



Nanopartikel-Komposite aus Titandioxid- Nanopartikeln und schwefelhaltigen Polyimiden für optische Anwendungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Miroslav Mrsevic
aus Mettmann

Düsseldorf, Mai 2009

aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Staudt
Koreferent: Prof. Dr. H. Ritter

Tag der mündlichen Prüfung:
19.05.2009

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Frau Prof. Dr. Claudia Staudt für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die Aufgabenstellung sowie die Betreuung dieser Arbeit besonders danken.

Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die schöne Zeit während der Promotion.

Weiterhin danke ich meinen Kooperationspartnern, die viele Messungen in dieser Arbeit ermöglicht haben. Herrn Dr. Achim Walter Hassel, Herrn Dr. Daniel Sanders und Herrn Dr. Andrew J. Smith vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf danke ich für die Ermöglichung der Wasserdampfsorptionsmessungen sowie für die Hilfe bei den REM-Aufnahmen. Herrn Dr. Patrick Kölsch und Herrn Volker Kurz vom Forschungszentrum Karlsruhe danke ich für die Durchführung der Ellipsometriemessungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Werdegangs danken. Meiner Freundin danke ich für ihre Hilfestellungen und Ratschläge sowie das Lesen und Korrigieren dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Zusammenfassungen	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Summary	3
2 Einleitung und Zielsetzung	5
2.1 Kunststoffe als Glasersatz	5
2.2 Kunststoffe und Gläser im Vergleich	8
2.3 Stand der Forschung	11
2.3.1 Beschichtung von Kunststoffoberflächen	11
2.3.2 Synthese von Kunststoffen mit hohem Heteroatomgehalt	12
2.3.3 Nanopartikelfunktionalisierung von Kunststoffen	13
2.3.4 Polyimide für optische Anwendungen	15
2.4 Motivation und Zielsetzung	17
3 Theoretische Grundlagen	19
3.1 Definition und Messung des Brechungsindex	19
3.1.1 Brechungsindex und Abbé-Zahl	19
3.1.2 Messung des Brechungsindex und der Abbé-Zahl	22
3.1.2.1 Methode der Prismenkopplung	23
3.1.2.2 Methode der Ellipsometrie	23
3.2 Polyimide als optische Kunststoffe	26
3.2.1 Eigenschaften der Polyimide	26
3.2.2 Synthese von Polyimiden	27
4 Experimenteller Teil	30
4.1 Synthese der verwendeten Polyimide	30
4.1.1 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide	32
4.1.2 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide	33
4.1.3 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide	34
4.1.4 6FDA-4,4'-DDS/DABA Copolyimide	35
4.1.5 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide	36
4.1.5.1 Synthese mittels chemischer Imidisierung	36
4.1.5.2 Synthese mittels thermischer Imidisierung	37
4.1.6 6FDA-2,2'-Dithiodianilin/DABA Copolyimide	38
4.1.7 Synthese des 3,3'-Diaminodiphenylsulfids	38
4.2 Herstellung der Polymerfilme	40
4.2.1 Herstellung von Polymerfilmen durch Abdampfen einer Polymerlösung	41
4.2.2 Herstellung durch Rakeln von Polymerlösungen	41
4.3 Herstellung von Nanopartikel-Kompositen	43

4.4	<i>Charakterisierung der Polyimide und Copolyimide</i>	43
4.4.1	Polyimidcharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie	43
4.4.2	Polyimidcharakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	45
4.4.3	Molmassenbestimmung mittels GPC	45
4.4.4	Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels DSC	45
4.4.5	Bestimmung des Nanopartikelgehalts der Nanopartikel-Komposite mittels TGA	47
4.4.6	REM Aufnahmen der Polymere und Nanopartikel-Komposite	48
4.4.7	Wasserdampfsorptionsmessungen	48
4.4.8	Transparenzmessungen mittels UV/VIS	49
4.4.9	Brechungsindexmessungen	52
5	Diskussion der Ergebnisse	54
5.1	<i>Synthese und Charakterisierung der Polymere</i>	54
5.1.1	Untersuchung der Polyimide mittels ¹ H-NMR Spektroskopie	54
5.1.1.1	Probenvorbereitung für die ¹ H-NMR Spektroskopie	54
5.1.1.2	¹ H-NMR von 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimiden	56
5.1.1.3	¹ H-NMR von 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden	59
5.1.1.4	¹ H-NMR von 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimiden	61
5.1.1.5	¹ H-NMR von 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimiden	64
5.1.1.6	Diskussion der Bestimmung der Diaminverhältnisse	66
5.1.2	Charakterisierung mittels IR Spektroskopie	67
5.1.2.1	Verfolgung der thermischen Imidisierung	68
5.1.2.2	Bestimmung des DABA-Gehalts von 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden	70
5.1.3	Molmassenbestimmung mittels GPC	76
5.1.4	Glasübergangstemperaturen der Polyimide	78
5.2	<i>Nachweis von TiO₂-Nanopartikeln in DABA-Copolyimiden</i>	81
5.2.1	REM-Aufnahmen von Nanopartikel-Kompositen	81
5.2.2	FTIR-Spektren von TiO ₂ -Nanokompositen	86
5.2.3	TGA-Messungen an Nanopartikel-Kompositen	88
5.3	<i>Wasserdampfsorption und optische Eigenschaften der Polyimide, Copolyimide und Nanopartikel-Komposite</i>	91
5.3.1	Wasserdampfsorption der schwefelhaltigen (Co)polyimide und ihrer Nanopartikel-Komposite	91
5.3.1.1	Ermittelte Wasserdampfsorptionen	91
5.3.1.2	Fehlerbetrachtung der Wasserdampfsorptionsmessungen	92
5.3.1.3	Vergleich mit anderen optischen Kunststoffen	94
5.3.2	UV/VIS-Aufnahmen zur Bestimmung der Transparenz	96
5.3.2.1	Einfluss der Probenherstellung	96
5.3.2.2	Einfluss der Diamine	99
5.3.2.3	Transparenzmessungen an Nanopartikel-Kompositen	101
5.3.2.4	Vergleich mit anderen optischen Polymeren	102
5.3.3	Bestimmung der Brechungsindizes der Polymere und Nanopartikel-Komposite	103
6	Ausblick	107

7	Literaturverzeichnis	109
8	Anhang	113
8.1	<i>Verwendete Geräte und Methoden</i>	113
8.2	<i>Verwendete Substanzen und deren Reinigung</i>	114
8.3	<i>Polyimidsynthesen</i>	115
8.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift der Copolyimide	115
8.3.2	Ansatztabellen der synthetisierten (Co)polyimide	117
8.3.2.1	6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	117
8.3.2.2	6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	118
8.3.2.3	6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide	119
8.3.2.4	6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide	120
8.4	<i>GPC-Spektren der (Co)polyimide, UV-Detektor</i>	122
8.4.1	6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	122
8.4.2	6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	124
8.4.3	6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide	127
8.4.4	6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide	129
8.5	<i>FTIR-Spektren der synthetisierten (Co)polyimide</i>	131
8.5.1	6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	131
8.5.2	6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide	131
8.5.3	6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide	132
8.5.4	6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide	132

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

In der Industrie für optische Endanwendergeräte, wie beispielsweise Digitalkameras und Mobiltelefone mit integrierten Kameras, steigt der Bedarf an kostengünstigen, leicht verarbeitbaren Kunststoffen mit sehr guten optischen Eigenschaften. Mit diesen Kunststoffen sollen herkömmliche Gläser in Optiken ersetzt werden, um Kosten sowie den Aufwand der Verarbeitung in der Herstellung zu senken. Diese Kunststoffe sollten neben hohen Brechungsindizes und einer niedrigen optischen Dispersion eine hohe Transparenz sowie Farblosigkeit aufweisen. Des Weiteren sollten diese optischen Kunststoffe möglichst unempfindlich gegen äußere Einflüsse wie Luftfeuchtigkeit oder hohe Temperaturen sein.

In der Literatur werden verschiedene Klassen von Kunststoffen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften beschrieben. Neben klassischen Kunststoffen wie PMMA und Polycarbonat werden vorwiegend schwefelhaltige Kunststoffe aufgrund ihrer hohen Brechzahlen untersucht. Über Polyimide liegen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften nur bedingt Daten vor. Um die Klasse der Polyimide bezüglich ihrer Eignung als potentiell Linienmaterial zu untersuchen, wurden verschiedene Polyimide und Copolyimide synthetisiert und aus diesen Polymeren in Verbindung mit Titandioxid-Nanopartikeln entsprechende Nanopartikel-Komposite hergestellt.

Innerhalb dieser Arbeit wurden lösliche, schwefelhaltige Polyimide und Copolyimide hergestellt. Dabei handelt es sich um 6FDA-4,4'-SDA/DABA m:n und 6FDA-3,3'-DDS/DABA m:n Polyimide und Copolyimide mit den Verhältnissen m:n = 1:0, 19:1, 9:1, 4:1. Des Weiteren wurden Nanopartikel-Komposite aus den synthetisierten Copolyimiden und 50x20 nm großen TiO₂-Nanopartikeln (Rutil-Modifikation) hergestellt.

Die chemische Charakterisierung der Copolyimide wurde mittels ¹H-NMR und FTIR-Spektroskopie durchgeführt. Weiterhin wurden die mittleren Molekulargewichte aller Polyimide und Copolyimide mittels Gelpermeationschromatografie bestimmt, ihre Glasübergangstemperaturen wurden durch Differentielle Kalorimetrie ermittelt. Der erwartete DABA-Gehalt der synthetisierten Copolyimide konnte durch Kombination der Ergebnisse aus den GPC-, NMR -und FTIR-Messungen verifiziert werden.

Die Einmischung der Nanopartikel in die Copolyimide konnte mittels REM-Aufnahmen, TGA-Messungen und FTIR-Spektren nachgewiesen werden. Die REM-Aufnahmen von Filmquerschnitten zeigen dispergierte Nanopartikel im Polymermaterial. Mittels TGA-Messungen konnte der Nanopartikelgehalt der Nanopartikel-Komposite näherungsweise bestimmt werden. Diese ergeben für 6FDA-4,4'-SDA/DABA m:n Copolyimide einen Gehalt an TiO_2 von 2,6-5,3 Gew. %. Bei den 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimiden beträgt der Gehalt an TiO_2 0,5-1,9 Gew. %. In den FTIR-Spektren der Nanopartikel-Komposite konnte eine Wechselwirkung zwischen der Carboxylgruppe des DABA und den TiO_2 -Nanopartikeln beobachtet werden, welche auf eine Adsorption der Carboxylgruppen der Copolyimide an der TiO_2 -Nanopartikeloberfläche schließen lässt.

Die optischen Eigenschaften der Copolyimide und Nanopartikel-Komposite wurden mittels UV/VIS Spektroskopie und Ellipsometrie bestimmt. Ferner wurde die Wasserdampfsorption der Copolyimide und Nanopartikel-Komposite ermittelt. Die UV/VIS-Spektren der 6FDA-4,4'-SDA/DABA m:n Copolyimide zeigen Cut-off-Wellenlängen von durchschnittlich 430 nm. Die 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide weisen etwas geringere Cut-off-Wellenlängen von durchschnittlich 390 nm auf.

Alle Copolyimide zeigen gute Transparenzen von 85 bis 90 %. Die 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide sind farblos, wohingegen die 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide eine gelbliche Färbung aufweisen. Die Nanopartikel-Komposite zeigen hinsichtlich der Farbigkeit und Transparenz keine messbaren Unterschiede zu den Copolyimiden ohne TiO_2 -Nanopartikel.

Die Brechungsindizes aller Copolyimide und Nanopartikel-Komposite liegen über 1,6, die Abbé-Zahlen betragen 22-39. Grundsätzlich weisen die Nanopartikel-Komposite größere Brechungsindizes und Abbé-Zahlen auf als die reinen Copolyimide. Herausragend sind die Werte des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Nanopartikel-Komposits mit einem Brechungsindex von 1,66 und einer Abbé-Zahl von 39. Die Wasserdampfsorptionen der Copolyimide und Nanopartikel-Komposite liegen im Bereich von 0,03-0,25 Gew. %, so dass sie mit kommerziellen optischen Kunststoffen mit den niedrigsten Wasserdampfsorptionen konkurrieren können.

1.2 Summary

The industry of optical consumer-electronics, for example digital cameras and mobile phones with integrated cameras demand novel, cost-sensitive polymeric materials with excellent optical properties and good processability in order to substitute conventional glass in the lens-production. These polymers should have a high refractive index, a low optical dispersion and a high transparency in the visible light spectrum. Secondary, the optical plastics should be impassible to environmental factors like high temperatures or moisture. To evaluate the polymeric class of polyimides concerning their suitability for the fabrication of optical lenses, several polyimides and copolyimides have been synthesized and TiO₂-nanoparticle-composits have been made thereof.

Literature describes the optical properties of several classes of polymers Besides of the common optical plastics, for example PMMA and polycarbonate, preferrably polymers with a high sulphur content are investigated because of their high refractive indices. Only few reports about the optical properties of polyimides are available so far. Within this work, soluble, sulphur-containing polyimides and copolyimides with the molecular structures 6FDA-4,4'-SDA/DABA m:n and 6FDA-3,3'-DDS/DABA m:n with diamine ratios of m:n = 1:0, 19:1, 9:1 and 4:1 have been synthesized. Nanoparticle-composits with rutile type 50x20 nm TiO₂-nanoparticles have been made thereof. The chemical characterisation of the copolyimides has been performed via ¹H-NMR and FTIR spectroscopy. Furthermore average molecular weights and the glass transition temperatures of the polymers have been determined via GPC and DSC. The anticipated DABA content of the synthesized copolyimides could be verified by a combination of GPC, NMR and FTIR measurements.

The implementation of nanoparticles has been satisfactorily shown by SEM-images, TGA-measurements and FTIR-spectroscopy. Cross-section SEM images of nanoparticle-composite films showed finely dispersed nanoparticles. TGA measurements approximately determined the content of TiO₂ in nanoparticle-composites. The TiO₂ content in nanoparticle-composites made of 6FDA-4,4'-SDA/DABA copolyimides is 2.6-5.3 mass percent high. Nanoparticle-composites made of 6FDA-3,3'-DDS/DABA copolyimides show a TiO₂ content of 0.5-1.9 mass percent.

FTIR spectra gave evidence of an interaction between the nanoparticles and the carboxyl groups of all polymers in the nanoparticle-composites. This can be interpreted as an index of an adsorption of the carboxyl groups to the nanoparticle surface.

The optical properties of copolyimides and nanoparticle-composites have been measured via UV/VIS spectroscopy and ellipsometry.

Additionally, water sorption experiments have been made. 6FDA-4,4'-SDA/DABA copolyimides show cut-off wavelengths in the average of 430 nm, 6FDA-3,3'-DDS/DABA copolyimides show slightly lower cut-off wavelengths of around 390 nm. While the 6FDA-4,4'-SDA/DABA copolyimides are light yellow, all 6FDA-3,3'-DDS/DABA copolyimides are colourless. All copolyimides show good transparencies in the average about 85-90 %. There is no measurable difference between the nanoparticle-composites and the copolyimides concerning their transparency and colour. The refractive indices of all copolyimides and nanoparticle-composites are higher than 1.6, the Abbé numbers are between 22 and 39. In general, the nanoparticle-composites obtain higher refractive indices and Abbé numbers than the pure copolyimides. The optical properties of the 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 nanoparticle-composite are extraordinary high, showing a refractive index of 1,66 and an Abbé number of 39.

The water sorption of the copolyimides and the nanoparticle-composites is very low, averaging 0.03-0.25 mass percent. With that low water sorption, these copolyimides and the nanoparticle composites made thereof can compete with commercially available plastics which can be used for optical applications, obtaining the lowest water sorption.

2 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst die Motivation, konventionelle Gläser in optischen Anwendungen durch Kunststoffe zu ersetzen, kurz erläutert. Anschließend wird ein Überblick über die momentan erhältlichen, optischen Kunststoffe und ihre Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Gläsern gegeben. Aktuelle Forschungsergebnisse zur Verbesserung der Kunststoffe hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften werden vorgestellt und schließlich die Zielsetzung dieser Arbeit formuliert.

2.1 Kunststoffe als Glasersatz

Im Zuge der Entwicklung von immer leistungsfähigeren Optiken für Endanwendergeräte sind auch die Ansprüche an die Materialien für die Linsenherstellung dieser Optiken gestiegen. Insbesondere Konsumgüter wie Digitalkameras, Computer und Mobiltelefone unterliegen kurzen Modellzyklen, womit eine stetige Verbesserung der Technik und der eingesetzten Materialien einhergeht. Gleichzeitig steigt der Umsatz der kostengünstigen, optische Elemente tragenden Geräte kontinuierlich an. Wie in **Abb. 2.1** dargestellt, wurde bereits 2003 ein starker Anstieg des Umsatzes von Digitalkameras und Mobiltelefonen mit Fotofunktion prognostiziert.

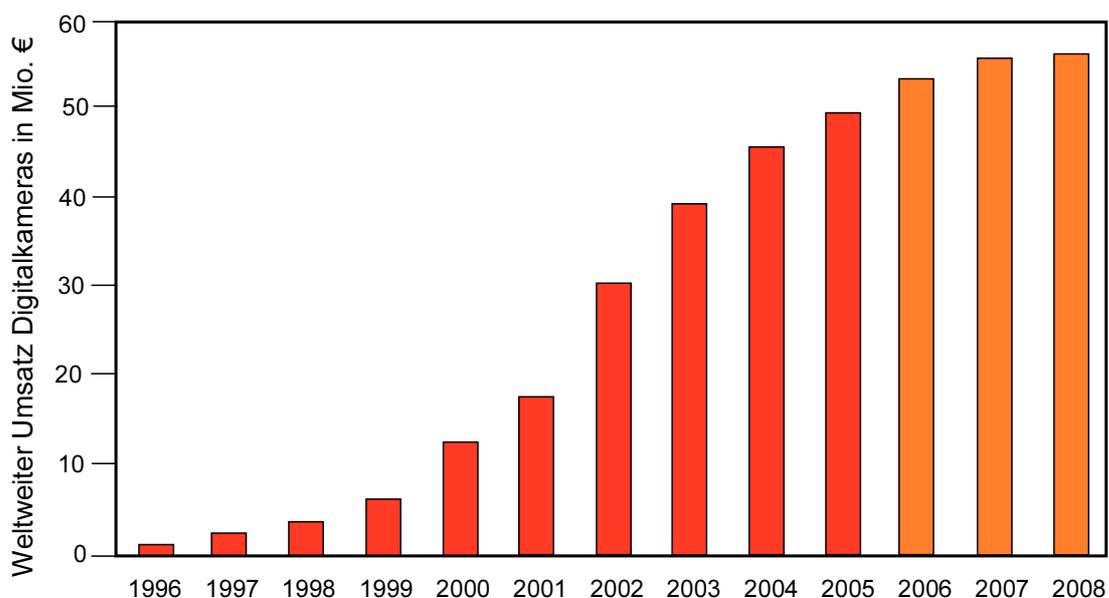


Abb. 2.1 Prognostizierter, weltweiter Umsatz von Digitalkameras in Mio. €¹

Die erwarteten Werte wurden jedoch bereits 2006 übertroffen. 2008 betrug der Umsatz an Digitalkameras 2,3 Milliarden Euro. Der Umsatz von Mobiltelefonen übertraf diesen Wert

diese Kostenersparnis ein Ausnahmefall bleiben sollte, geht man davon aus, dass bei der Linsenherstellung ein Umstieg auf Kunststoff oder einer Kombination von Glas und Kunststoff eine mittlere Kostenersparnis von 30 % realistisch ist³.

Transparente und hochbrechende Kunststoffe werden nicht nur in Optiken für Digitalkameras und Mobiltelefone eingesetzt. Tatsächlich ist die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten für derartige Kunststoffe sehr groß. Die Kunststoffe werden für viele Arten von optischer Sensorik eingesetzt⁶:

Im Bereich der Consumer Electronics, zum Beispiel in der CD- und DVD-Sensorik werden ausschließlich optische Kunststoffe eingesetzt. Barcode-Scanner basieren ebenfalls auf Optiken, die aus Kunststoffen hergestellt werden und in Tintenstrahldruckern werden auch Sensoren eingebaut, zu deren Herstellung Kunststoffe genutzt werden. In diesen Anwendungen werden Kunststoffe eingesetzt, welche durch Spritzgussverfahren verarbeitet werden. Ein weiterer großer Anwendungsbereich für Kunststofflinsen, die im Spritzgussverfahren hergestellt wurden, sind optische Mäuse für PCs. Besonders dieses Anwendungsbeispiel stellt die Vorteile des Einsatzes von Kunststoffen am besten heraus. Hier wird die Integration und Miniaturisierung von optischen Bauteilen erst durch den Einsatz von Kunststoffen ermöglicht, da beispielsweise Träger und Linse eines optischen Sensors in einem Prozess simultan hergestellt werden können (**Abb. 2.3**).

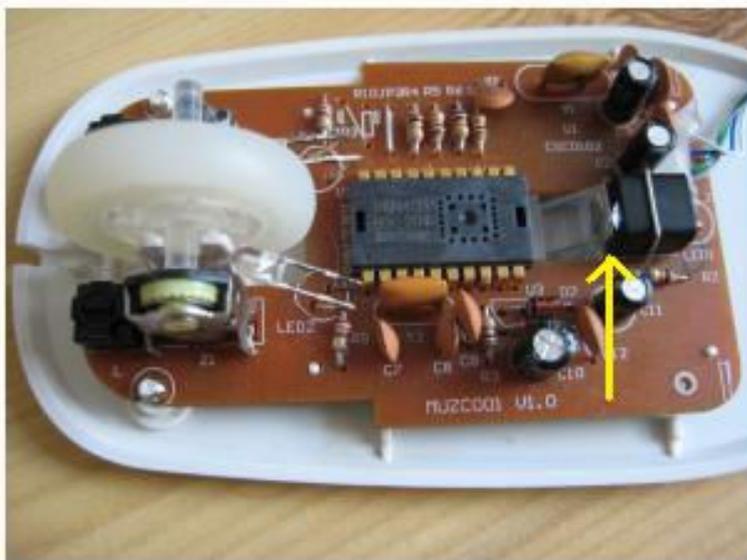


Abb. 2.3 Blick auf die Sensorik einer optischen Computermouse⁷

Optische Sensoren, die in der Biotechnologie und Medizin eingesetzt werden, sind ein weiteres Anwendungsgebiet, für das Kunststoffe prädestiniert sind. Wie bereits oben angeführt, besitzen Kunststoffe gegenüber Gläsern auch in diesem Bereich einen großen

Vorteil hinsichtlich der Integration von verschiedenen Funktionen und der Miniaturisierung von Optiken. Darüberhinaus können Optiken mithilfe von Kunststofflinsen für den einmaligen Gebrauch in medizinischen Anwendungen kostengünstig hergestellt werden.

Durch die voranschreitende Entwicklung von LEDs, insbesondere der OLEDs und der damit einhergehenden Verdrängung von klassischen Glühbirnen und Halogenstrahlern stellt die Entwicklung von Beleuchtungsapplikationen einen großen Einsatzbereich von optischen Kunststoffen dar. Im Spritzgussverfahren hergestellte, optische Kunststoffe eignen sich sehr gut für die Herstellung von Freiformflächen, die in der LED-Technik eingesetzt werden. Neben der LED Technologie ergeben sich im Automobilbereich verschiedene Applikationen für Kunststoffoptiken. Abgesehen von den größeren transparenten Flächen wie Scheinwerferabdeckungen werden viele optische Sensoren in der Motor- und der generellen Fahrzeugsteuerung eingesetzt.

2.2 Kunststoffe und Gläser im Vergleich

Die drei wichtigsten optischen Eigenschaften von Materialien für optische Anwendungen sind der Brechungsindex, die daraus resultierende Abbé-Zahl sowie die Transparenz. Die meisten Kunststoffe weisen Brechungsindizes im Bereich von 1,33 bis 1,73 auf. Spezielle Gläser zeigen hingegen Brechungsindizes, die größer als 1,9 sind. Die angegebenen Brechungsindizes beziehen sich meistens auf die Wellenlänge der Natrium-D-Linie. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge wird mit der Abbé-Zahl angegeben. Je größer die Abbé-Zahl ist, desto gleichmäßiger ist der Brechungsindex des Materials über den gesamten Wellenlängenbereich. Die "optische Lage" eines Materials, das Verhältnis zwischen seinem Brechungsindex bei der Natrium-D-Linie und der Abbé-Zahl, wird in einem Abbé-Diagramm dargestellt (**Abb. 2.4**). In dem hier abgebildeten Abbé-Diagramm wird ein Vergleich zwischen den kommerziell erhältlichen, optischen Kunststoffen sowie den bislang eingesetzten Gläsern der Firma Schott gezogen. Die Auswahl an Gläsern zeigt ein breites Spektrum von niedrig- bis hochbrechenden Gläsern mit verschiedenen Abbé-Zahlen. Materialien mit hohen Brechungsindizes und gleichzeitig hohen Abbé-Zahlen lassen sich mit Gläsern realisieren. Die abgebildeten Kunststoffe für optische Anwendungen zeigen zwei Gruppierungen auf. Eine Gruppe von Kunststoffen hat vergleichsweise niedrige Brechungsindizes von 1,5-1,6 bei Abbé-Zahlen von 50, wohingegen die andere Gruppe höhere Brechungsindizes auf Kosten von niedrigeren Abbé-Zahlen aufweist. Grundsätzlich wird für konventionelle Kunststoffe eine lineare Abhängigkeit der Abbé-Zahl vom Brechungsindex beobachtet⁶.

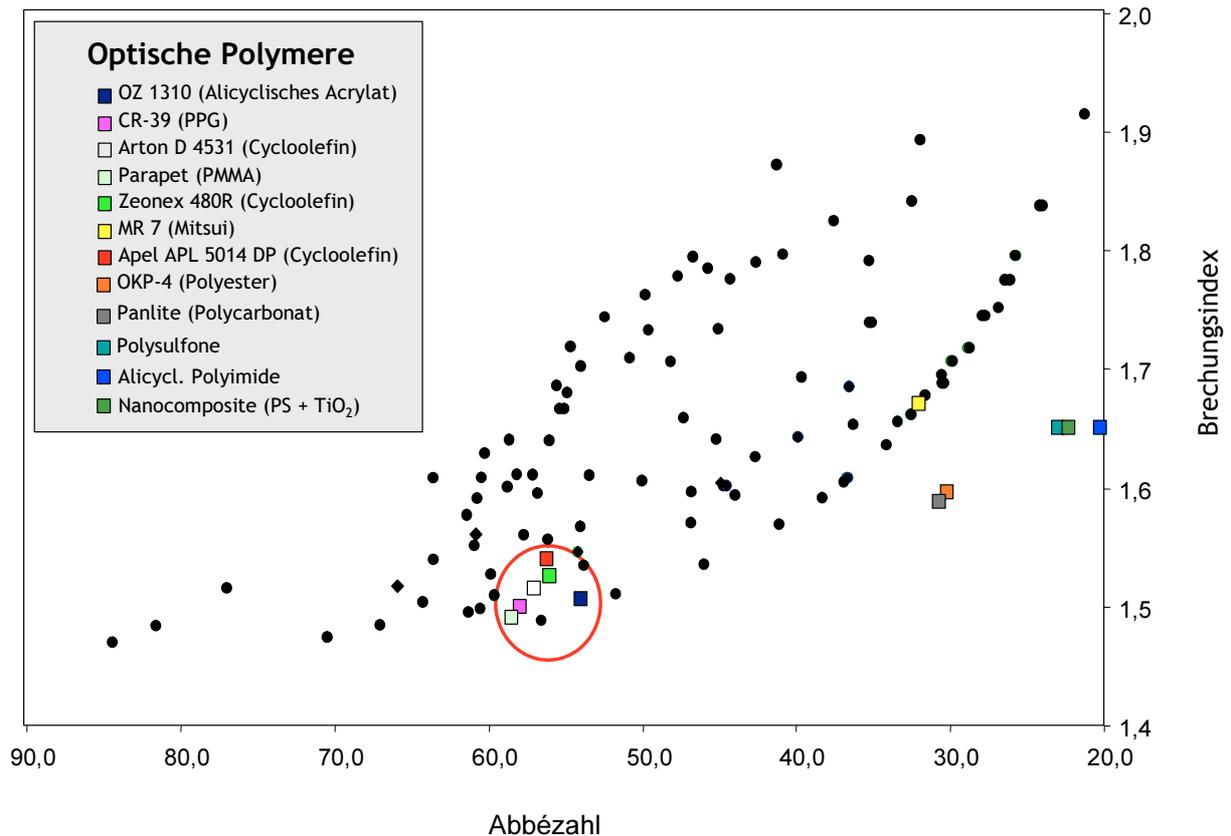


Abb. 2.4 Abbé-Diagramm von optischen Kunststoffen und Gläsern⁸

Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht kommerzieller optischer Kunststoffe und ihrer Brechungsindizes. Der Vergleich zeigt, dass die Kunststoffe mit eher niedrigen Brechungsindizes, das heißt unter 1,6 und vergleichsweise hohen Abbé-Zahlen mit Werten um 50 vorwiegend Kohlenwasserstoffverbindungen sind, die Sauerstoffatome beinhalten. Die Kunststoffe, welche höhere Brechungsindizes auf Kosten einer niedrigeren Abbé-Zahl aufweisen, sind ausschließlich Heteroatome tragende Polymere wie Polyimide, Polythiourethane oder Verbindungen, die einen hohen Anteil an Schwefel in ihren Wiederholungseinheiten tragen.

Anhand der Tabelle und des Diagramms kann festgehalten werden, dass der Einsatz von Kunststoffen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften auf bestimmte Einsatzzwecke beschränkt ist. Es ist nicht möglich, im gesamten Spektrum der Einsatzbereiche der Gläser Kunststoffe als Alternative zu etablieren. Dennoch können Kunststoffe hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften als kostengünstige, leicht zu verarbeitenden Alternativen zu bestimmten Glastypen entwickelt werden. Diese Kunststoffe können dann im Verbund mit konventionellen Hochleistungsgläsern eingesetzt werden.

Tab. 2.1 Kommerzielle optische Polymere und ihre Brechungsindizes im Überblick

Kunststoff		Brechungsindex	Abbé-Zahl
Polymer	Handelsname	n_D	v
PC ⁹	Panlite AD5503 [®]	1,58	31,7
COP ¹⁰	Zeonex 330R [®]	1,52	
PMMA ¹¹	Parapet [®]	1,49	58,5
Alicyclisches Acrylat ¹²	Optrez OZ1330 [®]	1,51	52
COC ¹³	Apel 5104DP [®]	1,54	56,2
COC ¹⁴	Topas 5013 [®]	1,53	56,1
COC ¹⁵	Arton FX4727 [®]	1,52	52
COP ¹⁰	Zeonex 480R [®]	1,53	56
Polystyrol ¹⁶		1,59	30,8
O-PET ¹⁷	OKP-4 [®]	1,61	27,6
PSU ¹⁸	Udel P-1700 [®]	1,65	23,5
Polythiourethan ¹⁹	Mitsui Chem. MR6 [®]	1,594	36
Polythiourethan ¹⁹	Mitsui Chem. MR7 [®]	1,66	32
Episulfid-Kunststoffe ²⁰	Hoya Corp.	1,80	30
Episulfid-Kunststoffe ²⁰	Hoya Corp.	1,77	32
Polyetherimid ¹⁹	Ultem 1010 [®] PEI	1,68	18,94

Neben den optischen Eigenschaften von Kunststoffen und Gläsern sollten weitere Materialeigenschaften verglichen werden, die für die Herstellung, sowie den Einsatzbereich der optischen Systeme wichtig sind. Einer der größten Vorteile von Kunststoffen ist das im Vergleich zu Gläsern nur halb so große spezifische Gewicht. Kunststoffe besitzen im Mittel eine Dichte von $1,31 \text{ g/cm}^3$.³ Ein weiterer Vorteil ist die bereits in **Kap. 2.2** angesprochene, einfache und kostengünstige Verarbeitbarkeit von Kunststoffen, welche sowohl als Polymergranulat als auch als Monomere, in Formen gegossen, gespritzt oder extrudiert werden können. Abhängig davon ob Polymergranulat oder Monomere eingesetzt wurden, muss anschließend eine Härtung des Materials mittels UV-Härtung oder Polykondensation/Polyaddition durchgeführt werden. Dennoch sollte erwähnt werden, dass ähnliche Ansätze zur Verarbeitung auch in der Glasforschung erforscht wurden. So wurde neben dem üblichen Verarbeiten von Gläsern aus der Schmelze auch eine Polykondensation von Silikaten entwickelt. Diese Gläser werden als niedermolekulare Bestandteile in eine Form ausgegossen und anschließend analog zu einigen Kunststoffarten erst in der Form zu einem Glas polykondensiert³.

Der Hauptnachteil der Kunststoffe gegenüber Gläsern ist neben den optischen Eigenschaften der sehr hohe Wärmeausdehnungskoeffizient. Dieser ist im Schnitt eine Größenordnung größer als der von konventionellen Gläsern. Daneben ist die

Wasserdampfsorption von Kunststoffen und die damit einhergehende Verformung und Vergrößerung des Materials ein weiterer Nachteil. Beide Eigenschaften, die Wasserdampfsorption und die Wärmeausdehnung führen zu einer Erniedrigung des Brechungsindex der Kunststoffe bei entsprechenden Veränderungen der Umgebung. Aus diesem Grund wurden Cycloolefinpolymere und –copolymere^{10, 14} entwickelt, die im Vergleich zu anderen Kunststoffen die niedrigste Wasserdampfsorption aufweisen und so auch in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit oder ähnliche Bedingungen voraussetzenden Umgebungen eingesetzt werden können.

2.3 Stand der Forschung

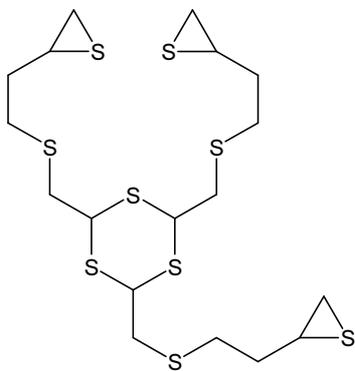
Bislang wurden viele verschiedene Ansätze hinsichtlich der Optimierung von bereits vorhandenen Kunststoffen und der Entwicklung neuartiger Polymere für optische Anwendungen verfolgt. Die Vielfalt der Methoden reicht von Oberflächenbeschichtungen von Kunststoffteilen mit dünnen Schichten, die beispielsweise dem UV-Schutz dienen, der Mischung von verschiedenen Polymeren oder anorganischen Füllmitteln über Nanopartikel-Funktionalisierung von Kunststoffen bis hin zur Entwicklung von neuartigen Monomeren für Spezialpolymere.

2.3.1 Beschichtung von Kunststoffoberflächen

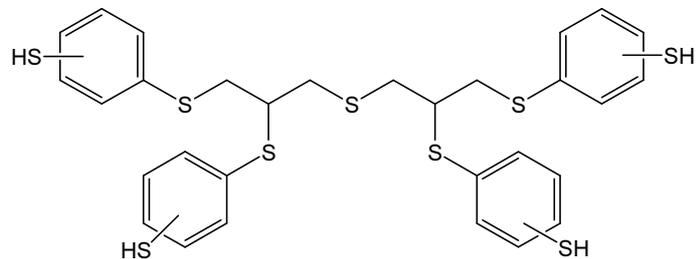
Kunststoffe werden mit verschiedenen anorganischen Materialien beschichtet, um die Eigenschaften der Werkstücke zu verbessern. Beispielsweise werden Kunststoffgläser mit Goldpartikeln zur Wärmeschutzisolierung beschichtet. Ein weiteres Beispiel ist die oben angeführte UV-Schutz-Beschichtung oder die Beschichtung mit wasser- oder schmutzabweisenden Eigenschaften, beispielsweise für Fahrzeugscheinwerfer, um eine Quellung oder Trübung des Hauptmaterials aufgrund von Wassersorption zu verhindern und so seine Eigenschaften zu bewahren. Transparente Kunststoffoberflächen, die mechanischen Belastungen wie Kratzern und Kerbschlag ausgesetzt sind, werden ebenfalls mit lichtdurchlässigen, kratzunempfindlichen Beschichtungen versehen. Als Beispiel seien hier Kunststofffenster von Cabriooverdecken oder Schutzgläser für Displays von Digitalkameras oder Mobiltelefonen angeführt. Besonders bei Beschichtungen mit eigentlich lichtundurchlässigen Materialien wie anorganischen Nanopartikeln muss die Schichtdicke weniger als die niedrigste Wellenlänge des Lichts, das noch durch das Werkstück transmittiert werden soll, betragen.

2.3.2 Synthese von Kunststoffen mit hohem Heteroatomgehalt

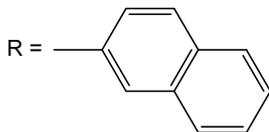
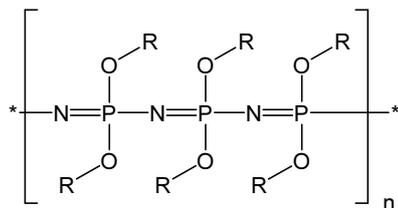
Wie in Kap. 2.2 anhand des Abbé-Diagramms diskutiert, ist der Bedarf an Werkstoffen mit hohem Brechungsindex und hoher Abbé-Zahl immens. Diverse Patente beschreiben Kunststoffe mit hohen Brechzahlen die aus Monomeren mit großen Anteilen an Heteroatomen bestehen. Vorwiegend werden darin Kunststoffe mit hohem Schwefel- oder Phosphoranteil geschützt, beispielsweise Episulfid Verbindungen, Polysulfide und Polyphosphazene^{6, 20-22}. **Abb. 2.5** zeigt stellvertretend zwei schwefelhaltige Monomere und ein phosphorhaltiges Polymer, die für optische Anwendungen geeignet sind.



Episulfid-Monomer



aromatische und aliphatische Sulfidgruppen enthaltendes Monomer



hochbrechendes Polyphosphazen

Abb. 2.5 Beispiele für patentrechtlich geschützte, schwefelhaltige Verbindungen zur Herstellung optischer Linsen und phosphorhaltige, hochbrechende Polymere

Polyphosphazene auf Basis des Polymers aus **Abb. 2.5** können durch Variation der Gruppe R Brechungsindizes von 1,60-1,75 erreichen. Die beiden schwefelhaltigen Monomere sind patentrechtlich geschützt, verschiedene Derivate dieser Monomere werden bereits zur Herstellung optischer Bauteile von Hoya und Mitsubishi Gas Chemicals eingesetzt.

2.3.3 Nanopartikelfunktionalisierung von Kunststoffen

Auch die Kombination der physikalischen Eigenschaften zweier Materialien durch den Einbau von Nanopartikeln wurde für die Verbesserung der optischen Eigenschaften von Kunststoffen eingesetzt. Insbesondere für die Verschiebung der optischen Lage von Kunststoffen werden Nanopartikel-Komposite diverser Kunststoffe hergestellt. Hierfür werden Metalloxid-Nanopartikel wie Titandioxid- (TiO_2) oder Indiumzinnoxid (ITO) verwendet, um einen möglichst hohen Brechungsindex im Nanopartikel-Komposit zu erreichen. Für Nanopartikel-Komposite, bei denen das Hauptaugenmerk auf einer möglichst hohen Abbé-Zahl liegt und der Brechungsindex eher niedrig sein soll werden hingegen anorganische Fluoridverbindungen wie Calciumfluorid als Nanopartikel eingesetzt. **Tab. 2.2** zeigt eine Auflistung gebräuchlicher Nanopartikel für die Herstellung von Nanopartikel-Kompositen für optische Anwendungen.

Tab. 2.2 Übersicht eingesetzter Nanopartikel für Nanopartikel-Komposite für optische Eigenschaften¹⁶

Nanopartikelmaterial	Brechungsindex nD	Abbé-Zahl v
ITO	1,9	5,7
ZnO	2,0	k.A.
ZnS	2,3	k.A.
TiO_2 (Anatas)	2,5	11,8
TiO_2 (Rutil)	2,7	11,8
Nb_2O_5	2,4	14
BaTiO_3	2,4	11,3
MgF_2	1,377	105
CaF_2	1,434	95
BaF_2	1,474	82

Das Patent von Ukuda et. al.¹⁶ beschreibt anschaulich den Einfluss des Nanopartikeleinbaus in ein konventionelles Polymer auf den Brechungsindex des resultierenden Nanopartikel-Komposits. Dabei wird der Brechungsindex des Polymers, in diesem Fall Polystyrol, durch den Einbau von ITO Nanopartikeln von 1,59 auf 1,65 erhöht. **Tab. 2.3** zeigt die untersuchten Mischungsverhältnisse von Nanopartikeln und Polystyrol und die resultierenden Brechungsindizes sowie die Abbé-Zahlen.

Tab. 2.3 Einfluss des Einbaus von ITO-Nanopartikeln in Polystyrol auf den Brechungsindex^{16, 23}

Mischungsverhältnis Polystyrol : ITO	Brechungsindex n_D	Abbé-Zahl v
1 : 0	1,59	30,8
2,72 : 1	1,61	22,7
1,37 : 1	1,62	18,2
0,6 : 1	1,65	13,3
0 : 1	1,86	5,7

Die Tabelle zeigt, dass der Einbau hochbrechender Nanopartikel, wie in diesem Fall ITO mit einem Brechungsindex von 1,86, nicht nur den Brechungsindex des Nanopartikel-Komposits erhöht. Da die Abbé-Zahl des ITO sehr viel niedriger als die Abbé-Zahl des Polystyrols ist, wird die Abbé-Zahl des Nanopartikel-Komposits mit zunehmendem Anteil des ITO gesenkt. Daher muss beim Einbau von Nanopartikeln in Kunststoffe immer geprüft werden, inwieweit die Verbesserung des Brechungsindex gegenüber dem ursprünglichen Polymer weitere Nachteile mit sich bringt. Auch eine unerwünschte Zunahme der Wassersorption sowie ein Verlust der Transmission müssen bei Modifikationen von Polymeren auf jeden Fall vermieden werden.

Ein ähnlicher Ansatz wurde auch im Patent von Shiga et. al.²³ verfolgt, bei dem das Augenmerk auf der Entwicklung eines Nanopartikel-Komposits mit einer möglichst hohen Abbé-Zahl lag. Hierfür wurden Calciumfluorid- Magnesiumfluorid- und Bariumfluorid-Nanopartikel in anorganisch/organische Verbundwerkstoffe eingebaut, die aus Metalloxiden und klassischen fluorhaltigen Polymeren hergestellt werden. Der Grund für den Einbau der anorganischen Fluorid-Nanopartikel lag in den hohen Abbé-Zahlen der Alkali- und Erdalkalifluoride von 82 bis 105. Der Fluorgehalt von Polymeren wirkt sich ebenfalls negativ auf den Brechungsindex aus, erhöht jedoch in gleichem Maße die Abbé-Zahl. Je nach eingesetztem Fluorid und anorganisch/organischem Hybridmaterial wiesen die synthetisierten Nanopartikel-Komposite Brechungsindizes von 1,457 und einer Abbé-Zahl von 70 auf (1:1 Mischung aus Nanopartikel und Hybridmaterial). **Tab. 2.4** zeigt die Abhängigkeit des Brechungsindex und der Abbé-Zahl von den Mengenverhältnissen der Nanopartikel und des Hybridmaterials. Im Gegensatz zum Beispiel des ITO-Einbaus, ist in diesem Fall der Brechungsindex der Nanopartikel kleiner als der des Hybridmaterials, doch dafür ist die Abbé-Zahl höher. Auch hier kann eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften des resultierenden Materials von den Mengenverhältnissen des Hybridmaterials und der Nanopartikel beobachtet werden. Jedoch führt hier eine Erhöhung des Nanopartikelgehalts zu einer Erniedrigung des Brechungsindex, dafür erhöht sich gleichzeitig die Abbé-Zahl.

Tab. 2.4 Einfluss des Einbaus von Calciumfluorid-Nanopartikeln auf den Brechungsindex²³

Mischungsverhältnis Polystyrol : ITO	Brechungsindex n_D	Abbé-Zahl v
50 : 50	1,457	70
60 : 40	1,461	67
70 : 30	1,466	64
80 : 20	1,470	61
90 : 10	1,475	59

Während Ukuda im Patent im Vorfeld festhält, dass ITO Partikel gut in Polystyrol dispergiert werden, wird im Patent von Shiga offengelassen, wie gut die Dispersion der Nanopartikel im anorganisch/organischen Hybridmaterial ist. Um Nanopartikel in Polymere einbauen zu können, die nicht von vorneherein eine gute Affinität zu diesen haben, wurden Nanopartikel beispielsweise von Nakayama et. al.²⁴ vor dem Einbau oberflächenmodifiziert. Dafür wurden TiO₂-Nanopartikel, die in situ hergestellt wurden, mit Propionsäure oder Alkylaminen oberflächenmodifiziert. Die so erhaltenen, oberflächenmodifizierten Nanopartikel wurden mit Copolymeren vermischt und zu Filmen ausgegossen. Die Copolymere wurden aus Styrol und Methylmethacrylsäure (PSTMA) oder aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin (PHE) hergestellt. Die hergestellten Nanopartikel-Komposite erreichten Brechungsindizes von 1,58 bis 1,84, abhängig von dem Nanopartikelgehalt, der bis zu 80 Gewichtsprozente betrug.

2.3.4 Polyimide für optische Anwendungen

Die häufigsten optischen Anwendungen für Polyimide waren die Herstellung von Lichtleitern und als Beschichtungen innerhalb der Zellen von TFT-Displays. Obwohl Polyimide, je nach Wahl der Diamine, durchaus hohe Brechungsindizes aufweisen können, ist die Färbung der Polyimidfilme ihr größter Nachteil. Polyimidfilme aus Kapton® haben zwar einen Brechungsindex von 1,70²⁵, jedoch macht die braune Farbe des Films das Material zum Beispiel für die Linsenherstellung unbrauchbar.

Analog zu der Forschung an anderen Polymeren wurden auch Polyimide hinsichtlich ihrer Farblosigkeit und dem Brechungsindex optimiert. Hinzu kommt die Verarbeitbarkeit der Polyimide, da die meisten aromatischen Polyimide nur in wenigen, vorwiegend amidischen Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid oder Dimethylformamid löslich sind. Die Löslichkeit der Polyimide lässt sich durch den Einbau von Fluorgruppen tragenden Monomeren verbessern, jedoch wird dadurch auch der Brechungsindex des resultierenden Polyimids gesenkt.²⁶⁻²⁸

Die Farblosigkeit der Polyimide wird in erster Linie durch eine geeignete Wahl von Monomeren erreicht. In der Literatur werden farblose und hochtransparente Polyimide mit alicyclische Gruppen tragenden Monomeren beschrieben²⁹⁻³⁵. Durch den Einbau von alicyclischen Gruppen in Polyimide soll die Transparenz analog zu den Cycloolefinpolymeren steigen. Diese tragen ebenfalls alicyclische Gruppen im Polymergrundgerüst. Meistens werden Norbornen- oder ähnliche alicyclische Gruppen tragende Dianhydride synthetisiert und mit aromatischen Diaminen zu Polyimiden verarbeitet. (**Abb. 2.6**) Für die Synthese der alicyclischen Dianhydride wird oft eine Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit einem entsprechenden, eine Anhydrid-Gruppe tragenden Dien durchgeführt. Anschließend wird die Doppelbindung im resultierenden Dianhydrid hydriert, da es ansonsten zu einer Polymerzerersetzung oberhalb von 360 °C kommen kann. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine Retro-Diels-Alder Reaktion am eingesetzten Dianhydrid. Die alicyclischen Polyimide können Cut-off-Wellenlängen unter 300 nm aufweisen.

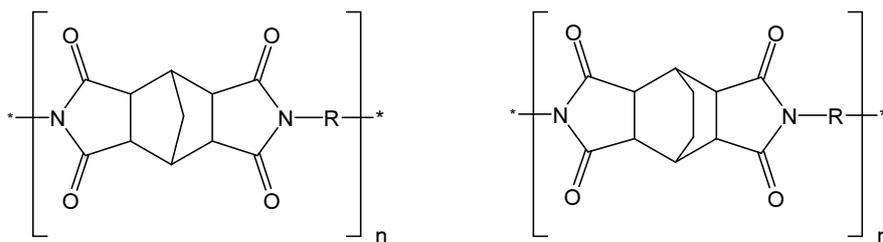


Abb. 2.6 Beispiele für alicyclische Gruppen tragende Polyimide. R steht stellvertretend für aromatische Diamine.

Neben der Verbesserung der Farblosigkeit und der Transparenz wurden hochbrechende Polyimide mit hohem Schwefelgehalt synthetisiert³⁶⁻³⁸. Unter Anderem wurden aromatische Polyimide aus 2,8-Bis(*p*-aminophenylsulfanyl)dibenzothiophen als Diamin und 4,4'-[*p*-thiobis(phenylsulfanyl)]diphthalsäureanhydrid als Dianhydrid synthetisiert. Das Polyimid wies einen Brechungsindex von 1,76 auf. Auch Nanopartikel wurden in Polyimide eingemischt, um die optischen Eigenschaften zu verbessern. Beispielsweise wurden TiO₂-Nanopartikel-Komposite mittels reverser Micellen hergestellt. Hierfür wurden TiO₂-Nanopartikel in situ durch die Sol-Gel-Methode in reversen Micellen hergestellt, welche durch Tenside in einer organischen Lösung dispergiert waren. Die Nanopartikel enthaltende Lösung wurde mit einer Polyimidlösung vermischt und zu Filmen ausgegossen³⁹.

2.4 Motivation und Zielsetzung

Die kostengünstige und einfache Herstellung von optischen Linsen ist für verschiedene Bereiche der Elektronik-Industrie von großem Interesse. Aus der Miniaturisierung und der Kombination verschiedener Bauteile insbesondere in kostengünstigen Endanwendergeräten ergeben sich weitere Gründe für die Entwicklung neuer, kostengünstiger Materialien für optische Anwendungen. In derartigen Einsatzbereichen werden konventionelle Gläser immer stärker von optischen Kunststoffen bei der Linsenherstellung verdrängt. Obwohl ihre optischen und anderen physikalischen Eigenschaften noch nicht ausreichen, um als Alternative für konventionelles Glas in allen Einsatzbereichen genutzt zu werden, werden Kunststoffe immer mehr als kostengünstige Alternative in der Optik-Industrie eingesetzt.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Verbesserung von Kunststoffen hinsichtlich ihrer optischen und physikalischen Eigenschaften verfolgt. Dabei werden einzelne Eigenschaften ausgewählter Kunststofftypen durch die Variation von Monomeren, den Einbau von Nanopartikeln oder durch Vermischung mit anorganischen Substanzen zu Verbundwerkstoffen verbessert. Oftmals wird jedoch durch die Fokussierung auf einen Effekt die Verbesserung der einen Eigenschaft, beispielsweise des Brechungsindex durch die Verschlechterung anderer Eigenschaften, etwa der Farblosigkeit des Materials erkauft.

Frühere Arbeiten haben ergeben, dass Copolyimide aus 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid (6FDA), 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) und einem weiteren Diamin sehr gut in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Weiterhin besitzen solche Copolyimide aufgrund des verwendeten DABAs freie Carboxylgruppen mit Hilfe derer Vernetzungen oder andere chemische Reaktionen durchgeführt werden können.

In dieser Arbeit sollten neue Materialien hergestellt und untersucht werden, die potentiell für optische Anwendungen genutzt werden können. Hierfür sollten diese Materialien einen hohen Brechungsindex und eine gute Transparenz im sichtbaren Licht aufweisen. Da auch auf die Veränderung des Brechungsindex des Materials durch äußere Umstände wie hohe Luftfeuchtigkeit oder hohe Umgebungstemperatur Rücksicht genommen werden muss, sollten diese Materialien eine möglichst niedrige Wasserdampfsorption, sowie eine hohe Wärmebeständigkeit aufweisen.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, war es Ziel dieser Arbeit, Polyimide und Copolyimide aus 6FDA, DABA und weiteren Diaminen zu synthetisieren. Obwohl diese Polyimide und Copolyimide Fluorgruppen enthalten und die Polymere somit

erwartungsgemäß tendenziell niedrigere Brechungsindizes wie fluorfreie Polyimide aufweisen werden, wurde 6FDA als Dianhydrid gewählt, da damit gut lösliche Polyimide hergestellt werden können. Für den Fall, dass die synthetisierten Polyimide und Copolyimide ausreichend große Brechungsindizes und Abbé-Zahlen aufweisen, könnte das 6FDA in weiteren Arbeiten durch Dianhydride ohne CF_3 -Gruppen synthetisiert werden und als Polyamidsäuren in Formen gegossen und verarbeitet werden.

Neben DABA sollten in dieser Arbeit schwefelhaltige Diamine zur Synthese verwendet werden, da Schwefelatome in Polymeren, wie in **Kap. 2.3.4** diskutiert, nachweislich den Brechungsindex erhöhen. Dies sollte durch Sulfidgruppen und Sulfongruppen tragende Diamine, wie beispielsweise das 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (4,4'-SDA) oder 3,3'-Diaminodiphenylsulfon (3,3'-DDS), realisiert werden. Neben den schwefelhaltigen Diaminen sollte die Einmischung von Titandioxid-Nanopartikeln in die Polyimide und Copolyimide für eine Erhöhung des Brechungsindex sorgen. Um eine Agglomeration der Nanopartikel zu vermeiden, sollte zunächst untersucht werden, ob durch den Einsatz von DABA als weiteres Diamin die Affinität der Polymere zu Titandioxid-Nanopartikeln verbessert werden kann. In nachfolgenden Arbeiten sollen dann oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel kovalent an Copolyimide gebunden werden.

Neben der Synthese der Polyimide und Copolyimide und der daraus resultierenden Nanopartikel-Komposite, war die chemische und optische Charakterisierung der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Polyimide und Copolyimide wurden hinsichtlich ihrer Struktur und physikalischen Eigenschaften mittels $^1\text{H-NMR}$ und FTIR-Spektroskopie sowie mittels Gelpermeationschromatografie und Differentialkalorimetrie untersucht. Die Einlagerung der Nanopartikel sowie deren Dispersion und Gehalt im Nanopartikel-Komposit sollte durch Thermogravimetrie, REM-Aufnahmen und FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. Die optischen Eigenschaften werden durch Brechungsindexmessungen mittels Ellipsometrie und Transmissionspektren mittels UV/VIS Spektroskopie bestimmt werden. Zusätzlich sollte die Wasserdampfsorption der Polymere und Nanopartikel-Komposite durch Exposition an hoher Luftfeuchtigkeit in einem Klimaschrank und anschließender Wägung der Proben ermittelt werden.

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden wird die wichtigste optische Eigenschaft von Kunststoffen, der Brechungsindex, dargestellt. Hierbei werden der Brechungsindex sowie seine Abhängigkeit von der Wellenlänge erläutert und die Methoden, den Brechungsindex zu messen, kurz beschrieben. Der Schwerpunkt wird hier auf die Ellipsometrie gelegt, die in dieser Arbeit zur Bestimmung der Brechungsindizes der synthetisierten Kunststoffe genutzt wurde. Im zweiten Teil des Kapitels wird die in dieser Arbeit untersuchte Polymerklasse der Polyimide behandelt.

3.1 Definition und Messung des Brechungsindex

3.1.1 Brechungsindex und Abbé-Zahl

Die Brechzahl (Brechungsindex) eines Materials gibt das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Vakuum zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Material an. Ist der Brechungsindex größer als 1, breitet sich das Licht im Material langsamer aus als im Vakuum. Gleichzeitig wird das Licht im Medium mit der langsameren Lichtgeschwindigkeit gebrochen (**Abb. 3.1**). Dieser Zusammenhang wird durch das Snellius'sche Brechungsgesetz definiert⁴⁰.

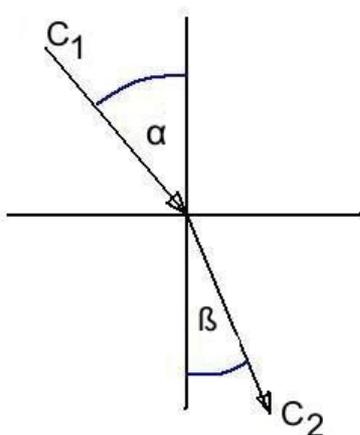


Abb. 3.1 Brechung des Lichts beim Durchschreiten einer Grenzschicht

Die Abhängigkeit der Winkel α , dem Einfallswinkel des Lichtstrahls senkrecht zur Oberfläche des Materials, und β , dem Winkel der Brechung senkrecht zur Oberfläche des Materials, vom Brechungsindex wird in **Gleichung 3.1** wiedergegeben.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Gl. 3.1

- α = Einfallswinkel des Lichtstrahls auf das Material
- β = Winkel der Brechung des Lichtstrahls im Material
- c_1 = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (annähernd Luft)
- c_2 = Lichtgeschwindigkeit im Material
- n_1 = Brechungsindex der Luft
- n_2 = Brechungsindex des Materials

Der Brechungsindex bestimmt die Brechung des Lichts in einem Material und ist beispielsweise für die Herstellung von optischen Linsen von großer Bedeutung. Der Brechungsindex ist dimensionslos und im Allgemeinen für ein Material nicht konstant. In optisch nicht isotropen Materialien ist er richtungs- und polarisationsabhängig. Weiterhin hängt der Brechungsindex von der Temperatur und der Wellenlänge des gebrochenen Lichts ab.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Polarisierbarkeit und der Dichte eines Materials wird durch die Lorentz-Lorenz-Gleichung beschrieben (**Gl. 3.2**).

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$

Gl. 3.2

- n = Brechungsindex des Materials
- N = Anzahl der Moleküle in 1 cm^3
- α = Polarisierbarkeit des Materials

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge des gebrochenen Lichts wird auch als optische Dispersion bezeichnet. Diese optische Dispersion wird durch die Abbé-Zahl ausgedrückt. Wie auch der Brechungsindex ist auch die Abbé-Zahl dimensionslos. Sie berechnet sich aus den Brechungsindizes eines Materials bei den Fraunhofer Linien e (546,07 nm), F' (479,99 nm) und C' (643,85 nm) mit der **Gleichung 3.3**

$$v = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

Gl. 3.3

- v = Abbé-Zahl
- n_e = Brechungsindex des Materials bei 546,07 nm
- $n_{F'}$ = Brechungsindex des Materials bei 479,99 nm

n_D = Brechungsindex des Materials bei 643,85 nm

Je niedriger die Abbé-Zahl ist, umso stärker ist die optische Dispersion eines Materials und umso stärker ändert sich der Brechungsindex mit der Änderung der Wellenlänge. Die Abbé-Zahl ist deshalb für Materialien, die für die Herstellung optischer Linsen verwendet werden sollen, besonders wichtig, da Linsen aus Kunststoffen oder Gläsern mit zu niedriger Abbé-Zahl zu Abbildungsfehlern wie chromatischer Aberration (Unschärfe und Verfärbung der Abbildungen durch ungleichmäßige Brechung von Licht unterschiedlicher Wellenlänge) neigen. **Abb. 3.2** zeigt ein Diagramm verschiedener Kunststoffe und ihre optische Dispersion im sichtbaren Licht.

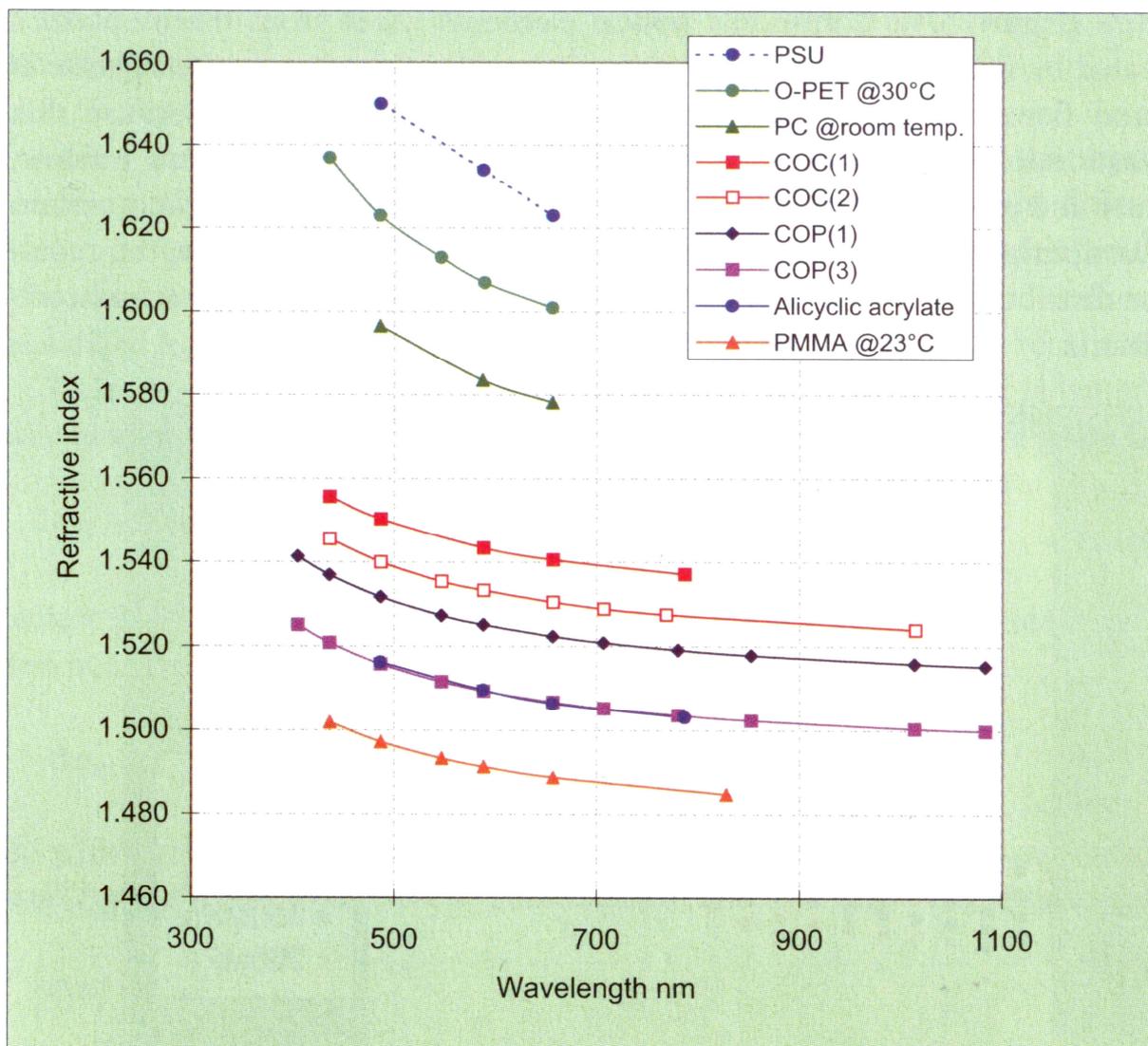


Abb. 3.2 Optische Dispersion von kommerziellen optischen Polymeren im sichtbaren Licht⁴¹

Während die oberen drei Kunststoffe (Polysulfon, PSU; optischer Polyester, O-PET; Polycarbonat, PC) zwar einen hohen Brechungsindex bei der Natrium-D-Linie aufweisen,

zeigen sie gleichzeitig auch eine hohe optische Dispersion, da der Brechungsindex stark mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. Die untere Gruppe der Kunststoffe hat zwar einen vergleichsweise niedrigen Brechungsindex, dafür ist aber auch die optische Dispersion geringer. Der Brechungsindex nimmt nicht so stark mit zunehmender Wellenlänge ab, wie es bei der oberen Gruppe der Fall ist.

3.1.2 Messung des Brechungsindex und der Abbé-Zahl

Der Brechungsindex von Flüssigkeiten bei der Natrium-D-Linie lässt sich einfach mit Hilfe eines Refraktometers messen und wird beispielsweise für die Charakterisierung von flüssigen Substanzen oder bei der Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen genutzt. Normalerweise wird hierfür ein Abbé-Refraktometer verwendet. Die Funktionsweise des Abbé-Refraktometers beruht auf dem Snellius'schen Gesetz. Dabei wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem Glasprisma bedeckt, das ein optisch dichteres Medium darstellt. Beim Übergang des Lichts von einem optisch dichteren Medium in das optisch dünnere Medium kann ab einem kritischen Winkel α_G eine Totalreflexion auftreten. Dabei tritt das Licht nicht in das optisch dünnere Medium ein, sondern wird entlang der Oberfläche senkrecht zum Einfallslot weggebrochen. Der Grenzwinkel α_G ist abhängig von den Brechungsindizes und folgt der Gleichung 3.4.

$$n = n'(\sin \alpha_G)$$

Gl. 3.4

n = Brechungsindex des optisch dünneren Mediums

n' = Brechungsindex des optisch dichteren Mediums

α_G = Grenzwinkel der Totalreflexion

Die Messung des Brechungsindex mittels eines Refraktometers beruht auf der Einstellung des Grenzwinkels der Totalreflexion, bei der im Okular des Refraktometers der Brechungsindex abgelesen werden kann.

Prinzipiell lässt sich der Brechungsindex von Festkörpern durch die Messung des Gangunterschieds des Lichts, das ein Medium durchdringt, berechnen, wenn die exakte Dicke des Mediums bekannt ist. Jedoch wäre eine solche Methode sehr ungenau, weshalb für die Bestimmung von Brechungsindizes von dünnen Filmen zwei andere Methoden angewandt werden.

3.1.2.1 Methode der Prismenkopplung

Die Methode der Prismenkopplung wird gewöhnlich für die Vermessung der Brechungsindizes von optischen Wellenleitern verwendet⁴². Der Messaufbau einer Prismenkopplung oder m-Linienspektroskopie ist in **Abb. 3.3** dargestellt.

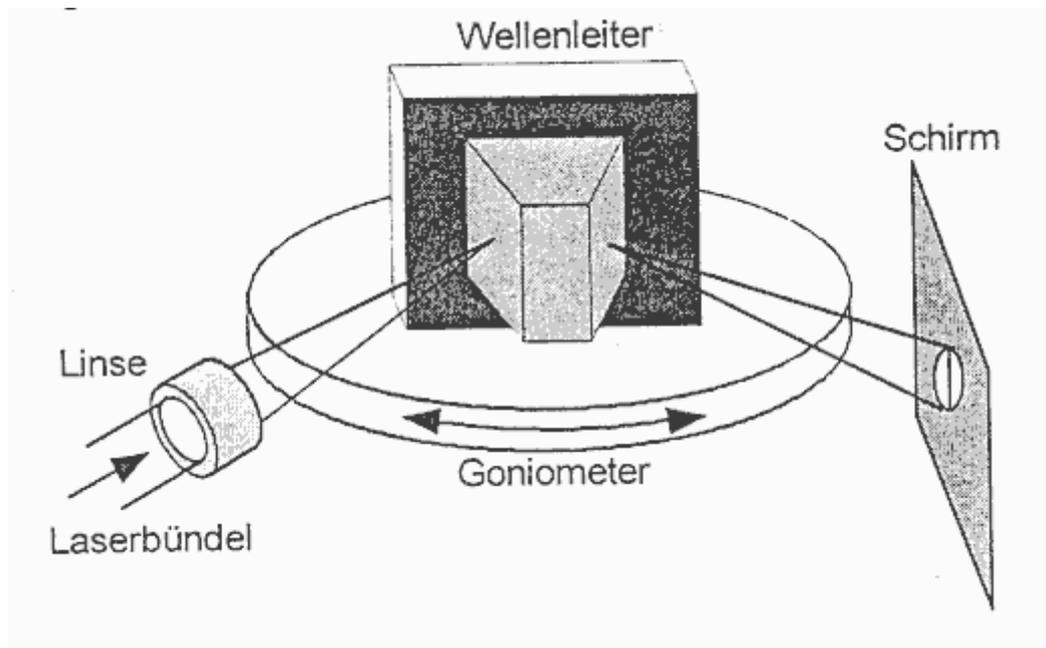


Abb. 3.3 Schematische Darstellung einer Prismenkopplung⁴³

Dabei wird ein auf einem Substrat aufgetragener Wellenleiter senkrecht auf einem Goniometer befestigt, an welchem ein hochbrechendes Prisma aufgedrückt wird. Nun wird das Licht eines Lasers über das Prisma in den Wellenleiter eingekoppelt. Wird die Anregungsbedingung für eine Mode des Wellenleiters erfüllt, kann im totalreflektierten Spot auf dem Schirm ein dunkler Streifen beobachtet werden. Die Anregung der Mode hängt mit dem Einkoppelwinkel im Prisma zusammen. Da dieser Einkoppelwinkel über das Goniometer sehr genau eingestellt wird, kann über den Einkoppelwinkel die Brechzahl der angeregten Mode des Wellenleiters berechnet werden.

3.1.2.2 Methode der Ellipsometrie

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung des Brechungsindex ist die Ellipsometrie^{44, 45}. Grundsätzlich wird zwischen Einwellenlängenellipsometrie und der spektroskopischen Ellipsometrie unterschieden. Während bei der Einwellenlängenellipsometrie als Lichtquelle ein Laser mit definierter Wellenlänge, beispielsweise ein He-Ne-Laser mit $\lambda=632,8$ nm, zum Einsatz kommt, kann mit der spektroskopischen Ellipsometrie für einen definierten Spektralbereich, beispielsweise dem sichtbaren Licht, der Brechungsindex

bestimmt werden. Da für diese Arbeit neben dem Brechungsindex bei der Natrium-D-Linie auch die optische Dispersion wichtig war, wurde die spektroskopische Ellipsometrie angewandt.

Für die Ellipsometrie wird der zu untersuchende Film auf einem reflektierenden Substrat aufgetragen. Üblicherweise wird Gold oder Silizium als Substrat verwendet. Die Probe wird mit linear polarisiertem Licht in einem Einfallswinkel zwischen $0^\circ < \theta < 90^\circ$ auf die Probe gestrahlt und die Reflexion mit einem Detektor bzw. Analysator ermittelt. Aus der Änderung der Polarisation des Lichts können die Parameter Ψ und Δ bestimmt werden (**Abb. 3.4**). Dabei lässt sich entsprechend **Gl. 3.5** aus dem Parameter Ψ das Verhältnis der Amplitudenintensitäten von senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingendem Licht bestimmen, während aus Δ die Phasenverschiebung der beiden optischen Komponenten bestimmt wird.

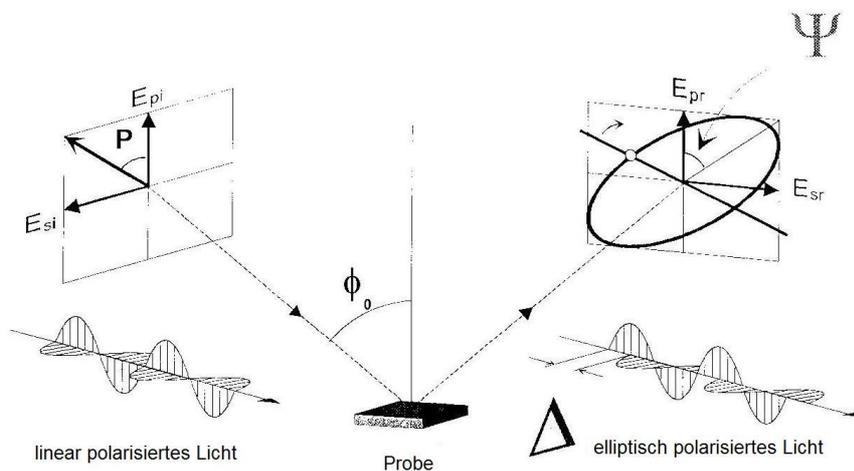


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der Ellipsometrie

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Gl. 3.4

ρ = Verhältnis der detektierten Amplituden der senkrechten und parallelen Lichtkomponenten

Ψ = Änderung des relativen Amplitudenverhältnisses

Δ = Phasendifferenz zwischen senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingendem Licht

r = Fresnel Reflexionskoeffizienten

Die Phasendifferenz im reflektierten Licht ergibt sich durch die Brechung des Lichts am Übergang Luft - Probe und durch die Reflexion am Übergang Probe - Substrat (**Abb. 3.5**)

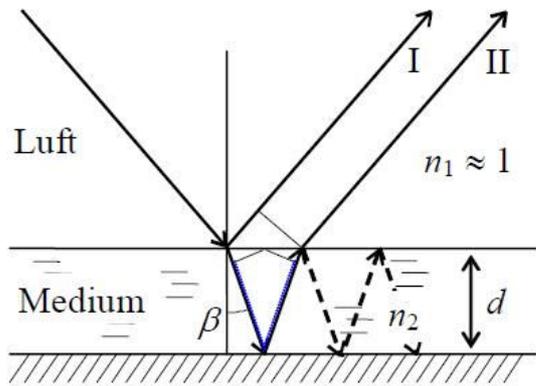


Abb. 3.5 Entstehung einer Phasendifferenz im reflektierten Licht

Aus der Abbildung wird deutlich, dass Strahl II einen längeren Weg als Strahl I zurücklegen muss. Dieser Gangunterschied berechnet sich mit $2 \cdot d \cdot \cos(\beta)$. Die daraus resultierende optische Weglänge beträgt somit $2 \cdot n_2 \cdot d \cdot \cos(\beta)$.

Die Form der elliptischen Polarisation des reflektierten Lichts ist abhängig von der Phasendifferenz des senkrecht und parallel polarisierten Lichts. Δ lässt sich aus der Form der elliptischen Polarisation des reflektierten Lichts bestimmen und hängt durch die Definition der optischen Weglänge mit dem Faktor $n_2 \cdot d$ zusammen. Aus diesem Grund sollte zumindest eine Eigenschaft des zu untersuchenden Films bekannt sein, entweder der Brechungsindex oder die Schichtdicke, da die Fehler der Bestimmung von n_2 und d hochkorreliert sind. Die tatsächliche Berechnung der Brechungsindizes und der Schichtdicken wird durch die Variation des Einfallswinkels θ und der Messung der Parameter Ψ und Δ bestimmt. Anschließend müssen Modellrechnungen (Fits) mit definierten Schichtdicken und Brechungsindizes zur Simulation der Parameter Ψ und Δ durchgeführt und mit den Messwerten verglichen werden, bis eine ausreichende Überlappung vorliegt. Liegen Simulation und Messwerte gut übereinander können die Brechungsindizes und Schichtdicken aus der Simulation abgelesen werden.

3.2 Polyimide als optische Kunststoffe

3.2.1 Eigenschaften der Polyimide

Polymere, die heterocyclische Imidgruppen in ihrer Hauptkette tragen, werden als Polyimide bezeichnet. In der Wissenschaft werden hauptsächlich alicyclische und aromatische Polyimide beschrieben, wobei von den aromatischen Polyimiden in dieser Arbeit Derivate der Polyetherimide eingesetzt wurden. **Abb. 3.6** zeigt die funktionelle Gruppe eines cyclischen Imids, sowie Beispiele für aromatische Polyimide, Polyetherimide sowie alicyclische Polyimide.

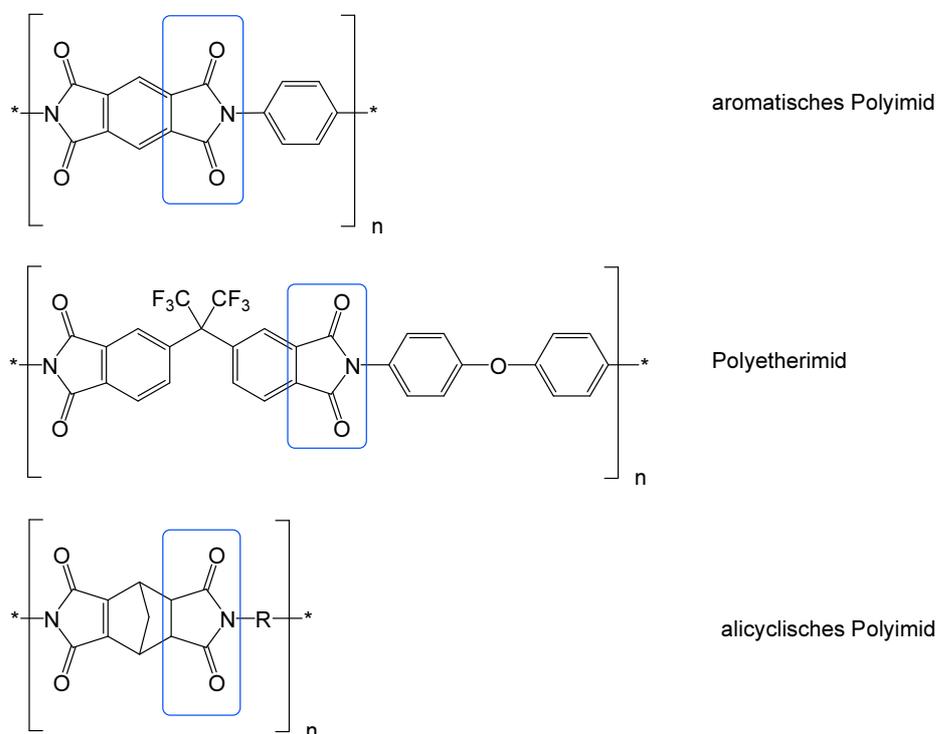


Abb. 3.6 Beispiele eines aromatischen Polyimids, Polyetherimids und alicyclischen Polyimids

Polyimide zeichnen sich durch ihre außerordentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Hierzu zählen eine hohe Temperaturstabilität, gute mechanische und elektrische Eigenschaften, UV-Stabilität, Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, Flammfestigkeit und Strahlenbeständigkeit^{46, 47}.

Verschiedene Kunststoffe weisen derartige Eigenschaften bei Raumtemperatur auf. Der Hauptvorteil der Polyimide liegt jedoch darin, dass sie diese Eigenschaften auch bei Temperaturen weit über 200 °C gewährleisten können. Die meisten Polyimide weisen Glasübergangstemperaturen weit über 250 °C auf. Die Zersetzungstemperaturen liegen

oftmals im Bereich von 400 °C. Die in dieser Arbeitsgruppe synthetisierten und untersuchten Polyimide zeigen einen Massenverlust von weniger als 5 % bei mehr als 400 °C. Diese hohe Temperaturstabilität macht die Polyimide für die Luft- und Raumfahrttechnik interessant. Diverse Paper der NASA beschreiben Polyimide als Material für Folien oder Beschichtungen, die in unmittelbarer Nähe großer Hitze eingesetzt werden können. Die bekanntesten Beispiele für den Hochtemperatureinsatz in der Raumfahrttechnik sind aluminiumbeschichtete Polyimidfolien für den Schutz der Raumfahrzeuge vor Sonneneinstrahlung und der Hitzeentwicklung der Triebwerke⁴⁶. Aufgrund der niedrigen spezifischen Dichte von Kunststoffen können Polyimide deshalb in Einsatzbereiche vordringen, die gewöhnlich anorganischen Substanzen vorbehalten sind. Somit bieten sie neben der Temperaturbeständigkeit noch den Vorteil, dass leichtere und flexiblere Bauteile oder Beschichtungen hergestellt werden können.

Weitere wichtige Anwendungsfelder der Polyimide sind die Verarbeitung als Isolatoren und Folien für elektronische Bauteile, Kabelisolation, sowie als Beschichtungsmittel für Schrauben und Drähte. Eines der anspruchsvollsten Anwendungsgebiete ist jedoch die Auftrennung von gasförmigen oder flüssigen Mischungen (Pervaporation) durch Polyimidmembranen. Die Trennung beruht hierbei auf dem Lösungs-Diffusions-Modell⁴⁸. Dabei wird davon ausgegangen, dass die zu trennenden Mischungen nicht ausschließlich aufgrund der Größe ihrer Einzelkomponenten separiert werden. Vielmehr erfolgt hier die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Substanzen im Membranpolymer.

3.2.2 Synthese von Polyimiden

Bogert und Renshaw⁴⁹ beschreiben 1908 in einem Paper zur Synthese von 4-Aminophthalsäure und ihren Derivaten, dass bei einer Erhitzung von 4-Aminophthalsäureanhydrid bei hohen Temperaturen eine große Menge an Wasser frei wird und ein nicht schmelzbares, wahrscheinlich polymolekulares Produkt entsteht. Dieses Paper stellt somit die erste publizierte Arbeit zu einer Polyimidsynthese dar. 1959 wird in einem Patent von Edwards und Robinson⁵⁰ eine Synthese von aliphatischen Polyimiden aus zwei Monomeren vom Typ AA, BB beschrieben. Hierbei wurde Pyromellitsäuredianhydrid mit verschiedenen aliphatischen Diaminen versetzt und bei verschiedenen Temperaturen von 130-350 °C mehrere Stunden lang erhitzt, wodurch die ersten aliphatischen Polyimide entstanden. Diese Methode der thermischen Herstellung von Polyimiden wurde von Endrey⁵¹ für aromatische Polyimide modifiziert. Weitere Forschungsarbeiten von Bower und Frost⁵²,

Dinehart und Wright⁵³ sowie Sroog et. al.⁵⁴ führten zur zweistufigen Synthese von Polyimiden, wie sie heute angewandt wird.

Heute werden für die Polyimidsynthese geeignete Dianhydride und Diamine verwendet, die in einer Polyadditionsreaktion eine Polyamidsäure ausbilden (**Abb. 3.7**).

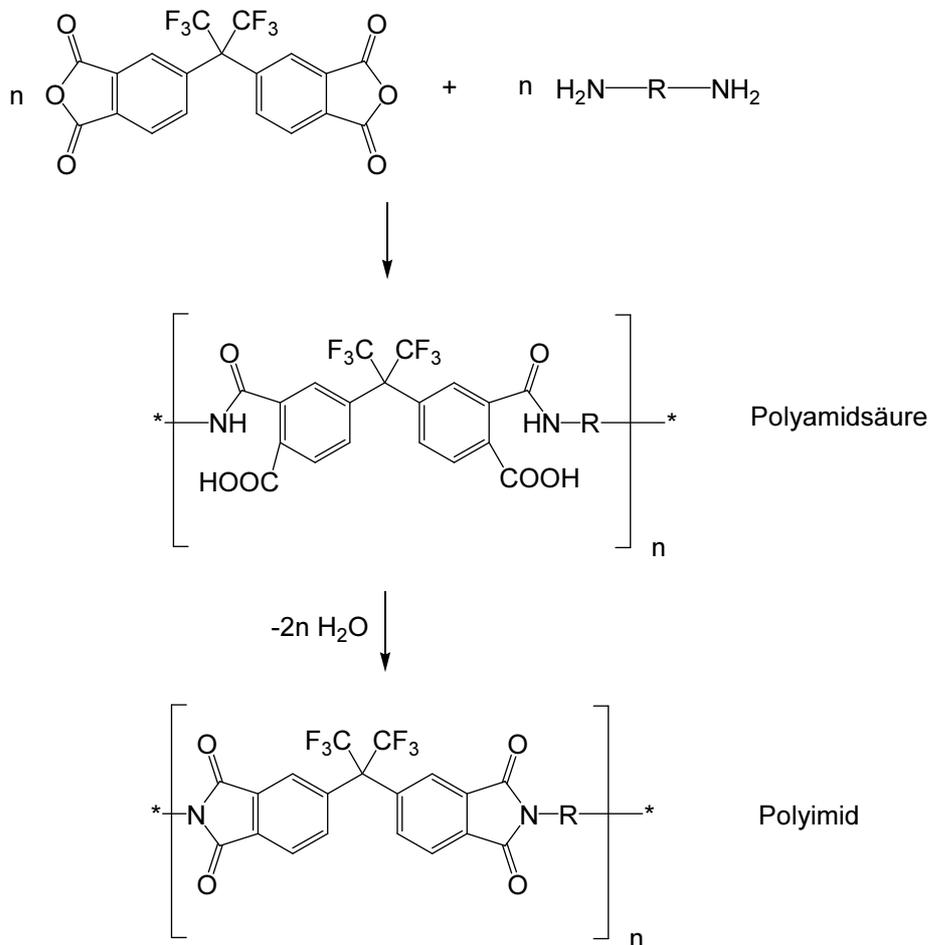


Abb. 3.7 Herstellung von Polyimiden über eine Zweistufenreaktion aus Dianhydriden (hier 6FDA) und Diaminen

Die so hergestellte Polyamidsäure ist in gängigen Lösungsmitteln löslich und lässt sich als Folie oder Beschichtung verarbeiten. Im zweiten Schritt kann die bereits verarbeitete Polyamidsäure thermisch imidisiert werden, indem die Beschichtungen oder Folien verschiedenen Temperaturprogrammen ausgesetzt werden, wobei die Amidsäuregruppen unter Kondensation von Wasser zu Imidgruppen umgewandelt werden. Eine Alternative zur thermischen Imidisierung stellt die chemische Imidisierung dar, bei der eine unverarbeitete Polyamidsäure-Lösung mittels Katalysatoren und wasserentziehenden Mitteln chemisch imidisiert wird und das resultierende Polyimid anschließend ausgefällt und verarbeitet wird. Insbesondere die Polyimide, die aus 6FDA als Dianhydrid synthetisiert werden sind

besonders gut in gängigen Lösungsmitteln löslich und eignen sich für das Verfahren der chemischen Imidisierung.

Anstelle der Diamine können auch Isocyanate für die Zweistufenreaktion zur Herstellung der Polyimide verwendet werden⁵⁵. Hierbei findet im ersten Schritt der Reaktion ebenfalls eine Polyaddition statt, bei der eine instabile Zwischenstufe entsteht (**Abb. 3.8**). In einer Folgereaktion reagiert die Zwischenstufe unter Abspaltung von CO_2 zum Polyimid.

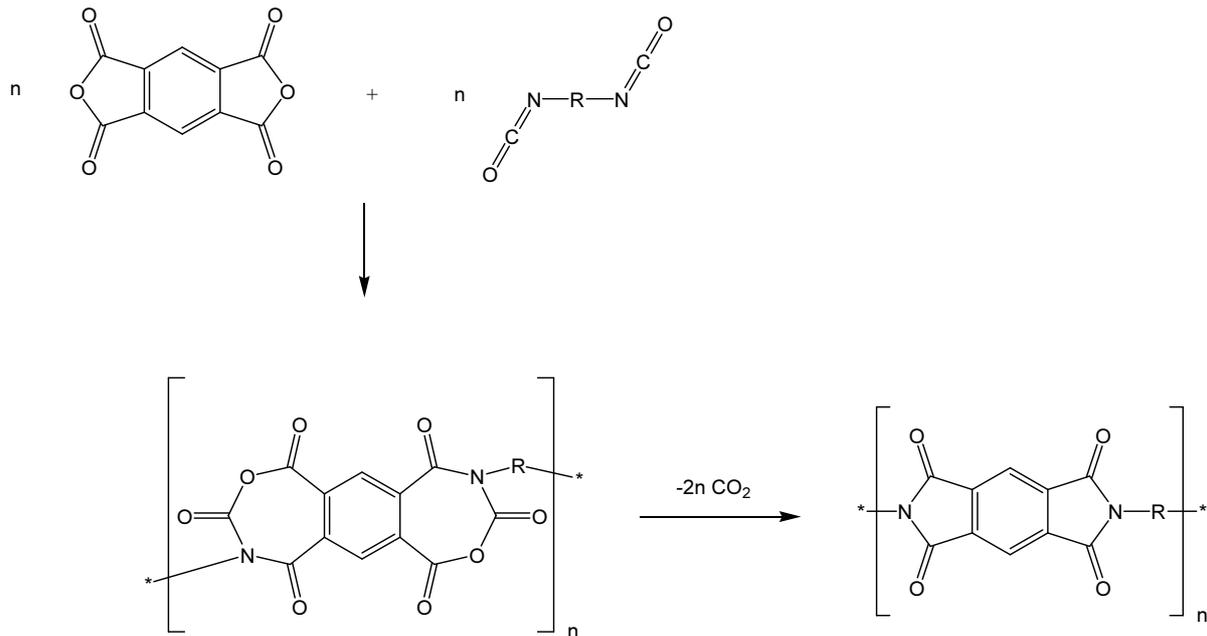


Abb. 3.8 Herstellung von Polyimiden aus Dianhydriden und Diisocyanaten

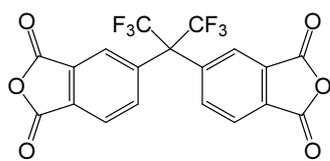
Die Verarbeitung der Polyimide die aus Isocyanaten und Dianhydriden hergestellt wurden, verläuft analog zur Verarbeitung von chemisch imidisierten Polyimiden. Daher bietet sich diese Synthesemethode nur an, wenn das resultierende Polyimid löslich ist.

4 Experimenteller Teil

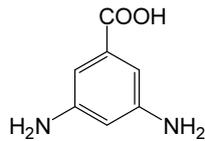
Im folgenden Kapitel werden alle durchgeführten synthetischen und analytischen Arbeiten beschrieben. Zu Beginn wird die Herstellung der verschiedenen Polyimide und deren Charakterisierung dargestellt. Anschließend werden verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung der Polymerfilme sowie die Implementation von Nanopartikeln in Polymerfilme gezeigt. Zum Schluss werden die Methoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften, sowohl der Polymere als auch die der Polymer-Nanopartikel-Komposite, erläutert.

4.1 Synthese der verwendeten Polyimide

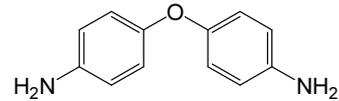
Alle verwendeten Polyimide wurden in einer Zweistufenreaktion hergestellt. Die erste Stufe war die Polyaddition der Monomere zur Polyamidsäure, welche im zweiten Schritt im Regelfall chemisch aber an ausgewählten Beispielen auch thermisch imidisiert wurde. Die Wahl der Monomere fiel auf das Dianhydrid 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid (6FDA), und verschiedene aromatische Diamine, die Ether-, Thioether-, Dithioether- oder Sulfongruppen tragen. Um Carboxylgruppen tragende Polymere zu synthetisieren, wurden Copolyimide mit 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) als zweitem Diamin hergestellt (**Abb. 4.1**). Als Dianhydrid wurde 6FDA gewählt, um die Löslichkeit der Polymere zu gewährleisten, ihre Verarbeitbarkeit zu verbessern und so deren Eigenschaften untersuchen zu können. Um den Einfluss des Schwefels im Polymer untersuchen zu können, wurden die Diamine so gewählt, dass sie sich nur in einer funktionellen Gruppe oder ihrer Position im Molekül unterscheiden. Als Referenz für alle untersuchten Diamine diente das 4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA), ein zwei Amingruppen tragender, symmetrischer, aromatischer Ether, der bereits in Polyimidsynthesen genutzt wird. Ausgehend von diesem Monomer wurden dessen Thioether- und Sulfonderivate sowie deren Stellungsisomere zur Synthese neuer Polyimide verwendet. Eine Übersicht der genutzten Diamine findet sich in **Abb. 4.2**. Während von den Sulfonen sowohl das 3,3'-Diaminodiphenylsulfon (3,3'-DDS) als auch das 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS) erworben werden konnten, war von den Thioethern nur das 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (4,4'-SDA) käuflich. Da in der Literatur⁵⁶ ebenfalls Polyimide mit dem 3,3'-Diaminodiphenylsulfid beschrieben wurden, sollten auch Untersuchungen mit diesem Monomer durchgeführt werden, sodass dieses Monomer synthetisiert wurde.



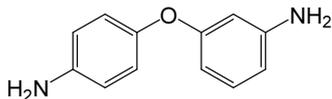
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-diphthalsäureanhydrid (6FDA)



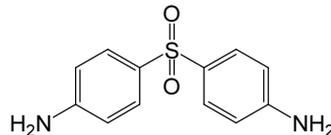
3,5-Diaminobenzoesäure (DABA)



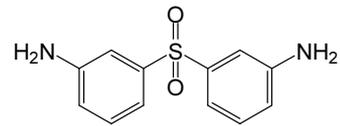
4,4'-Oxydianilin (4,4'-ODA)



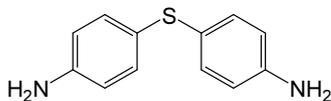
3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA)



4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS)



3,3'-Diaminodiphenylsulfon (3,3'-DDS)



4,4'-Diaminodiphenylsulfid (4,4'-SDA)



2,2'-Dithiodianilin

Abb. 4.2 Eingesetzte Monomere für die Synthesen der DABA-Copolyimide.

4.1.1 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide

Das aromatische Polyetherimid, welches aus 6FDA und den Diaminen 4,4'-ODA und DABA synthetisiert wurde, diente als Referenzpolymer (**Abb. 4.3**). Es wurden sowohl das reine 6FDA-4,4'-ODA Polyimid als auch die Copolyimide aus 6FDA, 4,4'-ODA und DABA synthetisiert. Die molaren Verhältnisse zwischen dem Oxydianilin Monomer und dem DABA betragen hierbei 4:1, 9:1 und 19:1. Durch die Variation der Diaminverhältnisse sollten Effekte auf die Eigenschaften des Materials, die durch Einpolymerisation von DABA in das Polymer hervorgerufen werden, untersucht werden.

Die Polyaddition der Monomere wurde sowohl in N-Methylpyrrolidon (NMP) als auch in Dimethylacetamid (DMAc) bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass DMAc das geeignetere Lösungsmittel für die Polyimid- und Copolyimidsynthesen ist, da hiermit höhere mittlere Molekulargewichte der Polymere erreicht werden konnten. Die resultierende Polyamidsäurelösung wurde anschließend durch Einsatz eines dreifachen molaren Überschusses Triethylamin und Essigsäureanhydrid, bezogen auf die eingesetzte molare Menge 6FDA, bei 120 °C Badtemperatur imidisiert. Anschließend wurde die erhaltene Polyimidlösung in einer Ethanol/Wasser Mischung (1:1) ausgefällt. Die dabei entstandenen Polymerfäden wurden filtriert, gemahlen und mit Ethanol gewaschen. Das so erhaltene Polyimidpulver wurde zuletzt in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die genaue Synthesevorschrift findet sich im Anhang. Das Polymerpulver weist eine blassgelbe

Färbung auf. Die 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolymere unterscheiden sich optisch nicht von dem reinen 6FDA-4,4'-ODA Polyimid.

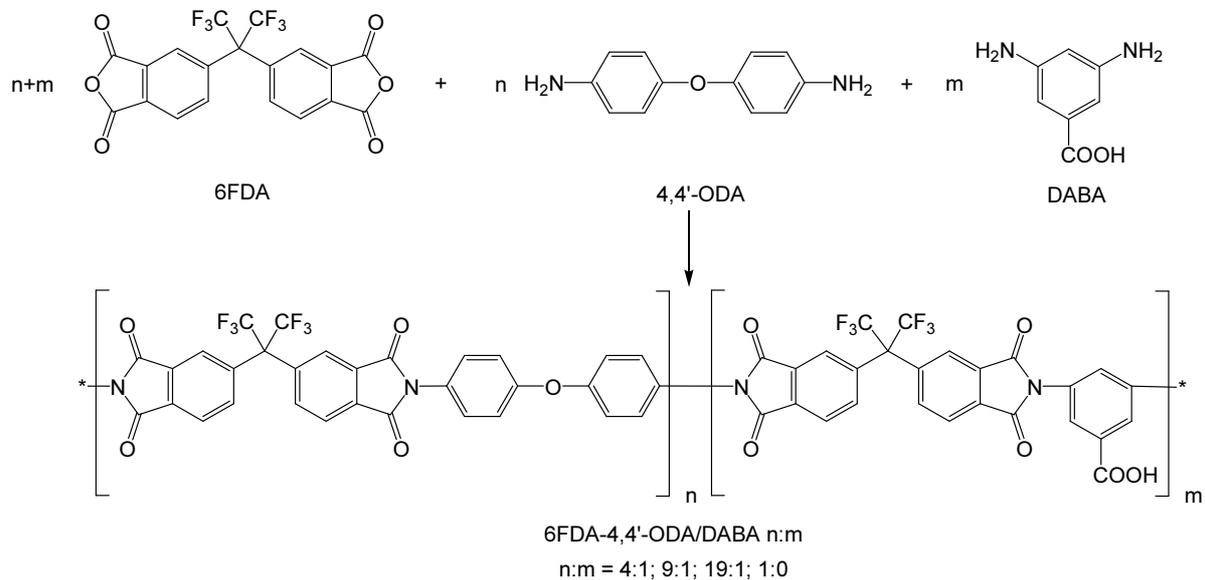


Abb. 4.3 Reaktionsschema und Strukturformel der 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide.

Die GPC Messungen der synthetisierten Polymere ergaben mittlere Molmassen zwischen 20.000 und 90.000 g·mol⁻¹.

4.1.2 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide

Um Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Isomerie der Diamine auf die Eigenschaften der Polymere durchführen zu können, wurden Copolyimide aus 6FDA, DABA und dem 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) synthetisiert (**Abb. 4.4**). Das 6FDA-3,4'-ODA Polyimid sollte mit dem 6FDA-4,4'-ODA Polyimid hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften verglichen werden. Dadurch sollte überprüft werden, ob eine einseitige Veränderung der Amingruppenposition im Diamin ausreicht, um ein transparenteres Polymer zu erhalten. Ebenfalls wurden 6FDA-3,4'-ODA-DABA Copolyimide mit höherem DABA-Anteil als bei anderen Copolyimiden synthetisiert, um die quantitative Bestimmung des DABA-Anteils mittels IR-Spektroskopie zu untersuchen. Die synthetisierten Copolyimide sollten Diamin-Verhältnisse von 3,4'-ODA zu DABA von 4:1, 3:1, 2:1 und 1:1 aufweisen. Die erhaltenen Polymere wiesen eine ähnliche Färbung wie die Polyetherimide aus Kap. 4.1.1 auf. Oftmals waren die Pulver jedoch heller als die der Polyetherimide.

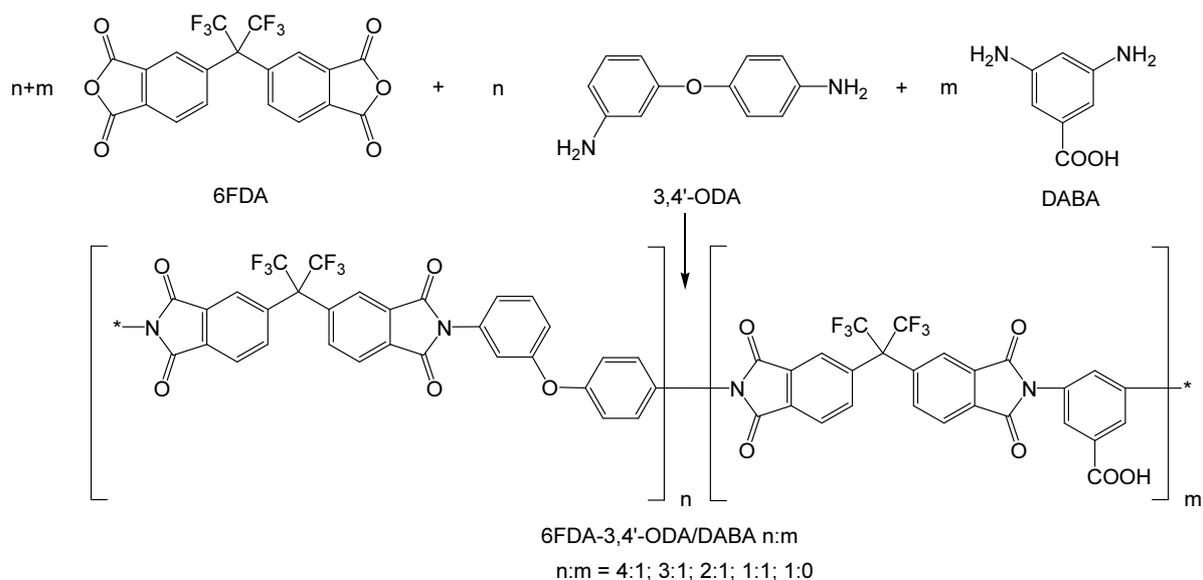


Abb. 4.4 Reaktionsschema und Strukturformel der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide.

Die Diskussion der Ergebnisse der quantitativen DABA-Bestimmung durch IR-Spektroskopie findet sich im Kap. 5.1.2.2. Die GPC Messungen ergaben Molmassen von 27.000 bis 37.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dabei zeigen sich für die DABA-haltigen Copolyimide bimodale Verteilungen, die in Kap. 5.1.3 diskutiert werden.

4.1.3 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide

Die Synthese der Thioethercopolyimide aus 6FDA, 4,4'-SDA und DABA wurde analog zu den Synthesen der Polyetherimide durchgeführt (**Abb. 4.5**). Die Polyaddition und die chemische Imidisierung wurden sowohl in NMP als auch in DMAc als Lösungsmittel durchgeführt, wobei die Ansätze in DMAc in der Regel zu höheren Molekulargewichten geführt haben. Wie das Polyetherimid aus 4,4'-ODA hat das Pulver des Polythioetherimids eine gelbliche Farbe mit einem leichten Grünstich. Die Synthese der DABA-haltigen Copolyimide wurde genauso durchgeführt wie die Synthese des reinen 6FDA-4,4'-SDA Polyimids. Die resultierenden Polymerpulver wiesen die gleiche Färbung auf. Die mittleren Molmassen bewegten sich wie bei den 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimiden zwischen 20.000 und 100.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

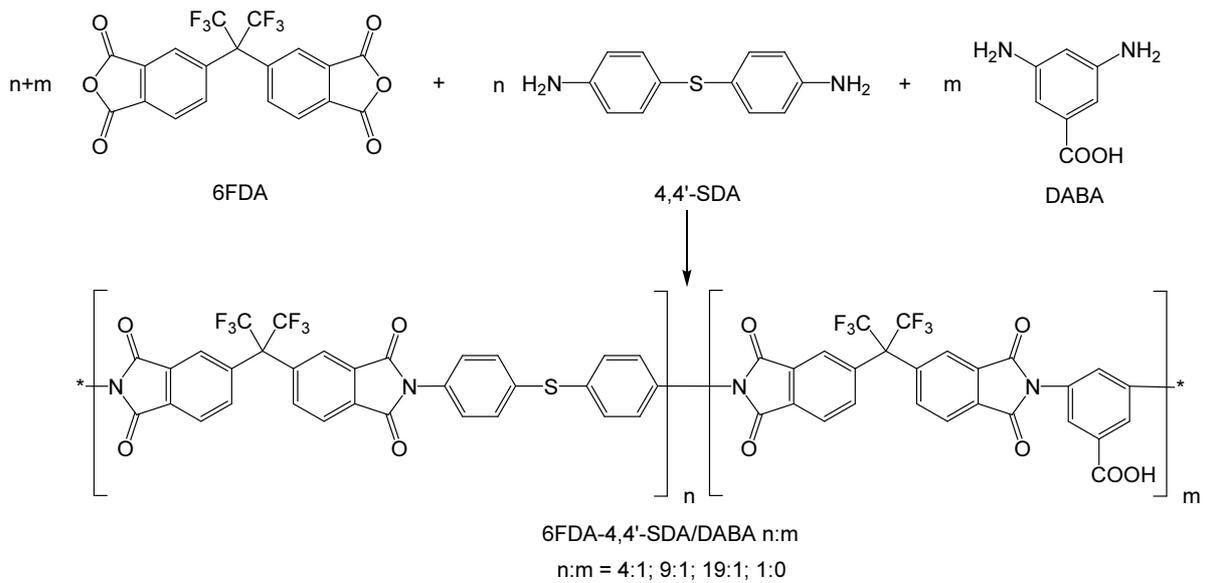


Abb. 4.5 Reaktionsschema und Strukturformel der 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide.

4.1.4 6FDA-4,4'-DDS/DABA Copolyimide

Neben den Polythioetherimiden als schwefelhaltige Polyimide wurden Polysulfonimide mit 6FDA als Dianhydrid und 4,4'-DDS bzw. DABA als Diamine synthetisiert (**Abb. 4.6**).

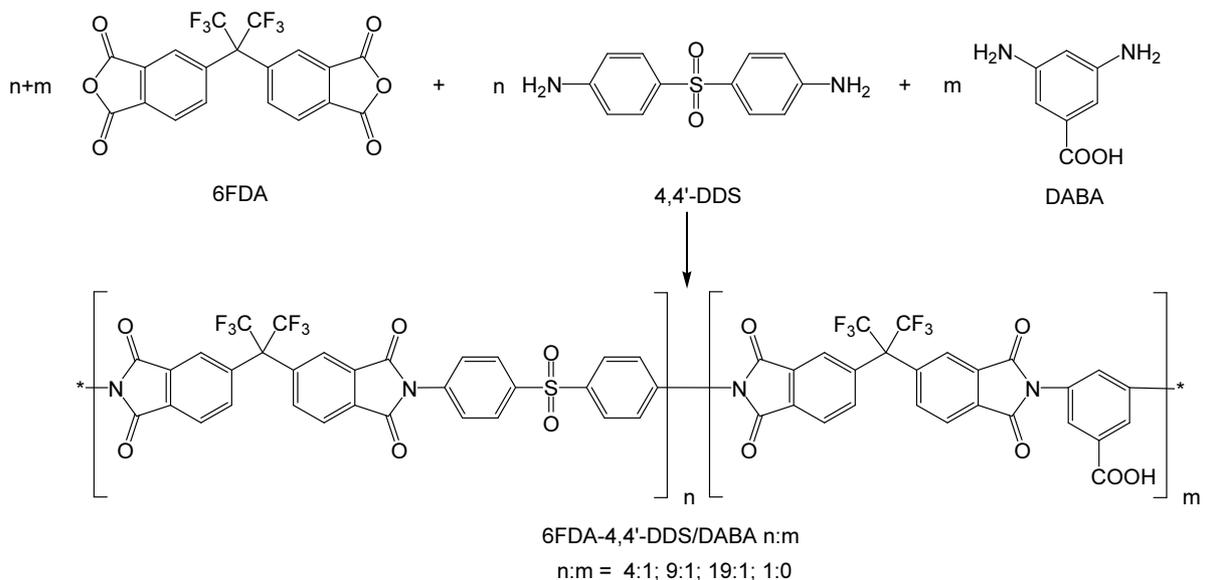


Abb. 4.6 Reaktionsschema und Strukturformel der 6FDA-4,4'-DDS/DABA Copolyimide.

Die Polysulfonimide wurden anfangs analog zu den Polyetherimiden synthetisiert, was jedoch zu sehr niedrigen mittleren Molekulargewichten von unter $5.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ führte. Die

niedrigen Molekulargewichte deuteten sich schon in der niedrigen Viskosität der erhaltenen Polyamidsäure und beim Ausfällen der Polyimidlösung in Ethanol/Wasser an. Hierbei wurden keine zusammenhängenden Polymerfäden erzielt. Die Polymere fielen in kleinen Stücken aus.

Nachdem die ausgefallenen Polymere gefiltert und gemahlen wurden, erhielt man meist eine weiße Suspension, die sich nicht weiter aufreinigen ließ. Um die Molmassen zu erhöhen, wurde das Diaminodiphenylsulfon vor der Reaktion mehrmals sublimiert, da davon ausgegangen wurde, dass die Reinheit des neuen Monomers nach einmaliger Sublimation möglicherweise nicht ausreichend war. Ebenfalls wurden höhere Konzentrationen bei der Bildung der Polyamidsäure untersucht, um die Viskosität der Polyamidsäure künstlich zu erhöhen und auch das Einbringen von Verschmutzungen durch das Lösungsmittel so gering wie möglich zu halten. Diese Maßnahmen erbrachten jedoch keine Erhöhung des Molgewichtes. Vermutlich ist die Reaktivität des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons durch die paraständige Sulfongruppe eingeschränkt, sodass die Diamine deaktiviert werden. Weitere Versuche zur Polymerisation des 4,4'-DDS wurden nicht unternommen.

4.1.5 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide

4.1.5.1 Synthese mittels chemischer Imidisierung

Da die Versuche, Polyimide und Copolyimide mit dem 4,4'-DDS Sulfongruppen tragenden Monomer zu synthetisieren, nicht zu Polymeren mit ausreichend großen Molmassen geführt haben, wurden Polyimidsynthesen mit dem metasubstituierten 3,3'-Diaminodiphenylsulfon durchgeführt. **Abb. 4.7** zeigt das Reaktionsschema der 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide.

Im Gegensatz zum parasubstituierten 4,4'-DDS sollte der -M Effekt der Sulfongruppe am metasubstituierten 3,3'-DDS die Reaktivität der Amingruppen nicht so stark herabsetzen. Die 3,3'-DDS haltigen Polyimide und Copolyimide wurden wie die 4,4'-DDS haltigen Polymere analog zu den Thioetherimiden synthetisiert. Die erzielten Molmassen betragen im Schnitt $30.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die synthetisierten Polymere waren nicht gefärbt.

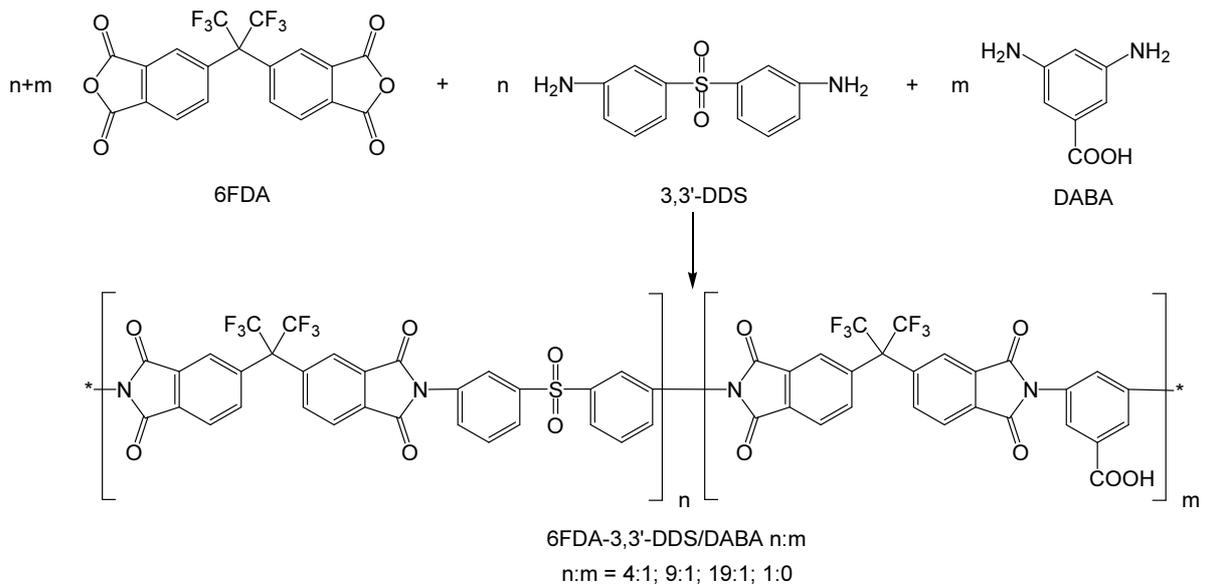


Abb. 4.7 Reaktionsschema und Strukturformel der 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide

4.1.5.2 Synthese mittels thermischer Imidisierung

Da die Herstellung von dickeren Polyimidfilmen für die UV/VIS Messungen zur Schichtdickenabhängigkeit der Transparenz durch die Abdampfmethode nur begrenzt möglich war, wurde in späteren Versuchen die Polyamidsäure thermisch imidiert. Dazu sollte nach der Polyaddition die Polyamidsäure isoliert und als hochviskose Lösung in eine Form gegossen und thermisch imidiert werden. Die Polyaddition verlief bei diesen Versuchen wie bei der chemischen Imidisierung. Zunächst wurde in den ersten Versuchen der thermischen Imidisierung die DMAc-Lösung der Polyamidsäure auf Glasplatten ausgestrichen. Um das Lösungsmittel zu evaporieren, wurde die Probe im Vakuumtrockenschrank bei 80 mbar und 80 °C für eine Stunde erhitzt. Es wurde eine transparente Polymerscheibe erhalten, welche im IR-Spektrum erste Anzeichen einer Imidisierung zeigte. Nach einer zweitägigen Temperung bei 150 °C und 80 mbar Vakuum verfärbten sich die Proben leicht bräunlich. Im IR konnte eine leichte Steigerung des Imidisierungsgrads beobachtet werden. Eine weitere Temperung bei 200 °C für 24h zeigte keinen Einfluss auf den Imidisierungsgrad. Erst eine Temperung bei 300 °C unter Stickstoff für zwei Stunden zeigte ein vollständiges Verschwinden des Amidsäurepeaks. Die getemperte Kunststoffscheibe war zwar noch transparent, hatte sich jedoch dunkelbraun verfärbt.

In den darauffolgenden Versuchen wurde die Polyamidsäure im Ethanol/Wasser Bad direkt ausgefällt. Dieser Vorgang musste möglichst rasch durchgeführt werden, da die Polyamidsäure im Fällungsbad zur Emulgation neigte. Anschließend wurde nur mit Wasser

gewaschen, da das Ethanol zur starken Quellung der Polyamidsäure führte. Die so ausgefällte Polyamidsäure ließ sich nicht mahlen, da sie zu elastisch war. Deshalb wurde sie direkt bei 40 °C im Vakuum (80 mbar) einen Tag lang getrocknet. Anschließend konnte die Polyamidsäure in THF gelöst zu Filmen verarbeitet werden.

4.1.6 6FDA-2,2'-Dithiodianilin/DABA Copolyimide

Um neben den Thioether- und Sulfongruppen auch andere schwefelhaltige funktionale Gruppen in Polyimiden zu untersuchen, wurden Polyimide mit 2,2'-Dithiodianilin synthetisiert. Wie bei den anderen Polyimiden diente 6FDA als Dianhydrid und DABA als zweites Diamin. Das 2,2'-Dithiodianilin wurde wegen seiner Dithiogruppe als Diamin ausgewählt, um Analogien zu den bereits untersuchten Thioethern herauszufinden. Optimal wäre ein Disulfid mit parasubstituierten Aromaten analog zum 4,4'-SDA gewesen, welches jedoch käuflich nicht zu erwerben war. Das orthosubstituierte 2,2'-Dithiodianilin wurde daher im Hinblick auf seine Ähnlichkeit in der Mesomerie mit dem bevorzugten 4,4'-Diaminodiphenylsulfid eingesetzt. Wie bei den Polyimiden mit dem 4,4'-Diaminodiphenylsulfon fielen die mittleren Molekulargewichte der synthetisierten Polyimide aus 6FDA und 2,2'-Dithiodianilin sehr gering aus. Die Filmbildungseigenschaften reichten nicht aus, um das Polymer auf seine optischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Ebenfalls wurden 6FDA-2,2'-Dithiodianilin/DABA Copolyimide synthetisiert, welche jedoch ähnlich niedrige Molekulargewichte aufwiesen. Die synthetisierten Polymere hatten die gleiche Farbe wie die Thioether-Polyimide. Aus den oben genannten Gründen wurden die Arbeiten mit dem 2,2'-Dithiodianilin eingestellt.

4.1.7 Synthese des 3,3'-Diaminodiphenylsulfids

In der Literatur⁵⁶ werden Polyimide beschrieben, die mit 3,3'-Diaminodiphenylsulfid (3,3'-SDA) synthetisiert wurden. Laut Hasegawa⁵⁷ sollen Polyimide aus metasubstituierten Diaminen weniger farbig sein als Polyimide aus parasubstituierten Diaminen. Auch aufgrund der zu erwartenden guten Filmbildungseigenschaften des 3,3'-SDA sollten damit Polyimide und Copolyimide synthetisiert werden, um Analogien zwischen den sulfonhaltigen und den sulfidhaltigen Polyimiden sowohl mit meta- als auch parasubstituierten Diaminen zu diskutieren. Da das 3,3'-SDA nicht käuflich zu erwerben ist, wurden Versuche unternommen, das Diamin zu synthetisieren.

Ein möglicher Syntheseweg für das 3,3'-SDA wäre die Modifikation eines Diphenylsulfids. Dieser Ansatz wurde jedoch nicht in Betracht gezogen, da bei einer solchen Substitution am Aromaten zwangsläufig Stellungsisomere (ortho, meta und parasubstituierte Diphenylsulfide)

entstehen würden. Dies würde aufwändige Arbeitsschritte zur Isolierung des gewünschten Isomers nach sich ziehen. Ein zweiter Syntheseweg wäre die katalytische Reduktion eines metasubstituierten Dinitrodiphenylsulfids, welches jedoch ebenfalls nicht käuflich zu erwerben war.

Die schließlich durchgeführte Synthesevariante war die Verknüpfung von zwei Aminophenylgruppen über eine Sulfidgruppe. Der Vorteil dieser Methode ist, dass keine Nebenprodukte zu erwarten sind, da die Positionen der Aminogruppen im resultierenden Diamin durch die Edukte vorgegeben sind.

Die Synthese von aromatischen Thioethern wird in der Literatur unter Anderem als Reaktion von einem aromatischen Halogenid mit einem Alkalisalz eines aromatischen Thiols in Form einer aromatischen Substitution beschrieben⁵⁸⁻⁶⁰. Die Reaktion wird analog zu einer Ullmann Reaktion mit Kupfer(I) katalysiert (Arylethersynthese). Als Nucleophil dient das Alkalisalz des aromatischen Thiols, welches mit dem Arylhalogenid reagiert. Campbell⁶¹ beschreibt Synthesen, in denen Kaliumsalze von substituierten aromatischen Thiolen mit Arylhalogeniden zu Thioethern reagieren. Weiterhin beschreibt er, dass die Synthese unter Verwendung von hochsiedenden amidischen Lösungsmitteln wie DMAc und NMP auch ohne Zugabe von Kupfer(I) erfolgreich und in hohen Ausbeuten durchgeführt werden konnte. Es wird vermutet, dass die amidischen Lösungsmittel die Löslichkeit des Alkalisalzes des Thiols erhöhen. Gleichzeitig können durch die hohen Siedepunkte der Lösungsmittel hohe Reaktionstemperaturen eingesetzt werden.

Analog zu Campbell wurde in dieser Arbeit die Synthese mit 3-Aminothiophenol und 3-Bromanilin in Anwesenheit von KOH in DMAc durchgeführt. (Abb. 4.8)

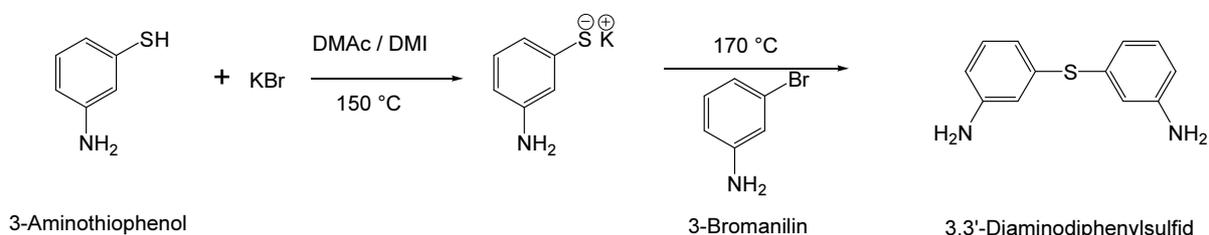


Abb. 4.8 Reaktionsschema zum Syntheseversuch des 3,3'-Diaminodiphenylsulfid

Im ersten Schritt wurde 3-Aminothiophenol mit KOH in DMAc vorgelegt. Das entstandene Reaktionswasser wurde bei 150 °C abdestilliert, bis alle Bestandteile gelöst waren. Die so erzeugte Kalium-3-Aminothiophenolatlösung wurde auf 120 °C abgekühlt und es wurde ein

30-prozentiger Überschuss an 3-Bromanilin hinzugegeben. Diese Lösung wurde auf 180 °C erhitzt und sechs Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dabei verfärbte sich die anfangs gelbe Lösung rotbraun und es trat eine Trübung auf. Dies war ein Anzeichen dafür, dass während der Reaktion KBr gebildet wurde und in der organischen Lösung ausfiel. Nach der Reaktion wurden destilliertes Wasser und Toluol zur Reaktionslösung gegeben um nach anschließender Phasenseparation das in Wasser gelöste KBr von den in Toluol gelösten, organischen Substanzen zu trennen. Es gelang jedoch nicht, das KBr vollständig auf diesem Wege zu extrahieren, die organische Phase blieb trüb. Des Weiteren ließ sich die organische Phase nicht vollständig in Toluol überführen. Nach einer Vakuumdestillation der organischen Phase, bei der Lösemittelreste und 3-Bromanilin entfernt werden konnten, erhielt man ein hochviskoses, schwarzbraunes Öl, welches mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht wurde. Das Spektrum zeigte Bromanilin und das gewünschte Produkt 3,3'-SDA im Verhältnis 1:1. Es war in weiteren Aufreinigungsversuchen (Umkristallisation aus Ethanol, weitere Vakuumdestillationen) jedoch nicht möglich, das Produkt zu isolieren.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, die Reaktion unter alternativen Reaktionsbedingungen durchzuführen. Als Grundlage diente die Synthese des 2,8-Bis(p-aminophenylsulfanyl)dibenzothiophen, die von Liu beschrieben wurde³⁶. In diesem Falle diente Dimethylimidazolinon (DMI) als Lösungsmittel, statt KOH wurde K₂CO₃ als Base verwendet. Die Synthese wurde analog zum ersten Versuch durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde die ebenfalls schwarzbraune, trübe Reaktionslösung in Wasser umgefällt, wobei hier nicht wie erwartet ein Feststoff ausfiel, sondern ein Öl erhalten wurde. Das Öl wurde extrahiert, in Toluol gelöst, über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel mittels Destillation befreit und mittels GC-MS untersucht. Auch hier konnte nur 3-Bromanilin und 3,3'-SDA im Verhältnis 1:1 isoliert werden. An dieser Stelle wurden weitere Versuche zur Synthese des Diamins eingestellt.

4.2 Herstellung der Polymerfilme

Um die Polymere und ihre Nanokomposite hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersuchen zu können, mussten transparente Polymerfilme hergestellt werden. Die für die optischen Untersuchungen verwendeten Polymerfilme waren im Mittel 120 µm dick. Die für die Wasserdampfsorptionsuntersuchungen verwendeten Polymerfilme wiesen Dicken von 150 µm auf. Zur Herstellung der Filme wurden verschiedene Methoden angewandt, die im Folgenden beschrieben werden.

4.2.1 Herstellung von Polymerfilmen durch Abdampfen einer Polymerlösung

Die am häufigsten verwendete und einfachste Methode zur Herstellung von Polymerfilmen war das Lösen von Polymeren in THF. Anschließend wurde die Polymerlösung in 4 mm hohe Quarzglas- oder Metallschalen, die einen Durchmesser von 6 cm hatten, ausgegossen. Hierfür wurden, je nach gewünschter Dicke des Polymerfilms, zwischen 150 und 600 mg Polymer in 10 ml THF gelöst und durch eine Glasfritte in die Schalen ausgegossen. Für die meisten Anwendungen wurden 120 µm dicke Filme erstellt. Dafür wurden 300 mg Polymer eingewogen und in THF gelöst. Für die Filme, die in den Wassersorptionsmessungen eingesetzt wurden, wurden 450 mg Polymer gelöst. Nachdem die Polymerlösungen in die Schalen ausgegossen wurden, wurden diese anschließend mit einem Kunststofftrichter abgedeckt. An dessen Ausgussende wurde ein Papiertuch lose eingesteckt. Damit sollte verhindert werden, dass das THF zu schnell abdampft und so eine ungleichmäßige Oberfläche auf der Oberseite des Polymerfilms entsteht. Des Weiteren sollte die Absorption von Luftfeuchtigkeit vermieden werden, die im Polymerfilm zu einer Phasenseparation führt. Es wurden Lösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln, die eine geringere Wasseraufnahme aufweisen, durchgeführt (Dichlormethan, Chloroform, Aceton, Ethanol, Essigester). Die synthetisierten Polymere waren in diesen Lösungsmitteln jedoch nicht löslich. Sie ließen sich nur in amidischen Lösungsmitteln und THF lösen.

4.2.2 Herstellung durch Rakeln von Polymerlösungen

Für die Ellipsometriemessungen mussten dünne Polymerfilme auf Siliziumwafern aufgetragen werden. Die Dicke der Filme durfte nur wenige Nanometer betragen. Zur Beschichtung der Siliziumwafer wurde ein Erichsen Rakel mit einstellbarer Filmdicke in Kombination mit einem beheizbaren Filmziehtisch verwendet (**Abb. 4.9**).

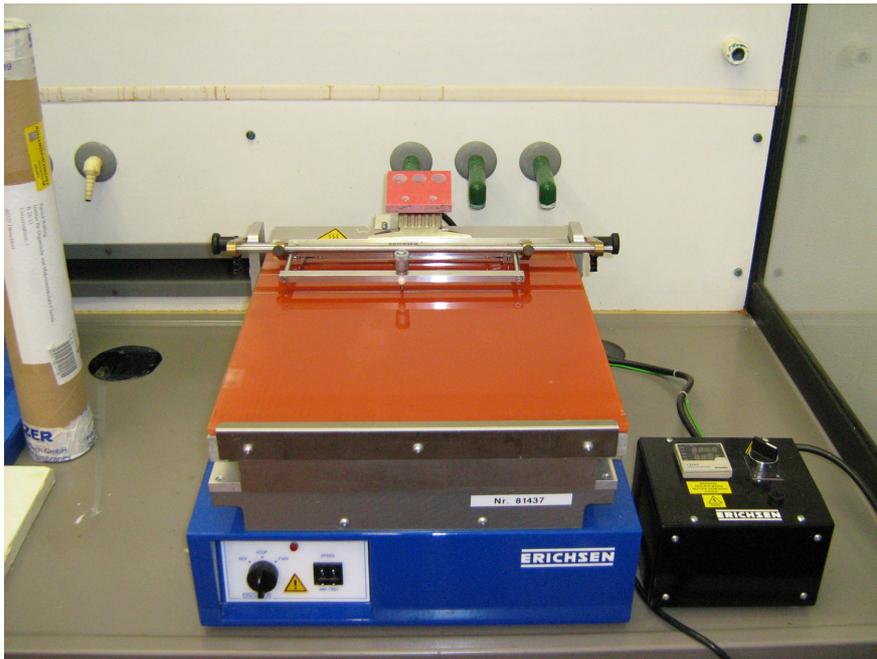


Abb. 4.9 Der für die Herstellung sehr dünner Polymerfilme auf Siliziumwafern verwendete Filmziehtisch mit Heizelement und befestigtem Rakel.

Die verwendeten Siliziumwafer, auf denen das Polymer aufgetragen wurde, waren $525\ \mu\text{m}$ dick. Um möglichst dünne Filme zu erhalten, wurden verdünnte Polymerlösungen mit Konzentrationen von 5 und $10\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ hergestellt. Da der Rakel nicht auf den nur $10\ \text{cm}$ durchmessenden Siliziumwafern aufliegen durfte, musste die Dicke der Siliziumwafer bei der Höheneinstellung des Rakels mitberücksichtigt werden. Hierfür wurde das Rakel mittels Mikrometerschraube auf $700\ \mu\text{m}$ eingestellt. Somit ergab sich für die aufgetragene Polymerlösung eine Dicke von ca. $200\ \mu\text{m}$. Während des Auftrags der Polymerlösung wurde der Filmziehtisch auf $50\ ^\circ\text{C}$ geheizt um das THF noch während des Auftrags abzdampfen. Auftragungen, die ohne das Heizen durchgeführt wurden, ergaben dünne Polymerfilme die Schlieren aufwiesen. Nach der Auftragung der Polymerlösung konnte man das ungleichmäßige Abdampfen des Lösungsmittels beobachten, da die trocknenden Filmflächen bei entsprechender Dicke unterschiedliche Farbmuster aufwiesen.

Um den Einfluss der verschiedenen Methoden der Filmherstellung auf die Transparenzmessungen untersuchen zu können wurden auch freitragende Polymerfilme mittels Rakeln hergestellt. Hierfür wurden $450\ \text{mg}$ Polymer in $10\ \text{ml}$ THF gelöst und auf dem $50\ ^\circ\text{C}$ geheizten Filmziehtisch gerakelt. Das Rakel war hierbei auf $500\ \mu\text{m}$ eingestellt. Die erreichten Filmdicken betragen im Durchschnitt $60\ \mu\text{m}$. Ein $2\ \text{mm}$ dickes Polymerstück wurde hergestellt, indem eine hochviskose Polymerlösung mit $20\ \%$ Gewichtsprozent Polymeranteil mit dem Rakel in seiner höchsten Einstellung ($2,5\ \text{mm}$) aufgetragen wurde.

Das hergestellte Polymerstück war jedoch nicht ganz eben, da es sich beim Abdampfen des Lösungsmittels verzog.

4.3 Herstellung von Nanopartikel-Kompositen

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Herstellung von Nanopartikel-Kompositen sollte die Tendenz der Copolyimide, Titandioxid-Nanopartikel zu binden, überprüfen. Anschließend sollten die Nanopartikel-Komposite hinsichtlich der Dispersion der Nanopartikel und deren Gehalt im Nanokomposit untersucht werden.

Zur Herstellung der Nanokomposite wurden 50x20 nm große TiO₂-Nanopartikel vom Rutiltyp verwendet. Es wurden 450 mg Polyimid oder Copolyimid mit 45 mg TiO₂-Nanopartikel vermischt und mit 10 ml THF versetzt. Die Suspension wurde zwei Stunden lang gerührt, damit sich das Polymer lösen und in der Lösung die Partikel über Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen einlagern kann. Anschließend wurde die Suspension dreimal durch Filterpapier gefiltert um die überschüssigen, nicht eingelagerten Nanopartikel zu entfernen. Die so erhaltene Lösung wurde, wie in **Kapitel 4.2** beschrieben, zu freitragenden Filmen oder als Polymerschichten auf Siliziumwafern verarbeitet.

4.4 Charakterisierung der Polyimide und Copolyimide

4.4.1 Polyimidcharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie

Es wurden Fouriertransformations-Infrarot-Spektren (FTIR) der Polyimide und Copolyimide aufgenommen, um ihre Struktur und Zusammensetzung zu überprüfen. Des Weiteren wurde die IR-Spektroskopie genutzt, um die thermische Imidisierung der Polyamidsäuren während der einzelnen Temperungsschritte zu beobachten. Die Spektren der Polyimide und Copolyimide wurden, soweit möglich, in Pulverform aufgenommen. Bei der Untersuchung der thermischen Imidisierung lagen die Proben in ausgegossener Form vor und mussten somit als transparente Polymerstücke vermessen werden. Ferner wurden die IR Spektren der Nanopartikel-Komposite als Filme vermessen, da diese nur als freitragende Filme hergestellt werden konnten. Sämtliche IR-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer des Modells Nicolet 6700 der Firma Thermo Fisher Scientific am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Professor Ritter gemessen.

Für die Strukturbestimmung der Polyimide wurden die IR-Spektren unverändert ausgewertet.

Abb. 4.10 zeigt stellvertretend das IR Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS in Pulverform. Man

kann im Spektrum die für ein Polyimid charakteristischen Banden bei 1720 cm^{-1} (symmetrische C=O-Valenzschwingung der Imide) und 1780 cm^{-1} (asymmetrische C=O-Valenzschwingung der Imide), bei 1365 cm^{-1} (C-N-Valenzschwingung) und 720 cm^{-1} (Deformationsschwingung des Imid Fünfrings) erkennen. Alle IR Spektren der Polyimide und Copolyimide wiesen die oben genannten Banden auf und konnten so als Polyimide oder Copolyimide identifiziert werden. Die Spektren finden sich im Anhang in KAP 8.5

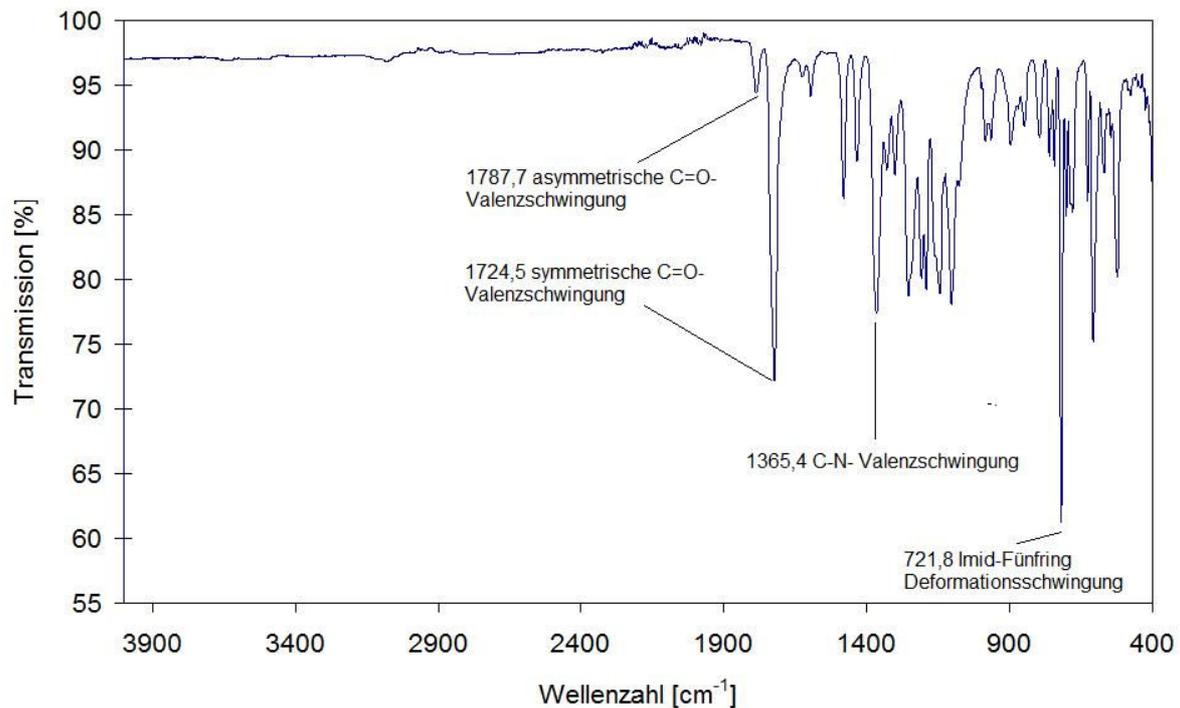


Abb. 4.10 FT-IR Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS Polyimids in Pulverform

Für die quantitative Untersuchung des DABA-Gehalts wurde in den Absorptionsspektren die Intensität der Imidbande bei 1720 cm^{-1} auf eins normiert, da davon ausgegangen wird, dass in jedem Polyimid die gleiche Menge an Imidgruppen vorhanden ist. Dazu wurden die Transmissionssignale des Spektrums in Absorptionssignale umgerechnet. Anschließend wurde in den Spektren die Intensität des Signals bei 3999 Wellenzahlen auf Null gesetzt, da davon ausgegangen wird, dass dort keine Signale für die Polyimide zu erwarten sind. Daraufhin wurde das gesamte Spektrum mit einem Faktor multipliziert, der die Imidbande auf eins normiert. Dazu wurden alle Signale mit dem reziproken Wert der Imidbandenintensität multipliziert. Die exakte Vorgehensweise zur quantitativen Bestimmung des DABA-Gehalts in Copolyimiden wird im Kap. 5.1.2.2 diskutiert

4.4.2 Polyimidcharakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Es wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren von allen synthetisierten Polyimiden und Copolyimiden durchgeführt, die für weitere Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Polymere wurden hierfür im deuterierten THF gelöst (THF-d_8) und an einem 500 MHz Spektrometer vermessen. Es handelte sich hierbei um das Gerät Avance DRX 500 der Firma Bruker. Anhand der gemessenen Spektren wurde die Charakterisierung der Struktur der Polyimide und Copolyimide durchgeführt. Insbesondere sollten die Diaminverhältnisse in den Copolyimiden mittels $^1\text{H-NMR}$ ermittelt werden. Eine vollständige Charakterisierung der vermessenen Polymere findet sich im Kap. 5.1.1.

4.4.3 Molmassenbestimmung mittels GPC

Die mittleren Molmassen der Polymere wurde über das Gewichtsmittel \overline{M}_w bestimmt. Dazu wurden Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Professor Ritter durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Chromatografie diente THF, Toluol diente als Massenreferenz. Die eingesetzten Detektoren zur Molmassenbestimmung waren ein Brechungsindex- und ein UV-Detektor.

4.4.4 Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels DSC

Von den für die optischen Untersuchungen verwendeten Polyimiden und Copolyimiden wurden Glasübergangstemperaturen mittels Differentieller Kalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) gemessen. Vermessen wurden die Sulfidgruppen und Sulfongruppen tragenden Polyimide und Copolyimide. Des Weiteren wurden DSC Messungen an den Nanopartikel-Kompositen dieser Polymere durchgeführt, um einen eventuellen Einfluss der eingelagerten Nanopartikel auf das Polymermaterial zu bestimmen. Für die DSC Messungen wurden ausschließlich Filmstücke der Polymere verwendet um eine bessere Vergleichbarkeit der reinen Polyimide mit den Nanopartikel-Kompositen zu ermöglichen, die nur in Filmform vorlagen. Das Temperaturprogramm der DSC-Messungen sah ein zweimaliges Aufheizen von $30\text{ }^\circ\text{C}$ auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Abkühlen auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ vor um Lösemittelrückstände von der Herstellung der Polyimid- und Copolyimidfilme zu entfernen. In diesen ersten Aufheizphasen wurden keine Glasübergänge oder Schmelzpunkte bei den Polyimiden und Copolyimiden detektiert. Nach diesen zwei Aufheizphasen folgten Aufheiz- und anschließende Abkühlphasen auf $350\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$. Bei allen Temperaturrampen

wurde bei 30 °C gestartet und auch wieder auf 30 °C abgekühlt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten für die ersten zwei Temperaturrampen betrug 10 K·min⁻¹. Für die darauf folgenden Temperaturrampen betrug die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten 15 K·min⁻¹. Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde der Glasübergang bei der Temperaturrampe von 30 °C bis 400 °C genutzt. Alle Polymere und Nanopartikel-Komposite zeigten Glasübergangstemperaturen im Bereich von 270 °C bis 310 °C.

Abb. 4.1 zeigt den Ausdruck einer DSC Aufzeichnung des Polyimids 6FDA-3,3'-DDS. Die Glasübergänge können sowohl an den Aufheiz- als auch an den Abkühlkurven bestimmt werden.

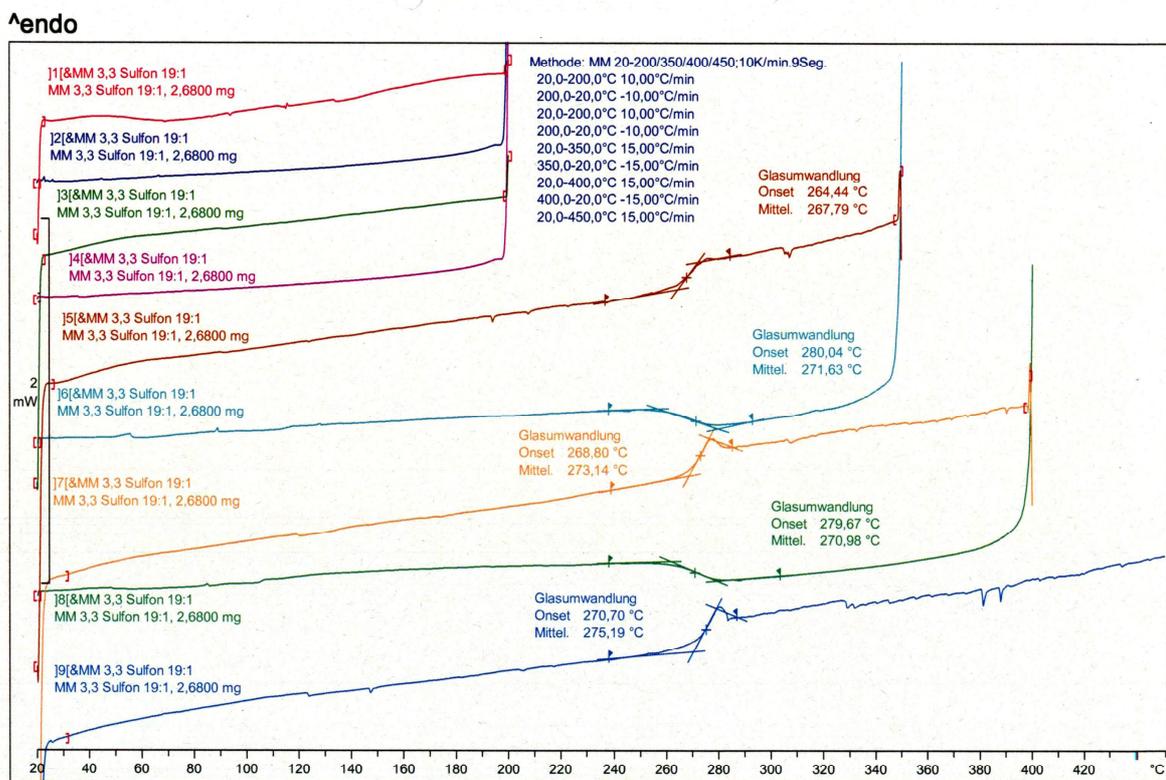


Abb. 4.11 DSC Diagramm eines 6FDA-3,3'-DDS/DABA 19:1 Copolyimids.

4.4.5 Bestimmung des Nanopartikelgehalts der Nanopartikel-Komposite mittels TGA

Es wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) von Polyimiden, Copolyimiden und Nanopartikel-Kompositen durchgeführt, um anhand der quantitativen Bestimmung der Verbrennungsrückstände Rückschlüsse auf die Menge der eingelagerten Nanopartikel zu ziehen. Um die Nanopartikelmenge zweifelsfrei bestimmen zu können, musste das Polymer im Nanopartikel-Komposit rückstandsfrei verbrannt werden. Hierfür wurden Temperungsversuche mit reinen Polymeren durchgeführt, um ein optimales Temperaturprogramm für die vollständige Verbrennung des Polymers herauszufinden. Die Ermittlung des Temperaturprogramms wurde mit 10 mg-Proben der Polyimide durchgeführt. Danach wurden 10 mg-Proben der Nanopartikel-Komposite mit dem gleichen Temperaturprogramm behandelt. Über das Gewicht des Rückstands wurde der Titandioxid-Gehalt der Nanopartikel-Komposite bestimmt. **Abb. 4.12** zeigt stellvertretend die Aufzeichnung der TGA-Messung vom 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid. Dabei wird der relative Gewichtsverlust der Probe gegen die Temperungszeit aufgetragen. Weiterhin ist die Temperaturrampe gegen die Zeit mit aufgetragen.

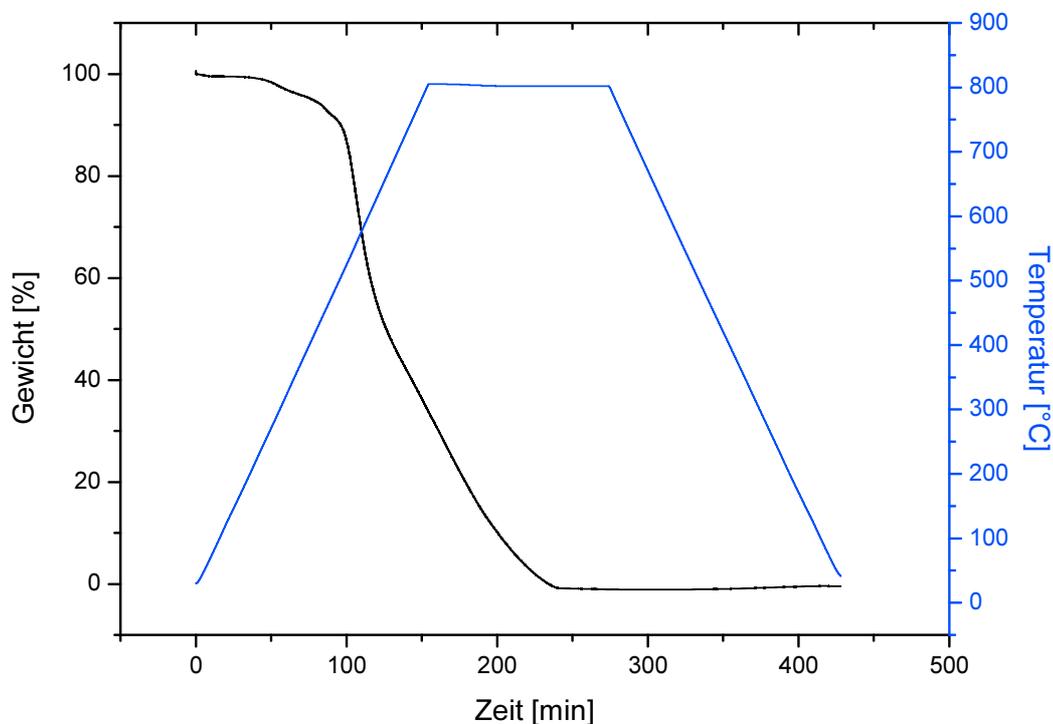


Abb. 4.12 Aufzeichnung der TGA Messung vom 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid

4.4.6 REM Aufnahmen der Polymere und Nanopartikel-Komposite

Es wurden REM Aufnahmen von reinen Polymer- und Nanopartikel-Kompositfilmen aufgenommen, um einen ersten Nachweis der Einlagerung von Nanopartikeln in die Polymerfilme zu erbringen und die Dispersität der Nanopartikel im Film zu überprüfen. Die Messungen wurden am Max-Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durchgeführt. Hierfür wurden Kontrollmessungen mit reinen Polymerfilmen gemacht, um anschließend die Nanopartikel-Komposite mit diesen zu vergleichen. Um geeignete Proben zu erhalten, wurden Polymerfilme mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend in kleine Stücke gebrochen. An den Bruchkanten wurden die REM Aufnahmen durchgeführt, um die Einlagerung der Nanopartikel im Polymerbulk zu untersuchen. Hierfür wurden die Stücke mittels selbstklebender Kupferfolie auf die Träger fixiert. Vor der eigentlichen Messung mussten die reinen Polymerproben mit Gold gesputtert werden. Da Polyimide nicht leitfähig sind, neigten die Proben dazu, sich aufzuladen und so die Messergebnisse zu verschlechtern. Deshalb wurden die Polyimide 15 bis 30 Sekunden lang mit Gold gesputtert. Die Proben aus Nanopartikel-Kompositen ließen sich ohne vorheriges Sputtern vermessen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Halbleiterfähigkeit des Titandioxids, die ein Aufladen der Nanopartikel-Komposite verhindert. Die Bilder der REM-Aufnahmen werden ausführlich im Kapitel 5.2.1 diskutiert.

4.4.7 Wasserdampfsorptionsmessungen

Da der Brechungsindex eines Polymers durch Wasseraufnahme des Materials beeinflusst werden kann, wurden neben den optischen Untersuchungen der Polyimide auch Wasserdampfsorptionsmessungen durchgeführt. Es gibt drei gebräuchliche Methoden, die Wassersorption von Kunststoffen zu bestimmen. Die erste Methode ist das Eintauchen von Polymersamples in 23 °C warmes, destilliertes Wasser für 24 Stunden. Die Proben werden vor und nach dem Messen gewogen und die Gewichtsänderung bestimmt. Die zweite Methode ist das mehrmalige Eintauchen von Proben in siedendes Wasser für 30 Minuten. Die Proben werden anschließend für 15 Minuten in kaltem destilliertem Wasser abgekühlt, und anschließend gewogen. Die dritte Methode ist das Lagern von Polymerstücken in Atmosphären mit hoher Luftfeuchtigkeit. Meistens finden die Messungen bei Raumtemperatur oder 50 °C statt. Die dritte Methode entspricht am ehesten einer realen Umgebung einer optischen Linse und wurde daher für die Wasserdampfsorptionsmessungen angewandt. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Klimaschranks am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durchgeführt. Die hierfür verwendeten Polymerfilme

waren ca. 150-160 μm dick und wogen ca. 450 mg. Nach dem Ausgießen der Filme wurden diese im Vakuumtrockenschrank bei 80 mbar und 150 °C zwei Wochen lang bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Damit die Filme in der Zeit zwischen der Trocknung und den Sorptionsmessungen nicht Luftfeuchtigkeit aufnehmen, wurden sie bei obigen Bedingungen bis zur tatsächlichen Messung gelagert.

Am Tag der ersten Messung wurden die Gewichte der Polymerproben direkt nach dem Herausholen aus dem Trockenschrank bestimmt, anschließend wurden sie nochmals kurz vor Exposition im Klimaschrank gewogen, um eventuelle Abweichungen zwischen den Wägungen am eigenen Institut und den Wägungen am Max-Planck-Institut festzuhalten. Weiterhin musste davon ausgegangen werden, dass während des Transports auch Luftfeuchtigkeit von den Filmen aufgenommen wurde.

Der Klimaschrank, Modell WK 180, der Firma Weiss Umwelttechnik, in dem die Filme der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurden, wurde auf 50 °C Temperatur und 98 % Luftfeuchtigkeit eingestellt, bevor die Filme eingelegt wurden. Nach einer Lagerung von 24 Stunden im Klimaschrank wurden sie das erste Mal gewogen. Daraufhin wurden sie weitere drei Tage lang im Klimaschrank gelagert, wobei die Proben einmal täglich morgens gewogen wurden. Nach vier Tagen Exposition und täglicher Messung der Probengewichte wurden diese fünf Tage lang ohne Zwischenwägungen der Luftfeuchtigkeit exponiert und erst am Ende nochmals im Max-Planck-Institut hinsichtlich der Gewichtszunahme untersucht. Zur Kontrolle wurden die Proben nach den Messungen am Max-Planck-Institut nochmals auf der Waage im eigenen Institut gewogen. Die Ergebnisse der Sorptionsmessungen werden in Kap. 5.3.1 diskutiert.

4.4.8 Transparenzmessungen mittels UV/VIS

Um die Transparenz der hergestellten Polyimide, Copolyimide und der Nanokomposite zu bestimmen, wurden UV/VIS Spektren der Filme aufgenommen. Die verwendeten Proben wurden, wie in **Kap. 4.2.1** beschrieben, hergestellt und wiesen eine Dicke von durchschnittlich 120 μm auf. Für die Untersuchung des Einflusses der Filmdicke auf die Transparenz wurde weiterhin die Messung mit dem gerakelten Probenstück (Herstellung siehe **Kap. 4.2.2**) mit einer Dicke von 2 mm verwendet. Des Weiteren wurden gerakelte Polymerfilme verwendet, um den Einfluss der Herstellung der Filme auf die Transmissionsspektren diskutieren zu können. Zur Bestimmung der Transparenz wurde ein UV-VIS-Spektrometer vom Modell Lambda2S der Firma Perkin Elmer verwendet. Nachdem eine Hintergrundmessung vorgenommen wurde, wurden die Filme für die Messung

senkrecht in den Strahlungsgang des Spektrometers eingelegt, so dass der Lichtstrahl die Probe in deren Mitte durchlief. Da mit der Steuerungssoftware des Spektrometers nur Absorptionsmessungen durchgeführt werden konnten, wurden die erhaltenen Absorptionsspektren in Transmissionsspektren umgerechnet. Dazu wurde das Lambert-Beersche Gesetz (**Gl. 4.1**) umgestellt, um das transmittierte Licht gegen die Wellenlänge auftragen zu können (**Gl. 4.2**).

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad \text{Gl. 4.1}$$

E_{λ}	Absorbanz des Materials für Licht der Wellenlänge λ
I_1	Intensität des transmittierten Lichts [%]
I_0	Intensität des eingestrahlten Lichts, hier als 100 % definiert

$$I_1 = \frac{100}{10^{E_{\lambda}}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Gemessen wurden die Absorptionsspektren im Wellenlängenintervall von 250 nm bis 800 nm. Die Maximalhöhe für die Absorption wurde bei 6 belassen. Die tatsächlichen hohen Absorptionsintensitäten sind nicht von Belang, da bereits Absorptionen > 2 Transparenzen von unter einem Prozent entsprechen. **Abb. 4.13** zeigt ein Absorptionsspektrum und das daraus resultierende Transmissionsspektrum des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 Copolyimids.

Aus den Transmissionsspektren wurden die Cut-off-Wellenlänge und die maximale Transparenz bei der Wellenlänge der Natrium-D Linie bestimmt (**Abb. 4.14**). Die Cut-Off-Wellenlänge wird als die Wellenlänge definiert, bei der der vermessene Film 50 % Transmission aufweist. Dieser Wert kann als Maßgabe für die Farblosigkeit interpretiert werden. Liegt die Cut-Off-Wellenlänge noch innerhalb des sichtbaren Bereichs, wird das entsprechende Licht vom Material absorbiert und es erscheint farbig. Liegt die Cut-Off-Wellenlänge außerhalb des Bereichs des sichtbaren Lichts, ist der Film farblos.

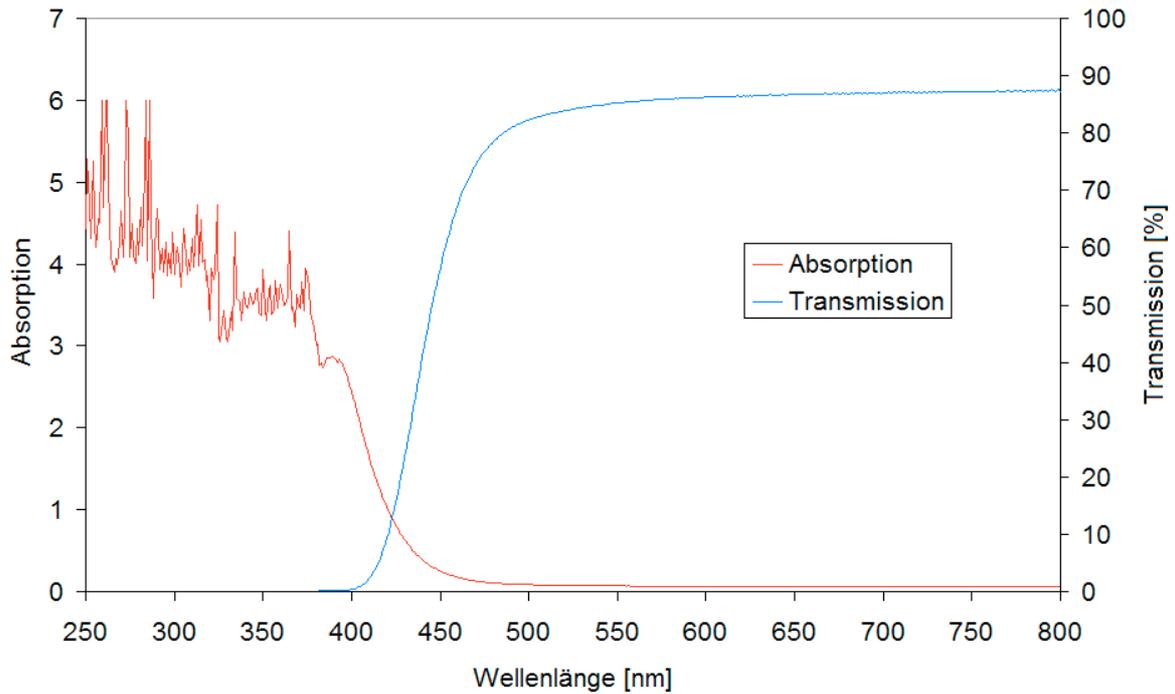


Abb. 4.13 UV-VIS Absorptionsspektrum und das resultierende Transmissionsspektrum des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 Copolyimids.

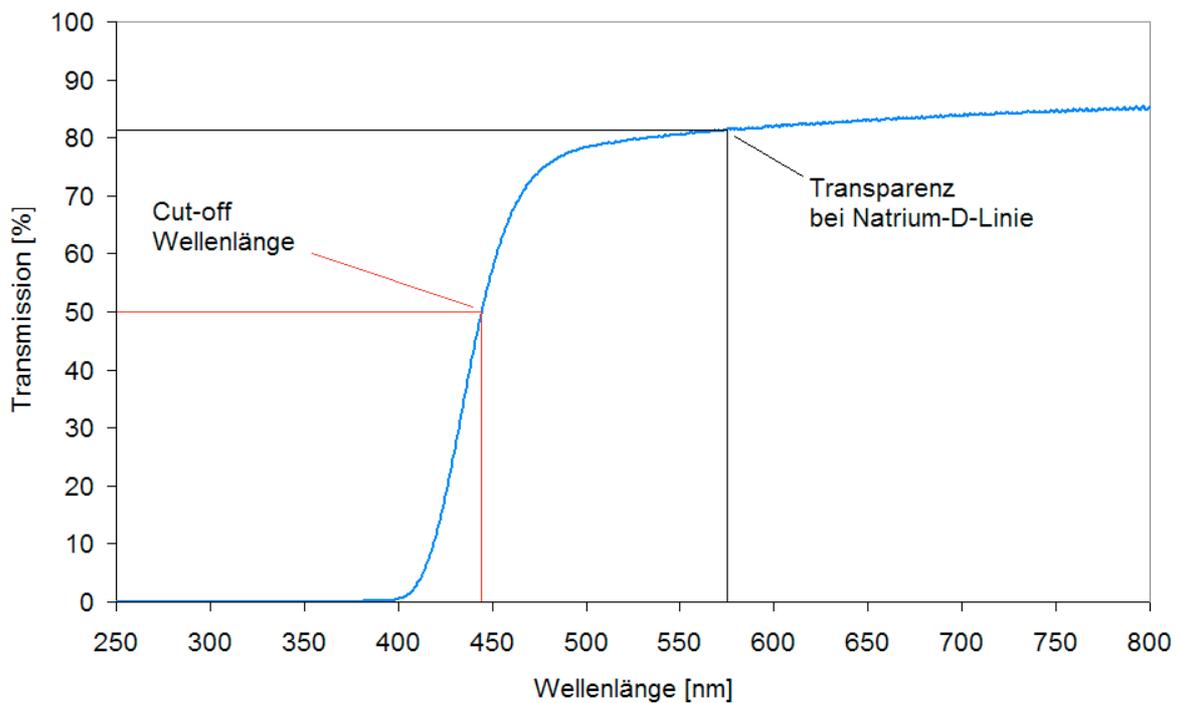


Abb. 4.14 Auswertung von UV-Spektren transparenter Filme

Ergebnisse und Diskussion der UV-VIS-Spektren finden sich in Kap. 5.3.2

4.4.9 Brechungsindexmessungen

Um die Brechungsindizes von den Filmen der hergestellten Polymere zu bestimmen, wurden Ellipsometriemessungen durchgeführt. Dazu wurden, wie in **Kap. 4.2.2** beschrieben, dünne Polymerfilme auf Siliziumwafern aufgetragen und am Institut für angewandte physikalische Chemie der Universität Heidelberg mittels Ellipsometrie vermessen. Mittels der Ellipsometriemessungen wurden die Schichtdicken und die Brechungsindizes der Proben simultan bestimmt. Die ermittelten Schichtdicken bewegten sich im Bereich von 6 nm bis 40 nm, jedoch konnten nur Proben mit Schichten dicker als 10 nm hinsichtlich ihres Brechungsindex brauchbar vermessen werden. Die Oberflächen der dünneren Schichten waren zu inhomogen, die Messwerte der Brechungsindexbestimmung konnten nicht sinnvoll ausgewertet werden. Die Polymerfilme wurden im Wellenlängenbereich von 420 nm bis 740 nm vermessen, um Brechungsindizes im sichtbaren Lichtspektrum zu ermitteln. **Abb. 4.15** zeigt eine Auftragung des Brechungsindex gegen die Wellenlänge für das 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid.

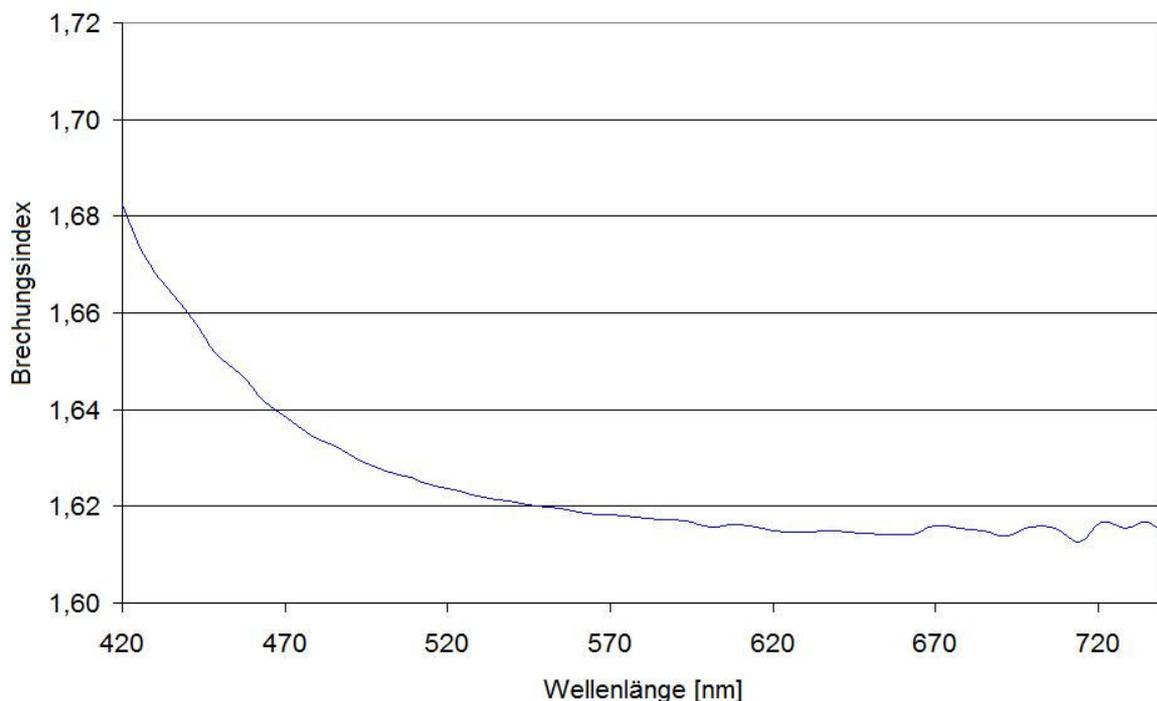


Abb. 4.15 Gemessene Brechungsindizes des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Polymers

Die so erhaltenen Diagramme wurden hinsichtlich der Brechungsindizes bei den Wellenlängen der Fraunhoferlinien D = 589,29 nm, e = 546,07 nm, F' = 479,99 nm und C' = 643,84 nm ausgewertet. Die Brechungsindizes für die Natrium D Linie wurden für die

Vergleiche der Polymere untereinander und mit Literaturwerten genutzt. Die Brechungsindizes bei den e, F' und C' Linien wurden für die Berechnung der Abbéschen Zahlen der Polymere verwendet. Die Berechnung erfolgt anhand **Gl. 3.3**, die bereits in Kap. 3.1.1 beschrieben wurde.

5 Diskussion der Ergebnisse

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Methoden zur allgemeinen Charakterisierung der hergestellten Polymere diskutiert. Dazu wird die chemische Struktur und Zusammensetzung der Polymere mittels $^1\text{H-NMR}$ und FTIR Spektren bestimmt. Die erreichten Molmassen, Glasübergangstemperaturen und die Filmbildungseigenschaften werden mittels GPC- und DSC-Messungen und den Ergebnissen der Filmbildungstests diskutiert.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Eigenschaft der Polymere, TiO_2 -Nanopartikel einzulagern, beschrieben. Hierfür wurden TGA-Messungen und REM-Aufnahmen ausgewertet. Zum Schluss werden die optischen Eigenschaften der synthetisierten Polymere und deren Nanopartikel-Komposite hinsichtlich ihrer Transparenz, Wasserdampfsorption und der Brechungsindizes beurteilt.

5.1 Synthese und Charakterisierung der Polymere

5.1.1 Untersuchung der Polyimide mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie

5.1.1.1 Probenvorbereitung für die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie

Sämtliche synthetisierten und zu weiteren Charakterisierungen genutzten Polyimide und Copolyimide konnten mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie hinsichtlich ihrer Struktur und Monomerzusammensetzung verifiziert werden. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der synthetisierten Polymere war die Auswahl eines für die NMR Spektroskopie geeigneten Lösungsmittels entsprechend gering. Alle NMR-Spektren wurden mit THF-d_8 durchgeführt. Die Qualität der NMR-Spektren hing maßgeblich von der Konzentration der Lösung ab. Je höher die Konzentration war, desto besser war die Signalaufspaltung in den Spektren. Daher wurden alle NMR-Spektren mit gesättigten Lösungen der Polymere durchgeführt. Alternativ zum THF-d_8 wurden ebenfalls NMR-Spektren mit DMSO-d_6 vermessen. Hier war die chemische Verschiebung der Signale in den meisten Spektren für eine Protonenzuordnung und Integration der Signale zwecks Bestimmung der Diaminverhältnisse ungünstig. Insbesondere die chemische Verschiebung der verschiedenen 6FDA-Signale war zu gering,

im THF-d₈ Spektrum identifizieren und analysieren, während diese im DMSO-d₆ Spektrum nicht gefunden werden. Die Integration und der Vergleich der 6FDA Signale mit den Integralen der Dubletts des 4,4'-ODA ergibt beim DMSO-d₆ Spektrum ein Verhältnis von 1:1,76. Im THF-d₈ Spektrum beträgt das Verhältnis zwischen der Integration der 6FDA Signale die am 4,4'-ODA angebunden sind und der Integration der 4,4'-ODA Dubletts hingegen das erwartete Verhältnis von 1:2. Daraus folgt, dass die Signale der 6FDA Kompartimente, die an unterschiedliche Diamine angebunden sind, im DMSO-d₆ Spektrum zusammenfallen, wohingegen sie im THF-d₈ Spektrum chemisch verschoben sind. Neben der ausreichenden chemischen Verschiebung der Signale der Protonen der synthetisierten Polyimide und Copolyimide zeichnen sich THF-d₈ Spektren durch den Vorteil aus, dass die Lösungsmittelsignale nur im aliphatischen Bereich (1,7 ppm und 3,5 ppm) auftreten. Dadurch, dass alle für die Polyimidsynthesen eingesetzten Monomere ausschließlich aromatische Signale aufweisen, konnte die Auswertung der Spektren auf den aromatischen Bereich der ppm-Skala beschränkt werden. Es gelang, von jedem Polyimid eine vollständige Protonenzuordnung im jeweiligen Spektrum durchzuführen. Die ¹H-NMR Charakterisierung der synthetisierten und für weitere Untersuchungen verwendeten Polyimide wird im Folgenden beschrieben.

5.1.1.2 ¹H-NMR von 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimiden

Um die bei den Polyimidsynthesen erwünschten Verhältnisse der Diamine in den Polymeren verifizieren zu können, wurden ¹H-NMR Spektren aller synthetisierten Copolyimide gemessen. Anhand der Signalintensitäten der Protonen der eingebauten Diamine sollten die tatsächlichen Diaminverhältnisse im Polymer mit den errechneten Verhältnissen verglichen werden. Dazu wurde zunächst das ¹H-NMR Spektrum des Polyimids 6FDA-4,4'-ODA vermessen und analysiert, um so die Signale des 4,4'-ODA Diamins und des daran angebundenen 6FDA Dianhydrids bestimmen zu können. Die gewonnenen Informationen wurden anschließend bei den Spektren der 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide verwendet, um die Signale der 6FDA-4,4'-ODA Kompartimente von den 6FDA/DABA Kompartimenten abgrenzen zu können. Es wurde davon ausgegangen, dass die chemische Verschiebung der Protonensignale des Dianhydrids von dem angebundenen Diamin abhängig ist. Somit müssten die Protonen der Dianhydride, die mit einem DABA verbunden sind, eine andere Verschiebung aufweisen, als Protonen der Dianhydride, die an einem 4,4'-ODA angebunden sind. Dies würde ermöglichen, die Verhältnisse der beiden Kompartimente im Polymer sowohl anhand der Verhältnisse der verschiedenen 6FDA Protonen als auch anhand der Verhältnisse der Diamin Protonen zu bestimmen. Das ¹H-NMR Spektrum des 6FDA-4,4'-

ODA zeigt neben Lösemittelspuren im aliphatischen Bereich ausschließlich Protonensignale im aromatischen Bereich zwischen 7,2 ppm und 8,2 ppm (**Abb. 5.2**).

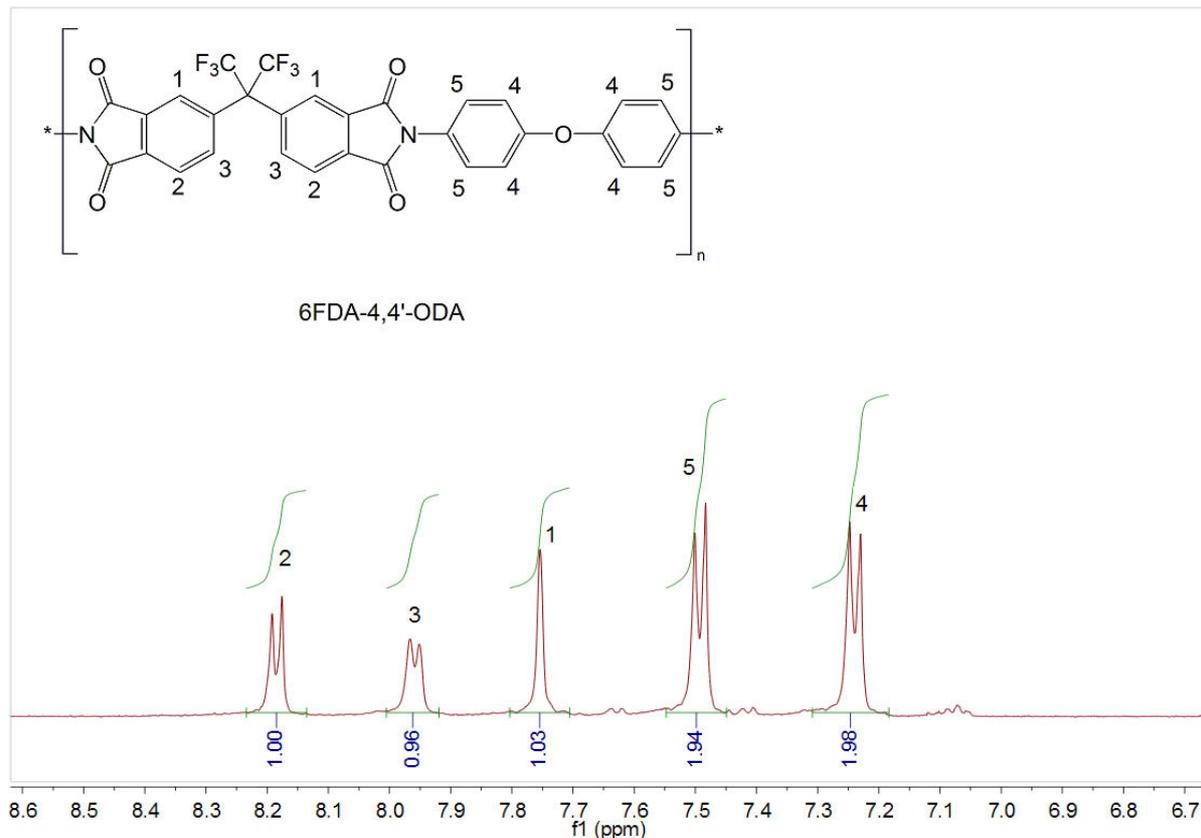


Abb. 5.2 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-4,4'-ODA Polyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Es sind insgesamt vier Dubletts und ein Singulett zu erkennen. Anhand der chemischen Verschiebung, der Multiplizität und der Signalintensitäten lassen sich die zwei Dubletts bei 7,24 ppm und 7,49 ppm mit einer jeweiligen Intensität von 4 Protonen als die Signale des Diamins 4,4'-ODA identifizieren. Die beiden Dubletts bei 7,96 ppm und 8,18 ppm mit einer Intensität von jeweils 2 Protonen lassen sich dem 6FDA zuordnen. Gleiches gilt für das Singulett bei 7,75 ppm, welches auch eine Intensität von zwei Protonen aufweist. Die Kopplungskonstanten der Diamin Dubletts betragen $^3J=8,8$ Hz, während die Kopplungskonstanten der Dianhydrid Dubletts $^3J=8,1$ Hz und $^3J=7,6$ Hz betragen. Außerdem zeigt das Dublett der zu den Hexafluoroisopropylgruppen orthoständigen Protonen eine größere Linienbreite als das Dublett der metaständigen Protonen.

Die erhaltenen Informationen wurden zur Analyse der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide benutzt. **Abb. 5.3** zeigt stellvertretend das Spektrum des 6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1 Copolyimids.

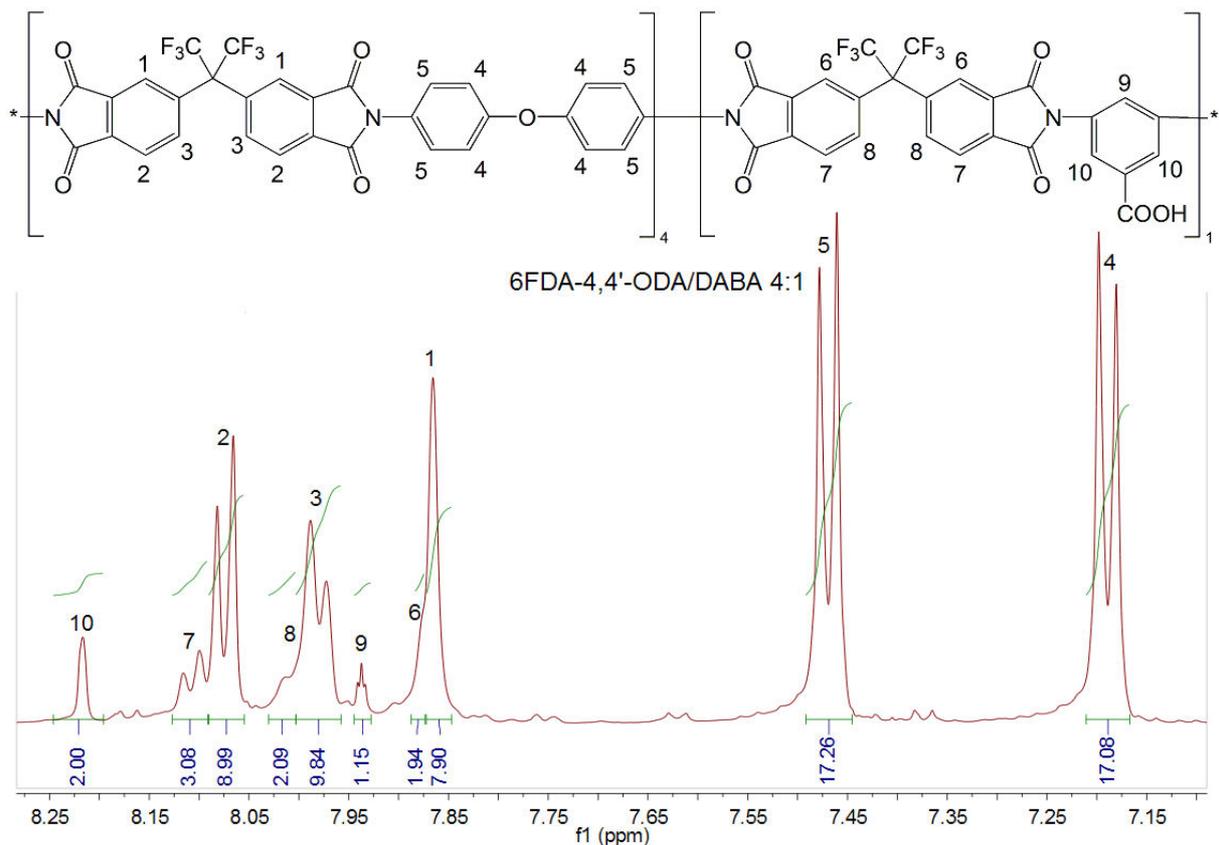


Abb. 5.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1 Copolyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Die Signale der 6FDA-4,4'-ODA Kompartimente lassen sich anhand des Spektrums aus **Abb. 5.2** identifizieren (Protonen 1-5). Daneben finden sich die chemisch tieffeldverschobenen Signale des Dianhydrids aus den 6FDA/DABA Kompartimenten (Protonen 6-8). Diese sind alle von den Protonen des Dianhydrids der 6FDA-4,4'-ODA Kompartimente soweit verdeckt, dass eine getrennte Integration der Dianhydrid Protonen nicht sinnvoll ist. Proton 6 lässt sich nur in der Asymmetrie des Signals vom Proton 1 erkennen. Vom Proton 8, das ein Dublett sein sollte, lässt sich nur der linke Peak erkennen. Während Proton 7 genügend tieffeldverschoben ist um vom Proton 2 als Dublett abgegrenzt werden zu können, lässt sich dennoch nur bedingt eine brauchbare Integration des Signals durchführen. Eine Verhältnisbildung anhand der 6FDA Signale der beiden Kompartimente ist bei diesen Spektren nicht möglich. Die Signale der DABA Protonen finden sich bei 7,94 ppm als Multipllett mit der Intensität von einem Proton und bei 8,22 ppm als ^4J -Dublett mit der Intensität von 2 Protonen. Das Multipllett bei 7,94 ppm ist das zur Carboxylgruppe paraständige Proton, das Dublett bei 8,22 ppm entspricht den beiden zur Carboxylgruppe orthoständigen Protonen. Die Integration beider Signale ist ohne Weiteres möglich und kann zur Verhältnisbildung mit den Signalen des 4,4'-ODA und somit auch zur Strukturaufklärung genutzt werden.

Um das Diaminverhältnis auszurechnen, wurden die beiden Signale des 4,4'-ODA addiert und durch acht geteilt, da in beiden Signalen insgesamt acht Protonen vorliegen. Das Signal der orthoständigen Protonen des DABA wurde zur Verhältnisbildung herangezogen, da dieses separat von den anderen Signalen liegt und sich gut integrieren lässt. Dieses wurde durch zwei geteilt, da es zwei Protonen repräsentiert. Nun wurde das genormte Signal des 4,4'-ODA durch das genormte Signal des DABA geteilt, was dem Polymerverhältnis entsprechen sollte. Im vorliegenden Fall entspricht das Signalverhältnis $[(17,26+17,08) / 8] / (2/2) = 4,29$. Das Verhältnis von 4,4'-ODA zu DABA im vorliegenden Polymer entspricht somit 4,29:1. Verglichen mit dem erwarteten 4:1 entspricht dies einer Abweichung von 6,8 %. Ähnliche Abweichungen wurden auch für die anderen synthetisierten Copolyimide gefunden.

5.1.1.3 $^1\text{H-NMR}$ von 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der synthetisierten 6FDA-3,4'-ODA Polyimide und 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide wurde analog zu den Auswertungen der 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide durchgeführt. Aufgrund des asymmetrischen Aufbaus des 3,4'-ODA wurde erwartet, dass sowohl für beide Aminophenylgruppen des 3,4'-ODA, als auch für die daran angebondenen Phthalsäureanhydrid Einheiten des 6FDA unterschiedliche Signale auftreten. Somit hätte von der Anzahl der auszuwertenden Signale das 6FDA-3,4'-ODA Polyimid bereits die Komplexität eines 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimids. **Abb. 5.4** zeigt einen Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums des 6FDA-3,4'-ODA Polyimids. Wie beim 6FDA-4,4'-ODA Polyimid zeigt sich eine räumliche Trennung zwischen den Diamin- und Dianhydridsignalen. Das 4-substituierte 3,4'-ODA-Fragment zeigt die zu erwartenden Dubletts bei 7,46 ppm (Proton 5, Intensität 2H) und 7,19 ppm (Proton 4, Intensität 2H). Das 3-substituierte Fragment zeigt ein Triplett bei 7,49 ppm (Proton 9, Intensität 1H), ein Multiplett (^3J -Dublett, vom ^4J -Dublett überlagert) bei 7,27 ppm (Proton 6 und 8, 2H) und ein weiteres Dublett bei 7,13 ppm (Proton 7, 1H). Die 6FDA-Protonen zeigen entgegen den Erwartungen nur 4 Signale, von denen zwei zusammenfallen.

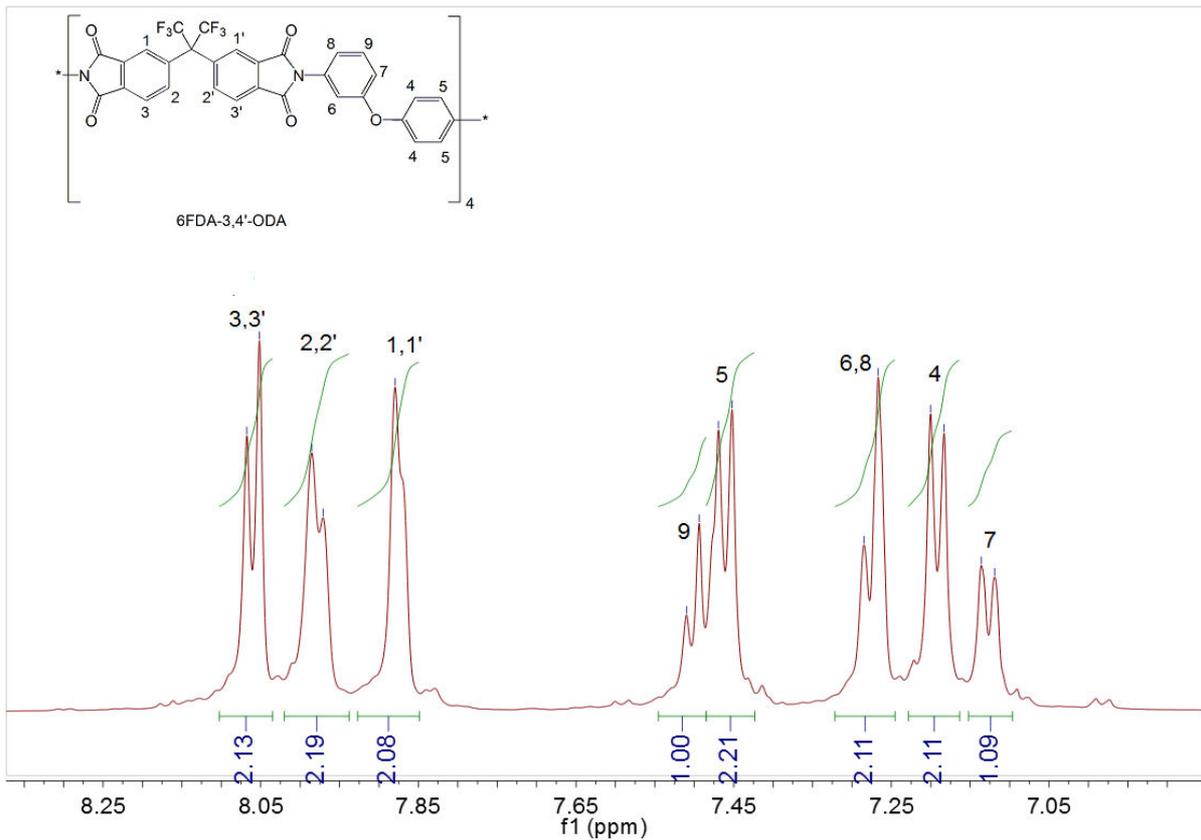


Abb. 5.4 ¹H-NMR-Spektrum des 6FDA-3,4'-ODA Polyimids mit Protonenintegration und Zuordnung.

Proton 1 und 1' zeigen jeweils Singulets bei 7,87 und 7,88 ppm (insgesamt 2H). Proton 2 und 2' fallen nahezu vollständig zu einem Dublett zusammen bei 7,98 ppm (insgesamt 2H), ebenso Protonen 3 und 3', die als gemeinsames Dublett bei 8,06 ppm (insgesamt 2H) erscheinen.

Die Auswertung der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Spektren wird analog durchgeführt (**Abb. 5.5**).

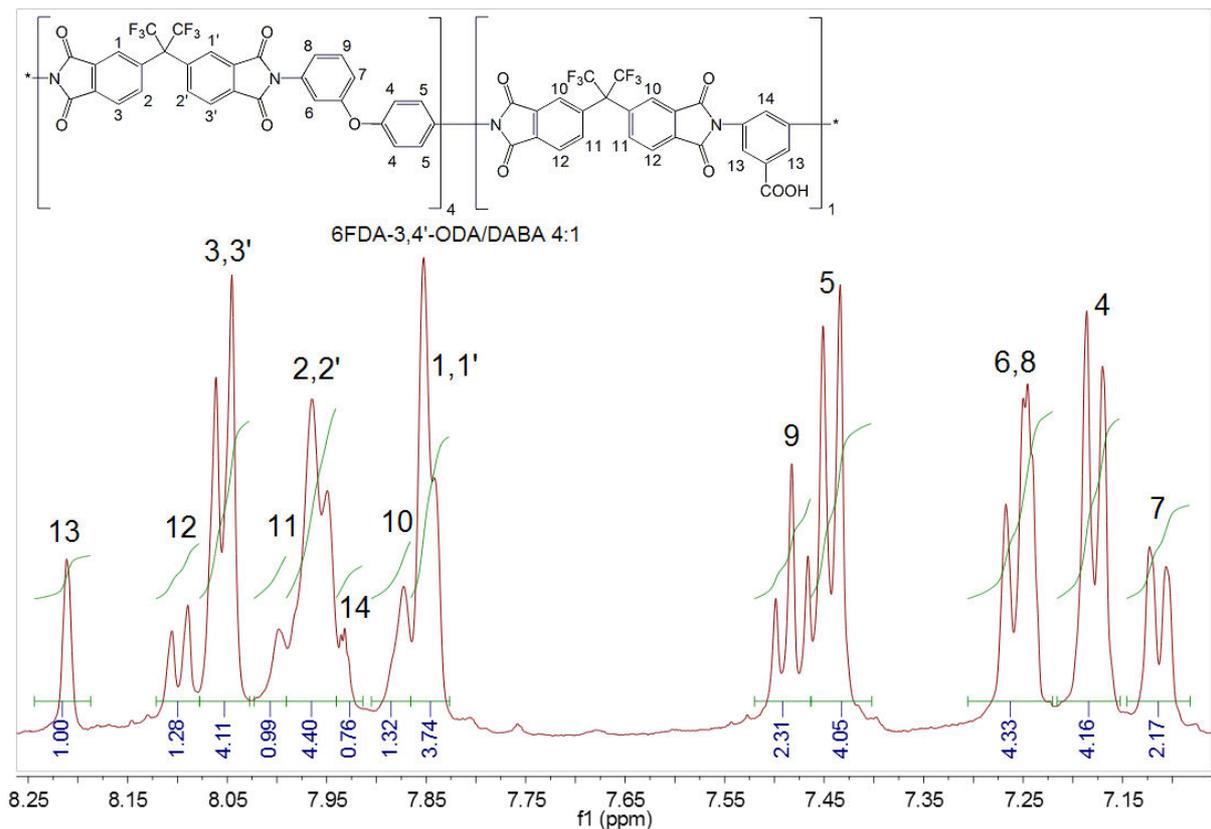


Abb. 5.5 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 6FDA-3,4'-ODA/DABA 4:1 Copolyimids mit Protonenintegration und Zuordnung.

Die Protonen 1-9 aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-3,4'-ODA kommen auch in diesem Spektrum vor, sind jedoch leicht hochfeldverschoben. Dazu werden die DABA Protonen 13 und 14 bei 8,21 ppm (Singulett) und 7,93 ppm (Multipllett) gefunden. Ebenfalls tauchen teilweise verdeckt die Protonen des am DABA angebenen 6FDA auf. Sie liegen in unmittelbarer Nähe zu den Signalen der Pendants die am 3,4'-ODA angeben sind. Proton 10 zeigt ein Singulett bei 7,87 ppm. Proton 11 ist halb verdeckt von den Protonen 2 und 2' und liegt bei 7,98 ppm (Dublett). Proton 12 liegt bei 8,10 ppm als Dublett vor. Für die Analyse des DABA Gehalts bietet sich an, Protonen 13 und 4 zu integrieren. Proton 13 gehört zum DABA und beinhaltet 2 Protonen. Proton 4 gehört zum 3,4'-ODA und beinhaltet ebenfalls 2 Protonen. Bei einem Diaminverhältnis von 4:1 erwartet man ein ebensolches Verhältnis der Integrale dieser beiden Protonen. Im vorliegenden Fall erhält man ein Verhältnis von 4,16 : 1 was einer Abweichung von 4 % entspricht. Die Messabweichungen für die anderen untersuchten Diaminverhältnisse finden sich im **Kap. 5.1.1.6**.

5.1.1.4 $^1\text{H-NMR}$ von 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimiden

Die Struktur der 6FDA-4,4'-SDA Polyimide, der 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide und die Verhältnisse der Diamine im Polymer konnten mit $^1\text{H-NMR}$ verifiziert werden. Der relevante

Abchnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums des 6FDA-4,4'-SDA Polythioetherimids findet sich in **Abb. 5.6**.

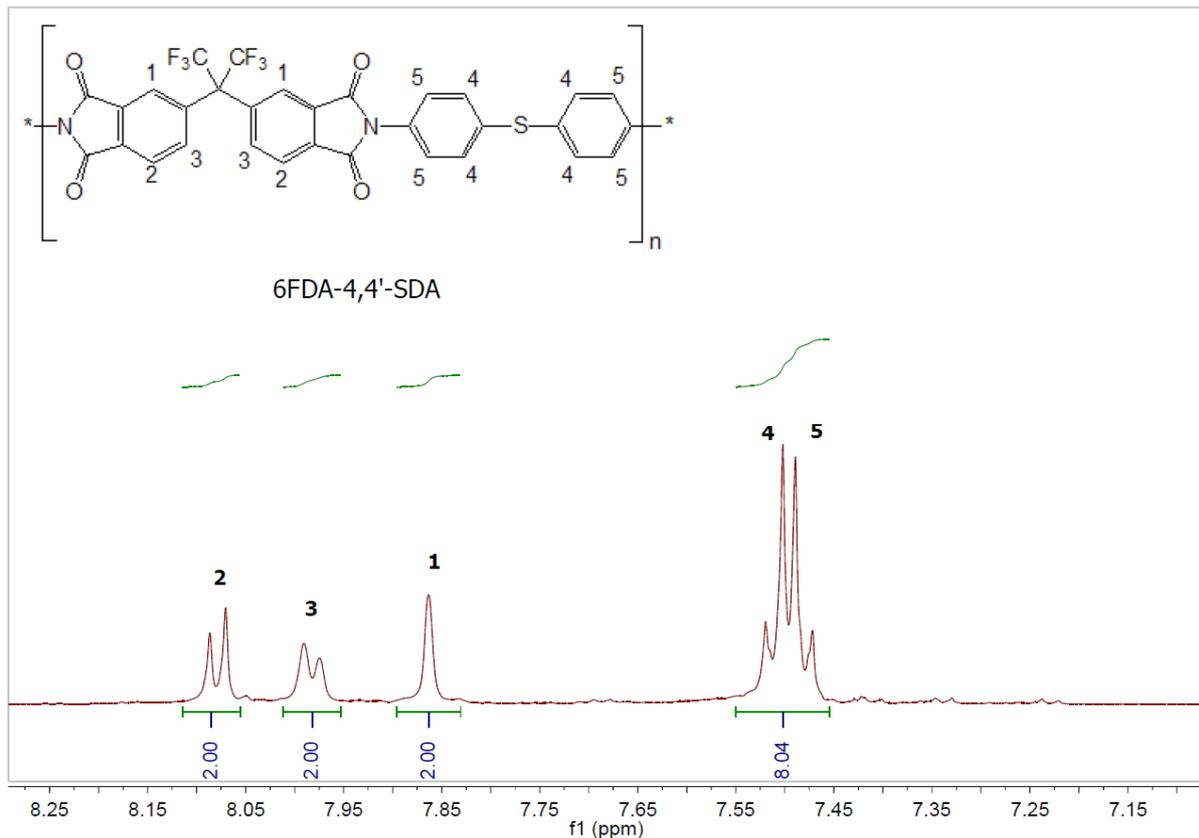


Abb. 5.6 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-4,4'-SDA Polyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Wie die Polyetherimide besitzen die Polythioetherimide nur aromatische Protonen, weshalb sich alle zu analysierenden Protonen des Polymers im Bereich von 7,45 bis 8,30 ppm befinden. Auch hier sind die Protonen des 6FDA im Vergleich zu den Diaminprotonen tieffeldverschoben. Die 6FDA Protonen zeigen wie erwartet zwei Dubletts bei 8,08 ppm und 7,98 ppm und ein Singulett, bei 7,86 ppm. Die Protonen des Diamins hingegen zeigen anstelle von zwei Dubletts ein Multiplett bei 7,50 ppm. Die Integration der Signale entspricht der erwarteten Anzahl von Protonen und deren Verhältnissen untereinander. Die Integrale der drei Signale des 6FDA (Protonen 1, 2 und 3) betragen jeweils zwei Protonen, das Integral des Multipletts des 4,4'-SDA (Protonen 4,5) beträgt acht Protonen. Die Analyse des 6FDA-4,4'-SDA Polymers diene als Referenz für die Untersuchung der darauf basierenden Copolymeren.

Abb. 5.7 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimids.

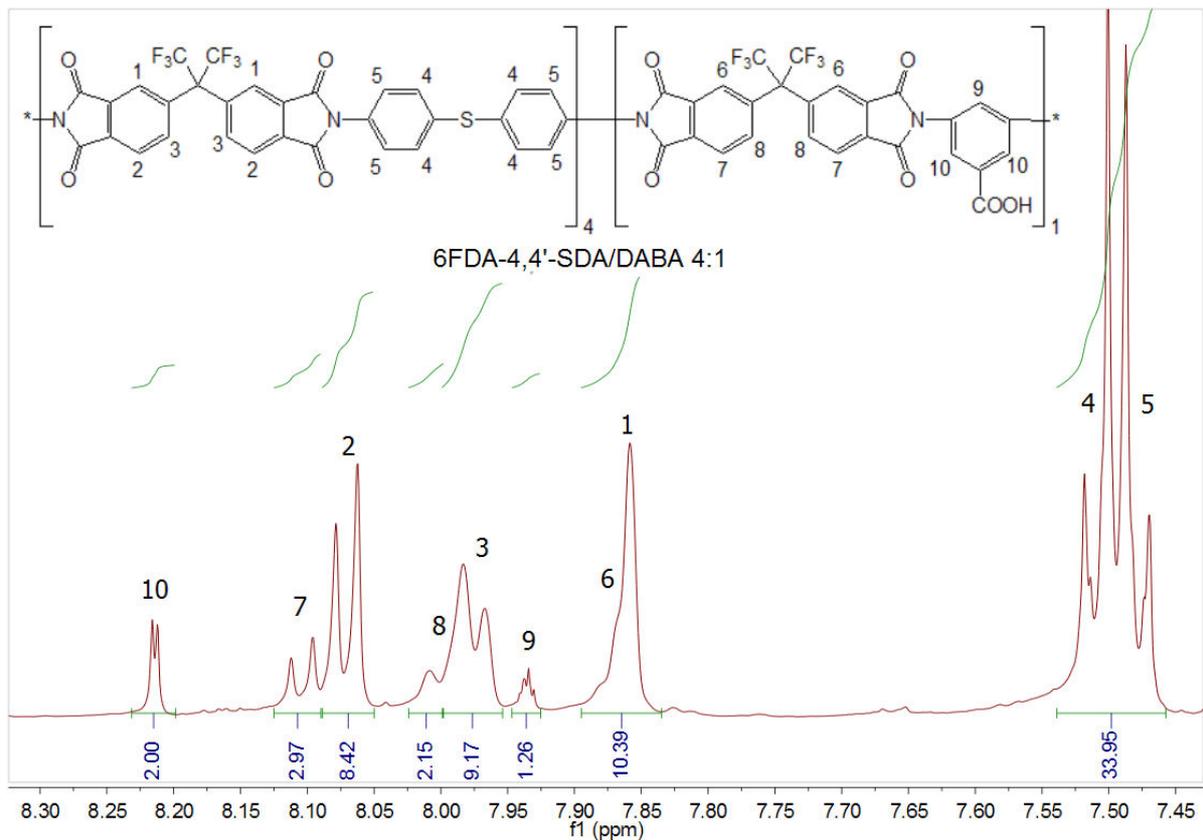


Abb. 5.7 ¹H-NMR Spektrum des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Neben den Signalen für die 6FDA-4,4'-SDA Segmente im Polymer tauchen auch die erwarteten Signale für die 6FDA/DABA Segmente unterschiedlich tieffeldverschoben im Spektrum auf. Wie bei den 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimiden sind die Signale der 6FDA Protonen, die am DABA angebunden sind (Protonen 6-8), ähnlich tieffeldverschoben zu den Signalen der 6FDA Protonen, die am 4,4'-SDA angebunden sind (Protonen 1-3). Auch hier kann keine saubere Integration der 6FDA Signale durchgeführt werden. Lediglich die chemische Verschiebungen und die daraus resultierenden Multiplizitäten und Linienbreiten lassen sich bestimmen und tragen zur Zuordnung der Peaks bei. Für das DABA Kompartiment im Polymer werden zwei Signale erwartet, welche im Spektrum bei 8,21 ppm und 7,93 ppm auftauchen. Im Gegensatz zu den 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimiden kann man hier das ⁴J Dublett bei 8,21 ppm (2 Protonen) klar erkennen, welches den Protonen 10, die sich orthoständig zur Carboxylgruppe befinden, entspricht, während das Multipllett bei 7,93 ppm (1 Proton) dem zur Carboxylgruppe paraständigen Proton 9 zugeordnet werden kann.

Um bei den 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimiden die Diaminverhältnisse auszurechnen, wird auch hier das Verhältnis zwischen dem ⁴J-Dublett des DABA bei 8,21 ppm und dem Multipllett des 4,4'-SDA gebildet. Wird das Integral des DABA Signals auf zwei Protonen

normiert, muss das Integral des Multipletts durch acht geteilt werden, um auf das vorliegende Verhältnis der Diamine zu kommen. Im abgebildeten Spektrum entsprechen die zwei Protonen des DABA den 34 Protonen des 4,4'-SDA, welches einem Diaminverhältnis von 4,25 zu 1 entspricht. Wie bei den Polyetherimiden ergibt sich auch hier eine Abweichung vom erwarteten Verhältnis von 6 %.

5.1.1.5 $^1\text{H-NMR}$ von 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimiden

Analog zu den anderen synthetisierten Polyimiden wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren von 6FDA-3,3'-DDS Polyimiden und 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimiden gemessen. **Abb. 5.8** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS Polyimids. Im Gegensatz zu den Thioetherimiden war der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale des 6FDA und des 3,3'-DDS im Spektrum nicht groß genug um diese getrennt zu analysieren. Auch bei diesen Polymeren sind alle Protonen aromatisch, weshalb diese nur im Bereich von 7,5 ppm bis 8,2 ppm liegen. Für das 6FDA werden analog zu anderen Polyimiden zwei Dubletts und ein Singulett mit Intensitäten von jeweils zwei Protonen erwartet. Das Singulett für Proton 1 liegt bei 7,73 ppm, die beiden Dubletts im Spektrum wurden anhand ihrer Linienbreite identifiziert. Das Dublett bei 7,65 ppm entspricht Proton 3 und das Dublett bei 7,95 ppm Proton 2. Für das 3,3'-DDS werden ein Singulett (zwei Protonen) und zwei Multipletts (vier und zwei Protonen) erwartet.

Das Multiplett bei 7,87 kann den Protonen 5 (vier Protonen) zugeordnet werden, das Multiplett bei 7,55 ppm entspricht den Protonen 4 (zwei Protonen) und das Singulett bei 8,07 ppm den Protonen 6 (zwei Protonen).

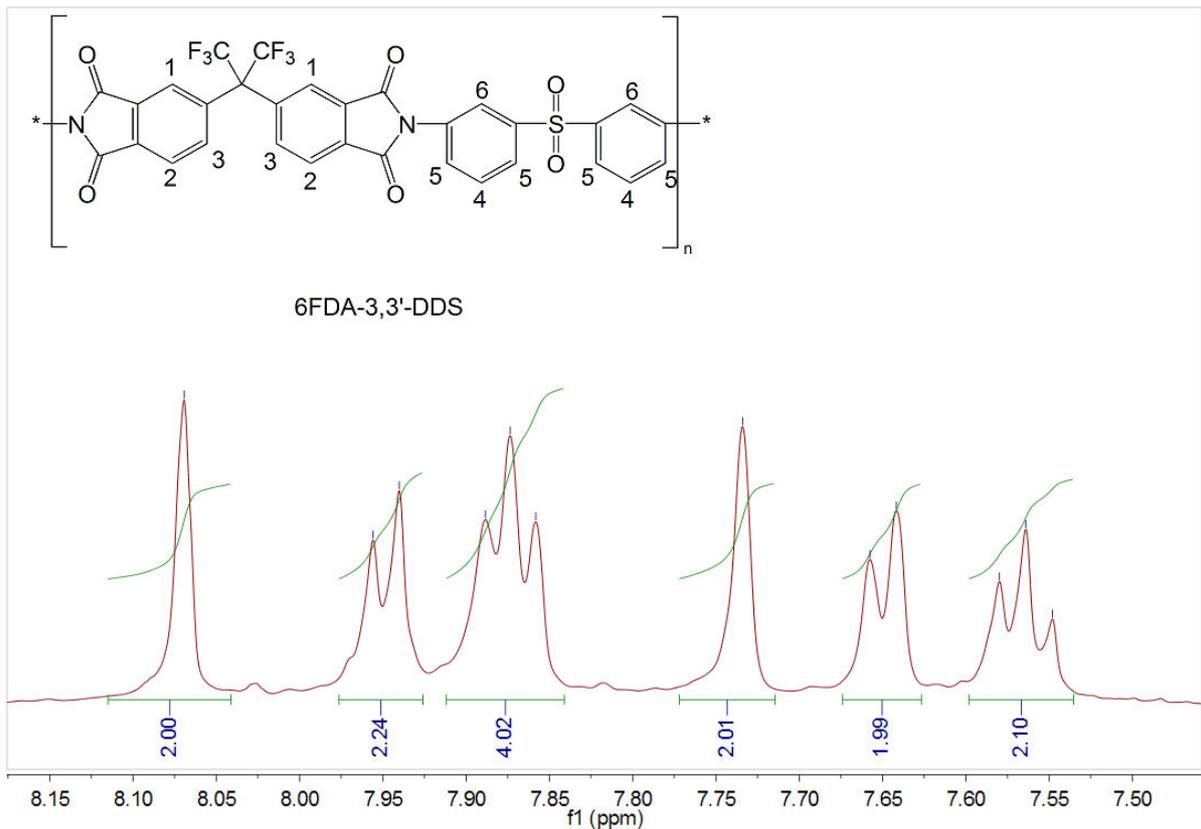


Abb. 5.8 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS Polyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Stellvertretend für die 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide wird das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 ausgewertet. (Abb. 5.9). Neben den Protonen für die 6FDA-3,3'-DDS Kompartimente im Polymer erscheinen die Signale für die 6FDA/DABA Kompartimente. Die 6FDA Protonen der 6FDA/DABA Kompartimente sind in diesem Polymer unterschiedlich stark zu den 6FDA Protonen der 6FDA-3,3'-DDS Kompartimente verschoben. Das Singulett für Proton 7 (7,75 ppm) liegt sehr nah am Singulett für Proton 1 wodurch es nicht sinnvoll integriert werden kann. Ähnliches gilt für Proton 8 (7,98 ppm), das sich nah am Proton 2 befindet. Das Dublett für Proton 9 (7,77 ppm) hingegen liegt stark tieffeldverschoben zum Proton 3, kann jedoch ebenfalls nicht hinreichend genau integriert werden. Das ^4J -Dublett für Proton 11 des DABAs befindet sich erwartungsgemäß bei 8,1 ppm, das hier im Spektrum schlecht definierbare Multipllett für Proton 10 liegt bei 7,82 ppm. Um die molaren Verhältnisse der eingebauten Diamine zu überprüfen, kann daher im vorliegenden Fall nur das Integral des Signals der Protonen 11 des DABAs mit dem Integral des Signals der Protonen 4 des 3,3'-DDS verglichen werden.

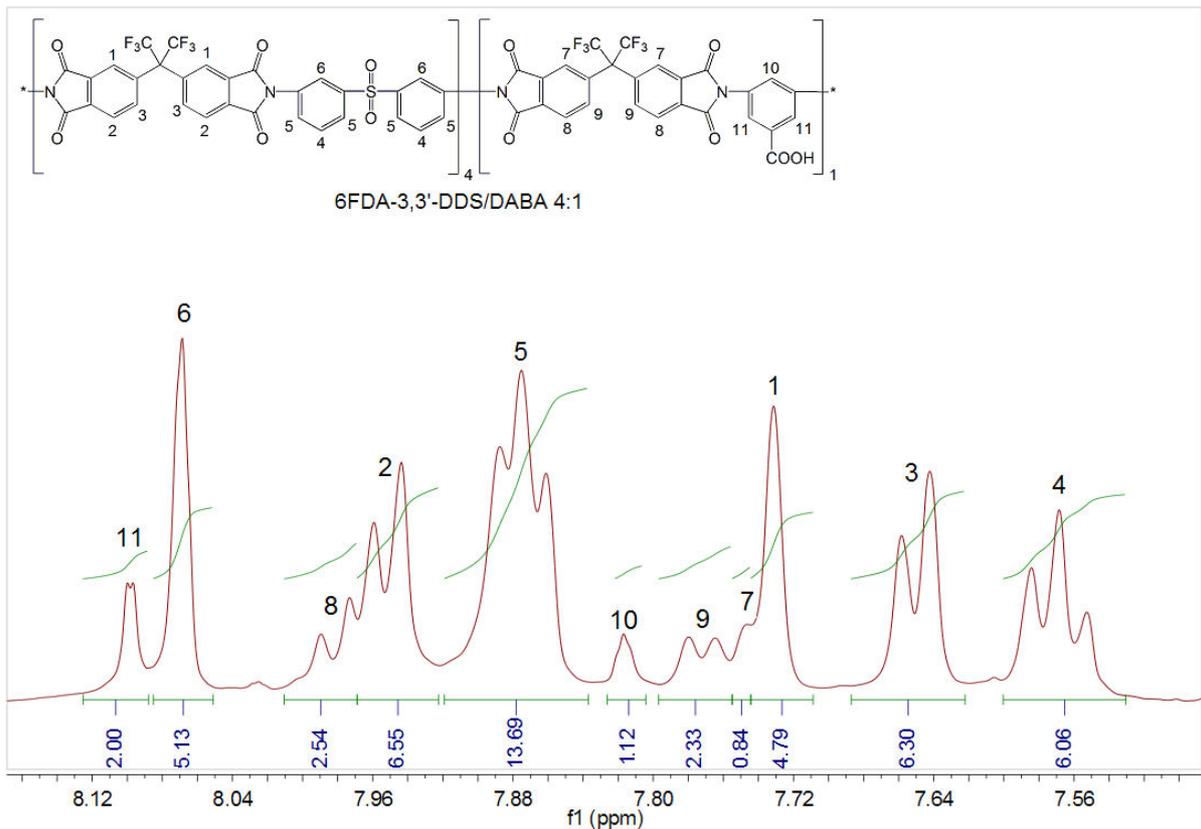


Abb. 5.9 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 Copolyimids mit Protonenzuordnung und Integration der Signale.

Während das Signal für die Protonen 4 im 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 8 Protonen entspricht, ergibt das Signal für die Protonen 11 zwei Protonen. Das erwartete Verhältnis liegt bei 4:1. Integriert man die beiden Signale, erhält man ein Verhältnis von 3,03:1, was einem Fehler von 24 % entspricht. Ähnlich große Abweichungen wurden auch für die anderen Copolyimide gefunden.

5.1.1.6 Diskussion der Bestimmung der Diaminverhältnisse

Nachdem die Strukturen der Polyimide und Copolyimide ermittelt wurden, sollten die Diaminverhältnisse der einzelnen Copolyimide mittels Integration der Signale bestimmt werden. Die dabei erhaltenen Verhältnisse für einzelne Copolyimide wichen vom erwarteten Verhältnis im Schnitt um 10 % ab. Die Größe des eingesetzten Diaminverhältnisses hatte keinen messbaren Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung. Jedoch musste darauf geachtet werden, dass die ausgewerteten Signale sauber integriert werden konnten. Dafür wurden die zu integrierenden Signale bei jedem Copolyimidtyp separat ausgewählt. Tab. 5.1 zeigt die ermittelten Diaminverhältnisse verschiedener Copolyimide und die Abweichungen von den erwarteten Verhältnissen.

Tab. 5.1 Übersicht der ermittelten Diaminverhältnisse von Copolyimiden mittels ¹H-NMR

Copolyimidtyp		gemessenes Diaminverhältnis	erwartetes Diaminverhältnis	Abweichung [%]
6FDA-4,4'-ODA/DABA	19 : 1	21,30 : 1	19 :1	10,80
6FDA-4,4'-ODA/DABA	9 : 1	13,81 : 1	9 :1	34,81
6FDA-4,4'-ODA/DABA	4 : 1	4,29 : 1	4 :1	6,81
6FDA-3,4'-ODA/DABA	4 : 1	4,16 : 1	4 : 1	3,85
6FDA-3,4'-ODA/DABA	3 : 1	3,23 : 1	3 : 1	7,12
6FDA-3,4'-ODA/DABA	2 : 1	2,32 : 1	2 : 1	13,79
6FDA-3,4'-ODA/DABA	1 : 1	1,09 : 1	1 : 1	8,26
6FDA-4,4'-SDA/DABA	19 : 1	21,26 : 1	19 :1	10,64
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 : 1	10,18 : 1	9 :1	11,61
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 : 1	4,28 : 1	4 :1	6,49
6FDA-3,3'-DDS/DABA	19 : 1	15,97 : 1	19 :1	18,97
6FDA-3,3'-DDS/DABA	9 : 1	7,99 : 1	9 :1	12,64
6FDA-3,3'-DDS/DABA	4 : 1	3,42 : 1	4 :1	16,96

Die meisten mittels ¹H-NMR bestimmten Diaminverhältnisse zeigen Abweichungen zwischen 4 und 15 % zu den erwarteten Diaminverhältnissen. Die Bestimmung des Diaminverhältnisses beim 6FDA-4,4'-ODA/DABA 9:1 Copolyimids zeigt eine Abweichung von 34 %, was mit dem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis dieser Messung erklärt werden kann. Alle anderen Abweichungen hängen von der Nähe der integrierten Signale zu ihren Nachbarsignalen ab.

Die hier genutzte Methode eignet sich für eine Identifikation von Polyimiden mit bekannten Diaminverhältnissen. Die Messabweichungen, die im Schnitt 10 % betragen, ermöglichen jedoch keine exakte Bestimmung der Diaminverhältnisse. Es sollte bedacht werden, dass es sich bei der Synthese von Polyimiden um eine Polykondensationsreaktion handelt. Hinreichend große Molmassen lassen sich nur durch einen hohen Umsatz realisieren. Insofern wird davon ausgegangen, dass eine gewünschte Struktur erhalten wurde, wenn eine exakte Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums eines Polyimids oder Copolyimids in Kombination mit der Bestimmung seines mittleren Molekulargewichts erreicht wurde.

5.1.2 Charakterisierung mittels IR Spektroskopie

Mittels IR-Spektroskopie wurde die thermische Imidisierung von Polyamdisäuren während der verschiedenen Temperungsphasen verfolgt. Ebenfalls wurde anhand der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide überprüft, inwieweit sich das Diaminverhältnis im IR-Spektrum

erkennen lässt. Im Weiteren wurde versucht, die Einlagerung von Nanopartikeln in Copolyimiden durch die COOH Gruppen des DABAs mittels IR Spektren zu untersuchen.

5.1.2.1 Verfolgung der thermischen Imidisierung

In Kap. 4.1.5.2 wurde die thermische Imidisierung von 6FDA-3,3'-DDS Polyimiden beschrieben. Die Polyamidsäure konnte nach ihrer Herstellung in der schon vorliegenden DMAc Lösung zu einem dünnen Film verarbeitet werden. Alternativ wurde die Polyamidsäure vor der Verarbeitung erst in einer Ethanol/Wasser-Mischung ausgefällt, getrocknet und dann verarbeitet. **Abb. 5.10** zeigt einen Vergleich der IR-Spektren der Polyamidsäure, die durch Abdampfen von DMAc gewonnen wurde und der Polyamidsäure die in Ethanol-Wasser ausgefällt wurde. Beide Spektren zeigen Amidbanden der Polyamidsäure bei 1680 cm^{-1} (Amid I) und leicht angedeutet bei 1640 cm^{-1} (Amid I). Weiterhin findet man die Bande des Amid II bei 1540 cm^{-1} . Beide Spektren zeigen ebenfalls die symmetrische Streckerschwingung des Imid-Fünfrings bei 1720 cm^{-1} . Während bei der Polyamidsäure, die aus DMAc gewonnen wurde, keine Lösemittelpeaks gefunden werden können, lässt sich bei der ausgefällten Polyamidsäure die OH-Schwingung des noch eingeschlossenen Wassers bei 3300 cm^{-1} beobachten.

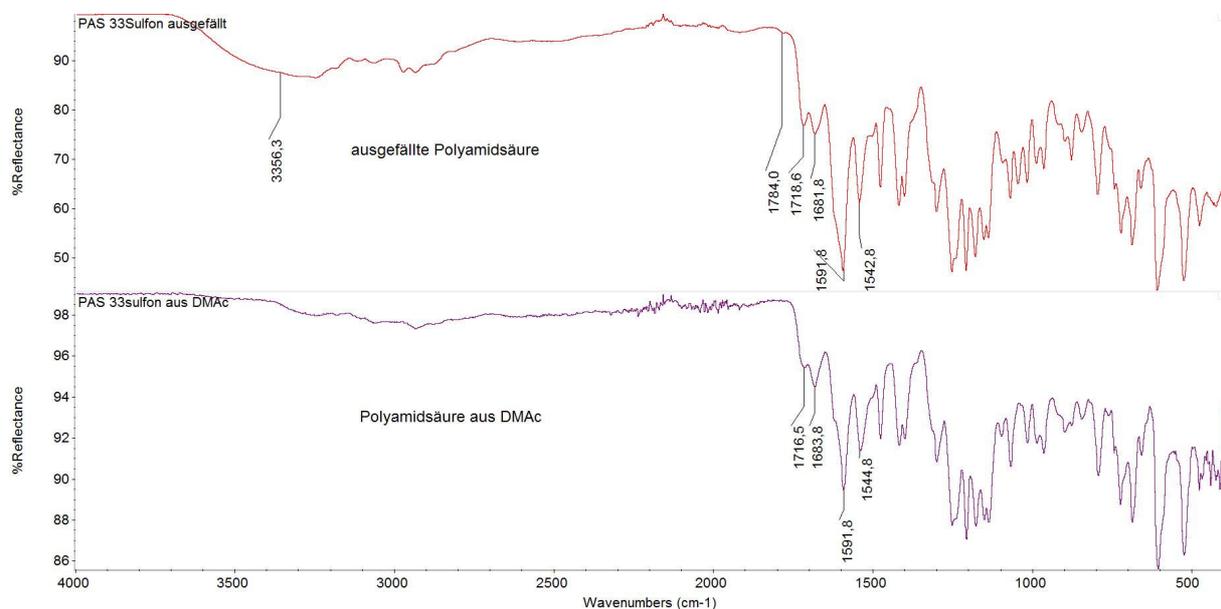


Abb. 5.10 Vergleich der IR-Spektren einer ausgefällten Polyamidsäure und einer aus der DMAc Lösung zu einem Film verarbeiteten und getrockneten Polyamidsäure. Beide Polyamidsäuren wurden aus 6FDA und 3,3'-DDS hergestellt.

Yang⁶² beschreibt kinetische Untersuchungen zur thermischen Imidisierung von PMDA-ODA und BPDA-PDA Polyimiden mittels IR Spektroskopie. Dabei beobachtet er die Abnahme der Peaks der Amid I Schwingungen und die Zunahme des Peaks der symmetrischen Imidschwingung. Analog zu der thermischen Imidisierung, die Yang beschreibt, wurde in dieser Arbeit der aus DMAc erhaltene Polyamidsäurefilm mit verschiedenen Temperaturprogrammen behandelt, um eine thermische Imidisierung durchzuführen. **Abb. 5.11** zeigt einen Vergleich der IR Spektren des ursprünglichen Polyamidsäure-Films, der drei Temperungsschritte, die an diesem Film durchgeführt wurden und eines Polyimidfilms, welcher durch chemische Imidisierung hergestellt wurde.

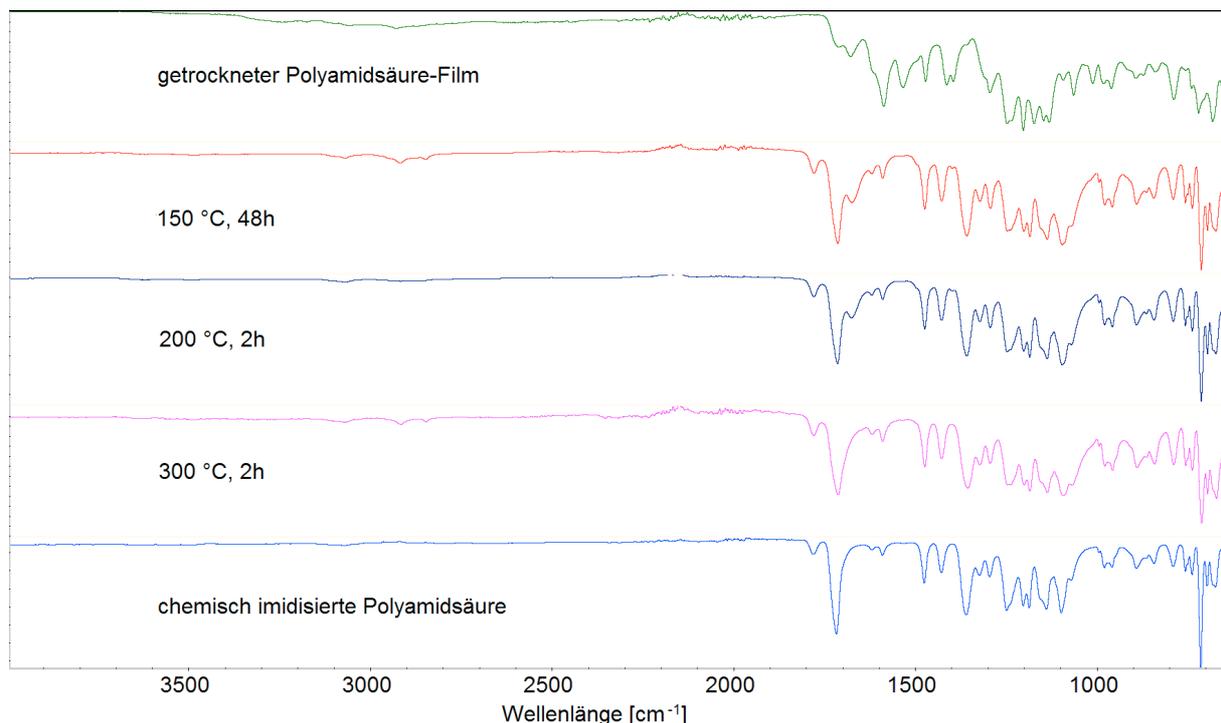


Abb. 5.11 Vergleich der IR-Spektren eines chemisch imidierten 6FDA-3,3'-DDS-Polyimidfilms sowie eines 6FDA-3,3'-DDS-Polyamidsäurefilms vor und nach den einzelnen Temperungsschritten während der durchgeführten thermischen Imidisierung.

Nach der ersten Temperung bei 150 °C für 48 Stunden lassen sich bereits deutlich die für Polyimide charakteristischen Imid-Signale bei 1780 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹ erkennen. Weiterhin ist noch ein Amid I Signal der Polyamidsäure bei 1680 cm⁻¹ sichtbar. Das andere Amid I Signal bei 1640 cm⁻¹ und das Amid II Signal bei 1540 cm⁻¹ lassen sich nicht mehr erkennen. Bereits nach der ersten Temperung verfärbte sich der Polymerfilm leicht bräunlich. Nachdem die zweite Temperung bei 200 °C für zwei Stunden durchgeführt wurde, war der Polyimidfilm intensiv braun gefärbt. Im IR-Spektrum kann man eine leichte Abnahme der Amid I Bande erkennen. Die Veränderung der Intensität ist jedoch gering. Nach einer weiteren Temperung bei 300 °C für zwei Stunden ist die Amid I Bande der

Polyamidsäure vollständig verschwunden. Es sind nur noch die IR-Signale der für Imide charakteristischen Schwingungen zu sehen. Weiterhin war der Polyimidfilm nach der Temperung bei 300 °C dunkelbraun und konnte für optische Untersuchungen daher nicht mehr eingesetzt werden. Es wurde angenommen, dass Oxidationsprozesse niedermolekularer Komponenten zur Verfärbung der Probe führen. Ein Vergleich des so erhaltenen Polyimids mit dem chemisch imidisierten Polyimid zeigt außerdem, dass das Signal der symmetrischen Imidschwingung bei 1720 cm^{-1} beim chemisch imidisierten Polyimid schmaler ausfällt als beim thermisch imidisierten. Weiterhin ist das Imid-Signal bei 720 cm^{-1} beim chemisch imidisierten Polyimid intensiver im Vergleich zu den ihn umgebenden Signalen als bei dem des thermisch imidisierten Polyimids. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der thermischen Behandlung der Polyamidsäure die Imidisierung nicht vollständig abgelaufen ist. Somit eignet sich die in dieser Arbeit durchgeführte Form der thermischen Imidisierung aufgrund der nicht vollständigen Imidisierung und der starken Verfärbung der Proben nicht für die Herstellung von dickeren Polyimidfilmen für optische Untersuchungen.

5.1.2.2 Bestimmung des DABA-Gehalts von 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden

Es wurden 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide mit hohem DABA Anteil synthetisiert, um zu prüfen, ob mittels FTIR-Spektroskopie eine Quantifizierung des DABA Gehalts und somit der Verhältnisse der Monomere in Copolyimiden möglich ist. Dazu wurden IR-Spektren von Pulvern der Copolyimide mit einem Diamin-Verhältnis von 3,4'-ODA : DABA von 4:1, 3:1, 2:1 und 1:1 gemessen. Die Reflexionsintensitäten der Spektren wurden in Absorptionen umgerechnet, und anschließend wurden diese auf die Intensität der Imid-Bande bei 720 cm^{-1} normiert. Dadurch besaß diese Bande bei allen Spektren die Intensität 1. Dies wurde durchgeführt, da davon ausgegangen wird, dass die Intensität der Imidbande bei allen Polyimiden gleich hoch sein muss, da alle Polyimide die gleiche Anzahl an Imid-Bindungen pro Mol Polymer beinhalten. Nach der Normierung der Spektren wurde die breite Bande der OH-Schwingung der DABA-Carboxylgruppe bei 3300 cm^{-1} zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Hierfür wurde die Intensität der Absorption der Bande bestimmt und so die Copolyimide mit verschiedenen Diaminverhältnissen verglichen. **Abb. 5.12** zeigt eine Gruppe von Spektren von 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} .

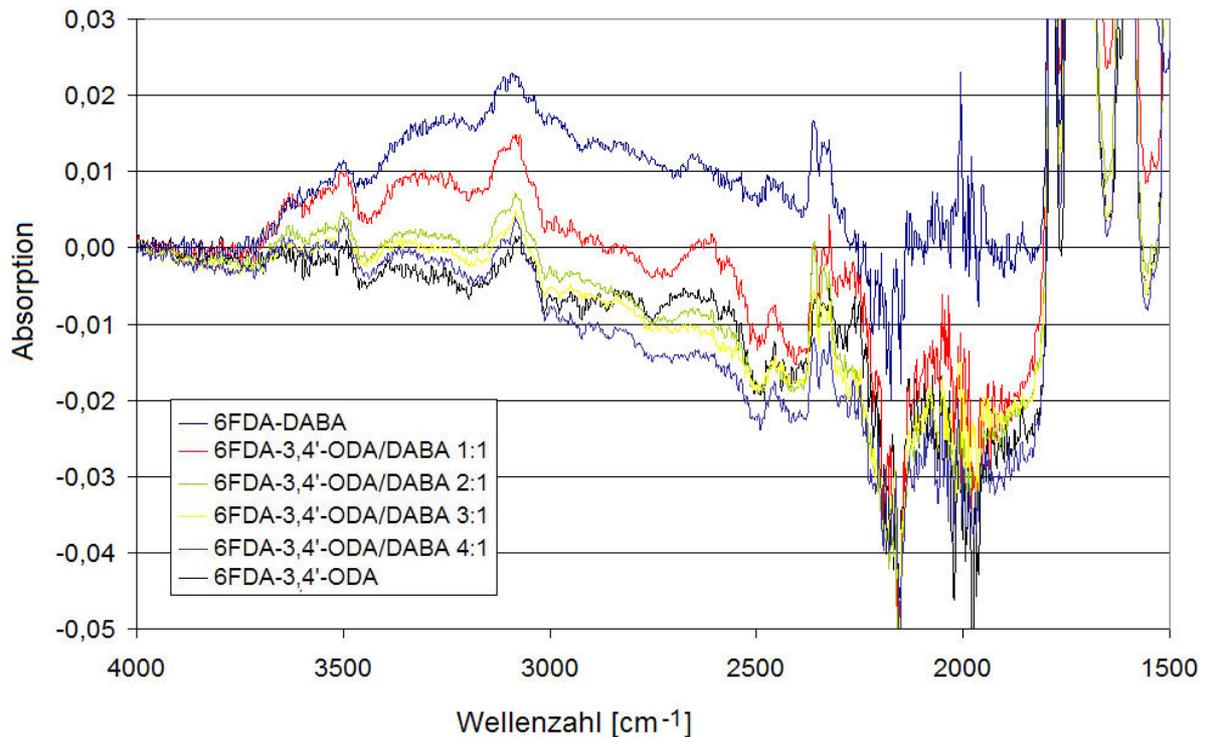


Abb. 5.12 Ausschnitt aus den IR-Spektren der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide

Das vom 6FDA-3,4'-ODA Polyimid aufgenommene IR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß die niedrigste Absorption für die OH-Schwingung der Carboxylgruppe. Das vom 6FDA/DABA Polyimid aufgenommene IR-Spektrum zeigt die höchste Absorption bei 3300 cm^{-1} . Dies war zu erwarten, da das DABA, welches eine Carboxylgruppe trägt, das einzige Diamin im Polymer ist. Die IR-Spektren der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide zeigen Absorptionen bei 3300 cm^{-1} mit Intensitäten, die zwischen den Intensitäten liegen, die bei den Spektren der beiden Polyimide gefunden wurden. Die Intensitäten der Banden entsprechen auf den ersten Blick den Diaminverhältnissen. Copolyimide mit höherem DABA Anteil zeigen höhere Absorption als Copolyimide mit niedrigerem DABA Anteil.

Um die Korrelation zwischen dem Diaminverhältnis im Copolyimid und der Absorptionsintensität im IR-Spektrum zu untersuchen, wurden die Intensitäten der Absorptionen gegen die Diaminverhältnisse in Prozent aufgetragen (**Abb. 5.13**). Bei 0 % besitzt das Polyimid kein DABA (6FDA-3,4'-ODA), bei 100 % ist DABA das einzige verwendete Diamin (6FDA-DABA). Es wurden zwei Regressionsgeraden bestimmt. Die blaue Regressionsgerade berücksichtigt die Absorptionen von allen sechs vermessen Polymeren (Polyimide und Copolyimide). Die rote Regressionsgerade wurde nur durch die Werte der vier Copolyimide gelegt. Das Bestimmtheitsmaß über alle Polymere beträgt 0,9486, das Bestimmtheitsmaß über die Copolyimide beträgt 0,9909. Die Abbildung zeigt, dass die Absorption der Copolyimide nahezu linear mit den DABA Anteilen der Copolyimide

korreliert. Jedoch ist die Absorption des 6FDA-3,4'-ODA Polyimids für eine Korrelation zu hoch, während die Absorption des 6FDA/DABA Polyimids zu niedrig erscheint.

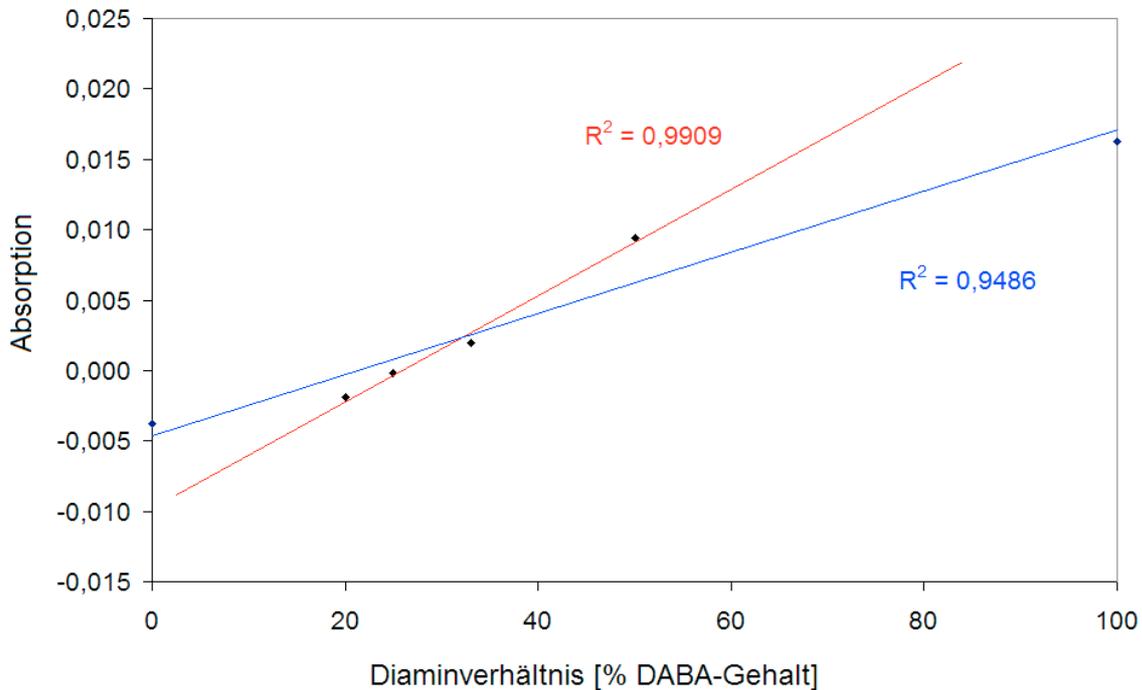


Abb. 5.13 Korrelation zwischen dem DABA-Gehalt der Polyimide und Copolyimide und der Absorption der OH-Schwingung der Carboxylgruppen in den IR-Spektren der Polyimide und Copolyimide

Diese Untersuchungsmethode wurde auch auf die 6FDA-4,4'-ODA/DABA Copolyimide sowie auf die schwefelhaltigen 6FDA-3,3'-DDS/DABA und 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide angewandt. Im Gegensatz zu den 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden sind bei diesen Copolyimiden die molaren Mengen des eingebauten DABA wesentlich geringer mit 5, 10 und 20 %. Die ermittelten Bestimmtheitsmaße sind in der Tab. 5.2 aufgestellt, wobei diese unter Berücksichtigung der Polyimide mit 0 % und 100 % DABA-Gehalt berechnet wurden. Die Tabelle zeigt, dass, abhängig vom eingesetzten zweiten Diamin, die Intensität der OH-Schwingung unterschiedlich stark linear mit dem DABA Gehalt korreliert. Die Unterschiede in den Bestimmtheitsmaßen fallen sehr groß aus (0,9347 – 0,9988). Es sollte berücksichtigt werden, dass die Unterschiede in den Diaminverhältnissen sehr klein sind. Daraus folgt, dass die Unterschiede in den Absorptionsintensitäten gering sind und dadurch der Messfehler entsprechend groß ist.

Tab. 5.2 Bestimmtheitsmaße der linearen Korrelation zwischen Diaminverhältnis und Absorptionsintensität der Carboxyl-OH-Schwingung

Copolyimide	Bestimmtheitsmaß R^2
6FDA-3,4'-ODA/DABA	0,9486
6FDA-4,4'-ODA/DABA	0,9943
6FDA-4,4'-SDA/DABA	0,9347
6FDA-3,3'-DDS/DABA	0,9988

Neben der OH-Schwingung der Carboxylgruppe wurde auch die CN-Valenzschwingung der Imidbande hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom DABA-Gehalt untersucht. **Tab. 5.3** gibt die C-N-Valenzschwingung der verschiedenen Polyimide wieder. Anhand der so ermittelten spezifischen Valenzschwingungen kann bei Zu- oder Abnahme des DABA-Gehalts die Zu- oder Abnahme der jeweiligen C-N- Schwingungen beobachtet werden.

Tab. 5.3 C-N- Imid - Valenzschwingungsbanden von Polyimiden abhängig vom verwendeten Diamin

Polyimid	CN- Valenzschwingung [cm^{-1}]
6FDA-DABA	1351
6FDA-3,4'-ODA	1373
6FDA-4,4'-ODA	1374
6FDA-4,4'-SDA	1366
6FDA-3,3'-DDS	1365

Vergleicht man neben den Polyimiden 6FDA-DABA und 6FDA-3,4'-ODA die Copolyimide aus beiden Diaminen, lassen sich in allen IR-Spektren der Copolyimide zwei CN-Valenzschwingungen bei den Wellenzahlen 1351 cm^{-1} und 1373 cm^{-1} beobachten. **Abb. 5.14** zeigt analog zu **Abb. 5.12** die Banden der CN-Valenzschwingungen der 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimide und der 6FDA-3,4'-ODA und 6FDA/DABA Polyimide.

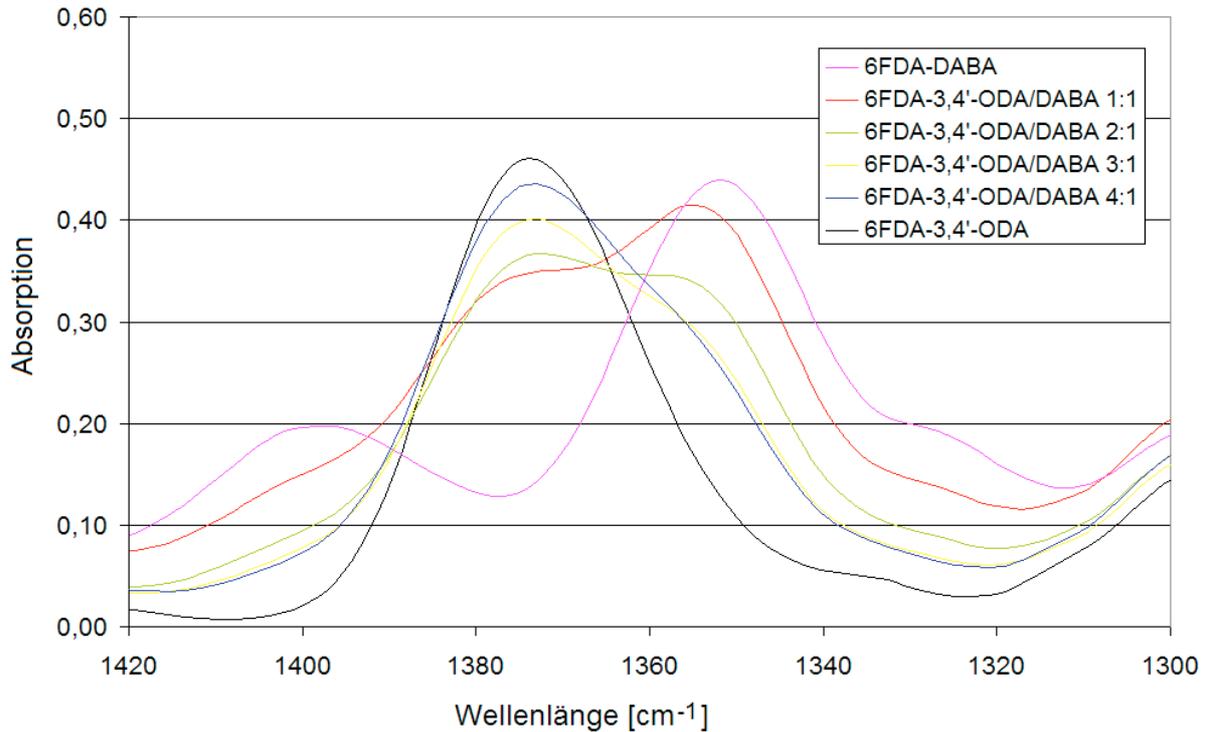


Abb. 5.14 Verschiebung der Imid CN-Valenzschwingung mit zunehmendem DABA Anteil in 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden

Je höher der DABA-Anteil im Copolyimid ist, desto intensiver erscheint die Bande, die der CN-Valenzschwingung des 6FDA-DABA Polyimids entspricht. Aus diesen Messungen wurden die Abnahme der CN-Valenzschwingung bei 1373 cm^{-1} und die Zunahme der CN-Valenzschwingung bei 1351 cm^{-1} gegen die Diaminverhältnisse in den Copolyimiden aufgetragen (**Abb. 5.15**). Wie auch bei der Intensitätsbestimmung der OH-Carboxylschwingung gesehen, erscheint die Absorption der CN-Valenzschwingung des 6FDA-DABA Polyimids sehr viel niedriger als erwartet. Daher wird zur Bestimmung der Regression die CN-Valenzschwingung des 6FDA-DABA Polyimids als Ausreißer angesehen und nicht in die Regressionsgerade miteinbezogen. Wie bei der Auswertung der OH-Carboxylschwingung lässt sich auch hier eine gute lineare Korrelation zwischen dem Diaminverhältnis und den Ab- und Zunahmen der CN-Valenzschwingungen beobachten.

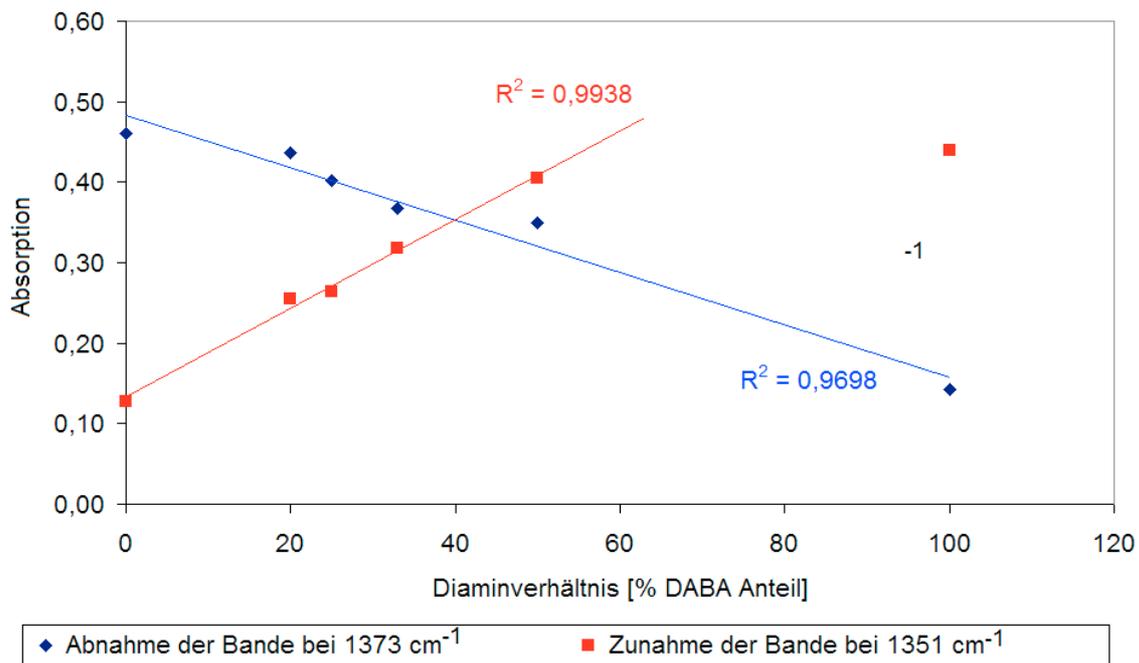


Abb. 5.15 Korrelation der Verschiebung der CN-Valenzschwingung mit dem Diaminverhältnis; blau: Imidbande der 6FDA-3,4'-ODA Wiederholungseinheit; rot: Imidbande der 6FDA-DABA Wiederholungseinheit

Die FTIR Spektroskopie lässt sich mit den hier beschriebenen Methoden als ein Indikator für die erwarteten Diaminverhältnisse in einem Copolyimid benutzen. Die Methoden eignen sich jedoch nicht dazu, die Diaminverhältnisse ohne zusätzliche Untersuchungen, wie beispielsweise $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, quantitativ zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode ist im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie stark abhängig von den vorliegenden Diaminverhältnissen. Je kleiner der DABA-Anteil in einem Copolyimid ist, desto geringer sind die zu messenden Absorptionen und umso stärker wirken sich Messfehler auf die Auswertung aus.

5.1.3 Molmassenbestimmung mittels GPC

Von den verwendeten Polyimiden und Copolyimiden wurden GPC-Messungen durchgeführt, um Aussagen über das mittlere Molekulargewicht (\bar{M}_w) und seine Abhängigkeit von den Polymerzusammensetzungen zu bestimmen. Während der Chromatographie wurde das Molekulargewicht mittels UV- und Brechungsindexdetektor bestimmt. Da beide Werte sich kaum unterschieden, werden der Übersicht halber nur die mittels UV-Detektor bestimmten Molekulargewichte diskutiert. **Tab. 5.4** zeigt eine Auflistung aller vermessenen Polymere, ihr mittleres Molekulargewicht und die Modalität der Verteilung.

Tab. 5.4 Ermittelte Molmassen der synthetisierten Polyimide und Copolyimide

Polyimid		Mittleres Molekulargewicht \bar{M}_w [g·mol ⁻¹]	Modalität
6FDA-4,4'-ODA		38.910	1
6FDA-4,4'-ODA/DABA	19 : 1	90.604	2
6FDA-4,4'-ODA/DABA	9 : 1	40.200	2
6FDA-4,4'-ODA/DABA	4 : 1	21.630	1
6FDA-3,4'-ODA		28.846	1
6FDA-3,4'-ODA/DABA	4 : 1	44.124	2
6FDA-3,4'-ODA/DABA	3 : 1	46.541	2
6FDA-3,4'-ODA/DABA	2 : 1	39.077	2
6FDA-3,4'-ODA/DABA	1 : 1	28.672	2
6FDA-4,4'-SDA		32.212	1
6FDA-4,4'-SDA/DABA	19 : 1	77.025	1
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 : 1	35.262	1
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 : 1	26.365	2
6FDA-3,3'-DDS		27.325	2
6FDA-3,3'-DDS/DABA	19 : 1	30.095	2
6FDA-3,3'-DDS/DABA	9 : 1	36.088	2
6FDA-3,3'-DDS/DABA	4 : 1	33.717	2

Die vermessenen Ether- und Thioether-haltigen Copolyimide sind in Reihenansätzen synthetisiert worden, um den Fehler bei der Synthese für alle Copolyimide gleich zu halten. Dies gilt nicht für die Polyimide 6FDA-3,4'-ODA, 6FDA-4,4'-ODA und 6FDA-4,4'-SDA, die separat zu anderen Zeitpunkten synthetisiert wurden. Im Gegensatz dazu sind die

sulfonhaltigen Polyimide und Copolyimide gemeinsam in Parallelansätzen synthetisiert worden. Die in dieser Untersuchung vermessenen Polymere zeigen mittlere Molmassen von ca. 20.000 bis 90.000 g·mol⁻¹. Auffallend ist, dass mit den aromatischen Ether- und Thioetheraminen oftmals Polymere mit sehr hohen Molekulargewichten von bis zu 140.000 g·mol⁻¹ synthetisiert werden konnten. Mit dem sulfonhaltigen 3,3'-DDS gelang dies nur selten. Die mittleren Molmassen der sulfonhaltigen Polyimide und Copolyimide betragen durchschnittlich 30.000 bis 40.000 g·mol⁻¹.

Vergleicht man die Copolyimide mit gleicher Diaminzusammensetzung aber unterschiedlichen Diaminverhältnissen, so lässt sich tendenziell für alle Copolyimide eine Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts vom DABA-Gehalt erkennen. Da die Ether und Thioetherimide nicht in den Reihenansätzen mit den Copolyimiden gemeinsam synthetisiert wurden, werden deren mittlere Molekulargewichte in der Betrachtung der DABA-Abhängigkeit des Molekulargewichts ausgeschlossen. Die Reihenansätze der ether- und thioetherhaltigen Copolyimide ergaben, dass die mittleren Molekulargewichte mit steigendem DABA-Anteil abnehmen. Dieser Effekt konnte jedoch nicht bei den Reihenansätzen der sulfonhaltigen 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide beobachtet werden. Da alle vier Polymere parallel synthetisiert wurden, sollte, im Gegensatz zu den anderen ether- und thioetherhaltigen Polyimiden und Copolyimiden, das mittlere Molekulargewicht des 6FDA-3,3'-DDS mitberücksichtigt werden. Für die sulfonhaltigen Polyimide und Copolyimide wird eine Zunahme des mittleren Molekulargewichts beim steigenden DABA-Gehalt beobachtet. Das mittlere Molekulargewicht des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1 weicht jedoch von dieser Tendenz ab und kann als Ausreißer angesehen werden.

Erklären lässt sich dieser Effekt möglicherweise durch die Reaktivität der Diamine. Die Basizität und somit die Nucleophilie des sulfonhaltigen Diamins scheint niedriger zu sein als die Basizität des DABA. Dadurch kann das DABA besser mit dem 6FDA reagieren als das 3,3'-DDS, was dazu führt, dass durch das Ersetzen von 3,3'-DDS durch DABA im Polyimidansatz Polymere mit höherem Molekulargewicht entstehen können.

Bei einem Großteil der vermessenen Polymere wurde eine bimodale Verteilung der mittleren Molgewichte beobachtet. Auffällig ist, dass die Diaminzusammensetzung scheinbar keinen Einfluss auf die Modalität der Kurven hat. Sowohl die Polyimide mit einem als auch Copolyimide mit zwei verschiedenen Diaminen können mono- und bimodale Verteilungen der Molmassen aufweisen. Bei den 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimiden lässt sich jedoch eine Veränderung der Intensitäten der beiden Maxima der Molmassenkurve in leichter Korrelation zu den Diaminverhältnissen beobachten (**Abb. 5.16**). Es spricht aber dagegen,

die Modalität der Molmassenkurven der Einpolymerisation von DABA zuzuschreiben, da auch das 6FDA-3,3'-DDS Polyimid, welches kein DABA enthält, ebenfalls eine schwache bimodale Verteilung aufweist.

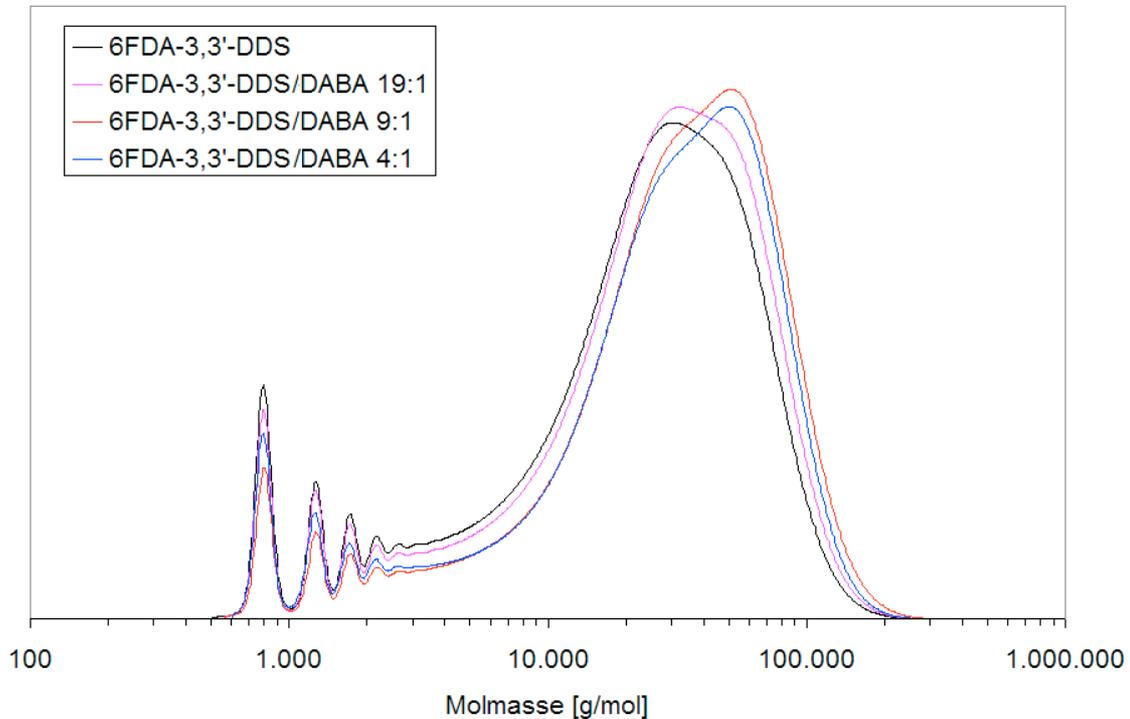


Abb. 5.16 Molmassenverteilungen von 6FDA-3,3'-DDS/DABA-Copolyimiden (UV-Detektor)

Die niedermolekularen Peaks im Bereich von $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind Oligomere des Polyimids. Die Abstände zwischen den Peaks entsprechen jeweils ungefähr einer Wiederholungseinheit von 6FDA-3,4'-ODA. Molmassenkurven von anderen Polyimiden zeigen ebenfalls die gleiche Verteilung der Oligomere im niedermolekularen Bereich des Spektrums.

5.1.4 Glasübergangstemperaturen der Polyimide

Die Glasübergangstemperaturen der Polyimide, Copolyimide und einiger Nanopartikel-Komposite wurden mittels DSC bestimmt. **Tab. 5.5** zeigt eine Auflistung der ermittelten Werte. Die Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde in Kap. 4.4.3 des experimentellen Teils der Arbeit beschrieben.

Tab. 5.5 Auflistung der gemessenen Glasübergangstemperaturen der Polyimide

Polymer			Glasübergangstemperatur T _g [°C]
6FDA-4,4'-SDA			301
6FDA-4,4'-SDA/DABA	19 : 1		301
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 : 1		305
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 : 1		311
6FDA-4,4'-SDA/DABA	19 : 1	Nanopartikel-Komposit	294
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 : 1	Nanopartikel-Komposit	300
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 : 1	Nanopartikel-Komposit	303
6FDA-3,3'-DDS			270
6FDA-3,3'-DDS/DABA	19 : 1		273
6FDA-3,3'-DDS/DABA	9 : 1		276
6FDA- 3,3'-DDS/DABA	4 : 1		282
6FDA-3,3'-DDS		Nanopartikel-Komposit	270
6FDA-3,3'-DDS/DABA	19 : 1	Nanopartikel-Komposit	274
6FDA-3,3'-DDS/DABA	9 : 1	Nanopartikel-Komposit	276
6FDA- 3,3'-DDS/DABA	4 : 1	Nanopartikel-Komposit	281
6FDA-3,4'-ODA			254
6FDA-3,4'-ODA/DABA	4 : 1		284
6FDA-3,4'-ODA/DABA	3 : 1		286
6FDA-3,4'-ODA/DABA	2 : 1		290
6FDA-3,4'-ODA/DABA	1 : 1		305

Um eine Vergleichbarkeit der Messwerte der reinen Polymere mit den TiO₂ enthaltenden Nanopartikel-Kompositen zu erzielen, wurde für die Auswertung der Glasübergangstemperatur die zweite Temperaturrampe von 20 °C auf 400 °C verwendet. Die erste Temperaturrampe von 20 °C auf 350 °C zeigte bei den TiO₂-Nanokompositen meistens keinen auswertbaren Glasübergang. Es wurde jedoch beobachtet, dass nach jeder Temperaturrampe der Glasübergang bei allen Proben um durchschnittlich 2-3 °C anstieg. Dies lässt sich damit erklären, dass bei hohen Temperaturen am Ende jeder Temperaturrampe erste Zersetzungsprodukte im Polymer entstehen, die die T_g der Probe beeinflussen. Somit sollten die aufgeführten T_g primär zur Vergleichbarkeit genutzt werden, da sie wahrscheinlich 2-3 °C über den tatsächlichen T_g liegen. Bei allen Copolyimiden lässt sich die Tendenz erkennen, dass sich mit steigendem DABA-Gehalt die Glasübergangstemperatur erhöht. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei den 6FDA-

3,4'-ODA/DABA Copolyimiden auf. Die Einpolymerisation des DABA mit einem Diaminanteil von 20 % führt hier zu einer Erhöhung der T_g um 30 °C im Vergleich zum Polyimid 6FDA-3,4'-ODA ohne DABA. Eine weitere Steigerung des DABA-Gehalts führt zu einer erneuten Erhöhung der T_g . So wird bei einem Diaminanteil des DABA von 50 % eine Erhöhung der T_g um 21 °C im Vergleich zum Diaminanteil des DABA von 25 % beobachtet. Die anderen Copolyimide zeigen einen wesentlich schwächeren Einfluss des DABA-Gehalts auf die Glasübergangstemperatur. Hier wird die T_g meist nur um wenige °C erhöht. Bei allen Copolyimiden lässt sich jedoch eine lineare Abhängigkeit des T_g -Anstiegs zum DABA-Anteil feststellen. In **Abb. 5.17** sind die ermittelten T_g gegen den Diaminanteil des DABA in % aufgetragen. Auffällig ist hier, dass alle Geraden nahezu die gleiche Steigung aufweisen. Ausnahmen zu der linearen Korrelation bilden das 6FDA-3,4'-ODA und das Copolyimid 6FDA-3,4'-ODA/DABA 1:1. Eine Linearität besteht bei den 6FDA-3,4'-ODA/DABA Copolyimiden nur für die Copolyimide mit DABA-Anteilen von 20 % bis 33 %. Abgesehen von dieser Ausnahme lässt sich festhalten, dass für die untersuchten Copolyimide mit jedem Prozent Diaminanteil des DABA die Glasübergangstemperatur um durchschnittlich 0,5 °C steigt.

Weiterhin zeigt **Tab. 5.5**, dass das Einmischen von TiO_2 -Nanopartikeln in Thioether-Copolyimiden den Glasübergang gleichmäßig um ca. 5 bis 8 °C herabsenkt. Die Nanopartikel scheinen hier als eine Art Weichmacher zu fungieren. Dieser Effekt wird jedoch nicht bei den Nanopartikel-Kompositen aus sulfonhaltigen Copolyimiden beobachtet. Es kann daher angenommen werden, dass sulfidhaltige Copolyimide aufgrund ihrer Sulfidbindung anders mit den Nanopartikeln interagieren, als die sulfonhaltigen Copolyimide. Ein Grund dafür könnte die Sulfongruppe des 3,3'-DDS sein, welche theoretisch auch mit den TiO_2 -Nanopartikeln in Wechselwirkung treten könnte. Dies ist mit einer Sulfidgruppe nicht möglich.

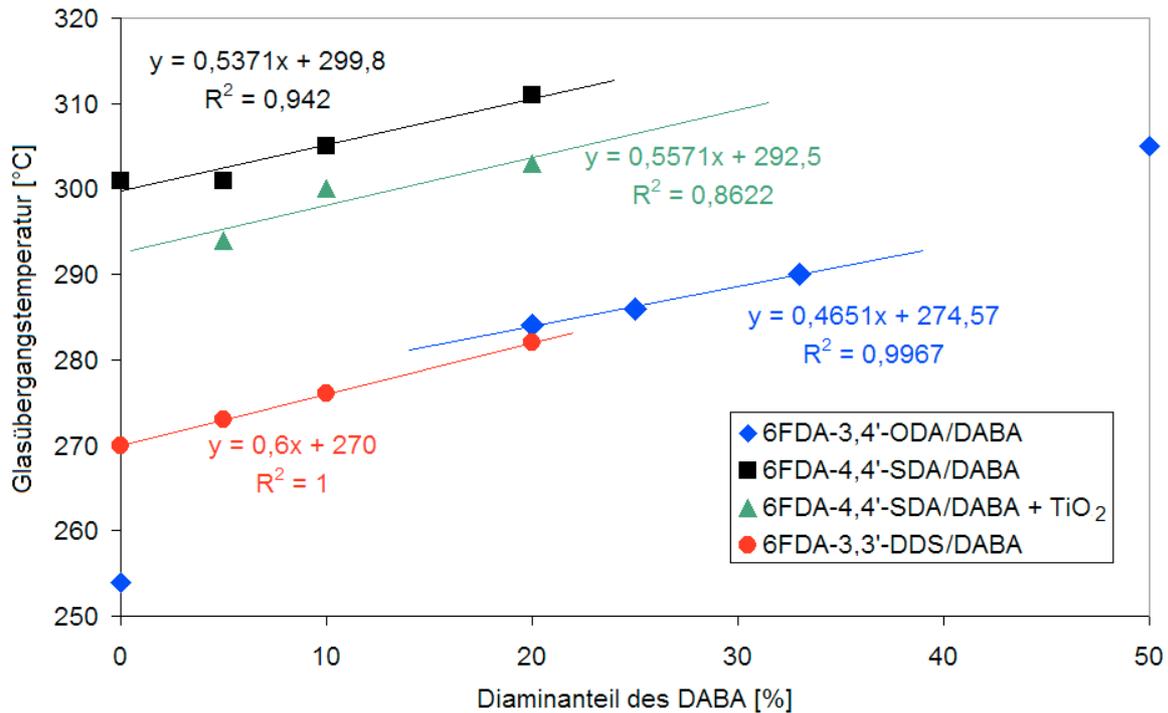


Abb. 5.17 Korrelation von Glasübergangstemperaturen und dem DABA-Diaminanteil in Prozent

5.2 Nachweis von TiO₂-Nanopartikeln in DABA-Copolyimiden

5.2.1 REM-Aufnahmen von Nanopartikel-Kompositen

Die ersten Untersuchungen bezüglich der Einmischung von TiO₂-Nanopartikeln in DABA-haltigen Copolyimiden wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Es sollte gezeigt werden, dass die eingelagerten Nanopartikel in den Polymeren als solche sichtbar sind. Dafür wurden REM Aufnahmen von Copolyimiden und Nanopartikel-Kompositen gemacht. Von Interesse war, ob die Nanopartikel im Polymer zur Agglomeration neigen, ob es ein vermehrtes Absinken oder Absetzen der Nanopartikel auf der Oberfläche des Films gibt oder ob diese über das ganze Material gleichmäßig verteilt sind. Um dies zu prüfen, wurden die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Proben gebrochen. Damit konnten sowohl Messungen am Querschnitt des Films als auch auf seiner Oberfläche durchgeführt werden.

Es wurden Filme des 6FDA-4,4'-ODA/DABA 19:1 Copolyimids und seines Nanopartikel-Komposits untersucht. Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen der TiO_2 -Nanopartikel vor dem Einmischen in das Polymermaterial gemacht. **Abb. 5.18** zeigt REM-Aufnahmen der verwendeten Nanopartikel. Die Partikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 20-50 nm, was mit den Angaben auf der Gebindepackung übereinstimmt. Da Titandioxid ein Halbleiter ist, war bei den REM-Messungen an den TiO_2 -Nanopartikeln kein Sputtern der Proben mit Gold notwendig, um eine Aufladung der Probe zu verhindern.

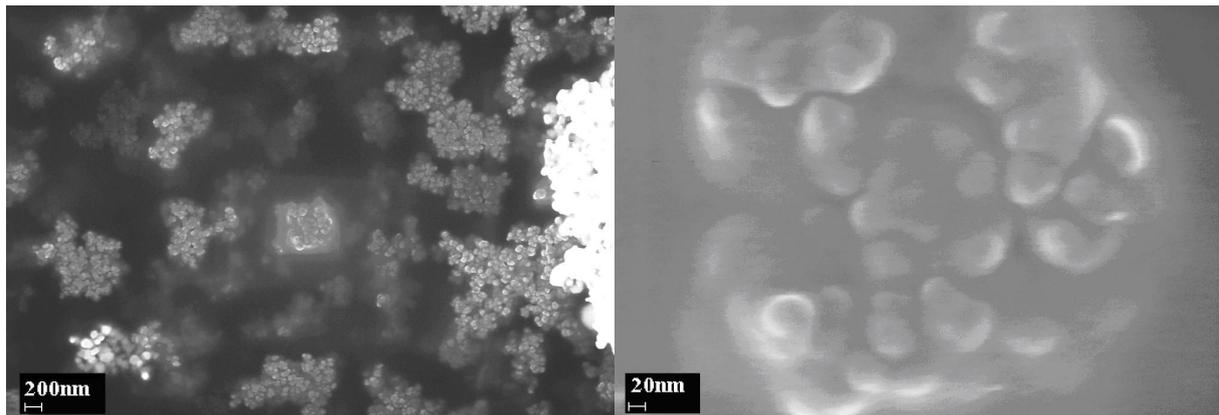


Abb. 5.18 REM Aufnahme von Titandioxid Nanopartikeln, die für die Einmischung in Copolyimide genutzt wurden.

Zur Vermessung des Copolyimidfilms aus 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 war jedoch das vorherige Sputtern der Probe mit Gold notwendig. Die Sputterzeit betrug hierbei 15 Sekunden. **Abb. 5.19** zeigt die REM Aufnahme eines Querschnitts des Copolyimidfilms. Anhand der Aufnahme ist zu erkennen, dass die Oberfläche des Films sehr eben ist. Die Schnittkante hingegen zeigt Risspuren entlang der Filmfläche. Auf der gesamten Probe sind Staubspuren zu finden. Eine Vergrößerung eines Ausschnitts aus der Aufnahme von **Abb. 5.19** findet sich in **Abb. 5.20**.

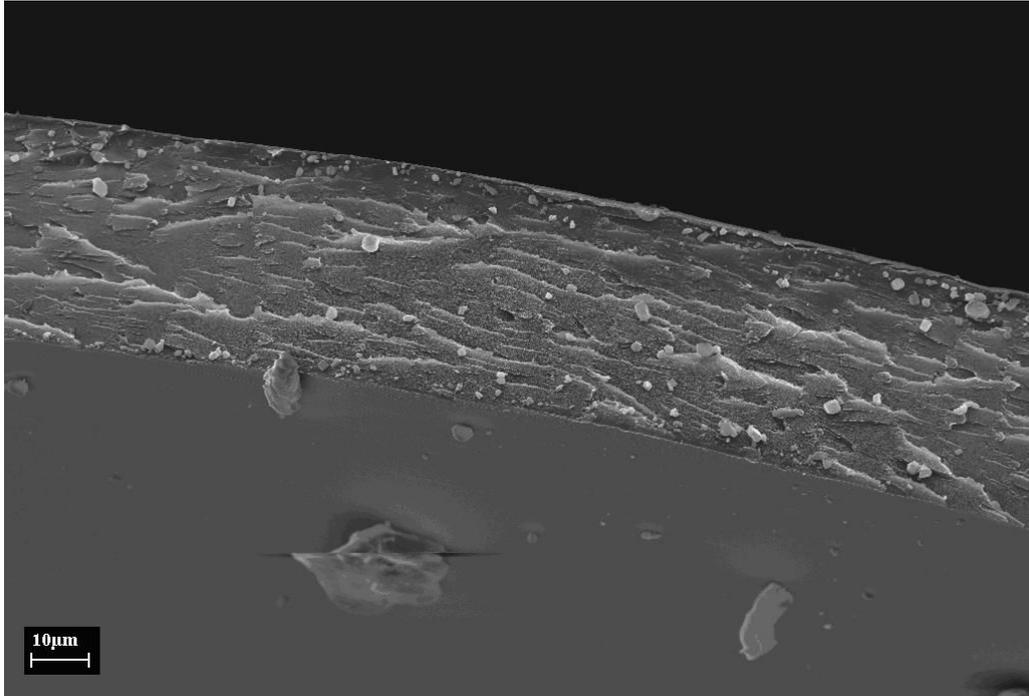


Abb. 5.19 REM Aufnahme am Querschnitt des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 Copolyimidfilms.

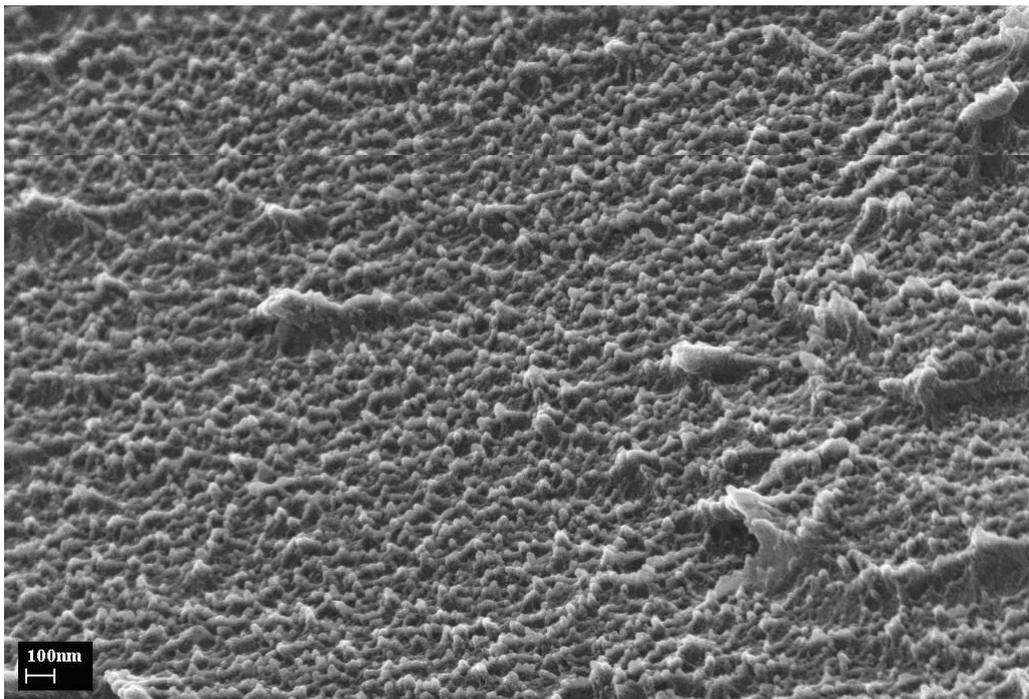


Abb. 5.20 Vergrößerung der REM-Aufnahme aus Abb. 5.19 des Copolyimids 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1

Im Nanomaßstab lassen sich Sputterspuren auf der ansonsten sehr gleichmäßigen Querschnittsoberfläche in Form von kleinen Zapfen in der Größenordnung von 10 nm erkennen. Analog zu den Aufnahmen am reinen Copolyimid, wurden REM Aufnahmen von einem Nanopartikel-Komposit des gleichen Polymers gemacht. Im Gegensatz zu den

Aufnahmen des reinen Polymers war bei denen des Nanopartikel-Komposits keine vorherige Sputterung der Probe notwendig, da die halbleitende Fähigkeit der eingelagerten Nanopartikel ausreichend war, um eine Aufladung der Probe zu unterdrücken. Bereits bei einer Vergrößerung von 50.000 lassen sich Nanopartikel im Querschnitt des Polymerfilms erkennen. Wird die Aufnahme im REM nochmals vergrößert (100.000x) lassen sich die Partikel deutlicher erkennen und in der Größe bestimmen (**Abb. 5.21**).

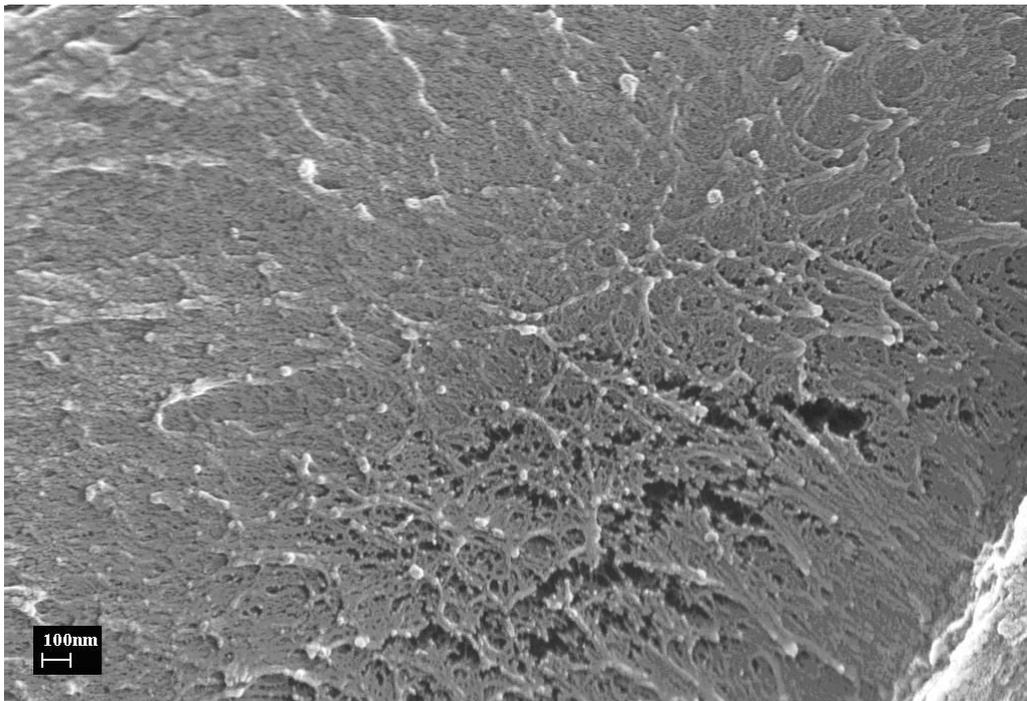


Abb. 5.21 REM Aufnahme eines 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 Nanopartikel-Komposits

Die sichtbaren Nanopartikel haben einen Durchmesser von durchschnittlich 20-50 nm und entsprechen somit in ihrer Größe den für die Einlagerung verwendeten TiO_2 -Nanopartikeln. Eine Agglomeration der Partikel im Polymer ist bei diesen Aufnahmen nicht zu erkennen. Ebenfalls scheinen die Partikel über den gesamten Querschnitt gleichmäßig dispergiert zu sein. Die Dispersion der Nanopartikel wurde durch weitere Aufnahmen an anderen Stellen des Querschnitts verifiziert. Parallel zu diesen Aufnahmen wurden REM-Messungen von anderen Copolyimidmaterialien und ihren Nanokompositen durchgeführt. So wurden beispielsweise bei einem Nanopartikel-Komposit mit 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 TiO_2 -Nanopartikel verwendet, die durch Lagerung Luftfeuchtigkeit aufgenommen haben. Dies führte dazu, dass die Nanopartikel bereits vor dem Einbau agglomeriert waren. Das REM Bild des reinen Polymers zeigt, wie erwartet, keine nennenswerten Strukturen auf. Beim Bild des Nanokomposits hingegen werden gleichmäßig verteilte Partikel in der Größe von durchschnittlich 100 - 200 nm beobachtet. (**Abb. 5.22** und **Abb. 5.23**)

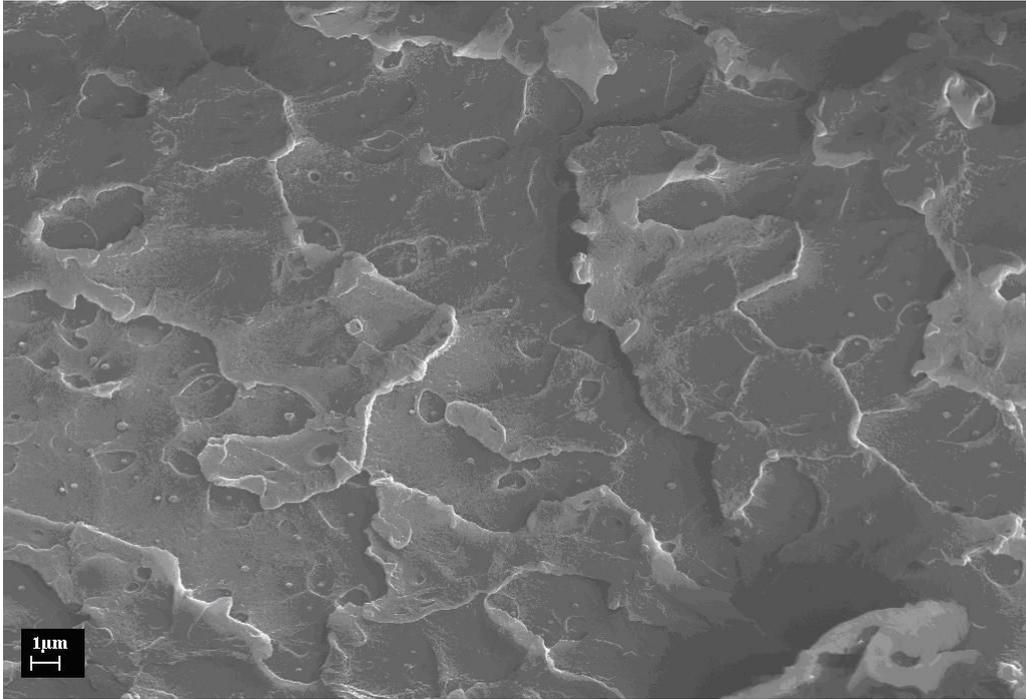


Abb. 5.22 REM Aufnahme des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 TiO₂- Nanopartikel-Komposits

In der vergrößerten Aufnahme (**Abb. 5.23**), erkennt man zusätzlich, dass die Partikel Agglomerate aus kleineren Nanopartikeln sind, welche von der Form und Größe den einzelnen verwendeten TiO₂-Nanopartikeln entsprechen. Man kann demnach davon ausgehen, dass die Affinität des Polymers zu den Partikeln groß genug ist um Agglomerate zumindest auf Nanopartikelmaßstab im Polymermaterial zu dispergieren. Der so erstellte Nanopartikel-Kompositfilm ist hinsichtlich seiner Transparenz und Trübung optisch von dem Nanopartikel-Komposit mit den nicht agglomerierten Nanopartikeln nicht zu unterscheiden.



Abb. 5.23 Vergrößerter, agglomerierter Nanopartikel aus der REM Aufnahme des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 TiO₂-Nanokomposits

5.2.2 FTIR-Spektren von TiO₂-Nanokompositen

Die DABA-haltigen Copolyimide wurden synthetisiert, um mittels der eingebauten Carbonsäuregruppe die Titandioxid-Nanopartikel einzulagern, oder um später alkohol- oder aminofunktionalisierte Nanopartikel kovalent zu binden. Bei den durchgeführten Versuchen wurden TiO₂-Nanopartikel ohne vorausgehende Funktionalisierung mit dem Polymerpulver vermischt und zu Filmen verarbeitet. Sollten die Nanopartikel tatsächlich mit den Carbonsäuren interagieren, müsste man eine Veränderung der Carbonsäure-Signale im IR-Spektrum beobachten. **Abb. 5.24** zeigt die IR Spektren von einem 6FDA-4,4'-DDS/DABA 4:1 Copolyimid und dem entsprechenden TiO₂-Nanokomposit.

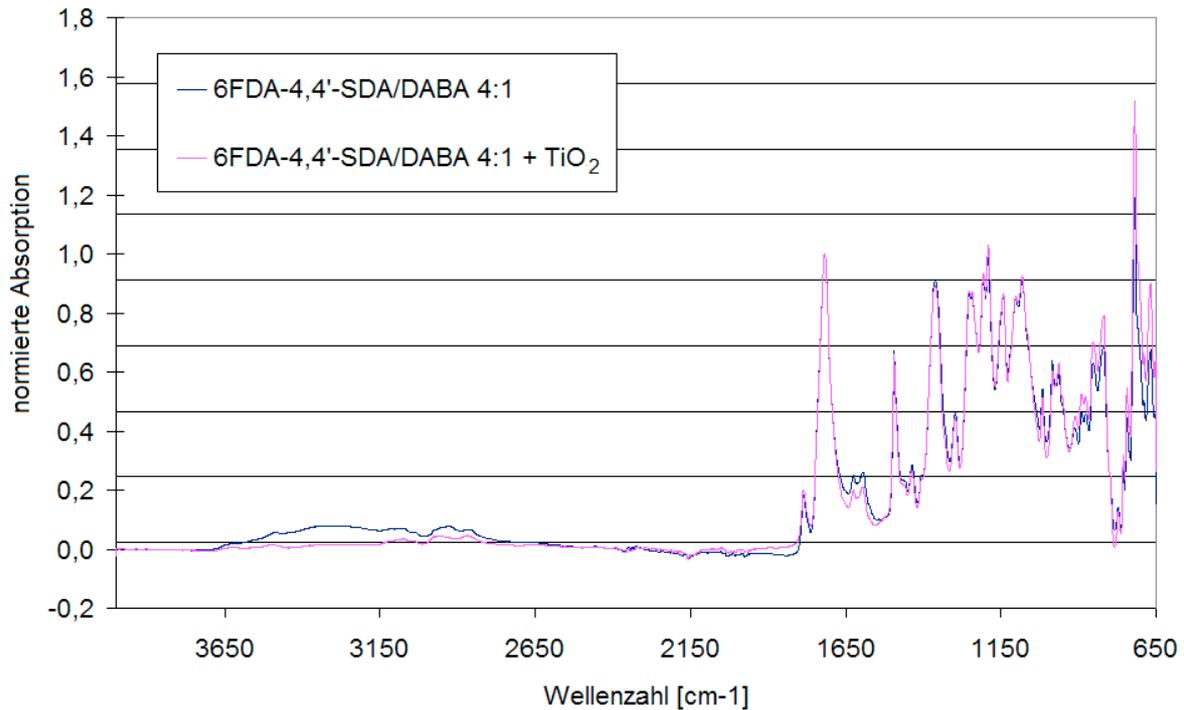


Abb. 5.24 Vergleich der normierten Spektren vom 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimid und dem dazugehörigen Nanopartikel-Komposit

Die Spektren des reinen Polymers und des Nanopartikel-Komposits unterscheiden sich hauptsächlich in der Intensität der OH-Carboxylschwingung des DABAs bei 3300 cm^{-1} . Diese breite Bande ist beim Spektrum des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimids gut ausgeprägt und das Spektrum ähnelt in diesem Wellenlängenbereich den Spektren der DABA-haltigen Copolyimide, die in **Kap. 5.1.2.2** behandelt wurden. Die Bande der OH-Carboxylschwingung ist beim Nanopartikel-Komposit fast nicht zu sehen. Ähnliche Beobachtungen wurden von Katarzynski⁶³ gemacht, als DABA-haltige Copolyimide mit aliphatischen Diolen vernetzt wurden. Durch die Veresterung der Carbonsäuregruppe im Polyimid mit Diolen nahm die Intensität der OH-Carboxylschwingung im IR-Spektrum ab. In der Literatur wird beschrieben, dass bei der Oberflächenmodifizierung von TiO_2 -Nanopartikeln mit Säuren verschiedene Bindungsformen wie physikalische Adsorption, oder Chemisorption zwischen einer Carbonsäuregruppe und der TiO_2 -Oberfläche entstehen (**Abb. 5.25**)⁶⁴.

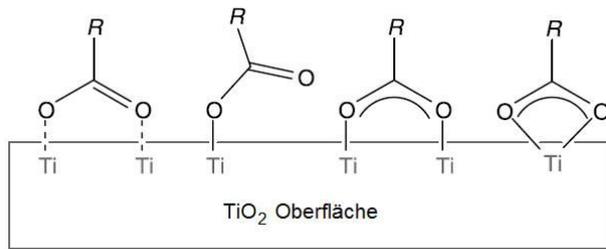


Abb. 5.25 Verschiedene Sorptionsarten von Carbonsäuren auf einer TiO_2 -Oberfläche. Von links nach rechts: Physikalische Adsorption, monodentale Koordination, Brücken-Chemisorption und Chelat-Chemisorption

Für alle Bindungsformen ist eine Abstrahierung des Carboxyl-H-Atoms notwendig, da diese Sorptionsarten nur mit einem Carboxylat-Anion eingegangen werden.

Vermutlich findet diese Deprotonierung der DABA-Carboxylgruppe in der THF-Polyimidlösung an Fehlstellen der TiO_2 -Nanopartikel statt, wodurch im Anschluss die Adsorption der Carboxylate an die Oberfläche der Nanopartikel ermöglicht wird. Die Abnahme der Intensität der OH-Carboxylschwingung wurde bei allen untersuchten Nanokompositen beobachtet, unabhängig von der Art der Diamine, die neben dem DABA für die Synthese benutzt wurden und unabhängig von dem Diaminanteil des DABA. Somit ließe sich die Abnahme der Intensität der OH-Carboxylschwingung als ein Indiz einer Anbindung der TiO_2 -Nanopartikel an die Carbonsäuregruppen der Copolyimide gewertet werden. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei allen anderen Copolyimiden und ihren Nanopartikel-Kompositen beobachtet.

5.2.3 TGA-Messungen an Nanopartikel-Kompositen

Nachdem das Präsenz der Nanopartikel in Nanopartikel-Kompositen mittels FTIR Spektren und REM Aufnahmen nachgewiesen werden konnte, wurden TGA Messungen an Polyimid- und Copolyimidfilmen sowie an Nanopartikel-Kompositen durchgeführt, um die eingebaute Menge der Nanopartikel zu bestimmen. Dabei sollte überprüft werden, ob es einen Zusammenhang zwischen dem Diaminanteil des DABA und der eingebauten Menge an Nanopartikeln gibt. Die Durchführung der Messung wurde in Kap. 4.4.5 vorgestellt.

Im ersten Schritt musste das Temperaturprogramm bestimmt werden, mit dem das Polymermaterial im Nanopartikel-Komposit rückstandslos verbrannt wird. Da das verwendete Gerät nur unter Argonatmosphäre betrieben werden konnte und eine Zersetzung der Polyimide laut DSC Messungen erst bei Temperaturen um 400 °C beginnt, mussten sehr hohe Temperaturen für die Verbrennung genutzt werden. Empirische Vorversuche mit reinen

Copolyimiden ergaben, dass für eine Probenmenge von 10 mg Polyimid eine Temperaturrampe mit einem Aufheizen von 30 °C auf 800 °C, dem Halten von 800 °C für zwei Stunden und einem abschließenden Abkühlen auf 30 °C zu einer rückstandslosen Verbrennung führen. Bei niedrigeren Temperaturen oder kürzeren Haltezeiten verblieb meist ein Rückstand von ca. zehn Gewichtsprozent Polymermaterial. Dieser Rückstand hatte meistens noch die Form und Größe der eingewogenen Polymerfilme, wobei jedoch eine schwarze Verfärbung auftrat.

Die ersten Temperungsversuche wurden mit dem 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid und dem entsprechenden Nanopartikel-Komposit durchgeführt. **Abb. 5.26** zeigt vergleichend den Verlauf der Temperungen des Copolyimids und des Nanokomposits. Im Diagramm sind die prozentualen Abnahmen der Probengewichte sowie das verwendete Temperaturprogramm gegen die Versuchszeit aufgetragen.

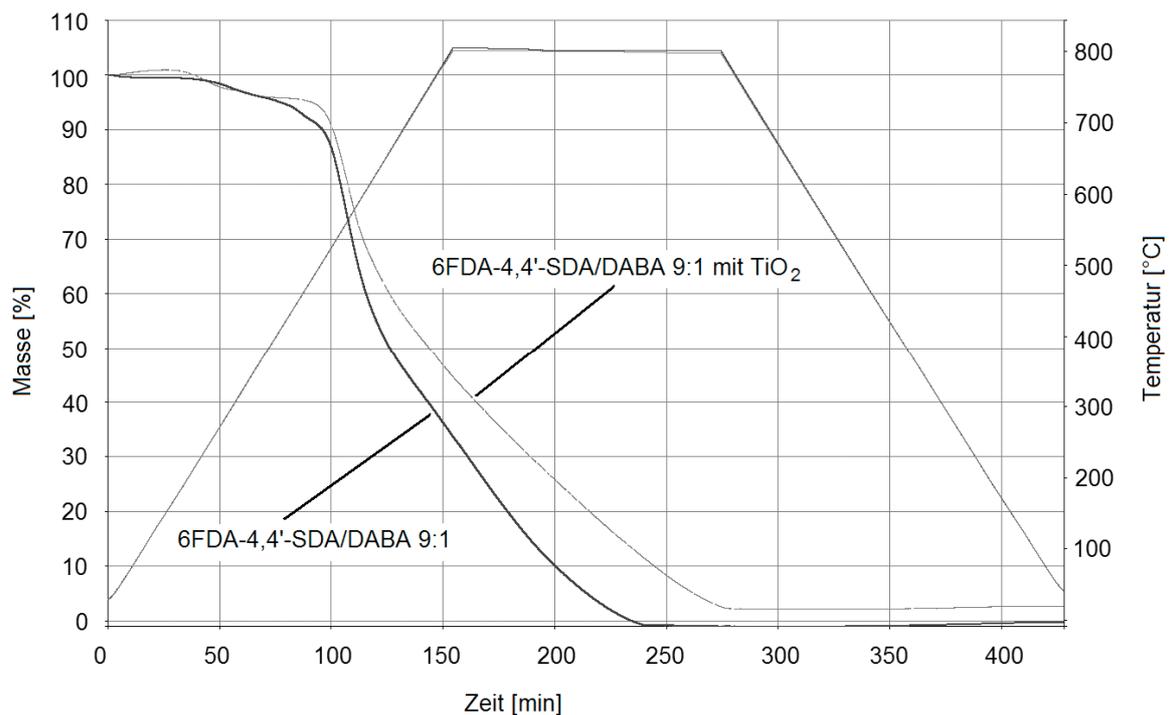


Abb. 5.26 Diagramm der Temperungsversuche des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimids und des entsprechenden Nanopartikel-Komposits.

Die Abbildung zeigt, dass bei der Temperung des reinen Polymers dieses vollständig und rückstandsfrei verbrennt, wohingegen beim Nanokomposit ein Rückstand von ca. 2,6 % verbleibt. Der Rückstand in dem weißen Keramikbehälter, der für die TGA Messung am Nanopartikel-Komposit verwendet wurde, ist nach der Messung mit bloßem Auge schlecht erkennbar. Nach der Verbrennung des reinen Polymers ist gar kein Rückstand zu erkennen.

Es kann angenommen werden, dass der nach der Verbrennung des Nanopartikel-Komposits sichtbare Rückstand im Keramikbehälter das ins ursprüngliche Polymer eingelagerte Titandioxid ist. Es wurden weitere TGA-Messungen mit anderen Nanopartikel-Kompositen durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese ein ähnliches Verhalten zeigen. Tabelle 5.6 zeigt die ermittelten Rückstände nach der Verbrennung der untersuchten Nanopartikel-Komposite.

Tab. 5.6 Übersicht der ermittelten Verbrennungsrückstände von Nanopartikel-Kompositen und dem Copolyimid 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1

Polymer		Einwaage [mg]	Rückstand [mg]	Rückstand Gew. %
6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1		9,92	-0,04	-0,41
6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1	Nanopartikel-Komposit	6,76	0,36	5,33
6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1	Nanopartikel-Komposit	10,12	0,26	2,59
6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1	Nanopartikel-Komposit	7,67	0,29	3,78
6FDA-3,3'-DDS	Nanopartikel-Komposit	12,94	0,05	0,39
6FDA-3,3'-DDS/DABA 19:1	Nanopartikel-Komposit	13,30	0,26	1,96
6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1	Nanopartikel-Komposit	10,54	0,06	0,57

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die Nanopartikel-Komposite, die aus den sulfidhaltigen Copolyimiden hergestellt wurden, laut TGA größere Verbrennungsrückstände aufweisen als die Nanopartikel-Komposite, die aus sulfonhaltigen Copolyimiden hergestellt wurden. Daraus kann antizipiert werden, dass die sulfidhaltigen Copolyimide mehr Nanopartikel einlagern können als die sulfonhaltigen Copolyimide. Eine Abhängigkeit des Nanopartikeleinbaus von dem DABA-Gehalt der Copolyimide kann mit diesen TGA-Messungen nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Das Nanopartikel-Komposit des 6FDA-4,4'-SDA-DABA 4:1 Copolyimids zeigt den größten Verbrennungsrückstand von 5,33 %. Die Nanopartikel-Komposite aus 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimiden mit den Diamin-Verhältnissen von 9:1 und 19:1 zeigen geringere Verbrennungsrückstände von 2,59 % und 3,78 %. Wenn berücksichtigt wird, dass der Unterschied im DABA-Gehalt zwischen diesen beiden Copolyimiden 5 % beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass der Unterschied in der Größe des Verbrennungsrückstands von 32 % nicht mit dem DABA-Gehalt zusammenhängt. Vermutlich ist einer der beiden Werte ein Ausreißer. Vergleicht man unter diesen Voraussetzungen alle drei sulfidhaltigen Nanopartikel-Komposite miteinander kann davon ausgegangen werden, dass bei den sulfidhaltigen Nanopartikel-Kompositen eine

leichte Abhängigkeit der Einlagerung von Titandioxid-Nanopartikeln vom DABA-Gehalt des Copolyimids besteht.

Im Gegensatz dazu kann für die Nanopartikel-Komposite aus sulfonhaltigen Copolyimiden und Polyimiden keine Abhängigkeit der Einlagerung von Nanopartikeln vom DABA-Gehalt festgehalten werden. Sogar das Nanopartikel-Komposit, das aus einem sulfonhaltigen Polyimid ohne DABA-Gruppen hergestellt wurde, weist einen geringen Verbrennungsrückstand von 0,5 Gew. % auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Einlagerung von Nanopartikeln nicht nur durch die Carboxylgruppen des DABA sondern auch durch die Sulfongruppen in einem Polyimid oder Copolyimid begünstigt werden kann.

5.3 Wasserdampfsorption und optische Eigenschaften der Polyimide, Copolyimide und Nanopartikel-Komposite

5.3.1 Wasserdampfsorption der schwefelhaltigen (Co)polyimide und ihrer Nanopartikel-Komposite

5.3.1.1 Ermittelte Wasserdampfsorptionen

Die Bestimmung der Wasserdampfsorption der synthetisierten schwefelhaltigen Polyimide und Copolyimide sowie der daraus hergestellten Nanopartikel-Komposite wurde, wie in Kap. 4.4.7 beschrieben, durchgeführt. Hierbei wurden 6FDA-4,4'-SDA und 6FDA-3,3'-DDS Polyimide sowie die 6FDA-4,4'-SDA/DABA und 6FDA-3,3'-DDS/DABA Copolyimide mit den Diaminverhältnissen 4:1, 9:1 und 19:1 vermessen. Neben den reinen Polymeren wurden als Vergleich die Nanopartikel-Komposite der 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide mit den Diaminverhältnissen 9:1 und 4:1 vermessen. Bei allen Messungen fiel auf, dass die Aufnahmekapazität der untersuchten Filme am ersten Tag am höchsten war. Im weiteren Messverlauf nahm die Wasserdampfsorption kontinuierlich ab, oftmals unterschritten die gemessenen Gewichte die Ursprungsgewichte der eingesetzten Proben. **Tab. 5.7** zeigt die gemessenen Wasserdampfsorptionen für die untersuchten Polymere und Nanokomposite.

Tab. 5.7 Gemessene Wasserdampfsorption der untersuchten Polymer- und Nanopartikel-Komposite in Gewichtsprozent nach einem Tag Lagerung im Klimaschrank (50 °C, 98 % Luftfeuchtigkeit)

Untersuchte Filme		Maximale Wasserdampfsorption Gewichtsprozent [%]
Reine Polymere		
6FDA-3,3'-DDS/DABA	19 :1	0,03
6FDA-3,3'-DDS/DABA	9 :1	0,03
6FDA-3,3'-DDS/DABA	4 :1	0,03
6FDA-4,4'-SDA		0,08
6FDA-4,4'-SDA/DABA	19 :1	0,06
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 :1	0,03
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 :1	0,04
TiO ₂ Nanokomposite		
6FDA-4,4'-SDA/DABA	9 :1	0,16
6FDA-4,4'-SDA/DABA	4 :1	0,25

Man beobachtet bei den reinen Polymeren eine durchschnittliche Wassersorption von 0,03-0,08 Gewichtsprozenten. Dabei kann bei diesen Messungen keine Abhängigkeit der Wassersorption von der Struktur der schwefelhaltigen Diamine oder vom DABA-Gehalt der Copolyimide beobachtet werden. Die Untersuchung der beiden Nanopartikel-Komposite aus den Thioether-Copolyimiden ergab höhere Wasserdampfsorptionen von 0,16 bis 0,25 Gewichtsprozenten. Scheinbar erhöht die Einmischung von TiO₂-Nanopartikeln die Wassersorption der Nanokomposite im Vergleich zu den reinen Polymeren, was sich durch die höhere Hydrophilie der Nanopartikel im Vergleich zum Polymermaterial erklären lässt.

5.3.1.2 Fehlerbetrachtung der Wasserdampfsorptionsmessungen

Die kontinuierliche Gewichtsabnahme der Proben während der Messung kann drei Ursachen haben. Erstens sollte berücksichtigt werden, dass alle Filmproben durchschnittliche Dicken von ca. 150 µm aufwiesen. Damit haben die gemessenen Filme vergleichsweise große Oberflächen verglichen mit deren Gewichten. Es kann daher vermutet werden, dass sobald die Proben aus dem Klimaschrank herausgenommen werden, die Desorption des Wassers aufgrund der großen Oberfläche schnell vonstatten geht. Dieser Effekt wurde jedoch minimiert, da die Filme separat aus dem Trockenschrank herausgenommen wurden und die Wägung der Filme unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank stattfand. Die Verweildauer der Proben außerhalb des Trockenschanks betrug dadurch weniger als

eine Minute. Weiterhin wurden die Proben nach vier Tagen täglichen Wiegens für 5 Tage im Klimaschrank ohne Zwischenwägungen gelagert. Dadurch sollte überprüft werden, ob die Desorption der Proben nach dem Herausnehmen aus dem Klimaschrank für die Wägungen so groß ist, dass nahezu alles sorbierte Wasser verloren geht. Durch die fünfmal längere Verweildauer im Klimaschrank müsste die Desorption vergleichsweise niedriger ausfallen. Eine größere Wassersorption der Proben nach fünf Tagen im Klimaschrank wurde im Vergleich zu vorigen Wägungen dennoch nicht beobachtet.

Ein weiterer Grund für die Abnahme des Gewichts könnte eine schrittweise Desorption von Lösemittelrückständen aus den Proben während der Lagerung im Klimaschrank sein. Das sorbierte Wasser könnte eventuelle Lösemittelrückstände im Polymer verdrängt haben. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da dafür die aromatischen Polyimide eine höhere Affinität zum Wasser als zum Lösemittel THF haben müssten in denen sie bei der Herstellung gelöst wurden. Außerdem wurden sämtliche vermessenen Proben, wie in Kap. 4.4.7 beschrieben, vor der Lagerung im Klimaschrank im Trockenschrank bei 150 °C und 80 mbar Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dennoch könnten noch Spuren von Lösungsmitteln im Film eingeschlossen sein, wobei es jedoch unwahrscheinlich erscheint, dass diese durch sorbiertes Wasser verdrängt werden. Höchstwahrscheinlich ist die Genauigkeit der Waage für die Schwankungen verantwortlich. Aufgrund der sehr niedrigen Sorptionen und der vergleichsweise geringen Gewichte der vermessenen Proben bewegten sich die Änderungen des Gewichts im Bereich von 0,1-1 mg. Somit bewegte sich die Änderung des Gewichts an der Grenze der Messgenauigkeit der Waage. Insofern ist davon auszugehen, dass die ermittelten Sorptionsergebnisse bezogen auf die Größenordnung auswertbar sind, jedoch sollten die Experimente mit größeren Probengewichten und günstigeren Verhältnissen von Oberfläche zu Volumen wiederholt werden, um den Einfluss der Messgenauigkeit der Waage sowie den Einfluss der Desorption des Wassers so gering wie möglich zu halten. Hierfür müssten jedoch andere Methoden der Probenherstellung gefunden werden, da ausgegossene Filme grundsätzlich eine sehr große Oberfläche verglichen zu ihrem Gewicht haben. Alternativen wären hier würfel- oder scheibenförmige Probenstücke mit einer Mindestdicke von mehreren Millimetern und Probengewichten von mehreren Gramm, zu deren Herstellung hochviskose Polymerlösungen in entsprechende Formen gegossen werden könnten. Durch die größere Masse der zu vermessenden Proben könnte die Gewichtsänderung nach der Sorption besser ermittelt werden, eine Wassersorption von 0,1 Gew.-% würden dann einer Gewichtszunahme von mehreren Milligramm entsprechen, was auch mit einer herkömmlichen Analysenwaage hinreichend genau bestimmt werden könnte.

5.3.1.3 Vergleich mit anderen optischen Kunststoffen

Für den Vergleich der schwefelhaltigen Polyimide mit anderen optischen Kunststoffen wurden die Daten zur Wasserdampfsorption aus dem Handbook of Plastic Optics von Bäumer⁴¹ und das Datenblatt der Zeonex Cycloolefincopolymer Kunststoffklasse der Firma Zeon Corporation⁶⁴ als Referenz verwendet. Anhand des von Bäumer dargestellten Diagramms über die Veränderung der Wasserdampfsorption während der Lagerung der Proben bei hoher Luftfeuchtigkeit wurde ein Vergleich der Wasserdampfsorptionen der synthetisierten Polyimide mit der Wasserdampfsorption von PMMA und COP dargestellt (**Abb. 5.24**).

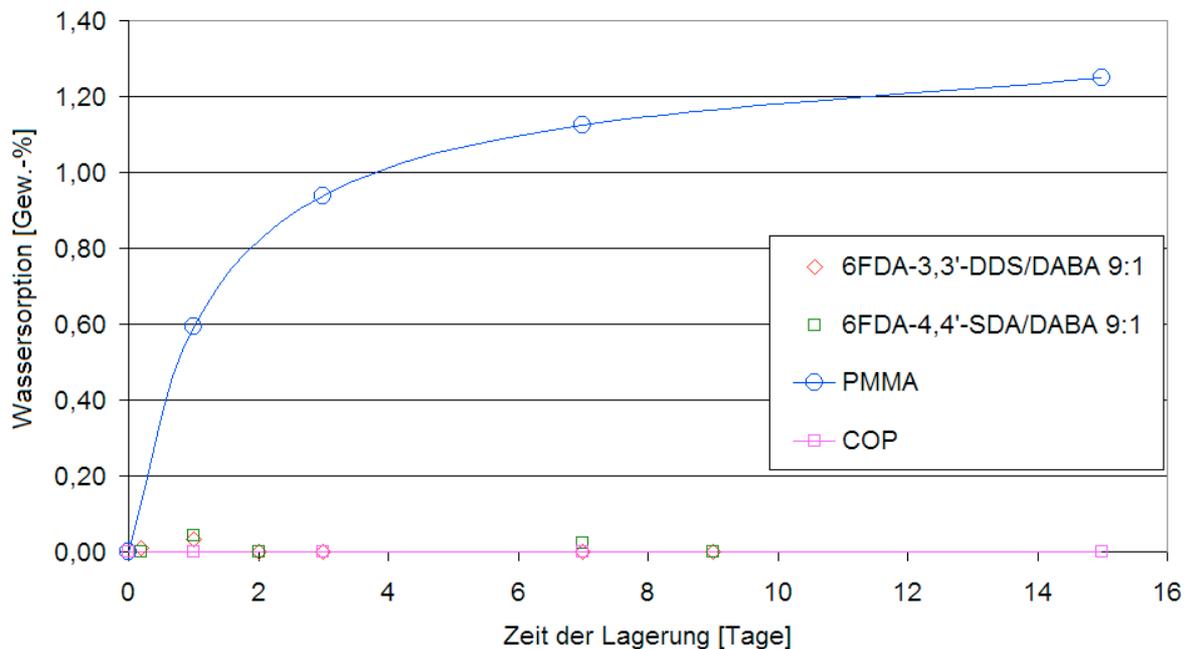


Abb. 5.27 Vergleich von PMMA, COP und den synthetisierten schwefelhaltigen Copolyimiden hinsichtlich der Wasserdampfsorption über einen längeren Zeitraum (Bedingungen: 50 °C, 90 % Luftfeuchtigkeit für COP und PMMA, 50 °C, 98 % Luftfeuchtigkeit für die Copolyimide)

Bei nahezu identischen Messbedingungen wird beobachtet, dass die schwefelhaltigen Copolyimide eine sehr niedrige Wasserdampfsorption aufweisen, die in ihrer Größenordnung mit der Wasserdampfsorption der Cycloolefincopolymeren vergleichbar ist. Cycloolefincopolymeren weisen die niedrigste Wasserdampfsorption von allen bislang kommerziell eingesetzten optischen Kunststoffen auf. Während das PMMA im Verlauf der Messdauer über 1,2 Gewichtsprozent Wasser aus der Luftfeuchtigkeit sorbiert, überschreitet die sorbierte Wassermenge der Polyimide niemals einen Wert von 0,1 Gew. %. Auch wenn die Nanopartikel-Komposite Wasserdampfsorptionen von bis zu 0,25 Gewichtsprozenten erreichen, sollte berücksichtigt werden, dass deren Wasserdampfsorption immer noch um Faktor 5 niedriger ist als die des PMMA.

Ein weiterer Vergleich von Wassersorptionen anderer optischer Polymere ist in **Abb. 5.28** dargestellt.

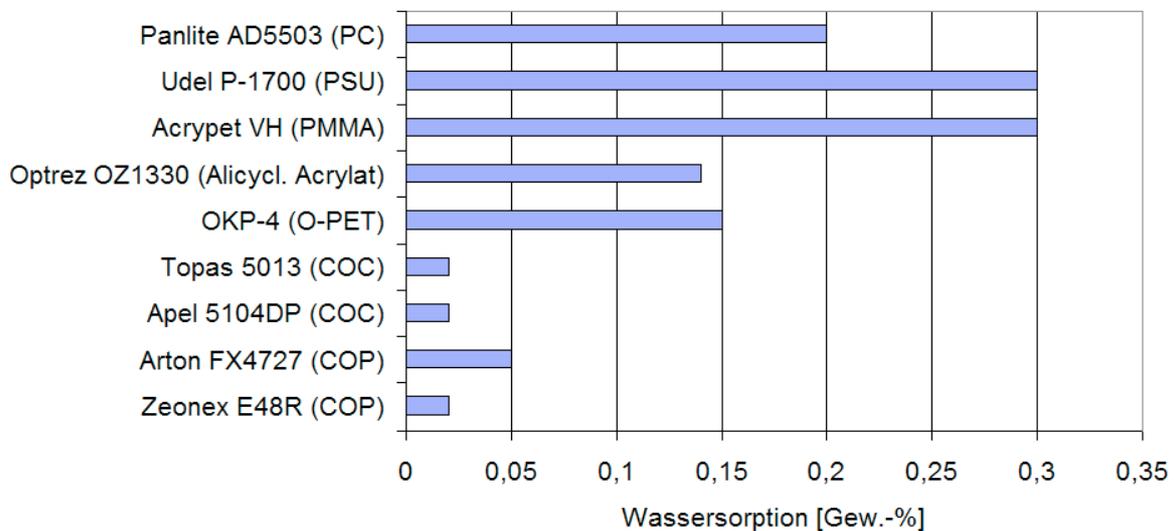


Abb. 5.28 Vergleich der Wassersorptionen von optischen Polymeren, die durch Eintauchen in Wasser für 24h bei 23 °C ermittelt wurden⁴¹, mit den in der Arbeit gemessenen Wassersorptionen (50 °C und 98 % Luftfeuchtigkeit). Legende: COP = Cycloolefinpolymer; COC = Cycloolefincopolymer; PC = Polycarbonat; PSU = Polyethersulfon; PMMA = Polymethylmethacrylat; O-PET = optisches Polyester.

Hierbei handelt es sich um Wassersorptionsmessungen von Polymerstücken, die bei 23 °C für einen Tag in destilliertes Wasser eingelegt wurden. Obwohl es sich hier um eine andere Messmethode handelt, erscheint es verwunderlich, dass das PMMA bei dieser Messmethode lediglich 0,3 Gewichtsprozent Wasser sorbiert, wohingegen es bei 98 % Luftfeuchtigkeit, wie in **Abb. 5.27** gezeigt, nach einem Tag bereits 0,5 Gewichtsprozent Wasser aufgenommen hat. Dies widerspricht allen vorherigen Untersuchungen zum Vergleich zwischen Dampf- und Flüssigsorption von Lösungsmitteln in Polymeren, die in der Arbeitsgruppe bislang durchgeführt wurden. Erste Testversuche mit kleinen Polymerstücken von Polyimiden mit obiger Methode der Wassersorption ergaben wie erwartet Wassersorptionen von etwa 2,5 Gew.%, die etwa 25 mal höher liegen als die Wasserdampfsorptionsdaten. Somit würden Polyimide im Vergleich zu PMMA ein gegenteiliges Verhalten aufweisen und mehr Wasser als Wasserdampf sorbieren.

Die reinen Polyimide weisen hinsichtlich der Wasserdampfsorption neben den Cycloolefin(Co)polymeren die niedrigsten Wasserdampfsorptionen auf. Bei den vermessenen TiO₂-Nanokompositen werden vergleichsweise höhere Wasserdampfsorptionen beobachtet. Diese liegen jedoch mit ihren Werten unterhalb denen von Kunststoffen wie Polyethersulfonen und PMMA. Um einen endgültigen Vergleich der Polyimide mit obigen

Kunststoffen zu vollziehen, sollten die untersuchten Polymere und Nanopartikel-Komposite ebenfalls mittels der Eintauchmethode untersucht werden. Zusätzlich zu den eigenen Polymeren sollten auch einige der oben zum Vergleich hinzugezogenen Polymere wie PMMA oder COC mit vermessen werden um eine Reproduzierbarkeit der veröffentlichten Daten sicherzustellen. Insbesondere sollte der Sachverhalt untersucht werden, ob PMMA tatsächlich mehr Wasserdampf als Wasser sorbieren kann und wie sich die Polyimide im Vergleich dazu verhalten. Jedoch sollte darauf geachtet werden, dass auch für diese Messungen die zu vermessenden Proben ausreichend groß dimensioniert sind. Probenstücke mit einer Dicke von mehreren Millimetern und Gewichten von mehreren Gramm sollten für beide Methoden der Wassersorption hergestellt werden.

5.3.2 UV/VIS-Aufnahmen zur Bestimmung der Transparenz

Für die Bestimmung der Transparenz und der Cut-off-Wellenlänge wurden UV/VIS-Untersuchungen von Filmen aus Polyimiden, Copolyimiden und deren Nanopartikel-Kompositen durchgeführt. Die Messmethode wird in Kap. 4.4.8 beschrieben. Um die dabei gewonnenen Ergebnisse einstuft und mit Literaturwerten vergleichen zu können, wurden Messungen durchgeführt, mit denen der Einfluss der Probenherstellung auf die Transparenz und Cut-Off-Wellenlänge ermittelt werden sollte.

5.3.2.1 Einfluss der Probenherstellung

In dieser Arbeit werden primär Polymerfilme, die aus THF-Polymerlösungen ausgegossen und durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden, hinsichtlich ihrer Transparenz verglichen. Diese Methode birgt diverse Fehler in sich, da die Oberflächenbeschaffenheit der Polymerfilme abhängig von der Oberfläche der verwendeten Metall- und Quartzglasschalen ist, in denen die Lösungen abgedampft wurden. Des Weiteren kann die Wassersorption der THF-Lösung bei besonders feuchter Raumluft einen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit des abgedampften Films haben, wodurch die Filme zu Phasenseparationen neigen und daraus eine Trübung der Filme resultiert. Eine weitere Einschränkung der Vergleichbarkeit mit Literaturdaten wird durch die Dicken der in dieser Arbeit hergestellten Polymerfilme hervorgerufen. Während in der Literatur Polymerfilme mit bis zu 3 mm Dicke untersucht wurden, konnten hier maximal 160 μm dicke Polymerfilme mit der Ausgießmethode hergestellt werden. Mit der Erhöhung der Viskosität der Polymerlösung wurden die Filme nur an den Rändern dicker, in der Mitte des Films stagnierte die Filmdicke. Aufgrund dessen wurden Polymerfilme mit Dicken von durchschnittlich 120 μm hinsichtlich ihrer Transparenz vermessen, da hier das günstigste Verhältnis aus eingesetzter

Polymermenge und erhaltener Filmdicke vorlag. Um dennoch die so erhaltenen Messwerte mit den Literaturergebnissen insbesondere der kommerziell erhältlichen Polymere vergleichen zu können, sollten die Einflüsse der Schichtdicke und die der Herstellung der Filme untersucht werden.

Zunächst wurde der Einfluss der Verarbeitungsmethode untersucht. In diesem Fall wurden zwei Polyimidfilme gleichen Materials untersucht, wobei ein Film mittels der Ausgießmethode und der andere Film mit Hilfe eines Rakels hergestellt wurden. Beide Filme wurden mit einer Dicke von 60 µm hergestellt, da beim Rakeln von Filmen mit dieser Dicke die besten Ergebnisse erzielt wurden. **Abb. 5.29** zeigt vergleichend UV/VIS Messungen eines gerakelten und eines ausgegossenen Copolyimidfilms.

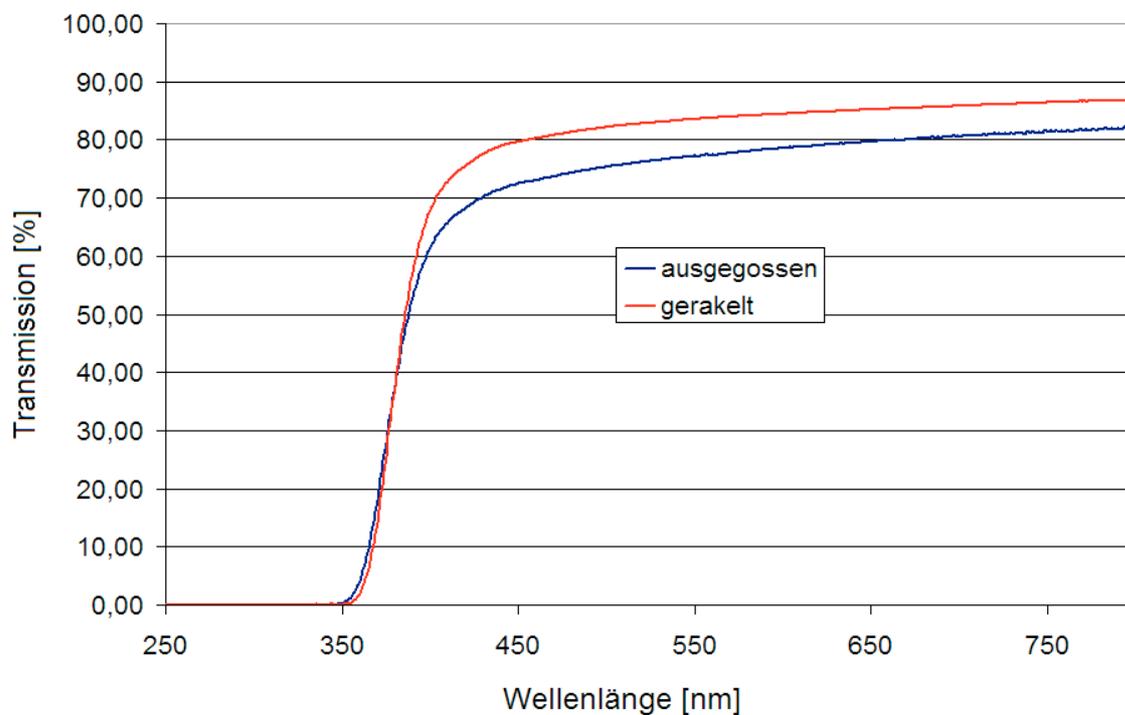


Abb. 5.29 Vergleich von UV/VIS Transparenzmessungen an zwei Copolyimidfilmen des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 Copolyimids bei unterschiedlicher Verarbeitung

Beide Copolyimidfilme wurden aus dem 6FDA-4,4'-DDS/DABA 4:1 Copolyimid hergestellt. Die rote Kurve im Diagramm stellt die Transmissionsmessung des gerakelten Polyimidfilms dar, während die blaue Kurve die Transmissionsmessung des ausgegossenen Polyimidfilms darstellt. Der gerakelte Film weist eine höhere Transparenz auf als der ausgegossene Film. Der Unterschied beträgt hierbei ca. 6 %. Die Cut-off-Wellenlänge hingegen ist bei beiden Polyimiden nahezu gleich und unterscheidet sich nur um 2 nm. Dieser Unterschied in der Cut-off-Wellenlänge ist vernachlässigbar.

Um den Einfluss der geringen Schichtdicken der Filme auf die Transmission zu untersuchen, wurden zwei unterschiedlich dicke Filme vermessen. Ein Film wurde mittels der Ausgießmethode hergestellt. Die Filmdicke betrug $120\ \mu\text{m}$. Der Film wurde somit mit der gleichen Methode hergestellt, die für die späteren Messungen zum Vergleich der verschiedenen Polymere genutzt wurde. Der dickere Film war ca. 2 mm dick und wurde mittels Rakeln hergestellt. Das Rakel wurde hierfür auf die höchste Stufe eingestellt, der Abstand vom Rakel zur Unterlage betrug 2,5 mm. Beide Filme wurden aus dem 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid hergestellt. **Abb. 5.30** zeigt vergleichend die Transmissionsmessungen von Filmen eines Copolyimids mit unterschiedlichen Filmdicken.

Die Abbildung zeigt, dass die Dicke des Polymerfilms in der Größenordnung, die hier untersucht wurde, keinen Einfluss auf die Transparenz der Polymere hat. Obwohl der gerakelte Film um ca. den Faktor 20 dicker ist als der ausgegossene Film, weist er in dieser Messung die höhere Transparenz auf. Somit kann angenommen werden, dass die Verarbeitung des Materials in den durchgeführten Messungen den größten Einfluss auf die Transparenz der Filme hat. Die Dicke der Polymerfilme hingegen scheint vernachlässigbar zu sein. Es sollte demnach möglich sein, die $120\ \mu\text{m}$ dünnen, ausgegossenen Filme der synthetisierten Polymere mit kommerziellen Polymeren, die meistens in Filmdicken von 3 mm vermessen werden, zu vergleichen.

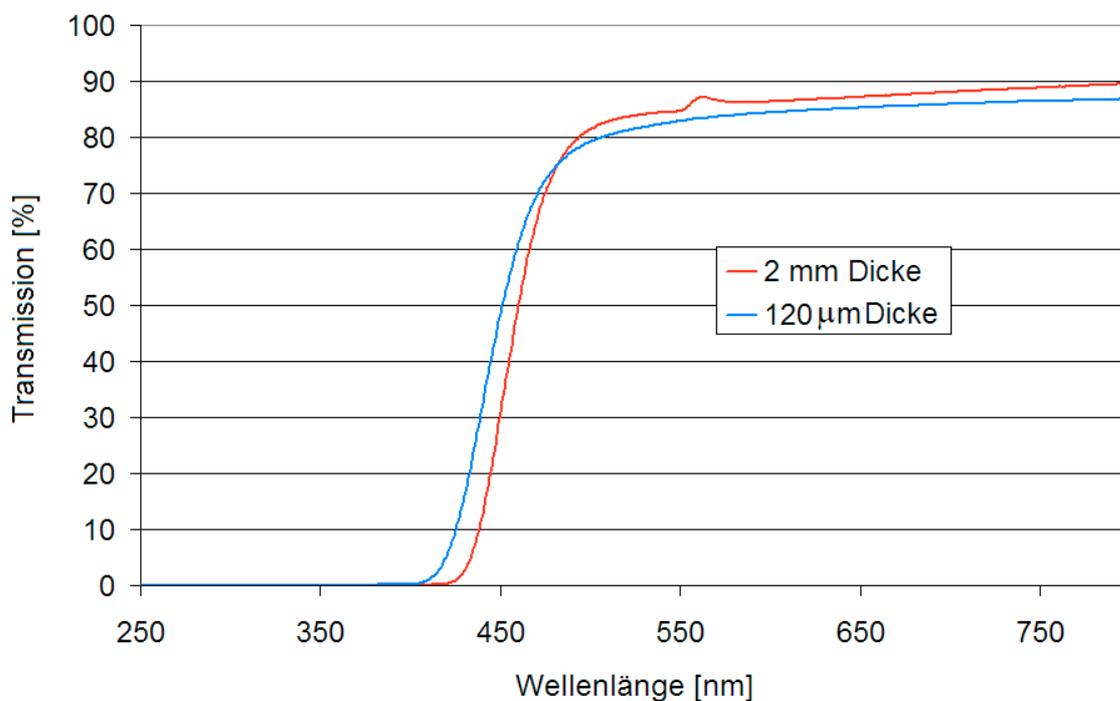


Abb. 5.30 Vergleich von Transmissionsmessungen bei unterschiedlichen Dicken der Filme des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimids

5.3.2.2 Einfluss der Diamine

Um den strukturellen Einfluss der Diaminmonomere in den synthetisierten Polyimiden und Copolyimiden auf die Transparenz und Farbigkeit der Proben zu untersuchen, wurden Filme von Polymeren unterschiedlicher Monomerzusammensetzung vermessen. **Abb. 5.31** zeigt vergleichend Transmissionsmessungen der unterschiedlichen Copolyimide. Die vermessenen Copolyimide weisen alle unterschiedliche Diaminzusammensetzungen auf, wobei der DABA-Anteil mit 20 % bei allen Copolyimiden gleich war. Die Spektren der Ether-haltigen Copolyimide und der Thioether-haltigen Copolyimide weisen Cut-off-Wellenlängen von 420 nm bis 445 nm auf. Die Filme dieser Copolyimide sind gelb gefärbt. Das Sulfongruppen tragende Copolyimid des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 und das als Referenzpolymer eingesetzte 6FDA-4MPD/DABA 4:1 zeigen Cut-off-Wellenlängen von 357 nm und 386 nm. Beide Cut-off-Wellenlängen liegen unter 400 nm und somit außerhalb des sichtbaren Lichts. Die Filme dieser Polymere sind, wie erwartet, farblos.

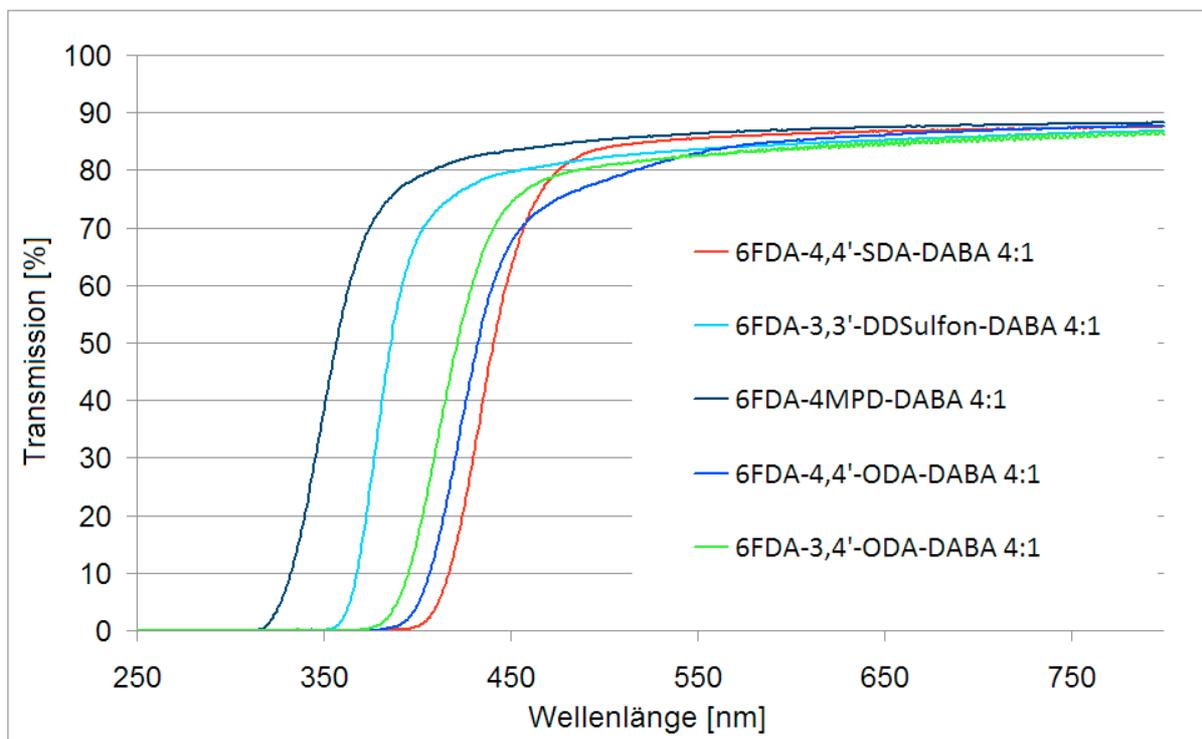


Abb. 5.31 Transmissionspektren von DABA-haltigen Copolyimiden mit verschiedenen Diaminen

Vergleicht man die Spektren der Ether- und Thioether-haltigen Copolyimide untereinander so fällt auf, dass das 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 und das 6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1 Copolyimid ähnliche Cut-off-Wellenlänge zeigen. Dies hängt damit zusammen, dass der einzige Unterschied zwischen den Diaminen 4,4'-ODA und 4,4'-SDA in dem Sauerstoffatom des 4,4'-ODA liegt, das im 4,4'-SDA durch ein Schwefelatom substituiert ist. Die Substitution der aromatischen Ether wirkt sich stärker auf die Cut-off-Wellenlänge aus. Das 6FDA-3,4'-ODA/DABA 4:1 Copolyimid weist eine Cut-off-Wellenlänge von 422 nm auf. Diese liegt somit

19 nm niedriger als die Cut-off-Wellenlänge des 6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1 (441 nm). Dies lässt sich damit erklären, dass die metasubstituierte Phenylgruppe des aromatischen Ethers am 3,4'-ODA im Polyimid weniger Charge-Transfer-Effekte verursacht als die parasubstituierte Phenylgruppe. Ähnliche Effekte beschreibt Hasegawa⁵⁷ in seinem Review. Er vergleicht hier jedoch meist aromatische Ether und Sulfide, bei denen beide Phenylgruppen gleich substituiert sind.

Neben dem Einfluss der Wahl der Diamine wurde auch der Einfluss des DABA-Gehalts auf die Cut-off-Wellenlängen der Copolyimide untersucht. Um den Effekt möglichst genau zu untersuchen, wurde neben dem DABA das 4,4'-SDA als zweites Diamin eingebaut. Die so erhaltenen 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide wurden in den Diaminverhältnissen 4:1, 9:1 und 19:1 mit dem 6FDA-4,4'-SDA Polyimid hinsichtlich ihrer Cut-off-Wellenlänge verglichen.

Abb. 5.32 zeigt die ermittelten Spektren.

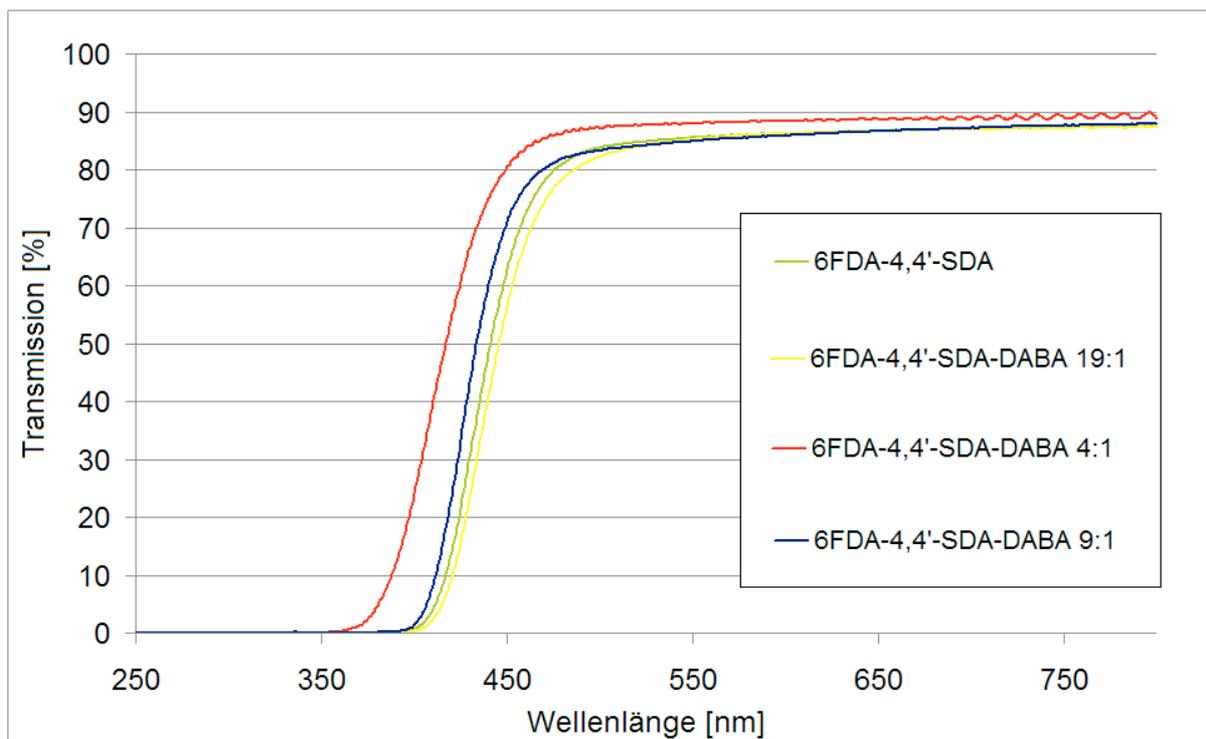


Abb. 5.32 Einfluss des DABA-Gehalts in Copolyimiden auf die Cut-off Wellenlänge am Beispiel der 6FDA-4,4'-SDA/DABA Copolyimide

Vergleicht man die DABA-haltigen Copolyimide untereinander, so fällt auf, dass mit steigendem DABA Gehalt die Cut-off-Wellenlänge zu niedrigeren Wellenlängen verschoben wird. Der maximale ermittelte Unterschied in der Cut-off-Wellenlänge beträgt 28 nm zwischen dem 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 (445 nm) und dem 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 (417 nm). Dieser Unterschied entspricht von der Größenordnung her der Verschiebung, die

bei dem Vergleich der Copolyimide mit 3,4'-ODA und 4,4'-ODA als Diamine gefunden wurde. Weiterhin fällt jedoch auf, dass in diesem Vergleich das 6FDA-4,4'-SDA Polyimid eine etwas höhere Cut-off-Wellenlänge aufweist als das 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 Copolyimid. Der Unterschied beträgt allerdings nur 4 nm und kann dementsprechend vernachlässigt werden. Vermutlich ist der Einfluss des DABA-Gehalts in der Größenordnung, in der das DABA einpolymerisiert wurde, so gering, dass es keinen nennenswerten Einfluss auf die Cut-off-Wellenlänge des Copolyimids hat.

Die beobachtete Verschiebung der Cut-off-Wellenlänge der Copolyimide bei einer Erhöhung des DABA Gehalts lässt sich mit der Struktur des DABA erklären. Aus 6FDA-DABA Polyimiden können mit der Ausgießmethode farblose Filme hergestellt werden. Jedoch zersplittern diese Filme nach dem Abdampfen des Lösungsmittels, sodass diese nicht im UV/VIS Spektrometer vermessen werden können. Dennoch kann anhand der Farblosigkeit der Filme antizipiert werden, dass die Cut-off-Wellenlänge dieser Filme unter 400 nm liegt. In einem DABA-haltigen Copolyimid finden sich 6FDA-DABA Wiederholungseinheiten neben den 6FDA-4,4'-SDA Wiederholungseinheiten. Somit müssten die unterschiedlichen Wiederholungseinheiten im Copolyimid zu unterschiedlichen Cut-off-Wellenlängen führen. Diese könnten im Copolyimid insgesamt zu einer Cut-off-Wellenlänge zwischen den Cut-off-Wellenlängen der reinen 6FDA-DABA und 6FDA-4,4'-DDS Polyimide führen. Ein Indiz für diese Behauptung könnte die Verschiebung der Cut-off-Wellenlänge zu niedrigeren Wellenlängen bei Copolyimiden mit höherem DABA Anteil sein.

5.3.2.3 Transparenzmessungen an Nanopartikel-Kompositen

Zuletzt sollte überprüft werden, ob der Einbau von Titandioxid Nanopartikeln einen negativen Einfluss auf die Transparenz und Cut-off-Wellenlänge der resultierenden Filme hat. Dazu wurden Polymerfilme und Nanopartikel-Komposite vermessen und miteinander verglichen. Der erste Vergleich wurde mit dem Copolyimid 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 durchgeführt. Der Vergleich des unmodifizierten Polymerfilms mit einem Film des Nanopartikel-Komposits zeigte, dass das Nanopartikel-Komposit eine um 26 nm niedrigere Cut-off-Wellenlänge aufwies als das reine Polymer. Die Einmischung der Titandioxid-Nanopartikel hatte dabei keinen Einfluss auf die Transparenz des Films. Jedoch war es nicht möglich, diese Beobachtung mit anderen Copolyimiden zu reproduzieren. Meistens betrug die Cut-off-Wellenlänge des Nanopartikel-Komposits nur 5-10 nm mehr oder weniger im Vergleich zur Cut-off-Wellenlänge des reinen Polymers. Dabei spielte es keine Rolle, welchen DABA-Gehalt das Copolyimid aufwies oder welches andere Diamin neben dem DABA zur Polymerisation genutzt wurde. Es kann kein Einfluss des Einbaus der TiO₂-Nanopartikel auf die Cut-off Wellenlänge des resultierenden Films des Nanokomposits festgehalten werden.

Die Unterschiede in den gemessenen Cut-off-Wellenlängen sind vermutlich durch die Messungengenauigkeit des Geräts oder die Herstellung der Filme verursacht.

5.3.2.4 Vergleich mit anderen optischen Polymeren

Die synthetisierten Polyimide wurden mit anderen, derzeit kommerziell erhältlichen Polymeren hinsichtlich ihrer Cut-off-Wellenlänge und Transparenz verglichen. Als Referenz diente das Diagramm von Stefan Bäumer, in dem Cycloolefin-Copolymere mit PMMA und Polycarbonat verglichen wurden⁴¹. In **Abb. 5.33** wurden die Spektren des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimids und des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 Copolyimids mit den Messwerten aus dem Diagramm von Bäumer verglichen. Die Transmissionsmessungen der kommerziellen Polymere wurden an 3 mm dicken Polymerfilmen durchgeführt. Die Copolyimidfilme wiesen Dicken von 120 µm auf.

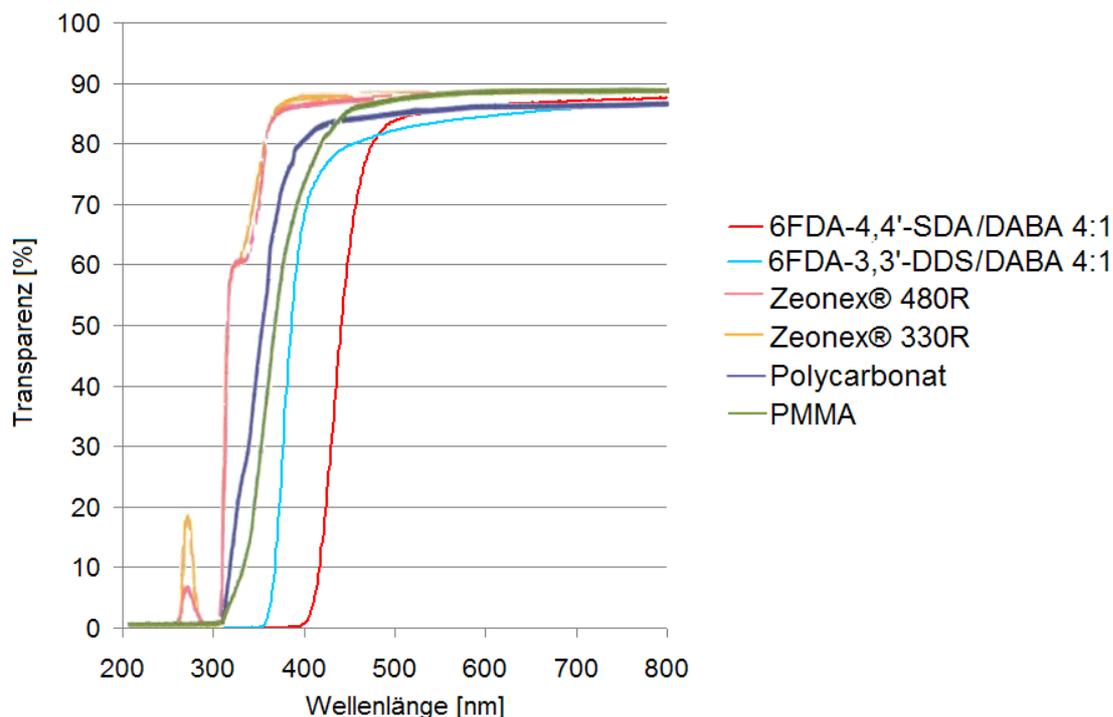


Abb. 5.33 Vergleich der synthetisierten schwefelhaltigen Copolyimide mit kommerziell erhältlichen, optischen Polymeren

Im Vergleich zeigen die Cycloolefin-Copolymere Zeonex 480R und Zeonex 330R die niedrigsten Cut-off-Wellenlängen. Das abgebildete Polycarbonat und das PMMA zeigen Cut-off-Wellenlängen in Bereichen von 330-360 nm. Die synthetisierten Polyimide weisen im Vergleich höhere Cut-off-Wellenlängen auf. Das 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 ist zwar farblos und absorbiert erst bei Wellenlängen unter 400 nm, erreicht jedoch nicht die Cut-off-

Wellenlängen des PMMA. Das 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimid absorbiert Licht im sichtbaren Bereich und ist dementsprechend gelb gefärbt.

Es kann festgehalten werden, dass von den hier untersuchten schwefelhaltigen Polyimiden und Copolyimiden nur die Polymere mit Sulfongruppen Cut-off-Wellenlänge außerhalb des Spektrums des sichtbaren Lichts besitzen und hinsichtlich ihrer Farblosigkeit mit kommerziell erhältlichen Polymeren konkurrieren können. Die Thioethergruppen tragenden Polyimide, die synthetisiert und untersucht wurden, sind hinsichtlich der Farblosigkeit nicht konkurrenzfähig. Eine Möglichkeit, die Farbigkeit der Thioethergruppen tragenden Polyimide und Copolyimide zu unterbinden, wäre die Synthese von DABA-haltigen Copolyimiden mit dem metasubstituiertem 3,3'-SDA als zweitem Diamin. Im Review von Hasegawa wird gezeigt, dass metasubstituierte, aromatische Etherdiamine im Gegensatz zu parasubstituierten, aromatischen Etherdiaminen mit 6FDA farblose Polyimide ergeben. Da sich die Thioethergruppen tragenden Copolyimide hinsichtlich ihrer Farbigkeit und Transparenz kaum von den Ethergruppen tragenden Copolyimiden unterscheiden, kann hier der gleiche Effekt erwartet werden. Dadurch sollte es möglich sein, farblose, Sulfidgruppen tragende Copolyimide zu synthetisieren, die in der Lage sind, TiO₂-Nanopartikel einzulagern.

5.3.3 Bestimmung der Brechungsindizes der Polymere und Nanopartikel-Komposite

Es wurden Brechungsindizes von schwefelhaltigen Polyimiden, Copolyimiden sowie den daraus hergestellten Nanopartikel-Kompositen bestimmt. Dabei sollte der Einfluss der Struktur der Diamine und des DABA-Gehalts sowie der des Einbaus von TiO₂-Nanopartikeln auf den Brechungsindex bestimmt werden. Hierfür wurden die Brechungsindizes der sulfonhaltigen und sulfidhaltigen Copolyimide sowie der daraus hergestellten TiO₂-Nanokomposite bestimmt. **Tab. 5.8** fasst alle gemessenen Brechungsindizes für die Natrium-D-Linie und die errechneten Abbé-Zahlen zusammen.

Tab. 5.8 Übersicht gemessener Brechungsindizes für die Wellenlängen der Fraunhofer Linien d, e, F' und C' sowie der Abbé-Zahlen von Polyimiden, Copolyimiden und TiO₂-Nanokompositen

Polymer /	n _d =	n _e =	n _{F'} =	n _{C'} =	Abbé Zahl
TiO ₂ Nanokomposit	587.56	546.07	479.99	643.85	v = (n _e -1)/
	nm	nm	nm	nm	(n _{F'} -n _{C'})
6FDA/DABA + TiO ₂	1,5915	1,5977	1,6155	1,5856	20
6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1	1,6173	1,6202	1,6348	1,6144	30
6FDA-4,4'-SDA + TiO ₂	1,6324	1,6395	1,6590	1,6272	20
6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1 + TiO ₂	1,6377	1,6430	1,6619	1,6333	22
6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 + TiO ₂	1,6449	1,6478	1,6668	1,6449	30
6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 + TiO ₂	1,6613	1,6643	1,6796	1,6624	39
6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1	1,6037	1,6062	1,6240	1,6043	31
6FDA-3,3'-DDS + TiO ₂	1,6123	1,6169	1,6349	1,6096	24
6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1 + TiO ₂	1,6140	1,6178	1,6326	1,6110	29
6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1 + TiO ₂	1,6122	1,6168	1,6317	1,6077	26

Alle synthetisierten Copolyimide und Nanopartikel-Komposite weisen Brechungsindizes auf, die größer als 1,6 sind. Grundsätzlich haben die Sulfidgruppen tragenden Copolyimide höhere Brechungsindizes als die Sulfongruppen tragenden Copolyimide. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass der Einbau der TiO₂-Nanopartikel zu einer Erhöhung der Brechungsindizes geführt hat. Bei Nanopartikel-Kompositen, die aus den Sulfidgruppen tragenden Polymeren hergestellt wurden, konnte eine Abhängigkeit des Brechungsindex vom DABA Gehalt beobachtet werden. Diese Beobachtung deckt sich mit der bei TGA-Messungen gefundenen Tendenz, dass ein höherer DABA-Gehalt zu einer Einlagerung von mehr Nanopartikeln führt. Der höhere Brechungsindex der Nanopartikel-Komposite mit höherem DABA-Gehalt kann nicht durch den DABA-Gehalt der Polymere erklärt werden, da das Nanopartikel-Komposit aus dem 6FDA-DABA Polyimid einen niedrigeren Brechungsindex aufweist als das 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 Copolyimid. Es wird davon ausgegangen, dass das sulfidhaltige Diamin für den grundsätzlich hohen Brechungsindex verantwortlich ist und dieser nochmals durch die Einlagerung der Nanopartikel erhöht wird. Der DABA-Gehalt der Copolyimide müsste theoretisch den Brechungsindex senken, was jedoch durch die Einlagerung von Nanopartikeln kompensiert und übertroffen wird.

Im Gegensatz dazu zeigten alle Nanokomposite der Sulfongruppen tragenden Polymere Brechungsindizes in der gleichen Größenordnung. Dabei sind die Brechungsindizes aller Nanopartikel-Komposite etwas höher als der Brechungsindex des 6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1

Copolyimids. Auch hier zeigt sich, dass die Einmischung der Nanopartikel zu einer Erhöhung des Brechungsindex führt, jedoch kann keine Abhängigkeit des Brechungsindex der Nanopartikel-Komposite von ihrem DABA-Gehalt gefunden werden. Die TGA-Messungen haben gezeigt, dass sowohl die Polyimide als auch die Copolyimide aus sulfonhaltigen Diaminen in der Lage sind, Nanopartikel einzulagern. Diese Beobachtung führt zusammen mit den gemessenen Brechungsindizes der Nanopartikel-Komposite zu der Vermutung, dass bei diesen Nanopartikel-Kompositen, sowohl die Sulfongruppen als auch die Carboxylgruppen der Copolyimide gleichermaßen eine Anziehung auf die Nanopartikel ausüben können. Damit könnte die Unabhängigkeit der Brechungsindizes der sulfonhaltigen Nanopartikel-Komposite vom DABA-Gehalt erklärt werden.

Die Nanokomposite aus Sulfongruppen tragenden Polymeren besitzen dennoch hohe Abbé-Zahlen, verglichen mit anderen Hochleistungskunststoffen wie Polysulfonen. Die Brechungsindizes und die Abbé-Zahlen einiger Sulfongruppen und Sulfidgruppen tragenden Copolyimide und ihrer Nanokomposite wurden zusammen mit anderen optischen Kunststoffen^{11-16,64-67} in einem Abbé-Diagramm aufgetragen (**Abb. 5.34**).

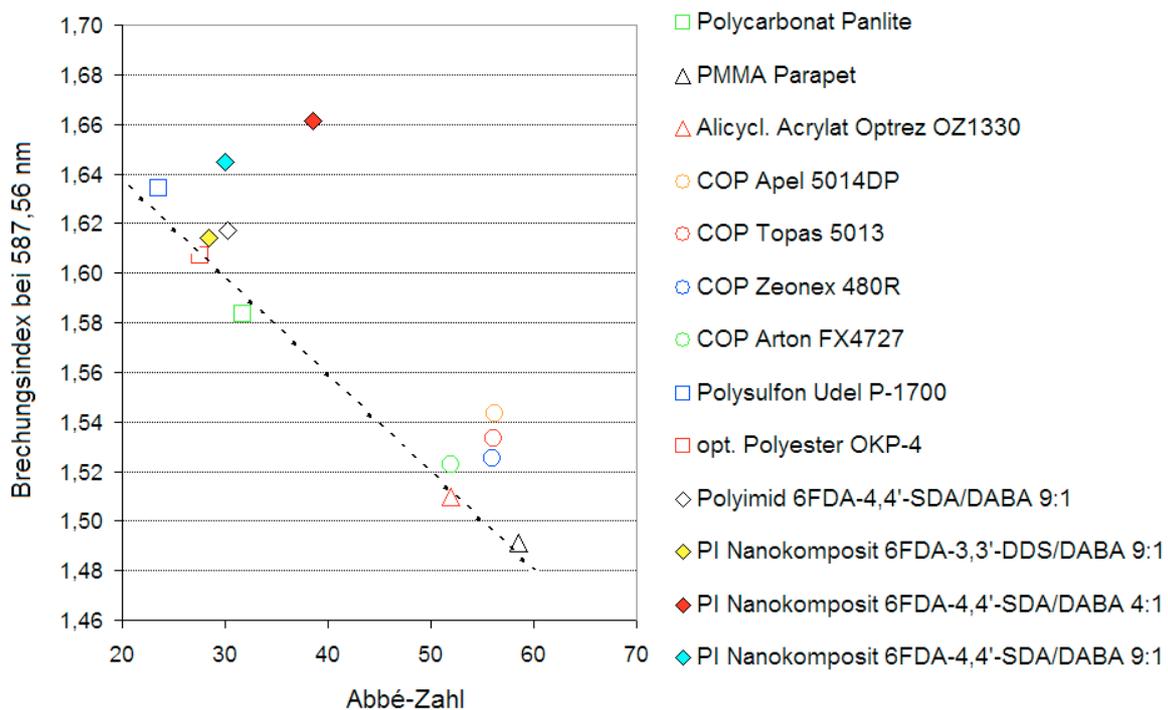


Abb. 5.34 Abbé-Brechungsindex-Diagramm von kommerziellen optischen Polymeren und den synthetisierten Copolyimiden und Nanopartikel-Kompositen (PI Nanokomposit = Polyimid + TiO₂-Nanopartikel)

Für die kommerziell erhältlichen Polymere findet man eine lineare Korrelation zwischen dem Brechungsindex eines Polymers bei der Natrium-D-Linie und seiner Abbé-Zahl. Das

Sulfidgruppen tragende Copolyimid 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 zeigt in dieser Hinsicht ähnliche Werte wie die kommerziellen Kunststoffe. Das aus 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1 hergestellte TiO₂-Nanokomposit weicht jedoch von dieser Korrelation ab. Das Nanokomposit weist einen 0,0276 höheren Brechungsindex als das reine Copolyimid auf, ohne dass die Abbé-Zahl geringer wird. Für gewöhnlich führt jedoch bei Kunststoffen ein höherer Brechungsindex zu einer niedrigeren Abbé-Zahl. Das TiO₂-Nanokomposit, welches aus 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 hergestellt wurde, weicht noch stärker von der üblichen Korrelation aus Brechungsindex und Abbé-Zahl bei Kunststoffen ab. Mit einem Brechungsindex von 1,6613 und einer Abbé-Zahl von 39 zeigt es in diesem Kunststoffvergleich die höchsten Werte und weicht deutlich von der erwarteten Korrelation von Brechungsindex und Abbé-Zahl. Dies kann als ein Novum in der Entwicklung der optischen Kunststoffe gewertet werden.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Herstellung aus Nanopartikel-Kompositen aus neuen, schwefelhaltigen DABA-Copolyimiden und Titandioxid-Nanopartikeln möglich ist. Diese neuen Polyimide zeigen eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln wie THF, DMAc und NMP. Es ist möglich, Schwefelatome sowohl in Form von Sulfon- als auch Sulfidgruppen in DABA-haltige Copolyimide einzufügen. Die reinen Copolyimide, ebenso wie die aus ihnen hergestellten Nanopartikel-Komposite weisen hohe Brechungsindizes über 1,6 auf. Die Abbé-Zahlen liegen in einem akzeptablen Bereich von 22-39, wobei das Nanopartikel-Komposit des 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1 Copolyimids eine außergewöhnlich hohe Abbé-Zahl von 39 aufweist. Die Cut-off-Wellenlängen der Copolyimide variieren zwischen 380 und 440 nm, wobei die farblosen, Sulfongruppen tragenden Copolyimide niedrigere Cut-off-Wellenlängen aufweisen als die gelblichen, Sulfidgruppen tragenden Copolyimide.

Um die Copolyimide hinsichtlich ihrer Brechungsindizes und der Transparenz zu verbessern, gibt es verschiedene Ansatzmöglichkeiten, die in Zukunft verfolgt werden sollten. Um die Farbigkeit der hochbrechenden sulfidhaltigen Copolyimide zu eliminieren, sollten neue Ansätze versucht werden, das parasubstituierte 3,3'-SDA zu synthetisieren und als Diamin einzusetzen. Aufgrund der Parasubstitution der Aminophenylgruppen sollten Copolyimide aus 6FDA, 3,3'-SDA und DABA farblos sein. Weiterhin lassen sich durch die Variation des Dianhydrids weitere Eigenschaften der Copolyimide verbessern. Schwefelhaltige Copolyimide mit besonders hoher Transparenz könnten durch die Substitution des 6FDA durch alicyclische Dianhydride erreicht werden. Daneben sollte durch diese Substitution der Brechungsindex der resultierenden Copolyimide höher sein als jener der 6FDA-Copolyimide, da die Brechungsindex-senkenden Fluorgruppen nicht mehr im Copolyimid vorhanden wären. Um den Brechungsindex noch stärker zu erhöhen könnte das 6FDA der Copolyimide durch ein Sulfongruppen oder Sulfidgruppen tragendes Dianhydrid ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür könnte das 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarboxyldianhydrid sein. Bei beiden Substitutionen des 6FDA sollte jedoch bedacht werden, dass die CF_3 -Gruppen für die gute Löslichkeit der Copolyimide verantwortlich sind. Daher muss davon ausgegangen werden, dass durch die Substitution des Dianhydrids vermutlich auch die Löslichkeit der resultierenden Copolyimide abnehmen wird.

Hinsichtlich der Analytik der Copolyimide sollte die Verarbeitung der Polymere verbessert, sowie eine schnelle und sichere Methode gefunden werden, große Ansätze der Copolyimide zu synthetisieren. Damit soll sichergestellt werden, dass größere Polymerproben von mehreren Gramm Masse hergestellt werden können. Mit diesen größeren Proben könnten

die gefundenen Ergebnisse der Wasserdampfsorption sicher verifiziert und weitere Wassersorptionsexperimente durchgeführt werden. Des Weiteren könnten dadurch dickere Proben hergestellt werden, mit denen UV/VIS-Messungen durchgeführt werden können, die zweifelsfrei mit den Messungen der kommerziellen Hersteller verglichen werden können.

Die Insertion der Nanopartikel in Copolyimide könnte auf einem alternativen Weg durchgeführt werden. Dabei müssten die Nanopartikel mit OH-Gruppen-tragenden Carbonsäuren oberflächenmodifiziert werden. Die so modifizierten Nanopartikel könnten anschließend über die OH-Gruppen kovalent an die Carboxylgruppen des DABA angebunden werden. Damit müsste es möglich sein, den Gewichtsanteil der Nanopartikel im Nanopartikel-Komposit zu erhöhen und gleichzeitig dessen Verarbeitbarkeit zu verbessern. Aufwendige Filtrationen der Polymerlösung-Nanopartikel-Suspensionen würden so entfallen.

7 Literaturverzeichnis

1. Image Sensor, Market Review and Forecast **2003**.
2. BITKOM, Presseberichte des Bundesverbands Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e.V.
3. Dislich, H., Kunststoffe in der Optik. *Angewandte Chemie* **1979**, 91, (1), 52-61.
4. Small imaging lens and imaging device U.S. Patent 1070009 A1. In **2004**.
5. VDI-Nachrichten, Oktober. **1975**, 44, (24).
6. Bäumer, S., *Handbook of plastic optics*. 1 ed.; Wiley-VCH: Berlin, **2005**; p 189.
7. <http://www.explainthatstuff.com/computermouse.html>. **2008**.
8. homepage, Schott AG, Abbé-Diagramme und Datenblätter
http://www.schott.com/advanced_optics/german/our_products/materials/data_tools/index.html.
9. Katalog von Panlite(R), AD5503, hergestellt durch Teijin Kasei.
10. homepage, Z. c. p. Zeonex corporation product homepage.
http://www.zeonex.com/optical_plastic.asp
11. Technische Daten von Parapet(R), hergestellt durch Kuraray.
12. Katalog von Optrez(R), hergestellt durch Hitachi Chemicals.
13. Technische Daten von Apel(R), 5013DP hergestellt durch Mitsui Chemicals.
14. Technische Daten von Topas(R), hergestellt durch Ticona.
15. Katalog von Arton(R), hergestellt durch JSR.
16. Ukuda, H. Optical material, and optical element, optical system, and laminate type diffraction optical element, which are made of optical material. U.S. Patent 0051949 A1, Jun 28, **2006**.
17. Katalog von OKP-4, hergestellt durch Osaka Gas Chemical.
18. Technische Daten von Udel(R), hergestellt durch Solvay Japan.
19. KRI, Transparent Polymers: Optical and Optoelectronic Materials. **2002**.
20. Tsuyoshi Okubo, K. T. Episulfide compound, method for producing the same and optical product comprising the same. 24.02., **2004**.
21. Olshavsky, M. A.; Allcock, H. R., Polyphosphazenes with High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6188-6197.

22. Kenji Ishii, H. O., Mitsuteru Kondo, Masaaki Takasuka, Motoharu Takeuchi Enic compounds, sulfur-containing polyenic compound, sulfur-containing polythiol compound, high refractive index photocurable composition of cured product thereof, U.S. Patent 6872333, **2005**.
23. Naohito Shiga, K. O., Atsushi Goto, Tetsuhide Takeyama, Michio Shirai Optical element. Jul. 12, 2005, **2005**.
24. Norio Nakayama, T. H., Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, (6), 3662-3672.
25. Datenblatt von Kapton(R), hergestellt durch DuPont.
26. Sawada, T.; Ando, S., Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Metal-Containing Fluorinated Polyimide Films. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (11), 3368-3378.
27. Jang, W.; Shin, D.; Choi, S.; Park, S.; Han, H., Effects of internal linkage groups of fluorinated diamine on the optical and dielectric properties of polyimide thin films. *Polymer* **2007**, 48, (7), 2130-2143.
28. Ando, S., Optical Properties of Fluorinated Polyimides and Their Applications to Optical Components and Waveguide Circuits. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2004**, 17, (2), 219.
29. Itamura, S.; Yamada, M.; Tamura, S.; Matsumoto, T.; Kurosaki, T., Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 1. Polyimides from bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2-exo,3-exo,5-exo,6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides. *Macromolecules* **1993**, 26, (14), 3490-3493.
30. Kusama, M.; Matsumoto, T.; Kurosaki, T., Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure.3. Polyimides from (4aH,8aH)-Decahydro-1t,4t:5c,8c-dimethanonaphthalene-2t,3t,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride. *Macromolecules* **1994**, 27, (5), 1117-1123.
31. Liaw, D., Optically Transparency and Light Color of Novel Highly Organosoluble Alicyclic Polyimides with 4-tert-Butylcyclohexyl Group. In *Macromolecular chemistry and physics*, **2006**; Vol. 207, p 434.
32. Matsumoto, T.; Kurosaki, T., Soluble and Colorless Polyimides from Bicyclo[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides *Macromolecules* **1997**, 30, (4), 993-1000.
33. Matsumoto, T.; Kurosaki, T., Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure. 4. Colorless Polyimides from Bicyclo[2.2.1]heptane-2-endo,3-endo,5-exo,6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydride. *Macromolecules* **1995**, 28, (16), 5684-5685.
34. Yamada, M.; Kusama, M.; Matsumoto, T.; Kurosaki, T., Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 2. Polyimides from bicyclo[2.2.1]heptane-2-exo-3-exo-5-exo-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydride. *Macromolecules* **1993**, 26, (18), 4961-4963.
35. Liaw, D. J., Optically Transparency and Light Color of Novel Highly Organosoluble Alicyclic Polyimides with 4-tert-Butylcyclohexyl Group. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (4), 434.

36. Jin-Gang Liu, Y. N., Claudio A. Terraza, Yuji Shibasaki, Shinji Ando, Mitsuru Ueda,, Highly Refractive Polyimides Derived from 2,8-Bis(4-aminophenylsulfanyl)dibenzothiophene and Aromatic Dianhydrides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**
37. Terui, T., Refractive Indices and Thermo-Optic Coefficients of Aromatic Polyimides Containing Sulfur Atoms. *op.titech.ac.jp* **2005**, 18, (2), 337.
38. Jin, H. S., Colorless polyimide nanocomposite films: Thermomechanical properties, morphology, and optical transparency. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, (1), 109.
39. Yoshida, M., TiO₂ nano-particle-dispersed polyimide composite optical waveguide materials through reverse micelles. In *Journal of Materials Science*, 1997; Vol. 32, p 4047.
40. Bergmann, S., *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik*. Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1993.
41. Bäumer, S., Handbook of plastic optics. In Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
42. Hickel, W., Examination of the physical properties of thin films U.S. Patent 5141311. **1990**.
43. Härtel, L., <http://www.pmf.fh-goettingen.de/labore/Optik/intopt.htm>.
44. Material zur Vorlesung über Ellipsometrie an der Uni Regensburg. **2008**.
45. Versuch "Ellipsometrie und Mikrogravimetrie" an der TU Clausthal. **2005**.
46. Domininghaus, H., *Die Kunststoffe Und Ihre Eigenschaften : VDI-Buch*. 2004.
47. Ohya, H., *Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties*. 1996.
48. Graham, T., On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Philos. Mag* **1866**, 32, 401.
49. T. M. Bogert, R. R. R., 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **1908**, 30, 1135.
50. W. M. Edwards, Robinson, I. M., Polyimides of pyromellitic acid, US Patent 2710853. **1955**.
51. Endrey, A. L., Aromatic polyimide particles from polycyclic diamines, US Patent 3179631. **1965**.
52. G. M. Bower, L. W. F., Aromatic Polyimides. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1963**, 1, 3135.
53. R. A. Dinehart, W. W. W., Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides. *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, 11, 609.
54. C. E. Sroog, A. L. E., S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1965**, 3, 1373.

55. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. Weinheim, 2005.
56. D'Alelio, G. F., Process for preparing aromatic polyimides and some polyimides prepared thereby U.S. Patent 4,075,171. **1978**.
57. Hasegawa, M., Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides. In *Progress in Polymer Science*, **2001**; Vol. 26, p 259.
58. Fernandez-Rodriguez, M., Manuel, A., Shen, Q., Hartwig, J.F., John, F., A general and long-lived catalyst for the palladium-catalyzed coupling of aryl halides with thiols. In *Journal of the American Chemical Society*, **2006**; Vol. 128, pp 2180.
59. Taniguchi, N., Aryl-or Alkylation of Diaryl Disulfides Using Organoboronic Acids and a Copper Catalyst. In *Synlett*, **2006**; Vol. 2006, p 1351.
60. Wong, Y., Jayanth, T.T., Cheng, C., Cobalt-catalyzed aryl-sulfur bond formation. In *Organic letters*, **2006**; Vol. 8, pp 5613.
61. Campbell, J., Synthesis of Thioethers. Amide Solvent-Promoted Nucleophilic Displacement of Halide by Thiolate Ion. In *Journal of organic chemistry*, **1964**; Vol. 29, p 1830.
62. Mittal, K. L., *Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization and applications*. VSP: Utrecht, **2003**; Vol. 2.
63. Katarzynski, D., Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/n-Decan-Mischungen, Dissertation, Düsseldorf **2008**
64. Neouze, M. A.; Schubert, U., Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2008**, 139, (3), 183-195.
64. Zeon_Corporation Cycloolefin Copolymer (COP) Zeonex. http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/speplast/zeonex_e_200809.pdf
65. Technische Daten von Panlite (R) AD5503 hergestellt durch Teijin Kasei.
66. Technische Daten von Udel (R) hergestellt durch Solvay, Japan.

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie:

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Avance DRX 500 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie:

Die Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie wurde mit Hilfe eines GPCmax mit integriertem VE2001 GPC Solvent/Sample Modul der Firma Viscotek durchgeführt.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren wurden auf einem 6700 FT-IR Spektrometer der Firma Nicolet aufgenommen.

Bestimmung der Glasübergangstemperaturen:

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden DSC-Messungen an einem DSC 822^e der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

UV/VIS Spektroskopie:

Die Messungen der Transparenz von dünnen Filmen wurden an einem Lambda2S UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

Wassersorptionsmessungen:

Die Feuchtigkeitsaufnahme von Filmen wurde am Max-Planck-Institut für Eisenforschung mittels eines Klimaschranks vom Typ WK1 – 180/80 der Firma Weiss Umwelttechnik GmbH bestimmt.

Brechungsindex Messungen:

Die Brechungsindex Messungen wurden mittels Ellipsometrie am Institut für Angewandte Physikalische Chemie an der Universität Heidelberg durchgeführt.

8.2 Verwendete Substanzen und deren Reinigung

Substanz	Bezugsfirma	Reinheit	Reinigung
<i>Polyimidsynthese</i>			
6FDA	Lancaster	99 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 215 °C Ölbadtemperatur
4MPD	Fluka	> 99 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 100 °C Ölbadtemperatur
DABA	Merck	> 99 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 195 °C Ölbadtemperatur
4,4'-ODA	Fluka	98 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 190 °C Ölbadtemperatur
3,4'-ODA	TCI	97 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 190 °C Ölbadtemperatur
4,4'-SDA	Sigma Aldrich	98 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 195°C Ölbadtemperatur
4,4'-DDS	Alfa Aesar	98 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 195 °C Ölbadtemperatur
3,3'-DDS	Alfa Aesar	98 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 195 °C Ölbadtemperatur
2,2'-Dithiodianilin	Fluka	95 %	Sublimation im Vakuum (min. 10 mbar), 190 °C Ölbadtemperatur
<i>Lösungsmittel</i>			
DMAc	Merck	> 99 %	8 Stunden kochen unter Rückfluss über Calciumhydrid, Destillation mit 10 % Vorlauf
DMI	Sigma Aldrich	> 99 %	-
NMP	Merck	> 99,5 %	8 Stunden kochen unter Rückfluss über Calciumhydrid, Destillation mit 10 % Vorlauf
THF	VWR Prolabo	99,5 %	-
<i>Monomersynthese</i>			
3-Aminothiophenol	Sigma Aldrich	96 %	-
3-Bromanilin	Sigma Aldrich	98 %	-
K ₂ CO ₃	J.T. Baker		-
KOH	Roth	> 85 %	-

8.3 Polyimidsynthesen

8.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift der Copolyimide

Einwaagen:

Die eingesetzten Mengen aller Chemikalien für die Synthesen der Copolyimide können den Ansatz Tabellen der einzelnen Copolyimide entnommen werden. Die beschriebene Synthesevorschrift bezieht sich auf eine Ansatzgröße von 4 mmol Polymer.

Polyaddition:

Sämtliche Arbeiten bis zur Umfällung des Polymers finden in einer Stickstoffatmosphäre statt. Dazu wird ein Schlenkkolben mit einem Neodym Rührfisch mit einer Stickstoffzuleitung und einem Blasenähler versehen. Der so präparierte Kolben wird 20 Minuten ausgeheizt und dabei mit Stickstoff gespült. Der Stickstoffstrom soll bis zur Umfällung des Polymers gewährleistet sein. Die Diamine, insgesamt 4 mmol, werden im Stickstoffgegenstrom vorgelegt und mit 6 ml DMAc gelöst. Sobald die Diamine vollständig gelöst sind, werden 4 mmol (1,7770 g) 6FDA im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und nach 15 Minuten weitere 6 ml DMAc hinzugegeben. Während des Lösungsvorgangs wird die - abhängig von den eingesetzten Diaminen - vormals transparente bis blassgelbe Diaminlösung gelb-orange, die Farbe wird später während des Rührens wieder blasser. Die Lösung wird zwei Stunden lang beobachtet. Sollte die Lösung in der Zeit so viskos werden, dass ein kontinuierliches Rühren nicht gewährleistet ist, werden weitere 6 ml DMAc hinzu gegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Sollte der Rührfisch am nächsten Tag nicht mehr rühren, sollte abermals 6 ml DMAc hinzugegeben werden und einen weiteren Tag lang gerührt werden.

Imidisierung und Aufreinigung:

Zur hochviskosen, farblosen bis gelben Polyamidsäurelösung werden 12 mmol (1,13 ml) Essigsäureanhydrid und 12 mmol (1,66 ml) Triethylamin mit weiteren 8 ml DMAc hinzugegeben. Ein Rückflusskühler wird zwischen dem Schlenkkolben und dem Blasenähler montiert. Die Lösung wird in einem bereits auf 120 °C aufgeheizten Ölbad eine

halbe Stunde bei 120 °C unter Rückfluss gekocht. Das erhaltene Polyimid wird auf annähernd Raumtemperatur abgekühlt und in 600 ml Fällungslösung, bestehend aus Ethanol / dest. Wasser (1:1) langsam ausgefällt. Bei ausreichend hohen Molmassen sollten verdrehte, stabile, weiße bis blassgelbe Polymerfäden ausfallen. Das erhaltene Polymer wird gefiltert und dreimal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wird das Polymer in einer Mühle gemahlen und nochmals dreimal mit Ethanol gewaschen. Das so erhaltene Pulver wird über Nacht abgedeckt stehengelassen und anschließend eine Woche lang im Vakuumtrockenschrank bei min. 80 mbar und 150 °C getrocknet.

8.3.2 Ansatz Tabellen der synthetisierten (Co)polyimide

8.3.2.1 6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide

6FDA-4,4'-ODA

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	1	4	1,7770	
4,4'-ODA	200,24	1	4	0,8010	
Triethylamin	101,19	3	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	3	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-4,4'-ODA/DABA 19:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	20	4	1,7770	
4,4'-ODA	200,24	19	3,8	0,7609	
DABA	152,15	1	0,2	0,0304	
Triethylamin	101,19	60	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	60	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-4,4'-ODA/DABA 9:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	10	4	1,7770	
4,4'-ODA	200,24	9	3,6	0,7209	
DABA	152,15	1	0,4	0,0609	
Triethylamin	101,19	30	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	30	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	5	4	1,7770	
4,4'-ODA	200,24	4	3,2	0,6408	
DABA	152,15	1	0,8	0,1217	
Triethylamin	101,19	15	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	15	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

8.3.2.2 6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide

6FDA-3,4'-ODA

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	1	4	1,7770	
3,4'-ODA	200,24	1	4	0,8010	
Triethylamin	101,19	3	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	3	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,4'-ODA/DABA 4:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	5	4	1,7770	
3,4'-ODA	200,24	4	3,2	0,6408	
DABA	152,15	1	0,8	0,1217	
Triethylamin	101,19	15	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	15	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,4'-ODA/DABA 3:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	4	4	1,7770	
3,4'-ODA	200,24	3	3	0,6007	
DABA	152,15	1	1	0,1522	
Triethylamin	101,19	12	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	12	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,4'-ODA/DABA 2:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	3	6	2,6655	
3,4'-ODA	200,24	2	4	0,8010	
DABA	152,15	1	2	0,3043	
Triethylamin	101,19	9	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	9	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 36-40

6FDA-3,4'-ODA/DABA 1:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	2	4	1,7770	
3,4'-ODA	200,24	1	2	0,4005	
DABA	152,15	1	2	0,3043	
Triethylamin	101,19	6	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	6	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

8.3.2.3 6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide

6FDA-4,4'-SDA

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	1	4	1,7770	
4,4'-SDA	216,31	1	4	0,8652	
Triethylamin	101,19	3	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	3	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	20	4	1,7770	
4,4'-SDA	216,31	19	3,8	0,8220	
DABA	152,15	1	0,2	0,0304	
Triethylamin	101,19	60	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	60	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	10	4	1,7770	
4,4'-SDA	216,31	9	3,6	0,7787	
DABA	152,15	1	0,4	0,0609	
Triethylamin	101,19	30	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	30	12	1,2251	1,13

6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	5	4	1,7770	
4,4'-SDA	216,31	4	3,2	0,6922	
DABA	152,15	1	0,8	0,1217	
Triethylamin	101,19	15	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	15	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

8.3.2.4 6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide

6FDA-3,3'-DDS

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	1	4	1,7770	
3,3'-DDS	248,3	1	4	0,9932	
Triethylamin	101,19	3	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	3	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,3'-DDS/DABA 19:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	20	4	1,7770	
3,3'-DDS	248,3	19	3,8	0,9435	
DABA	152,15	1	0,2	0,0304	
Triethylamin	101,19	60	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	60	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	10	4	1,7770	
3,3'-DDS	248,3	9	3,6	0,8939	
DABA	152,15	1	0,4	0,0609	
Triethylamin	101,19	30	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	30	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1

	M [g/mol]	Anteile	n [mmol]	m [g]	V [ml]
6FDA	444,25	5	4	1,7770	
3,3'-DDS	248,3	4	3,2	0,7946	
DABA	152,15	1	0,8	0,1217	
Triethylamin	101,19	15	12	1,2143	1,66
Acetanhydrid	102,09	15	12	1,2251	1,13
Dimethylacetamid					~ 24-30

8.4 GPC-Spektren der (Co)polyimide, UV-Detektor

8.4.1 6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide

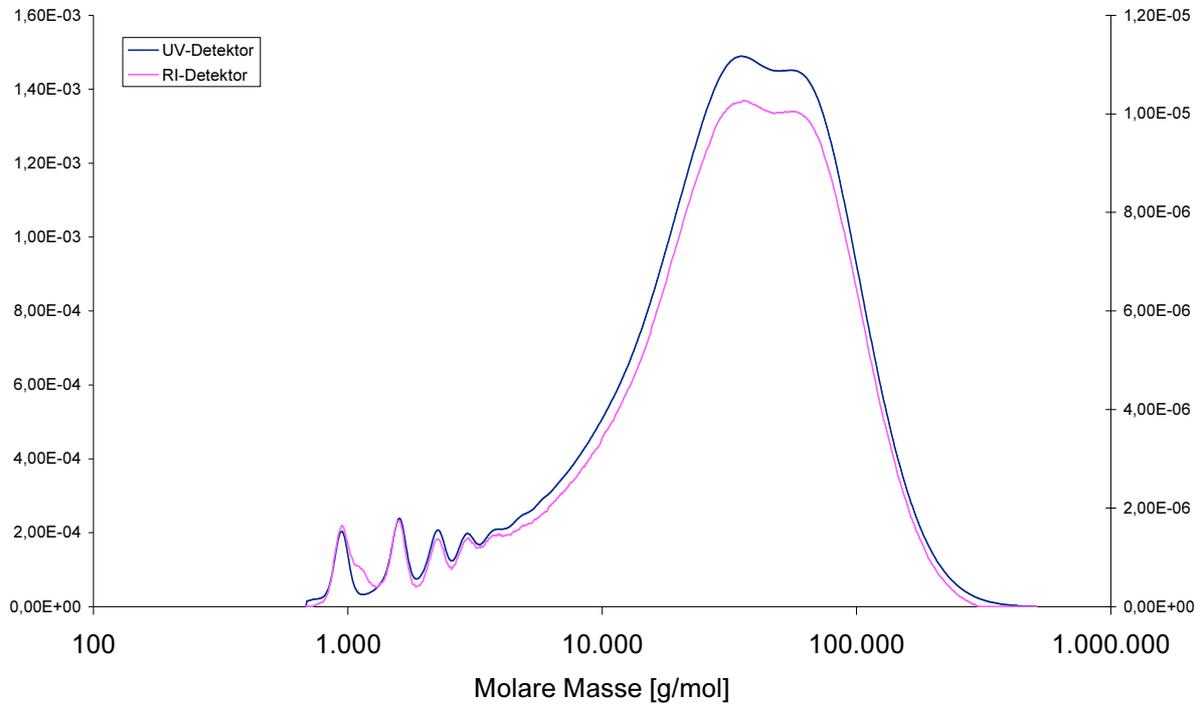


Abb. 8.1 6FDA-4,4'-ODA

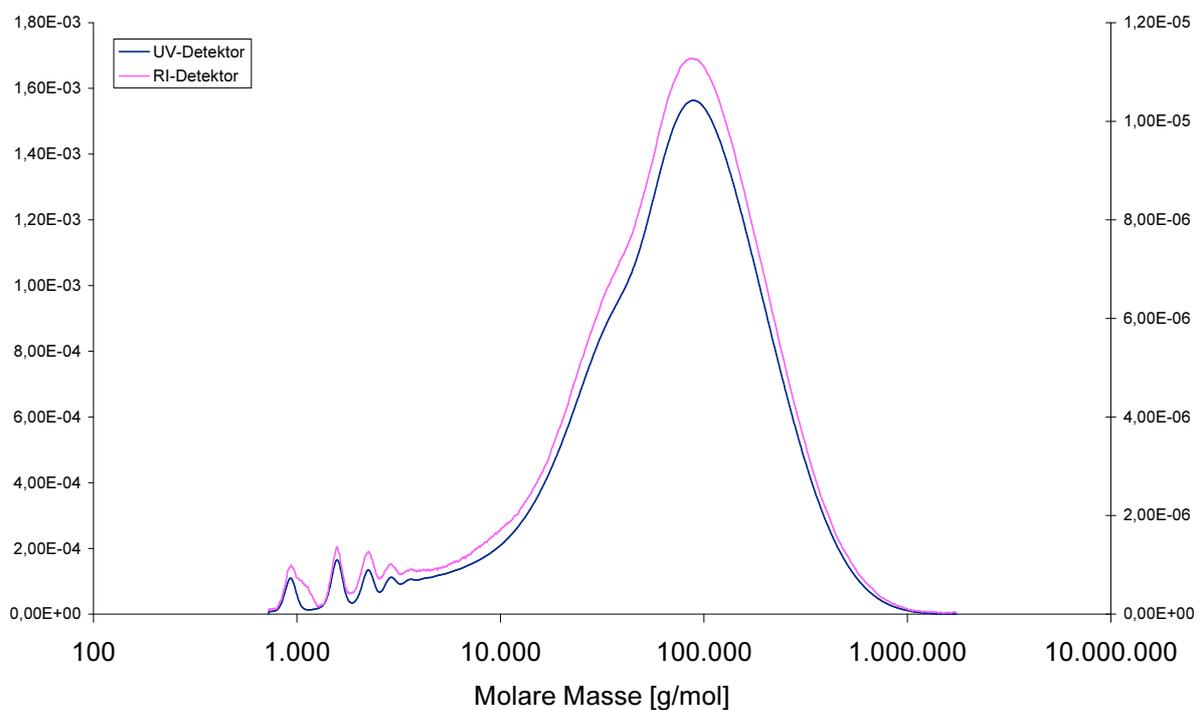


Abb. 8.2 6FDA-4,4'-ODA/DABA 19:1

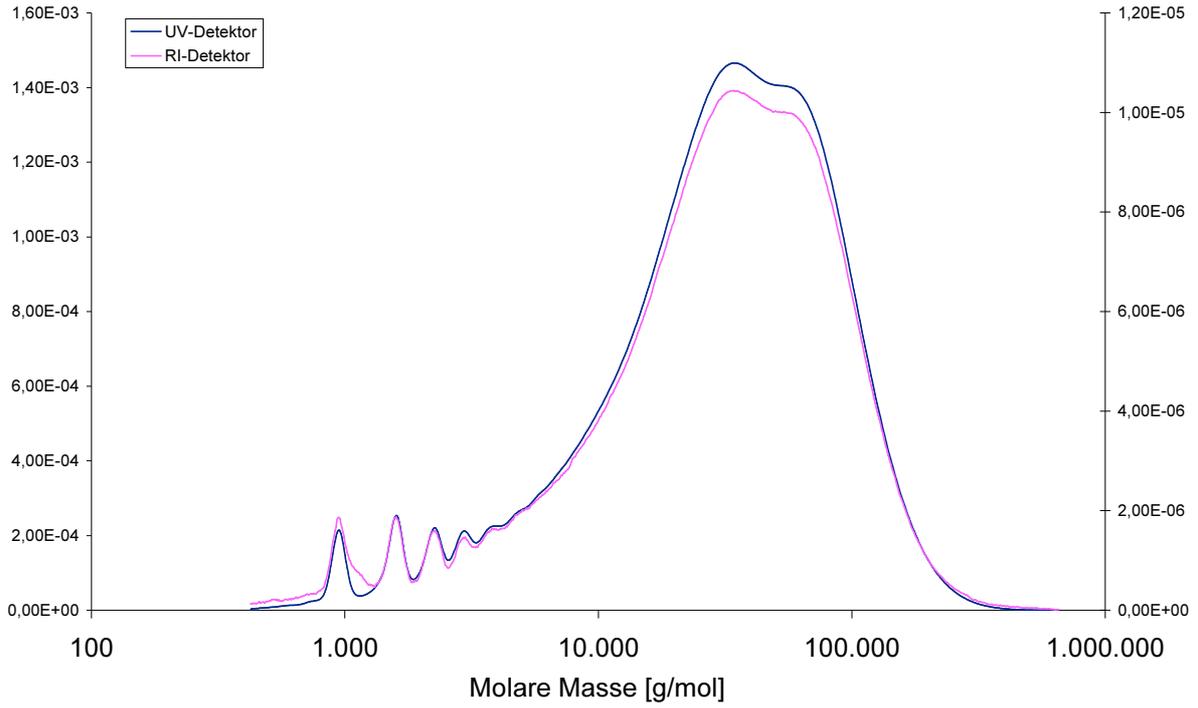


Abb. 8.3 6FDA-4,4'-ODA/DABA 9:1

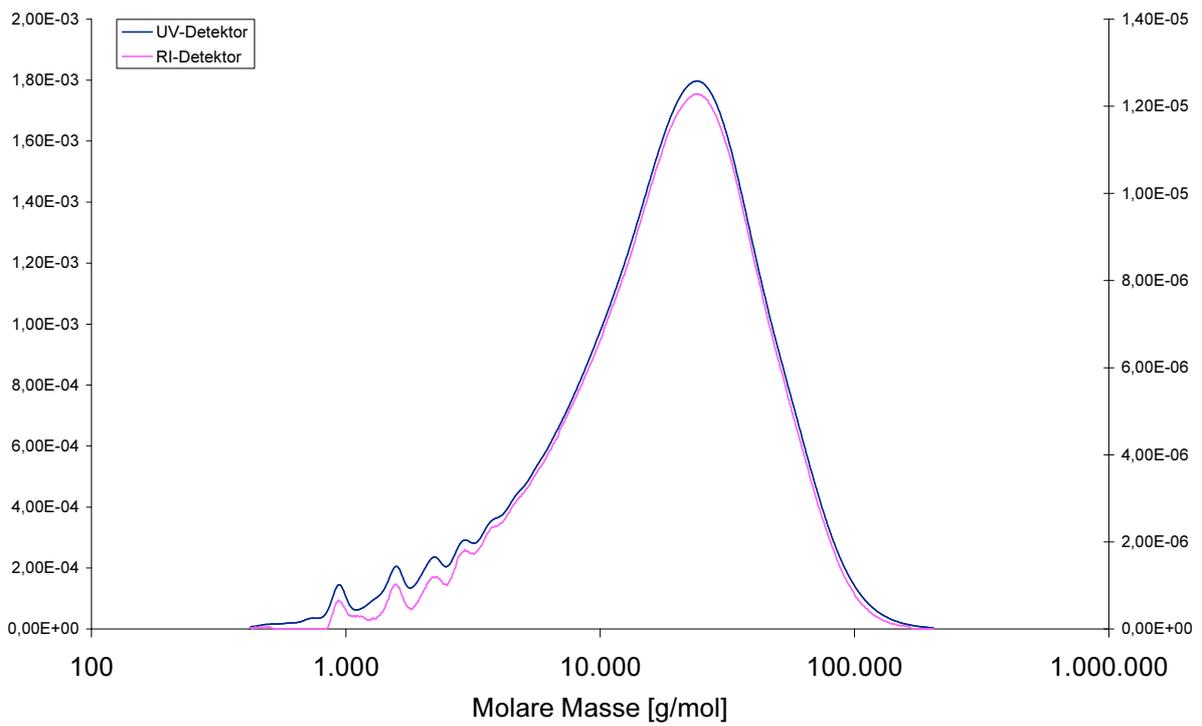


Abb. 8.4 6FDA-4,4'-ODA/DABA 4:1

8.4.2 6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide

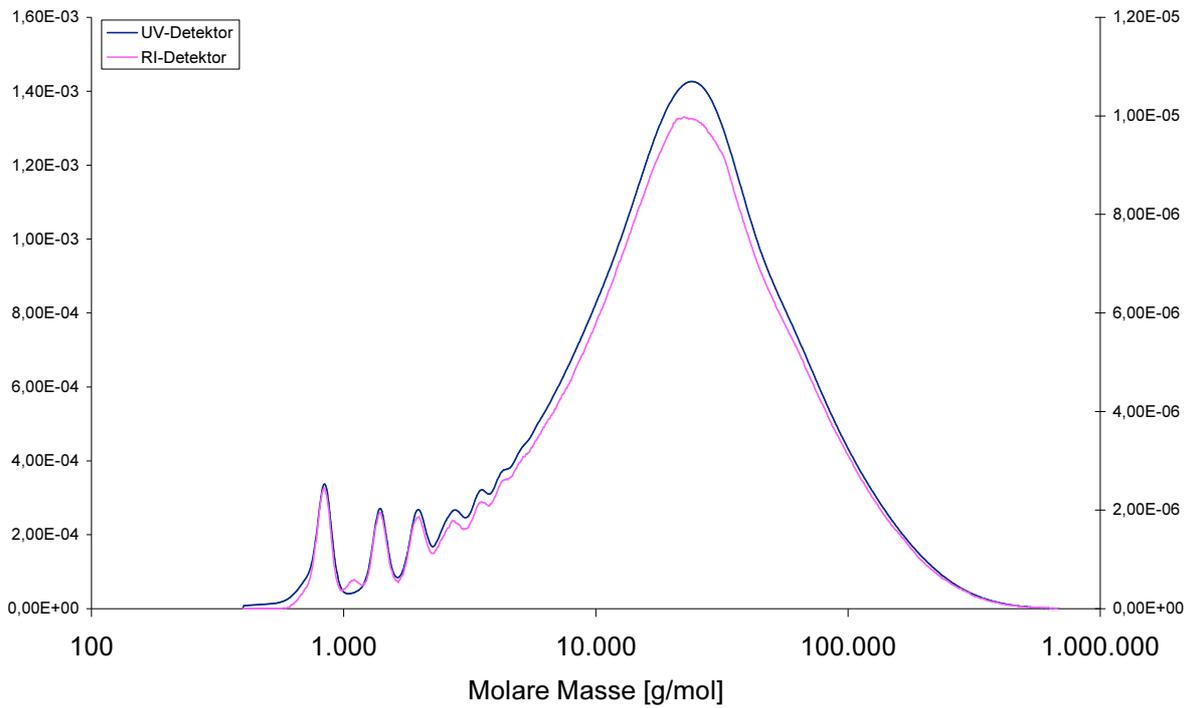


Abb. 8.5 6FDA-3,4'-ODA

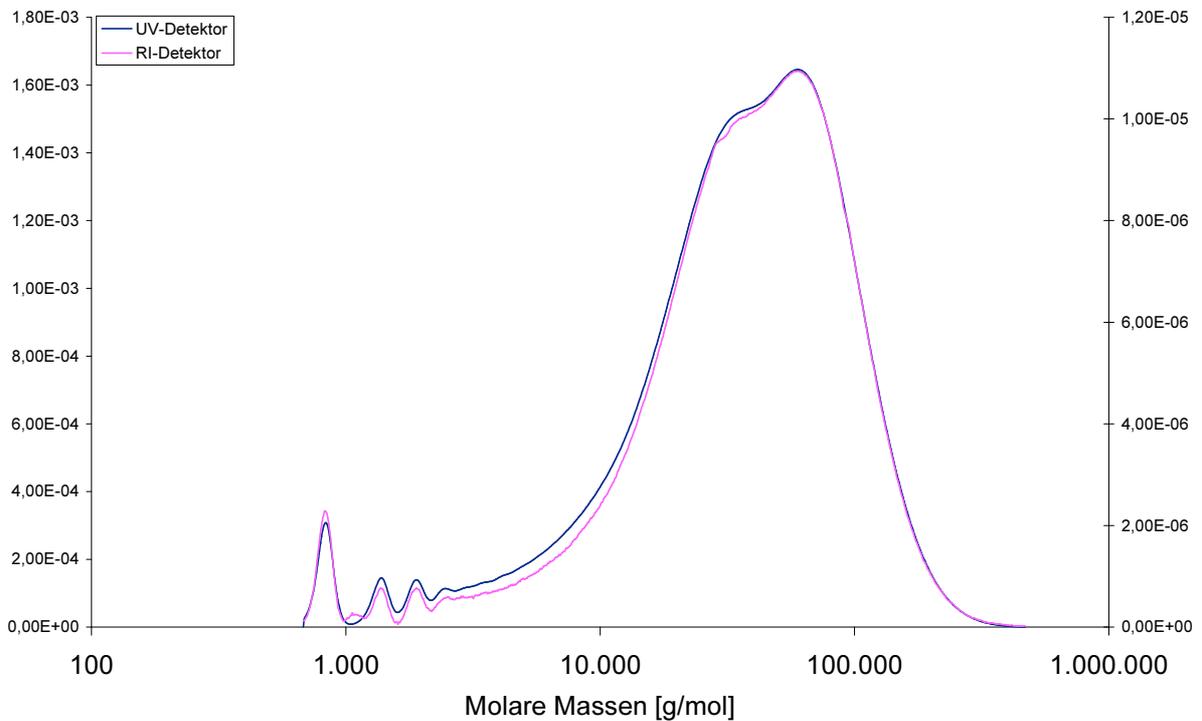


Abb. 8.6 6FDA-3,4'-ODA/DABA 4:1

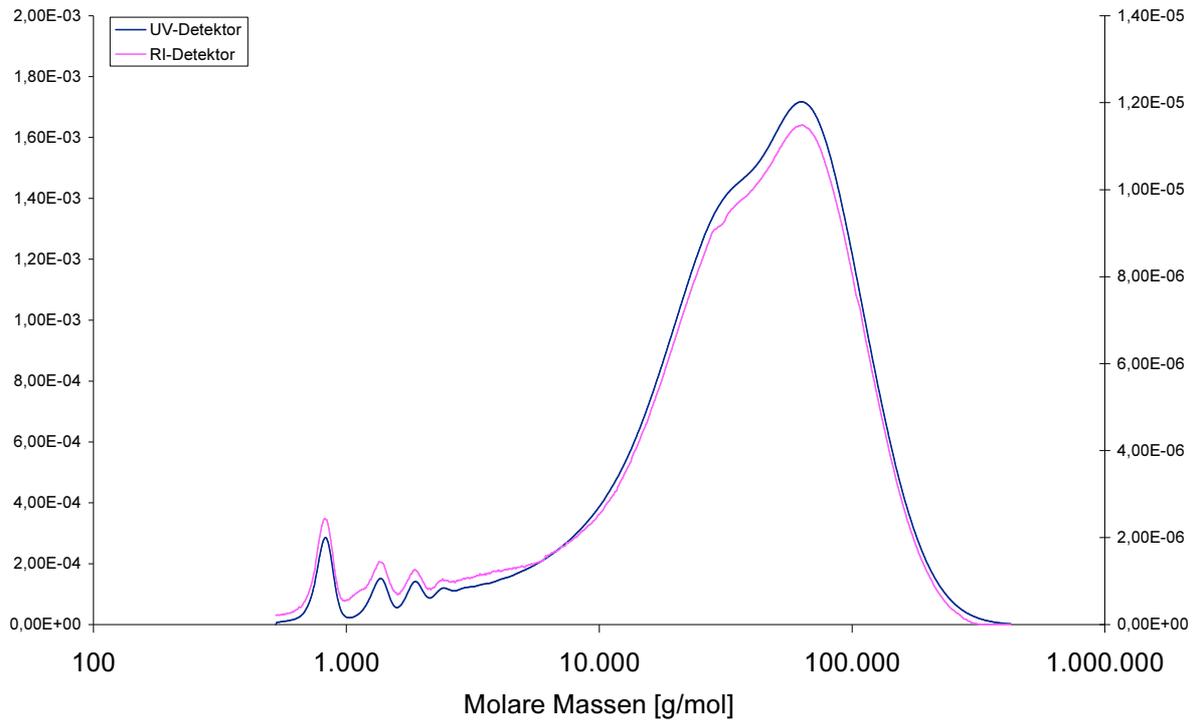


Abb. 8.7 6FDA-3,4'-ODA/DABA 3:1

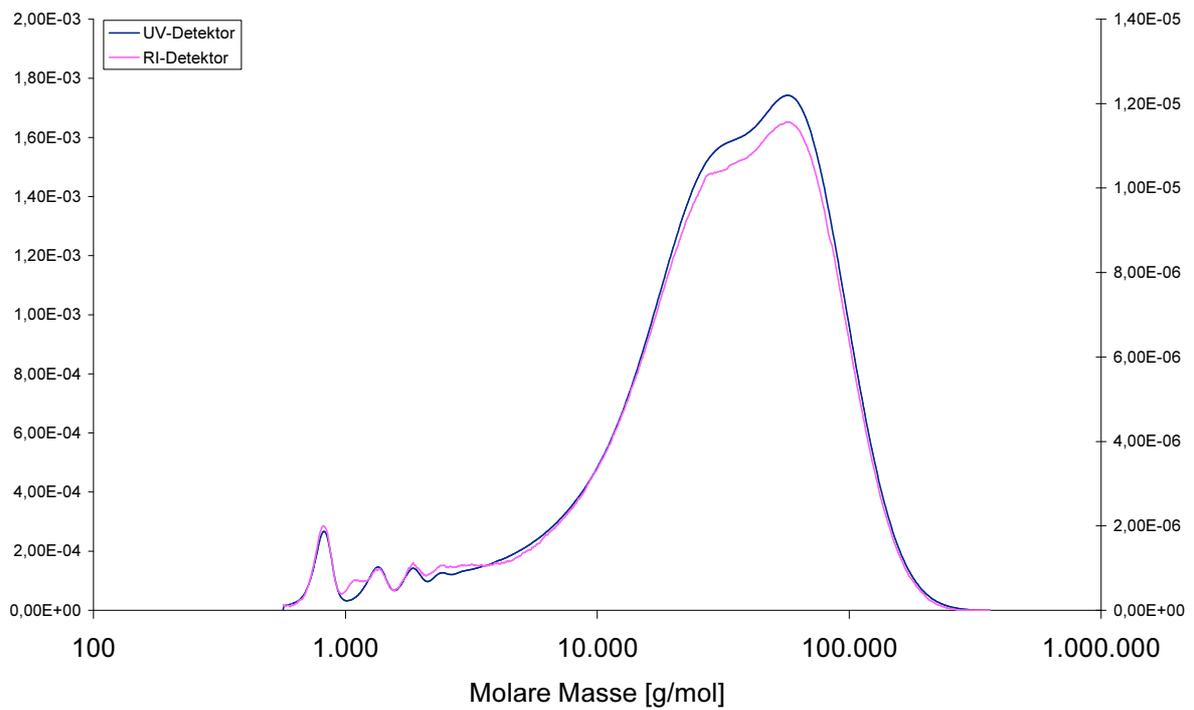


Abb. 8.8 6FDA-3,4'-ODA/DABA 2:1

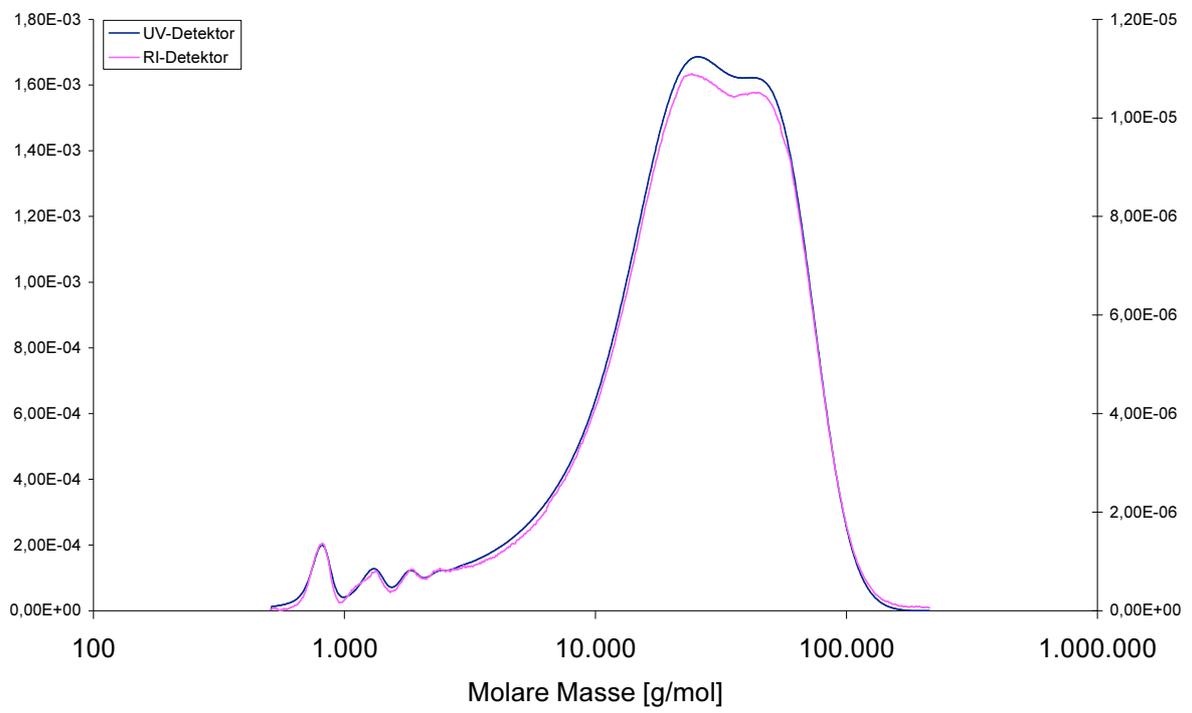


Abb. 8.9 6FDA-3,4'-ODA/DABA 1:1

8.4.3 6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide

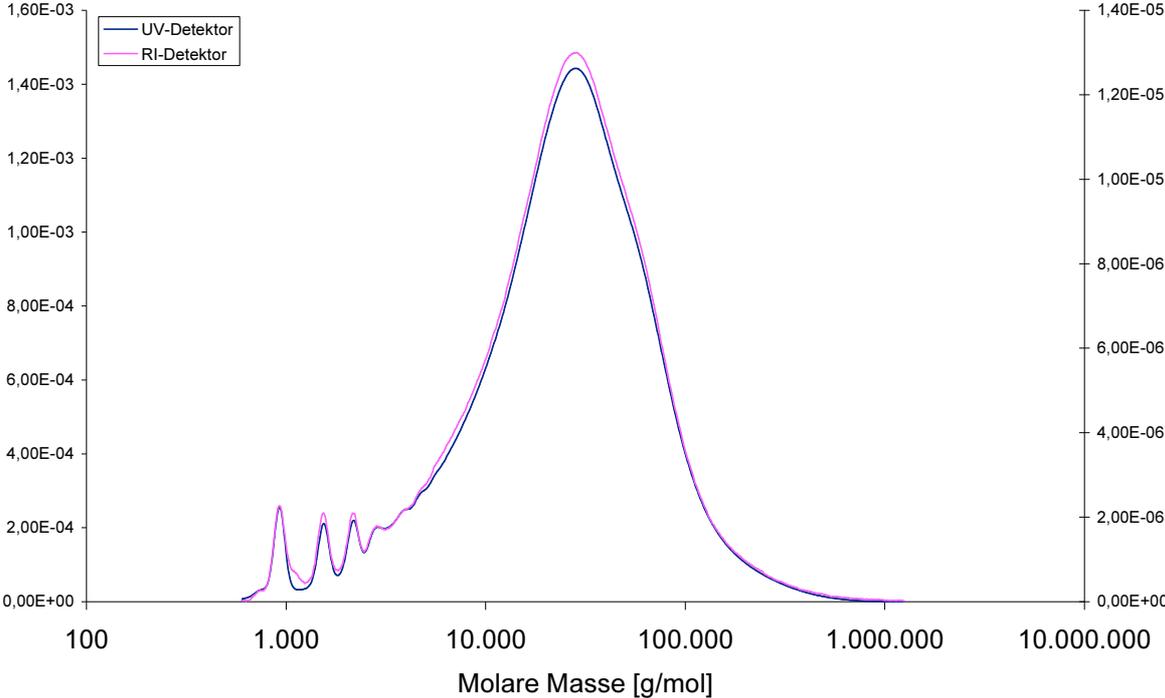


Abb. 8.10 6FDA-4,4'-SDA

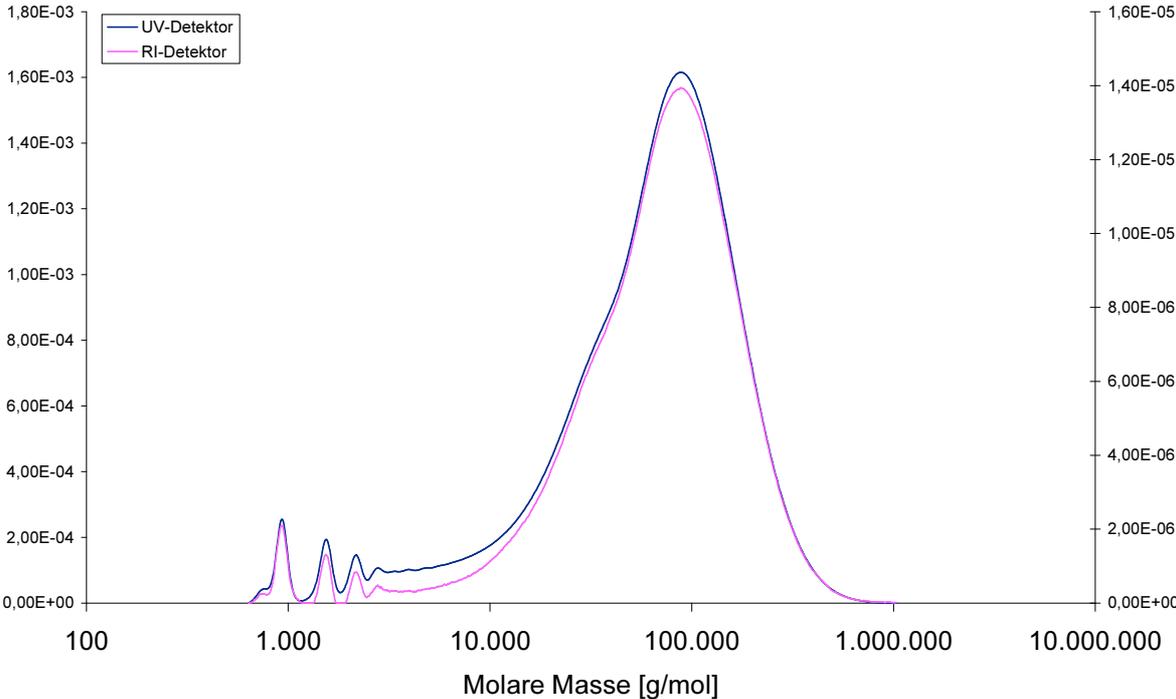


Abb. 8.11 6FDA-4,4'-SDA/DABA 19:1

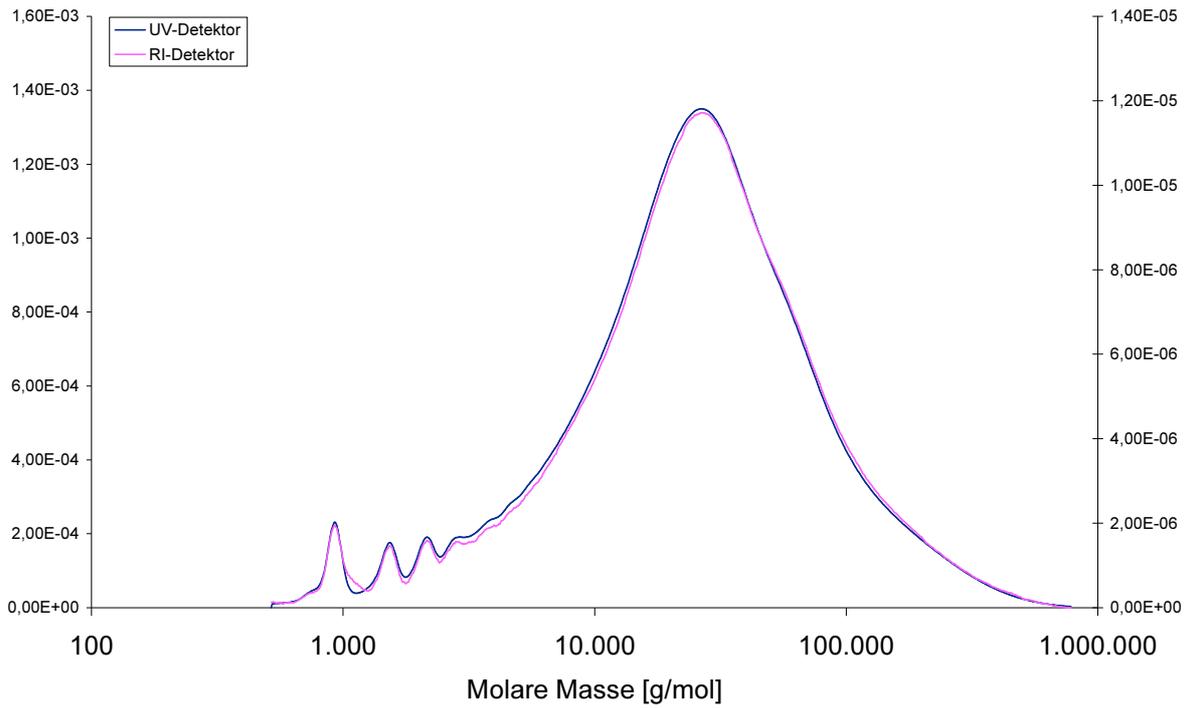


Abb. 8.12 6FDA-4,4'-SDA/DABA 9:1

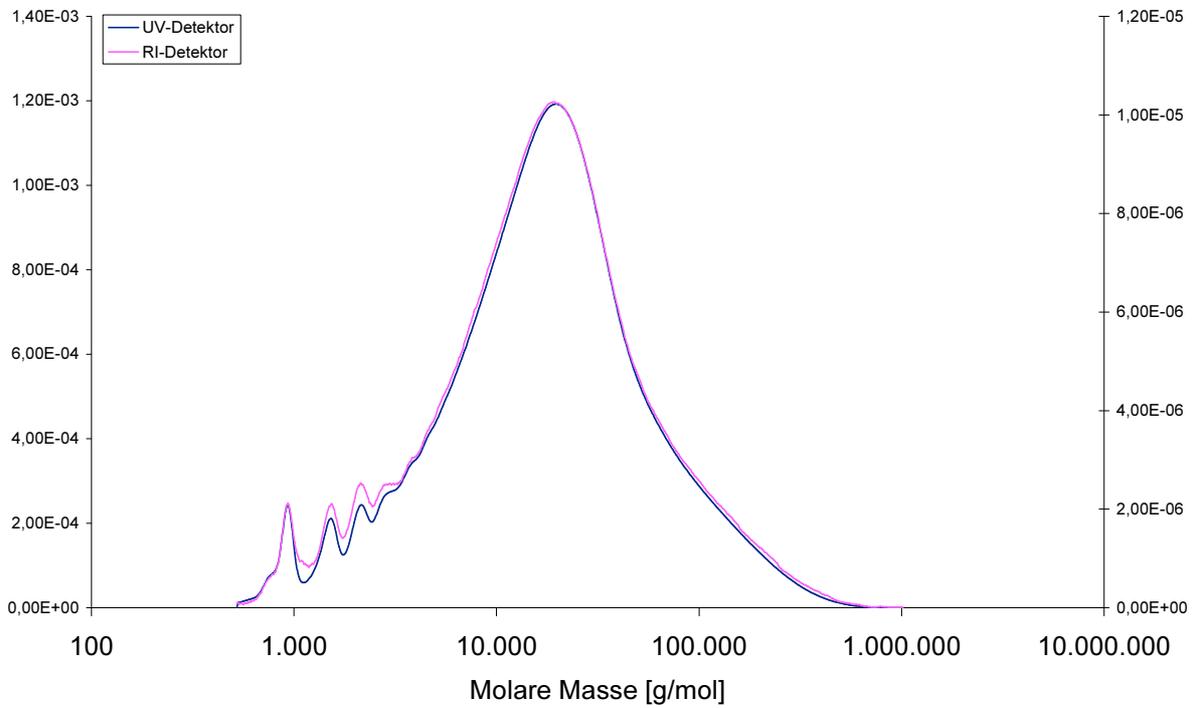


Abb. 8.13 6FDA-4,4'-SDA/DABA 4:1

8.4.4 6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide

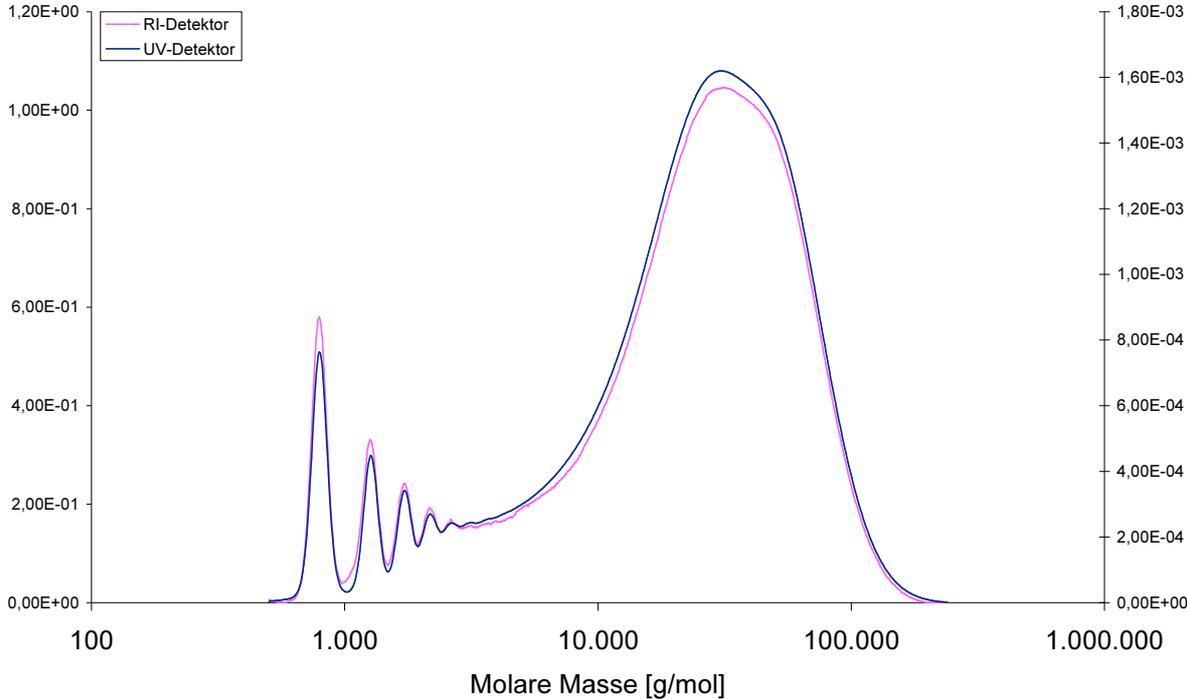


Abb. 8.14 6FDA-3,3'-DDS

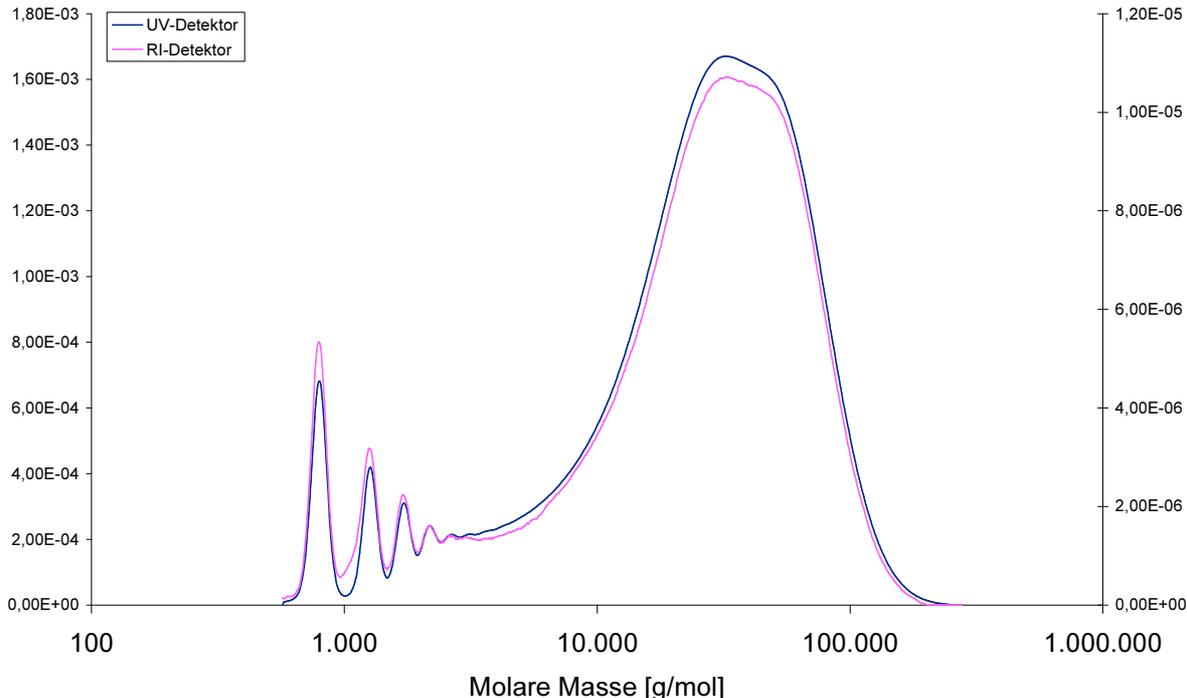


Abb. 8.15 6FDA-3,3'-DDS/DABA 19:1

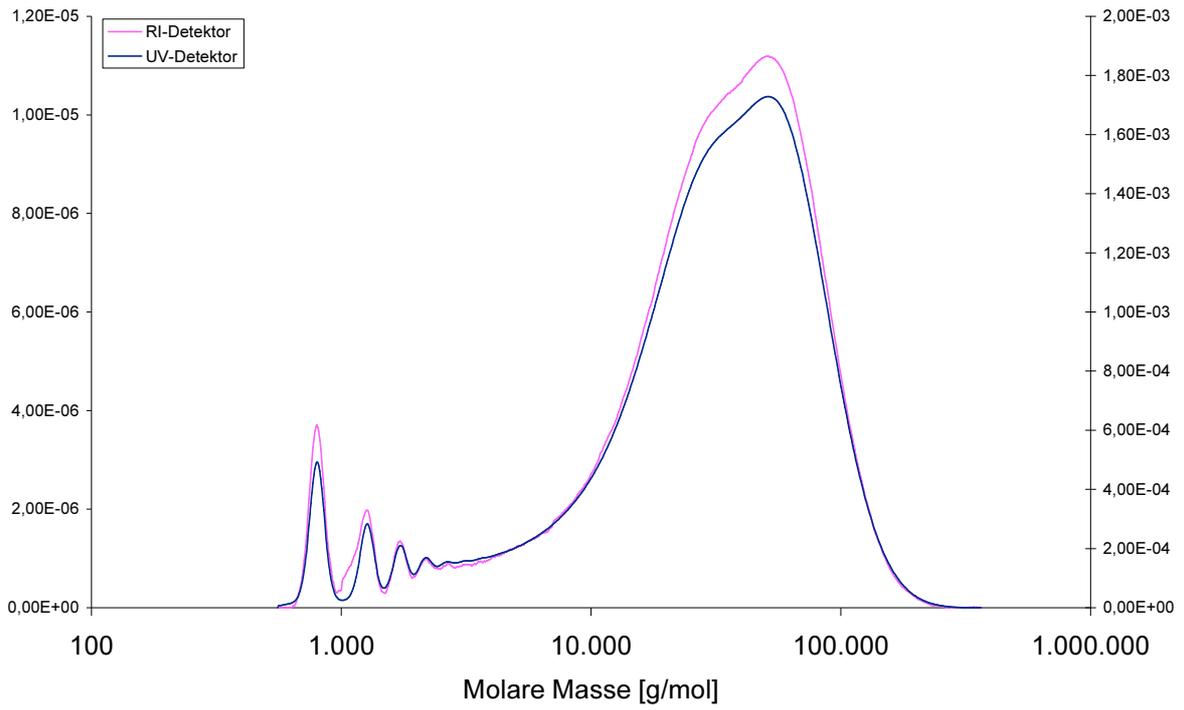


Abb. 8.16 6FDA-3,3'-DDS/DABA 9:1

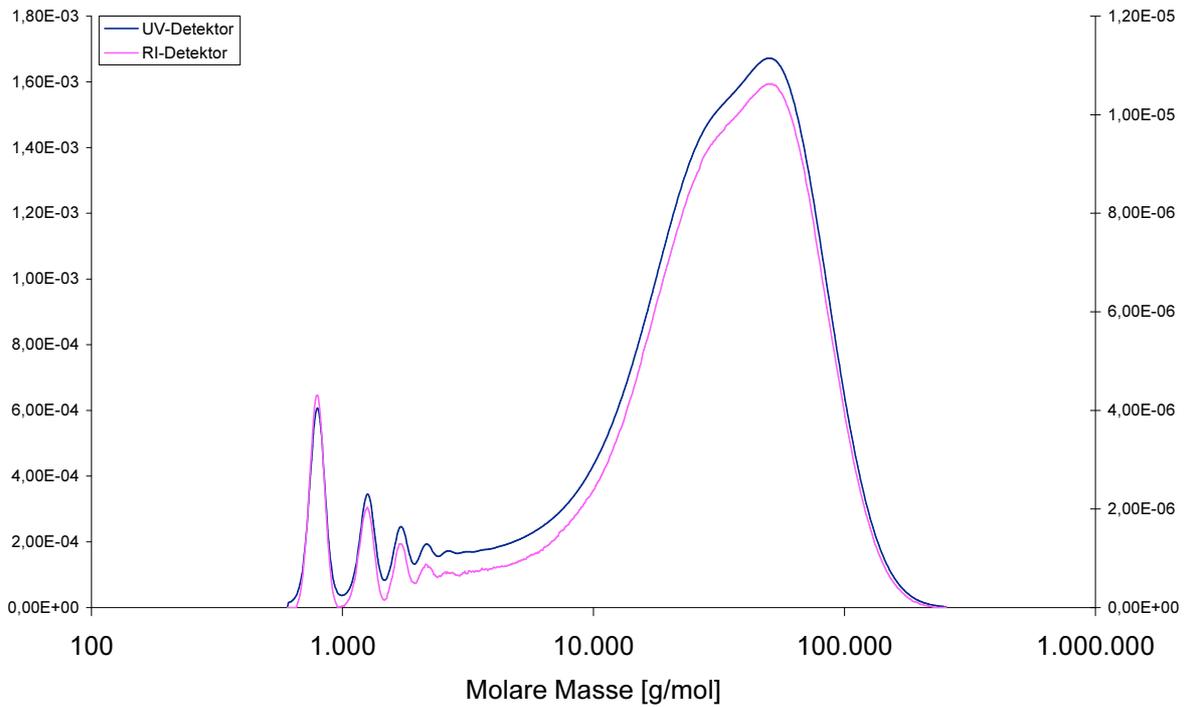
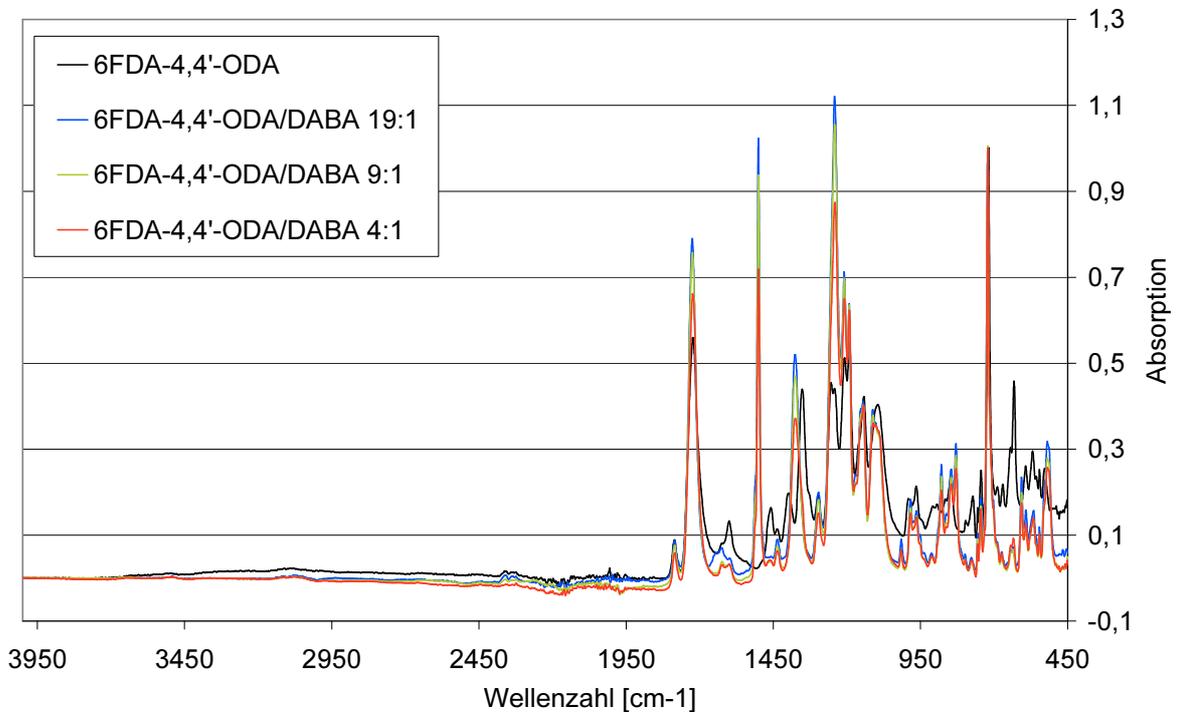


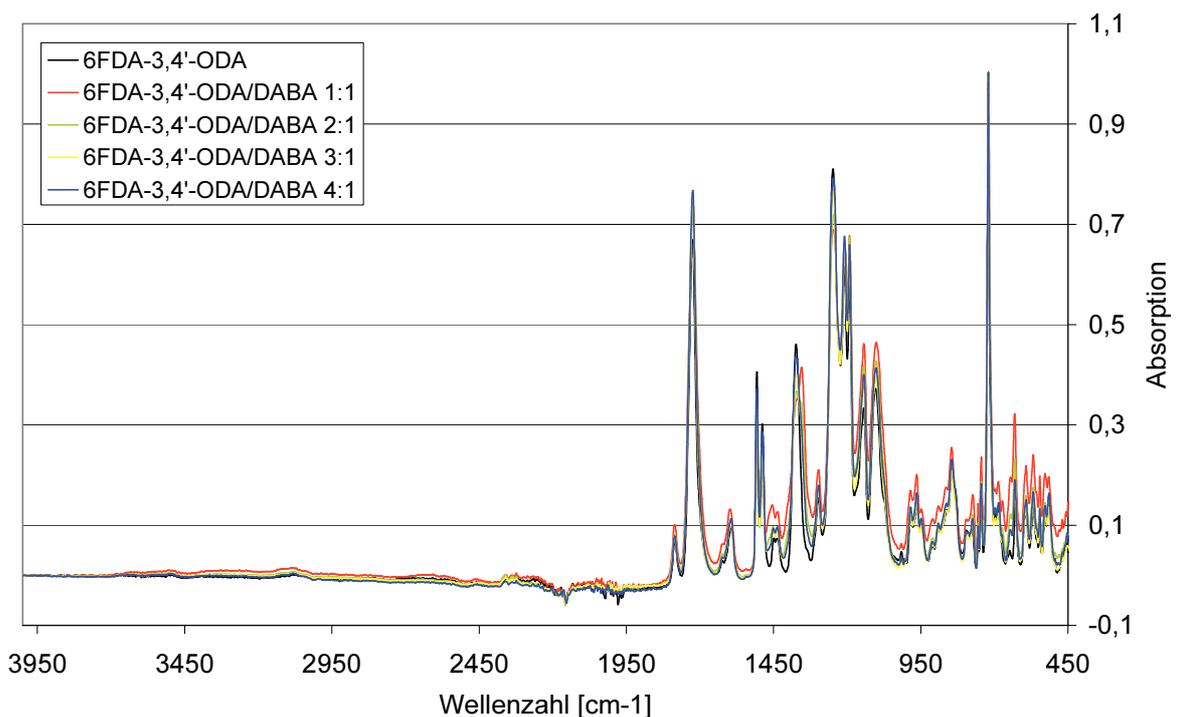
Abb. 8.17 6FDA-3,3'-DDS/DABA 4:1

8.5 FTIR-Spektren der synthetisierten (Co)polyimide

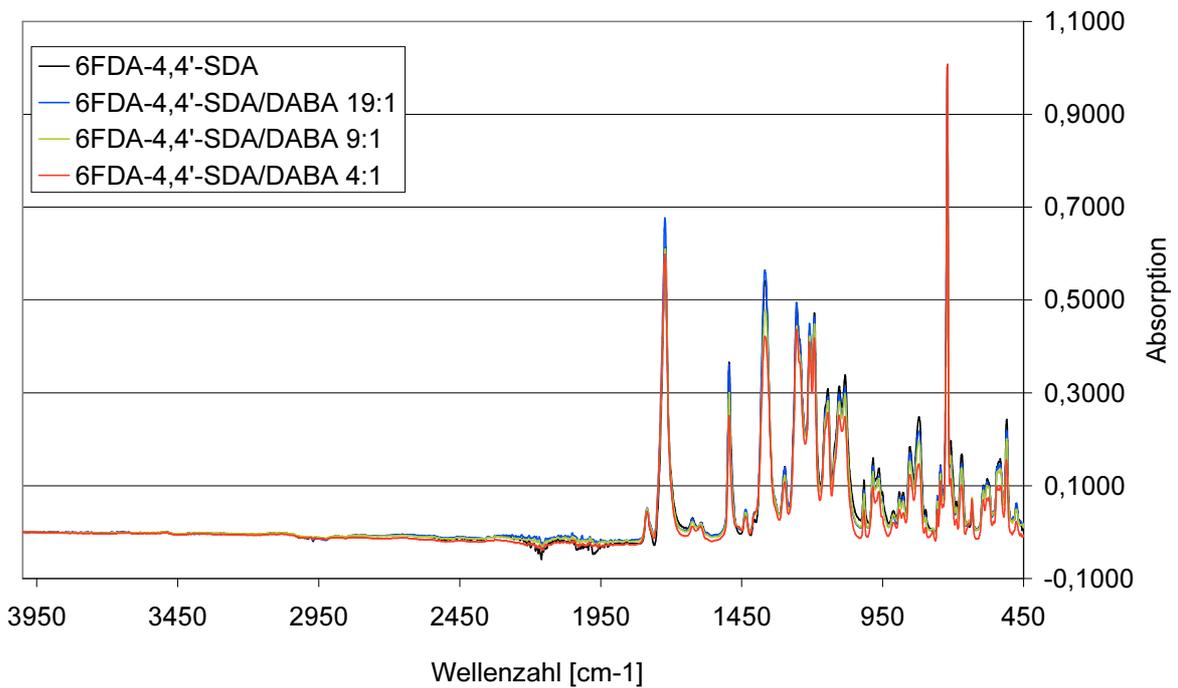
8.5.1 6FDA-4,4'-ODA/DABA (Co)polyimide



8.5.2 6FDA-3,4'-ODA/DABA (Co)polyimide



8.5.3 6FDA-4,4'-SDA/DABA (Co)polyimide



8.5.4 6FDA-3,3'-DDS/DABA (Co)polyimide

