich zu den untersuchten DMS auf.

In den FMS wurde ebenfalls mit steigender Zähigkeit des Polymers eine Verringerung des Translationsdiffusionskoeffizienten gefunden, aber man kann, da nur 2 Polymere dieser Art untersucht wurden, keine weiteren Annahmen über den Verlauf bezüglich der Viskositätsabhängigkeit der Translationsbeweglichkeit von Pyren machen.

Signifikant sind jedoch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Pyren in Polysiloxanen gleicher makroskopischer Viskosität aber mit unterschiedlichen D-Einheiten. Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten von Pyren in PMS, DMPMS und DMS T25 (diese Polysiloxane weisen alle eine Viskosität von 500cSt auf), so findet man eine eindeutige Abhängigkeit der Pyrenbeweglichkeit vom Anteil von Phenylresten im Polymer. Ebenso erhält man in den FMS deutlich kleinere Diffusionskoeffizienten für als in vergleichbaren DMS. Man muss davon ausgehen, dass die Beweglichkeit von Pyren in Polysiloxanen kaum durch die makroskopische Viskosität, aber eindeutig durch die Art der D-Einheiten bestimmt wird.

Die molekulare Beweglichkeit von Sauerstoff wurde anhand der Fluoreszenzlöschung von angeregtem Pyren bestimmt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in den untersuchten Polysiloxanen ist vergleichbar mit der in ‚normalen‘ organischen Lösungsmitteln. Für die DMS wurden keine signifikanten Unterschiede gefunden. Anders verhält es sich in FMS bzw. PMS.

In den FMS und in PMS sind die Diffusionsgeschwindigkeiten für O<sub>2</sub> eindeutig kleiner als in den DMS. Die Diffusion von Gasen ist demnach hauptsächlich von den D-Einheiten und kaum von der makroskopischen Viskosität abhängig.

Die Rotationsbeweglichkeit von DSB wurde durch die Bestimmung der Fluoreszenz-anisotropie aus stationären ( $r_{\text{stat}}$ ) und dynamischen ( $r_{\text{dyn}}$ ) Messungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Polysiloxanen bei Raumtemperatur bestimmt. In ausgewählten Polysiloxanen wurden außerdem temperaturhängige Messungen zum Verlauf der Fluoreszenz-anisotropie durchgeführt.

Für die berechneten Korrelationszeiten  $\tau_{\text{rot}}$  erhält man in den Kohlenwasserstoffen eine gute Übereinstimmung mit der Stokes-Einstein-Theorie. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\tau_{\text{rot}}$  und der makroskopischen Viskosität  $\eta$ .

Diese Befunde für DSB können in den verwendeten Polysiloxanen nicht bestätigt werden. Die Rotationsbeweglichkeit von DSB in DMS nimmt mit zunehmender makroskopischer Viskosität zwar stetig ab, doch für unendlich hohe Viskositäten konvergiert die Rotationskorrelationszeit gegen ein Maximum. In den FMS und in PMS ist die Rotationsbeweglichkeit von DSB deutlich gehindert. Dies ist an den Rotationskonstanten ersichtlich, die um rund den Faktor 10 kleiner sind als in den DMS. Eine Zwischenstellung nimmt hier das Copolymer DMPMS ein. Die Rotationskorrelationszeit von DSB liegt in diesem Siloxan zwischen denen in höherviskosen DMS und PMS. In Elastosil ist im Vergleich zu den DMS keine Hinderung der Rotation feststellbar. Die Vernetzung hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Rotationsbeweglichkeit von DSB.

Wie im Fall der Translationsdiffusion von Pyren ist die Rotationsbeweglichkeit von DSB weniger von der makroskopischen Viskosität der untersuchten Polysiloxane als vielmehr von den Substituenten an der D-Einheit abhängig.

Aus temperaturabhängigen Messungen der Fluoreszenz-anisotropie wurden die Aktivierungsenergien der Rotationsdiffusion von DSB bestimmt. Die kleinsten Aktivierungsenergien wurden für die DMS T05 und T15 berechnet. In DMS T25 und DMPMS liegen die Aktivierungsbarrieren für DSB etwas höher. Die höchsten Rotationsbarrieren findet man in den beiden FMS und in PMS. Auch für die Aktivierungsbarriere der Rotationsbeweglichkeit von DSB erhält man weniger eine Abhängigkeit der Rotation von der makroskopischen Viskosität als vielmehr eine Abhängigkeit von der Art der D-Gruppen.

Aus den dynamischen NMR-Daten können nachfolgende Schlüsse gezogen werden. Vergleicht man die Korrelationszeiten von C<sub>1</sub> in DMS kann für niedrige Viskositäten auf eine



Abhängigkeit der Beweglichkeit von der makroskopischen Viskosität geschlossen werden. Für höhere makroskopische Viskositäten ändert sich die Beweglichkeit von  $C_1$  im Rahmen der Messgenauigkeit nur noch unwesentlich und konvergiert gegen einen konstanten Wert. Hieraus wird deutlich, dass in den längeren Molekülketten die Beweglichkeit von  $C_1$  von der Aktivität einzelner Segmente bestimmt wird.

Im Wacker-Polymer kann keine Verringerung der Kettengliederbeweglichkeit aufgrund der Vernetzung festgestellt werden.

Durch die Substitution wird die Beweglichkeit der verbleibenden Methylgruppen deutlich verringert. Ersetzt man 5% der Kettenmethylreste durch Phenylfunktionen, so steigt die Korrelationszeit der Methylgruppe  $C_1$ . Dieser Anstieg kann nur durch sterische Hinderung der Segmentbeweglichkeit erklärt werden, da die Phenylgruppen zu weit von einander entfernt sind, um intramolekulare Wechselwirkungen zu gestatten. Der Austausch von 50% der Kettenmethylreste durch Phenylfunktionen führt in PMS zu einem weiteren Anstieg der Korrelationszeit. Die 3,3,3-Trifluorpropylgruppe als Substituent vermindert die  $C_3$ -Beweglichkeit nochmals.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass fluoreszenz- und NMR-spektroskopische Methoden zur Ermittlung von molekularen Beweglichkeiten eingesetzt werden können. Es ergeben sich für die unterschiedlichen Bewegungsformen ähnliche Verläufe.

Weiter konnte gezeigt werden, dass die molekulare Beweglichkeit von organischen Molekülen und Sauerstoff weniger durch die makroskopische Viskosität als durch die strukturellen Unterschiede der Polymere bestimmt wird.

## 6. Literatur

- [Ber65] I.B. Berlman; Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York, 1965
- [Bir63] J.B. Birks, D.J. Dyson, J.H. Munro; Proc. Roy. Soc., A 275, 1963, 575
- [Bir70] J.B. Birks; Photophysics of Aromatic Molecules; John Wiley, New York 1970
- [Bir75] J.B. Birks, Rep. Prog. Phys., 38, 1975, 903
- [Bou74] J. Boutagy, R. Thomas; Chem. Rev., 74, 1974, 87
- [Bre75] E. Breitmaier; K.-H. Spohn, S. Berger; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14, 1975, 144
- [Bus80] T.E. Bush, G.W. Scott; J. Phys. Chem., 85, 1980, 144
- [Can94] D. Canet; NMR – Konzepte und Methoden, Springer-Lehrbuch, Berlin, 1994
- [Chu90] Chu, D.Y., Thomas, J.K.; Macromolecules, 23, 1990, 2217-2222
- [Con 84] D.V. O'Conner, D. Phillips; Time-Correlated Single Photon Counting, Academic Press, 1984
- [Cow76] J.M.G. Cowie; Chemie und Physik der Polymeren; 1. Aufl., Verl. Chemie, Weinheim, 1976
- [Dod79] K. Dodgson, D.J. Bannister, J.A. Semlyen; Polymer, 21, 1980, 663
- [Dün04] J. Dünkel; Dissertation, Universität Tübingen, 2004
- [Ege05] H.J. Egelhaaf; Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 2005
- [Ein05] A. Einstein; Ann. Phys.; 17, 1905, 549
- [Ein06] A. Einstein; Ann. Phys.; 19, 1906, 371
- [För54] K. Kasper, Th. Förster; Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main) N.F. 1, 1954, 275
- [För69] T. Förster; Angew. Chem.; 81, 1969, 364
- [För82] T. Förster; Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1982
- [Fri92] H. Friebolin; Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie; VCH, Weinheim, 1992
- [Gie53] A. Gierer, K.Z. Wirtz; Z. Naturforsch., 8a, 1953, 532
- [Gie00] J. Gierschner, Dissertation, Universität Tübingen, 2000
- [Gie04] J. Gierschner; D. Oelkrug; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 8, American Scientific Publishers 2004

- [Gün92] H. Günther; ,NMR-Spektroskopie; Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Auflage, 1992
- [Ham53] Joe S. Ham; J. Chem. Phys., 21, 1953, 756
- [Hec82] R. F. Heck; in: "Organic Reactions", Dauben, W. G. et al. (Eds), John Wiley and Sons Inc. New York, 1982
- [Hol01] E. Holder; Dissertation, Universität Tübingen, 2001
- [Hoo95] J.C. Hooker; J.M. Torkelson; Macromolecules, 28, 1995, 7683
- [Kri78] N.R. Krishna, D.G. Agresti, J.D. Glickson, R. Walter; Biophys J., 24, 1978, 791
- [Kal77] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas; J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 2039
- [Kal84] H.O. Kalinowski, S. Berger; S. Braun; <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1984
- [Lak83] J.R. Lakowicz; Principles of Fluorescence Spectroscopy; Plenum Press, New York, 1983
- [Lak99] J.R. Lakowicz; Principles of Fluorescence Spectroscopy zweite Auflage; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999
- [Lec96] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier; Makromolekulare Chemie; Birkhäuser Verlag, Basel, 1996
- [Lip57] E. Lippert, Z. Elektrochemie, 61, 1957, 962
- [Lip69] W. Liptay, Angew. Chemie, 81, 1969, 195
- [Mei92] H. Meier; Angew. Chemie, 104, 1992, 1425
- [Nak71] A. Nakajima, Bull. Chem. Soc. of Jap., 44, 1971, 3273
- [Neu00] D. Neuhaus, M. P. Williamson; The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, John Wiley, NewYork, 2000
- [Ole88] A. F. Olea, J. K. Thomas; J. Am. Chem. Soc., 110, 1988; 4494
- [Ole89] A. F. Olea, J. K. Thomas; Macromolecules, 22, 1989, 1165
- [Ons36] L. Onsager; J. Am. Chem. Soc., 58, 1936, 1486
- [Per26] F. Perrin; J. Phys. Radium 7, 1926, 390
- [Per36] F. Perrin; Acta Physica Polon., 5, 1936, 335
- [Rei94] C. Reichardt; Chem. Rev., 94, 1994, 2319
- [Sel39] P. Selenyi; Phys. Rev., 56, 1939, 477

- [Sie69] A. E. Siegrist, P. Liechti, H.R. Meaer, K. Weber; *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, 2521
- [Smo17] M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, 92, 1917, 129
- [Spe69] R.D. Spencer, G. Weber; *J. Chem. Phys.*, 52, 1969, 1654
- [Sta00] U. Stalmach, H. Detert; *J. Prakt. Chem.*, 342, 2000, 10
- [Ste91] R.F. Steiner in *Topics of Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 2, ed. By J.R. Lackowicz, NY 1991
- [Sto56] G.G. Stokes; *Trans Cambridge Philos. Soc.*, 9, 1856, 8
- [Str62] S.J. Strickler, R.A. Berg; *J. Chem. Phys.*, 37, 814, 1962
- [Str99] B. Strehmel, V. Strehmel, M. Younes; *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, 37, 1999, 1367
- [Sup90] P. Suppan; *J. Photochem. Photobiol. A*, 50, 1990, 293
- [Van74] J.M. Vanderkooi; J.B. Callis; *Biochem.*, 13, 1974, 4000
- [Web66] G. Weber; *Polarisation of the Fluorescence of solutions*, in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, D.M. Hercules (Editor); John Wiley & Sons, New York, 1966
- [Web72] G. Weber, C.G. Belford, R.L. Belford; *Proc. Nat. Acad. Sci.; USA*; 69; 1972; 1392
- [Web99] J.C. Weber; *Diplomarbeit; Universität Tübingen*, 1999
- [Wil55] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, 3701
- [Win93] F.M. Winnik; *Chem. Rev.*, 93, 1993, 587

## 7. Anhang

Es folgen Messdaten zu temperaturabhängigen Messungen von Rotationskorrelationszeiten von DSB in Polysiloxanen.

*Tabellen 7.1 a-g: Temperaturabhängigkeiten der stationären Fluoreszenzanisotropie  $r_{stat}$  und der Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_F$  von DSB in Polysiloxanen; berechnete Rotationskorrelationszeiten  $\tau_{rot}$*

*Tab. 7.1a: DSB in FMS 121*

<b>T / K</b>	<b><math>r_{stat}</math></b>	<b><math>\tau_F / 10^{-9} \text{ s}</math></b>	<b><math>\tau_{rot} / 10^{-9} \text{ s}</math></b>
268	0,313	1,93	11,3
276	0,298	2,02	7,57
284	0,264	2,04	4,62
293	0,238	2,13	3,56
302	0,186	2,16	2,07
304	0,186	2,12	2,04
311	0,160	2,17	1,58
321	0,121	2,15	1,002
330	0,114	2,13	0,914
340	0,0679	2,11	0,459

Tab. 7.1b: DSB in FMS 131

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b><math>\tau_F / 10^{-9} \text{s}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{rot}} / 10^{-9} \text{s}</math></b>
269	0,316	1,77	8,79
276	0,307	1,80	7,64
284	0,293	1,85	6,19
293	0,267	1,88	4,41
302	0,241	1,91	3,32
312	0,210	1,96	2,41
321	0,182	1,97	1,82
330	0,166	1,98	1,53
340	0,125	2,00	0,975

Tab. 7.1c: DSB in DMPMS

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b><math>\tau_F / 10^{-9} \text{s}</math></b>	<b><math>\tau_{\text{rot}} / 10^{-9} \text{s}</math></b>
269	0,198	1,43	1,55
276	0,188	1,45	1,42
284	0,163	1,52	1,14
293	0,138	1,56	0,889
303	0,114	1,62	0,692
312	0,0995	1,64	0,583
321	0,0836	1,72	0,484
331	0,0723	1,76	0,414
341	0,0555	1,81	0,309

Tab. 7.1d: DSB in PMS

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b>τ<sub>F</sub> / 10<sup>-9</sup> s</b>	<b>τ<sub>rot</sub> / 10<sup>-9</sup> s</b>
271	0,344	1,05	10,01
278	0,335	1,07	8,08
284	0,330	1,09	7,21
293	0,323	1,10	6,25
301	0,298	1,11	4,01
310	0,276	1,13	3,02
318	0,244	1,14	2,05
320	0,247	1,14	2,1
327	0,223	1,15	1,64
336	0,193	1,16	1,19

Tab. 7.1e: DSB in DMS T25

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b>τ<sub>F</sub> / 10<sup>-9</sup> s</b>	<b>τ<sub>rot</sub> / 10<sup>-9</sup> s</b>
269	0,158	1,64	1,07
277	0,140	1,68	0,909
285	0,120	1,73	0,74
293	0,103	1,77	0,617
303	0,0847	1,83	0,491
313	0,0736	1,88	0,424
323	0,0589	1,94	0,334
333	0,0476	1,99	0,269
343	0,0447	2,05	0,258

Tab. 7.1f: DSB in DMS T05

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b>τ<sub>rot</sub> / 10<sup>-9</sup>s</b>
269	0,0780	0,42
276	0,0655	0,35
285	0,0551	0,29
293	0,0462	0,25
303	0,0387	0,21
313	0,0317	0,17
322	0,0274	0,15
331	0,0226	0,13
341	0,0198	0,11

Tab. 7.1g: DSB in DMS T15

<b>T / K</b>	<b>r<sub>stat</sub></b>	<b>τ<sub>rot</sub> / 10<sup>-9</sup>s</b>
270	0,13	0,79
275	0,12	0,72
282	0,11	0,65
284	0,1	0,58
289	0,096	0,55
293	0,088	0,50
297	0,082	0,46
302	0,074	0,41
306,5	0,067	0,37
311	0,064	0,36



Tab. 7.2: Viskosität  $\eta$  und  $O_2$ -Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{TransO}_2}$  in verschiedenen Lösungsmitteln [Bir70]

Lösungsmittel	$\eta$ /cSt (293K)	$D_{\text{TransO}_2} / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
n-Oktanol	7,5	1,6
iso-Butanol	3,2	2,4
iso-Propanol	1,7	3,3
Ethanol	0,95	3,9
Benzol	0,58	5,7
n-Heptan	0,29	5,6
Aceton	0,25	9,0
Cyclohexan	0,76	5,3
Wasser	0,95	2,3

### Symbole und Abkürzungen

- $\alpha$  Polarisierbarkeit,  
Winkel zwischenabsorbierendem und emittierendem Dipol  
natürlicher Absorptionskoeffizient
- $\gamma_{\text{H}}$  gyromagnetisches Verhältnis des Protons ( $2,6752 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ )
- $\gamma_{\text{C}}$  gyromagnetisches Verhältnis des Kohlenstoffs ( $0,6726 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ )
- $\epsilon$  relative Dielektrizitätszahl  
molarer dekadische Extinktionskoeffizient
- $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante
- $\eta$  Viskosität
- $\mu$  Dipolmoment
- $\nu$  Wellenzahl des Lichts
- $\rho$  Dichte
- $\tau_i$  Abklingzeit des Prozesses i
- $\tau_{\text{C}}$  Korrelationszeit
- $\tau_{\text{F}}$  Fluoreszenzlebensdauer
- $\tau_{\text{rot}}$  Rotationskorrelationszeit
- $\Phi_i$  Quantenausbeute des Prozesses i

$\varphi$	Winkelgeschwindigkeit
$\omega$	Frequenz
A	absorbierte Lichtmenge, präexponentieller Faktor
B	Magnetfeld
C	Konstante
$C_i$	Kohlenstoffatom einer Methylgruppe
c	Konzentration
cps	counts per second, Zählrate
$c_0$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$D_{\text{Trans}}$	Translationsdiffusionskoeffizient
$D_{\text{rot}}$	Rotationsdiffusionskoeffizient
E	Extinktion
$E_A$	Aktivierungsenergie
F	Kraft
f	Formfaktor
$f_{\text{Trans}}$	Translationsreibungskoeffizient
$f_{\text{rot}}$	Rotationsreibungskoeffizient
G	Gitterfaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum ( $6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ )
I	Lichtintensität
$I_0$	Intensität des Primärlichts
$I_{\text{abs}}$	Intensität des absorbierten Lichts
$I_F$	Intensität des Fluoreszenzlichts
$I_{\text{hh}}$	Intensität bei horizontaler Anregung und horizontaler Detektion
$I_{\text{hv}}$	Intensität bei horizontaler Anregung und vertikaler Detektion
$I_{\text{vh}}$	Intensität bei vertikaler Anregung und horizontaler Detektion
$I_{\text{vv}}$	Intensität bei vertikaler Anregung und vertikaler Detektion
J	spektrale Dichte
k	Absorptionskonstante, Boltzmannkonstante ( $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$k_i$	Ratenkonstante des Prozesses i

l	Schichtdicke
M	Magnetisierung, Molmasse
N	Teilchenzahl
$N_A$	Avogadrozahl ( $6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
n	Brechungsindex, Zahl der Kettenglieder
p	Wahrscheinlichkeit
R	Gaskonstante ( $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
r	Partikelradius
$r_0$	intrinsische Anisotropie
$r_F$	Fluoreszenzanisotropie
$r_i$	Wechselwirkungsradius der Komponente i
$r_{\text{stat}}$	stationäre Fluoreszenzanisotropie
T	Transmission, Temperatur
t	Zeit
V	Volumen, Molekülvolumen
v	Geschwindigkeit
x	Größenparameter

**Meine akademischen Lehrer waren:**

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, H. Rau, K. Schierbaum, V. Schurig, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, Ch. Ziegler

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Weber

Vorname: Jens Christian

Geburtsdatum: 18. November 1968

Geburtsort: Tübingen

Familienstand: ledig

### **Schulausbildung:**

1975 – 1979 Grund- und Hauptschule Dußlingen

1979 – 1988 Keplergymnasium Tübingen  
Abschluss am 4. Mai 1988 mit der allgemeinen Hochschulreife

### **Zivildienst**

1988 – 1990 Arbeiter-Samariter-Bund Neckar/Alb; Rettungshelfer

### **Studium**

10/90 – 09/99 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

08/93 Vordiplomprüfungen

03/99 Hauptdiplomprüfungen

03/99 – 10/99 Durchführung der Diplomarbeit am Institut für physikalische und theoretische Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. D. Oelkrug; Titel:  
„Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Molekülbeweglichkeiten in Polysiloxanen und linearen Alkanen“  
  
Abschluss am 28. Oktober 1999 als Diplom Chemiker

12/99 – 07/05: Anfertigung meiner Dissertation bei Prof. Dr. D. Oelkrug; Arbeitstitel  
„Molekulare Beweglichkeit in linearen Polysiloxanen“

### **Berufliches**

01/00 – 07/05 Anstellung als geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für physikalische und theoretische Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen zur Betreuung des physikalisch-chemischen Praktikums

04/00 – 12/00 wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Tübingen im Rahmen des Projekts „Molekulare Mustererkennung“ der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)

01/01 – 09/01 Anstellung als geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für physikalische und theoretische Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen zur Betreuung des physikalisch-chemischen Praktikums für Biochemiker und für Fortgeschrittene Studenten der Chemie

10/01 – 07/05 Mitglied im Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ der DFG