



Thermische Alterung von 6FDA-Polyimiden

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Jan Ulrich Wieneke

aus Aurich

Juni 2009

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

Referentin: Prof. Dr. Claudia Staudt

Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2009

Danksagung

Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. Claudia Staudt für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die Betreuung dieser Arbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und privaten Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff möchte ich sehr für die Übernahme des Koreferates danken.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorzuheben sind meine langjährigen Laborkollegen Ines Bettermann und Miroslav Mrsevic mit denen ich viele fachliche und private Gespräche geführt habe. Besonderen Dank auch an die stets bestens organisierte gute Seele des Arbeitskreises, Sonja Coors, die mir immer hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite stand und ein offenes Ohr für jedes Problem hatte.

Vielen Dank an die im Projekt beteiligten Kooperationspartner Prof. Dr. Volker Buck, Dr. Jürgen Roes, Alexei Poukhovoi und Christian Zillich.

Nicht unerwähnt sollen auch die vielen Menschen bleiben, die mir in den letzten Jahren mit analytischen Methoden oder bei anderen Angelegenheiten geholfen haben: Peter Behm, Katarzyna Skierkowska, Smail Boukercha, Marcel Merkwitz, Patricia Bach, Stephanie Scheelen, Maria Beuer, Christine Rosenauer, Dr. Sandra Hess und Dr. Andrew Smith und die Mitarbeiter der Feinmechanik-Werkstatt.

Ganz lieben Dank an meine Studienfreunde, die mir das Studium so angenehm gestaltet haben: Mareike Bardts, René Barkschat, Ines Bettermann, Nina Gonsior, Roman Konietzny, Miroslav Mrsevic, Julia Nickel, Larissa Puhl, Verena Schnitzler, Taina Trelenkamp, Sarah Wallus und ganz besonders an Moritz Winkler.

Schließlich möchte ich meiner Familie ganz herzlich danken. Danke für die tolle Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Ohne Euch wäre ich nie soweit gekommen. Danke!

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Summary	4
1 Einleitung und Zielsetzung	7
1.1 Einleitung	7
1.2 Zielsetzung.....	10
2 Theoretische Grundlagen	12
2.1 Membranen	12
2.2 Membranverfahren.....	13
2.3 Das Lösungs-Diffusions-Modell der Gaspermeation	17
2.3.1 Geschichte und Herleitung des Lösungs-Diffusions-Modells	17
2.3.2 Freies Volumen.....	21
2.3.3 Freitragende Membranen und asymmetrische Membranen.....	22
2.4 Polyimide als Membranmaterial	24
2.5 Alterung der Membranen / Thermische Behandlungen.....	30
3 Ergebnisse und Diskussion	35
3.1 Charakterisierung der Materialien.....	35
3.1.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)	37
3.1.2 Gelpermeationschromatographie.....	43
3.1.3 Zug-Dehnungsmessungen	46
3.1.4 Qualität der Polymerchargen und ihre Stabilität.....	50
3.2 Untersuchungen zur Veränderung / Alterung der Materialien	53
3.2.1 Einordnung in das Projekt und Ergebnisse der Projektpartner.....	53
3.2.2 Trocknung, Stabilitätstests	57
3.2.3 Temperung.....	58
3.2.4 Dichtebestimmung.....	61
3.2.5 Infrarotspektroskopie	63
3.2.6 Thermoanalyse-Verfahren (DTA,TGA).....	65
3.3 Gaspermeationsexperimente.....	71
3.4 Asymmetrische Membranen	81
3.4.1 Herstellung und Charakterisierung asymmetrischer Membranen	81

3.4.2	Gaspermeationsmessungen mit asymmetrischen Membranen.....	84
4	Experimentieller Teil	89
4.1	Polymersynthesen.....	89
4.2	Membranherstellung.....	93
4.2.1	Herstellung freitragender Membranen.....	93
4.2.2	Herstellung asymmetrischer Membranen.....	94
4.3	Charakterisierung der Materialien.....	97
4.3.1	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	97
4.3.2	Gelpermeationschromatographie.....	97
4.3.3	Zug-Dehnungsmessungen	98
4.3.4	Dichtebestimmung.....	99
4.3.5	Infrarotspektroskopie	100
4.3.6	Thermoanalyse-Verfahren (DTA, TGA, Elementaranalysen)	100
4.4	Thermische Behandlungen.....	101
4.5	Gaspermeationsexperimente.....	102
4.6	Rasterelektronenmikroskopie	105
5	Literaturverzeichnis	108
6	Anhang	114
6.1	Zug-Dehnungsmessungen	114
6.2	Gaspermeationsmessungen.....	117

Zusammenfassung

In der chemischen Industrie ist Wasserstoff einer der wichtigsten Grundstoffe und wird dort und in zukünftigen Brennstoffzell-Anwendungen in möglichst reiner Form verwendet. Ein Großteil des genutzten Wasserstoffs wird durch Dampfreformation hergestellt und mit verschiedenen, apparativ aufwendigen Verfahren von Fremdgasen getrennt. Daher ist es technisch und kommerziell sinnvoll, Membranverfahren zu finden, die direkt in den Prozess integriert bei erhöhten Temperaturen möglichst reinen Wasserstoff bereitstellen können.

Bisherige Membranverfahren arbeiten dabei mit freitragenden Edelmetall-Filmen, die über einen atomaren Lösungs-Diffusions-Mechanismus den Wasserstoff passieren lassen und Fremdgase wie CO und CO₂ blockieren. Nachteilig sind die hohen Preise und die Handhabung der spröden Membranen.

Ein in dieser Arbeit im Rahmen eines Forschungsprojektes untersuchter neuer Ansatz ist die Verwendung von sehr dünnen Edelmetallschichten (5-70 nm), die auf temperaturstabilen Polymerschichten durch Argonsputterung aufgedampft werden. Für die Beschichtungen wurden die Metalle bzw. Legierungen Platin, Palladium/Kupfer (Pd₆₀Cu₄₀) und Palladium/Silber (Pd₇₇Ag₂₃) eingesetzt, die Beschichtungen wurden durch Projektpartner durchgeführt.

Durch die Absenkung der Metall-Schichtdicke wird die Verwendung der Membranen wirtschaftlicher, da sowohl der Verbrauch an Edelmetall sinkt als auch die Produktivität für Wasserstoff bei gleicher Membranfläche steigt. Poröse Trägermaterialien sind im Gegensatz zu Polymeren weniger geeignet, da sich auf ihnen wegen der Porosität der Oberfläche durch Bedampfung nur deutlich dickere Schichten defektfrei auftragen lassen.

Es wurden für die Herstellung solcher Kompositmembranen verschiedene viel versprechende aromatische Polyimide synthetisiert, da diese neben guter Temperaturstabilität auch für Polymere hohe Permeabilitäten von 550 barrer für Wasserstoff und eine attraktive Selektivität für Wasserstoff gegenüber anderen

Gasen aufweisen, z.B. liegt die ideale Selektivität für Wasserstoff/Stickstoff bei 15,3 und für Wasserstoff/Methan bei 19,4. Durch die Verwendung eines für Wasserstoff selektiven Trägermaterials verliert die Kompositmembran ihre Trennleistung nicht völlig, wenn die hochselektive aktive Trennschicht aus dem Edelmetall beschädigt oder unvollständig aufgetragen ist.

Von den hergestellten und charakterisierten Materialien wurden einige durch ungenügende Haftung der Metallschichten ausgeschlossen und andere weiter untersucht. Die aussichtsreichsten Materialien sind die strukturell ähnlich aufgebauten Polymere 6FDA-4MPD, 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1, 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1. Dabei zeigte sich, dass entgegen der Erwartungen, die durch das Diamin DABA eingebrachte Säuregruppe eine negative Auswirkung auf die Metallschicht-Haftung besitzt. Daher wurde als Material für die Herstellung von Kompositmembranen das 6FDA-4MPD ausgewählt.

Für die Untersuchung der durch thermische Prozesse ausgelösten Änderungen der Membranmaterialien wurde eine Apparatur zur kontrollierten Alterung der Membranen aufgebaut, um diese bei konstanten Temperaturen in inerter Atmosphäre zu tempern. Dabei wurden Membranen jeweils für 24 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 300-400°C unter Stickstoff behandelt, um Hinweise auf Alterung und Zersetzung der Materialien zu erhalten. Dies war besonders wichtig, da die Kompositmembranen in Messungen der Projektpartner schon bei niedrigeren Temperaturen mit H₂/N₂ eine massive Abnahme der Permeabilitäten über die Messzeit aufwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass nicht die Alterung oder Degradation des Polymers für diesen Effekt verantwortlich ist, sondern Veränderungen der Polymer-Metall-Grenzschicht.

Durch Gaspermeationsmessungen wurden die Permeabilitäten und idealen Selektivitäten am Beispiel des Systems O₂/N₂ bestimmt, um die Auswirkungen der Temperung auf die Permeationseigenschaften zu untersuchen. Dabei hat sich gezeigt, dass die (Co-)Polyimide nach Temperungen im Bereich 300-400°C für 24 Stunden in inerter Atmosphäre stabil sind. Die Materialien verändern sich in einigen Eigenschaften: Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, die Farbigkeit zu und die Membranen werden spröder. In den

Gaspermeationsmessungen mit Sauerstoff und Stickstoff zeigt sich, dass die durch die Temperung ausgelöste Verdichtung und die parallel ablaufenden Vernetzungsreaktionen zu einer Absenkung der Permeabilitäten für die Gase O_2 und N_2 führen, während die Selektivität des Materials für O_2/N_2 deutlich erhöht wird.

Im Vergleich zu der dünnen Edelmetalldeckschicht ist die Polymermembran deutlich weniger permeabel für Wasserstoff. Um einen möglichst geringen Permeationswiderstand aufzubauen, ist es daher sinnvoll, die aktive Schichtdicke der Polymermembran auf ein Minimum zu senken. Daher wurden im letzten Teil der Arbeit asymmetrische Membranen aus aromatischen Polyimiden hergestellt. Die aus Lösungen durch ein Phaseninversionsverfahren hergestellten asymmetrischen Membranen besitzen eine dünne Deckschicht im Bereich von 100-200 nm und eine dickere Stützstruktur, die einen steigenden Porositäts-Gradienten aufweist. Dabei stützen die Bereiche höherer Porosität die dünne Trennschicht ab und verleihen ihr mechanische Stabilität. Die Untersuchungen zeigten, dass solche Membranen aus den synthetisierten Polyimiden mit wenig Aufwand hergestellt und in der Gaspermeation eingesetzt werden können.

Nur aus Polymeren, die eine ausreichende Thermostabilität und eine gleichzeitige einfache Verarbeitbarkeit zu sehr dünnen Schichtdicken aufweisen, können erfolgreich asymmetrische Hochtemperaturmembranen hergestellt werden.

Zusätzlich wiesen die untersuchten Materialien eine gute Haftung der Edelmetallschichten auf. Es handelt sich somit um gut geeignete Materialien zur Herstellung von Edelmetall-Polymer-Kompositmembranen für die Wasserstoffabtrennung bei hohen Temperaturen.

Summary

One of the most important raw materials used in chemical production is hydrogen. For production purposes and for use in future fuel cell applications it has to be mostly pure. The bulk of the used hydrogen is produced by steam reforming and then cleansed by different complex technical methods. Therefore the use of membrane systems that can be integrated in the process and allow to produce pure hydrogen at elevated temperatures is highly appreciated.

Present membrane applications use free standing rare metal films that separate the hydrogen via an atomic solution-diffusion-mechanism. The metal allows the permeation of hydrogen and blocks the other gases. These membranes are not easy to handle mechanically and they are cost-intensive.

In this dissertation a new innovative approach was tested in context to a research project: The coating of a very thin (5-70 nm) rare metal layer on a thermostable polymer by argon sputtering. The metals and alloys used were platinum, palladium/copper ($\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$) and palladium/silver ($\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$), the sputter process was performed by project partners.

By lowering the thickness of the metal layer the use of membranes becomes more economical because the rare metal consumption decreases while the hydrogen productivity of the composite membrane increases. Porous materials are less suitable for the coating because the porosity of the surface restricts defect free metal deposition to thicker layers.

Different compromising aromatic polyimides have been synthesized as candidates because they exhibit next to good temperature resistance a high permeability for hydrogen of 550 barrer and a good selectivity for hydrogen to other gases, e.g. an ideal selectivity of 15,3 for hydrogen/nitrogen and 19,4 for hydrogen/methane. By using hydrogen selective materials as substrate the composite material still has a selectivity in case of damages or cracks in the selective metal layer.

From the synthesized and characterized materials some were excluded because of unsuitable adhesion of the metal coatings. The most compromising materials were the structural similar polyimides 6FDA-4MPD, 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1 and 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1. Contrary to the expectations the polymers without the acid group bearing DABA showed better metal adhesion than the DABA containing copolyimides. Therefore 6FDA-4MPD was chosen for the composite membrane design.

In order to investigate the thermally induced changes in the membrane materials a test setup was constructed to perform controlled aging studies at constant temperature and in inert atmosphere. The membranes were treated at a temperature in the range of 300°C-400°C for 24 hours under nitrogen to get clues about aging and degradation of the materials. This was especially important because the composite membranes showed a significant decrease of permeability for H₂/N₂ in long time measurements of the project partners. It was shown that neither aging nor degradation of the polymer is responsible for the decrease but the changes of the interface between polymer and metal coating.

By using a gas permeation setup the permeabilities and ideal selectivities for the system O₂/N₂ were measured in order to observe the influence of the thermal treatments on the membrane properties. It was shown that the (co-)polyimides show no loss of stability after treatments in the range of 300-400°C for 24 hours under nitrogen atmosphere. Observed changes in properties are increasing colouration, some loss of mechanical strength and insolubility of the membranes. In gas permeation tests the results of the raised density and crosslinking were seen by improved selectivity for O₂ and N₂ while the permeabilities for O₂, N₂ decreased.

Compared to the rare metal layers the polymeric materials are noticeably less permeable for hydrogen. In order to lower the permeation barrier it is important to use as thin active polymer layers as possible. The last part of the dissertation shows how asymmetric membranes were prepared from aromatic polyimide solutions by a phase inversion method. These membranes exhibit a thin selective

layer in the range of 100-200 nm and a much thicker substrate with an increasing gradient of porosity. The porous sections support the selective layer and add mechanical strength. The tests show that these membranes can be fabricated easily from the synthesized materials and used for gas permeation.

Only polymeric materials which show a sufficient thermostability and an easy processability towards very thin selective layers can be used for asymmetric high temperature membranes. Additionally the materials showed a good adhesion of the rare metal layers. In conclusion the materials are very suitable for the production of rare metal-polymer composites for hydrogen purification at high temperatures.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Wasserstoff ist eines der wichtigsten industriell genutzten Gase; die Weltproduktion lag 2005 bei ca. 600 Mrd. m³(STP [=1013 mbar, 0°C]). Ein Großteil des Wasserstoffs entstammt der Produktion aus fossilen Energieträgern^[1]. Der Deutsche Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband (DWV) zitiert auf seiner Website ältere Daten im Detail, diese sind in Tabelle 1.1.1 aufgelistet.

Tabelle 1.1.1: Weltweite H₂-Produktion im Jahr 2005 [Mrd. m³], Quelle DWV^[2]

Methode	Deutschland	Weltweit
Dampfreformierung	6,0	190
Partielle Oxidation von Schweröl	3,0	120
Benzinreformierung	2,5	90
Ethylenproduktion	3,6	33
Sonstige chemische Industrie	0,9	7
Chlor-Alkali-Elektrolyse	0,9	10
Kohlevergasung (Koksgas)	2,1	50
Summe	19,0	500

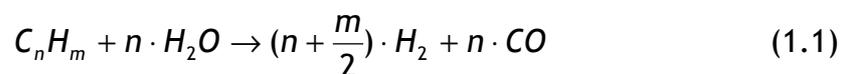
Der Hauptanteil des derzeit genutzten Wasserstoffs wird in der Industrie verbraucht. Unter anderem wird er als Reduktionsmittel, in der Ammoniakherstellung (Haber-Bosch-Verfahren), in der Kohlevergasung und zur Lebensmittelaufbereitung verwendet. Wasserstoff als Energiespeicher hat sich aufgrund hoher Kosten und der technischen Komplexibilität der Speicherung bisher nur in Spezialanwendungen wie der Raumfahrt oder in militärischen Anwendungen wie U-Booten durchgesetzt^[3].

Einige Experten erwarten eine Umstellung der bisherigen auf Kohlenstoffderivaten (Erdöl, Erdgas, Kohle) basierten Ökonomie auf eine „Wasserstoff-Wirtschaft“. Diese Umstellung auf Wasserstoff als Energiespeicher und -träger z.B. für Automobile ist

nicht schlagartig umsetzbar, sondern kann nur schrittweise über viele Jahre oder Jahrzehnte erfolgen^[4].

Für die Zeit des Übergangs, in der noch keine flächendeckende Versorgung mit Wasserstofftankstellen vorhanden ist, aber bereits Autos und Schiffe mit Brennstoffzellensystemen betrieben werden sollen, können Reformatverfahren wie die Dampfreformierung, partielle Oxidation oder Autothermal-Reforming die Versorgung sicherstellen. Bei diesen Verfahren wird durch geeignete Katalyse- und Reaktionsbedingungen ein Kohlenwasserstoff bzw. ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt.

Für die Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellenanwendungen ist die Dampfreformierung energetisch am besten geeignet^[5]. Dabei werden Kohlenwasserstoffe, im einfachsten Fall Methan, an einem Katalysator (Ni) mit Wasser umgesetzt. Die Reaktion verläuft je nach Prozess bei 500-900°C und Drücken von 30 bis 35 bar (Gleichung 1.1):



Das Kohlenstoffmonoxid kann anschließend in einer weiteren Stufe, der Wasser-Shiftgas-Reaktion, durch Oxidation zu CO₂ umgesetzt werden (Gleichung 1.2).



Dabei werden zwei Shift-Stufen durchlaufen: Ein Hochtemperatur-Shift, der bei Temperaturen von 310-450°C an Eisenoxid/Chromoxid-Katalysatoren abläuft und einem Tieftemperatur-Shift, der bei 210-240°C durch Kupfer und Zinkoxid katalysiert wird^[6]. In diesen zweistufigen Shift-Reaktoren wird eine Absenkung des CO-Gehaltes auf den Bereich unterhalb von 1 Vol% erreicht^[7]. Eine weitere Reinigung von CO ist durch komplexe Feinreinigungsstufen möglich.

Durch Einsatz einer Kompositmembran, die bei etwa 300°C funktionsfähig ist, kann die Wassergas-Shift-Stufe dahingehend verbessert werden, dass der Wasserstoff laufend aus der Reaktion entfernt wird. Dadurch kommt es zu einem höheren

Umsatz an CO bei gleicher Betriebstemperatur und die Wasserstoffausbeute steigt. Der größte Vorteil liegt darin, dass die Feinreinigungstufe überflüssig wird, die einen besonders hohen Reglungsaufwand erfordert. Dadurch kann die Größe des Gesamtsystems gesenkt werden.

Durch den Einsatz von Reformern wird somit der Betrieb von Brennstoffzellen mit herkömmlich verwendeten und weithin verfügbaren Kohlenwasserstoffen wie Erdgas, Alkoholen und Erdöl-Destillaten ermöglicht.

Die Katalysatoren (Pt, Pd) der derzeit eingesetzten protonenleitenden Brennstoffzellen (PEM, proton exchange membrane) reagieren bei den typischen Betriebstemperaturen von 60-120°C mit Kohlenmonoxid. Die an der Oberfläche des Katalysators freien Adsorptionsplätze werden bei diesen Temperaturen von CO blockiert, so dass der Wasserstoff nicht adsorbieren kann. Der Katalysator wird „vergiftet“. Daher ist es für Brennstoffzellenanwendungen wichtig, möglichst reinen Wasserstoff als Brennstoff einzusetzen. Auch Schwefelverbindungen binden bei niedrigen Temperaturen fest an die Edelmetalle und stören somit den Prozess.

Die Verwendung von Edelmetallmembranen zur Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellenanwendungen ermöglicht die Abscheidung von sehr reinem Wasserstoff. Neben der Reduktion von Vergiftungseffekten sinkt auch die Komplexität des Regelsystems, während die Lebensdauer der Brennstoffzelle steigt. Bisherige Forschungsmaßnahmen konzentrieren sich auf die Reduktion der Schichtdicke bei freitragenden Filmen, da die verwendeten Materialien wie Pd, Pt und deren Legierungen teuer sind. Durch Verringerung der Schichtdicke sind außerdem höhere Gasflüsse bei gleicher Membranfläche zu erreichen.

Sehr dünne Edelmetallfilme mit Dicken im Bereich weniger μm oder kleiner sind nicht freitragend herstellbar bzw. einsetzbar und müssen zur mechanischen Stabilisierung daher geträgert als Komposite-Membranen verwendet werden. Die Wahl eines geeigneten Trägermaterials ist dabei enorm wichtig. Es muss temperaturstabil und permeabel für Wasserstoff sein und eine hinreichend glatte Oberfläche besitzen, damit auch bei dünnen Schichten eine durchgehende, defektarme Edelmetallschicht entsteht.

1.2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Kompositmembranen zur Wasserstoffreinigung. Der gewählte Ansatz ist die Nutzung einer temperaturstabilen und für Wasserstoff permeablen Membran aus einem fluorhaltigen, aromatischen Polyimid als Trägermaterial mit einer für Wasserstoff hochselektiven Edelmetallschicht als Beschichtung ($< 1 \mu\text{m}$). Diese Edelmetall-Polymer-Komposite sollten für die Abtrennung von Wasserstoff aus Dampfreformat, aber auch für die Rückgewinnung von Wasserstoff aus Raffinerieprozessen und der Ammoniaksynthese angewendet werden.

Im Rahmen eines AiF-Projektes wurde mit den Arbeitsgruppen Dünnschichttechnologie von Prof. Dr. V. Buck, technische Physik, Universität Duisburg-Essen, und dem Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik von Prof. Dr. A. Heinzl, Universität Duisburg-Essen, zusammengearbeitet.

Die Arbeitsgruppe für Dünnschichttechnologie befasste sich mit der Beschichtbarkeit und der Optimierung der Haftung der Metallschichten auf den Polymermembranen, während im Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik die Hochtemperaturmessungen der Permeationseigenschaften der Polymermembranen und der Metall-Polymer-Komposite für H_2/N_2 bis 200°C untersucht wurden.

Die Entwicklung der Membranmaterialien, bestehend aus der Synthese und Charakterisierung der Polymere und der Herstellung der Membranen für weitere Beschichtung und Trennexperimente, wurde in Düsseldorf ebenso durchgeführt wie die Alterung der Membranen unter thermischer Belastung und die Untersuchung der daraus resultierenden Effekte.

Besondere Beachtung wurde dem Verhalten der Materialien bei Temperaturen ab 300°C gewidmet, da ab dieser Temperatur die Behandlung von Reformatgasen in der Wassergas-Shift-Stufe ermöglicht wird. Durch den Einsatz einer temperaturstabilen Kompositmembran zur Abtrennung des Wasserstoffes in der Wassergas-Shift-Stufe erhöht sich bei kontinuierlicher Abscheidung des

Reaktionsproduktes Wasserstoff der Umsatz des Kohlenmonoxids bei gleicher Prozesstemperatur im Vergleich zu einem herkömmlichen System. Dadurch entfällt eine weitere Stufe, die CO-Feinreinigung.

Im ersten Schritt des Projektes stand die Synthese verschiedener temperaturbeständiger Copolyimide und deren Charakterisierung im Mittelpunkt. Anschließend sollte anhand von Evaluationskriterien ein Material für die Kompositmembran festgelegt werden. Dabei war die Haftung der Edelmetallschichten das Ausschlusskriterium.

Die nächsten Schritte, die nach Auswahl des Polymers erfolgen sollten, waren Optimierung der Schichthaftung durch Anpassung der Beschichtungsparameter und die Untersuchung des Permeations- und Trennverhaltens der hergestellten Komposite.

In der vorliegenden Arbeit sollte besonders das Alterungs- bzw. Abbauverhalten der Membranen bei hohen Temperaturen und dessen Einfluss auf die Membraneigenschaften untersucht werden, um die technische Nutzbarkeit der synthetisierten Polyimide in Hochtemperatur-Kompositmembranen zu evaluieren.

Die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und das Permeations- und Trennverhalten sollten überprüft werden. Zur Untersuchung der Membranalterung sollte eine Apparatur zur kontrollierten Alterung konstruiert werden und damit Proben bei Temperaturen von 300-400°C getempert und anschließend eine Charakterisierung der Änderung der Permeationseigenschaften anhand von O₂/N₂-Messungen durchgeführt werden.

Zur technischen Realisierbarkeit sollte die Herstellung asymmetrischer Membranen näher untersucht werden, um einen möglichst hohen Wasserstoffdurchsatz für eine gegebene Membranfläche zu erzielen und Perspektiven für kommerzielle Anwendungen zu betrachten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Membranen

Membranen sind dünne Schichten, die dem Durchtritt von verschiedenen Stoffen jeweils unterschiedlich Widerstand leisten. Es existiert eine Vielzahl von Membranverfahren, die industriell genutzt werden. Einerseits lassen sich die Membranen durch ihre Struktur und Werkstoffe, andererseits über die Mechanismen des Stofftransportes differenzieren: Es wird unterschieden zwischen anorganischen Werkstoffen wie Keramiken, Zeolithen, Gläsern und Metallen und einer Vielfalt an organischen Polymeren, jeweils einsetzbar in Form von freitragenden Filmen oder als asymmetrische bzw. Kompositmembranen. In technischen Anwendungen werden asymmetrische Membranen fast ausschließlich in Form von Hohlfasern verwendet. Durch ihren geringen Durchmesser und die Möglichkeit, die Fasern zu bündeln, lassen sich große Membranflächen in kleine Module integrieren, weil enorm hohe Packungsdichten von 2000-5000 m²/m³ erreicht werden können^[8].

Bei den Trennmechanismen wird unterschieden zwischen porösen Membranen mit Porengrößen oberhalb 2 nm, die für Mikro-, Ultra- und Nanofiltration bzw. Umkehrosmose verwendet werden und nach dem Prinzip einer Filterung über Größenausschluss trennen, und Membranen mit kleinerer Porengröße, die nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus arbeiten. Bei den porösen Membranen sind die Poren miteinander verbunden oder durchziehen die Membran als Kapillaren. Die Trennleistung beruht auf dem Siebmechanismus, so dass kleinere Komponenten die Poren passieren können, während größere Komponenten zurückgehalten werden.

Beim Lösungs-Diffusions-Mechanismus lösen sich Stoffe im Membranmaterial, diffundieren durch die Membran und werden desorbiert. Die Trennung erfolgt über das unterschiedliche Sorptions- und Diffusionsverhalten der Stoffe. Somit lassen sich auch größere Komponenten eines Gemisches bevorzugt abtrennen, wenn das Membranmaterial eine geeignete Polarität und Struktur besitzt. Eine genauere

Beschreibung des Lösungs-Diffusions-Modells erfolgt in Abschnitt 2.3. Für alle Verfahren muss eine Triebkraft vorhanden sein, z.B. eine Druckdifferenz oder ein Konzentrationsgefälle.

Membranen können auch nach einem anderen Prinzip unterteilt werden: Symmetrische Membranen sind gleichförmig aufgebaut und besitzen auf beiden Seiten gleichartige Porengrößen. Asymmetrische Membranen besitzen dünne Deckschichten mit sehr kleinen Poren, die auf relativ grobporigen Stütz-Substraten aufgebracht sind. Auch Membranen mit gleichmäßigen Porengrößengradienten sind bekannt^[9]. Bis Ende der 90er Jahre wurden ausschließlich asymmetrische Membranen kommerziell zur Gastrennung eingesetzt^[10].

Weitere Differenzierungen finden hinsichtlich der Zusammensetzung von Membranen statt. Bei homogenen Polymermembranen handelt es sich um einphasige Filme, die entweder aus einem einzigen oder mehreren nicht phasenseparierten Polymeren bestehen. In heterogenen Membranen liegen mindestens zwei Polymere in verschiedenen Phasen bzw. Domänen vor. Dabei können sowohl übereinander liegende Schichten, als auch nicht vollständig gemischte Polymermischungen vorhanden sein.

2.2 Membranverfahren

Für die Anwendung von Membranen im Labormaßstab werden z.B. kleine Edelstahlzellen zur Vermessung flacher Membranen genutzt, in der technischen Anwendung werden größere Membranmodule verwendet, wobei vorzugsweise Hohl-fasermodule mit extrem großen Membranoberflächen zu Volumen-Verhältnissen eingesetzt werden. Kommerzialisiert wurden diese Ende der siebziger Jahre von Monsanto^[10].

Abbildung 2.2.1 zeigt schematisch einen Membranprozess: Bei der Trennung geht man von einem so genannten Feed aus, dem zu trennenden Gemisch und dem Permeat, das auf der Membranrückseite erhalten wird. Die flache Membran liegt dabei auf einem Edelmetallgitter oder einer porösen Metallsinterplatte auf.

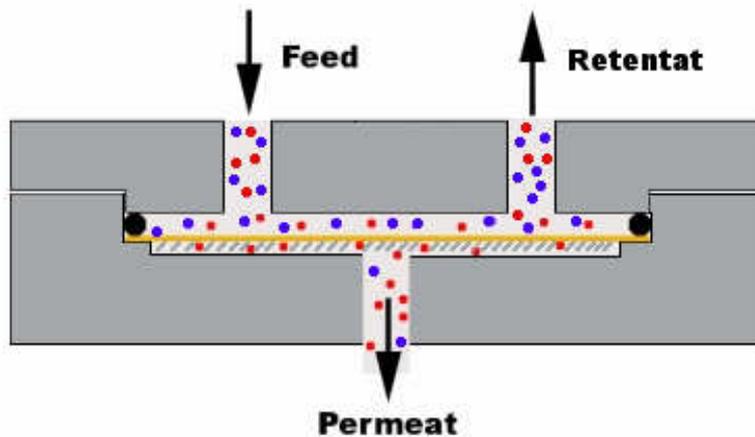


Abbildung 2.2.1: Schematische Darstellung eines Membranprozesses

Bei kontinuierlichen Prozessen entsteht durch die Änderung der Zusammensetzung des Feed-Gemisches das an mindestens einer Komponente abgereicherte Retentat. Die schematische Darstellung zeigt eine Membran in einer Messzelle. Das Oberteil der Messzelle drückt den schwarzen Dichtungsring (links und rechts als Kreis angedeutet) fest auf die Membran, die dadurch abgedichtet wird. Der Feed aus einer rot und einer blau dargestellten Komponente wird von oben zugeführt, das Permeat wird unten abgeführt. In der Darstellung permeiert die rote Komponente bevorzugt und reichert sich im Permeat an, während sie im Retentat abgereichert wird.

Bei den Labormessungen der Gaspermeation wird das Feed-Gemisch bei konstanter Temperatur über die Membran geführt. Durch die Abreicherung des Feed-Gemisches an mindestens einer Komponente werden neben den Permeatproben auch Feedproben entnommen und auf ihre Zusammensetzung geprüft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Reingasmessungen durchgeführt. Durch Bestimmung der Permeabilitäten von Sauerstoff und Stickstoff und der idealen Selektivität der beiden Gase wurden Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten des Materials erlangt. Bei Reingasmessungen stellt sich die Problematik der Abreicherung nicht, da nur eine Komponente vorliegt.

Den prozentualen Anteil der verschiedenen Membranverfahren zeigen die in Tabelle 2.2.1 aufgelisteten Daten, zusammengestellt nach Daten der Firmen Bayer

und Hoechst. Im Jahr 1998 lag die Verteilung der Membranverfahren in der chemischen und pharmazeutischen Industrie bei über 92 % porösen Membranen. Auffällig ist der niedrige Prozentsatz für die Gastrennung, obwohl von den zehn wichtigsten Grundstoffen der chemischen Industrie sechs bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen (Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Ethen, Propen)^[10].

Tabelle 2.2.1: Membranprozesse in der chemischen und pharmazeutischen Produktion (1998, Daten: Bayer, Hoechst)^[11]

Prozess	Anteil
Ultra-/Mikrofiltration	63,0%
Umkehrosiose/Nanofiltration	29,3%
Pervaporation/Dampfpermeation	3,6%
Gastrennung	2,6%
Elektrodialyse	1,5%

Der Großteil der industriell genutzten Gase wird durch kryogene Verfahren oder Adsorptions- und Waschverfahren gereinigt, meist reichen dabei niedere Reinheitsgrade, z.B. 40% O₂ für medizinische Anwendungen oder 99,9% N₂ als Schutzgas für Lebensmittel. Bei Reinheitsgraden unterhalb von 99,5% sind Membrananwendungen konkurrenzfähig^[12].

Kommerzielle Anwendung (siehe Tabelle 2.2.2) fanden Membranverfahren in der Rückgewinnung von Wasserstoff aus der Ammoniaksynthese. Dabei wurden ab 1980 von der Firma Permea Membranen aus Polysulfonen in Hohlfasermodule vermarktet. Ab den 1980er Jahren wurden auch Membranen zur Herstellung von O₂ und N₂ durch Ube, Medal und Generon kommerzialisiert^[13].

Membranen zur Abtrennung von CO₂ aus Erdgas zur Verhinderung von Korrosion von Pipelines und zur Erhöhung des Brennwertes werden seit Ende der 1980er Jahre gehandelt, die ersten Membranen bestanden aus Celluloseacetat (Separex, Cynara, GMS). 1994 folgte die Einführung von Polyimiden zur CO₂/CH₄-Trennung durch Medal^[13]. Problematisch ist dabei die durch das CO₂ hervorgerufene Quellung der Polymere und der daraus resultierende Verlust an Selektivität^[14, 15]. Diese

unerwünschten Effekte können durch Vernetzung der Materialien vermindert werden ^[16].

Tabelle 2.2.2: Weltweit kommerziell genutzte Membranprozesse: Anwendungen, Materialien (2000)^[13]

Anwendungen	Materialien
Stickstoff/Luft (75 Millionen \$/Jahr)	Polysulfone Polyimide
Wasserstoff-Abtrennung (25 Millionen \$/Jahr)	Polyaramide Tetrabromopolycarbonate
Erdgasaufreinigung (30 Millionen \$/Jahr)	Celluloseacetat
Dämpferückgewinnung, Luftentwässerung, andere (20 Millionen \$/Jahr)	Polyphenylenoxid Polyimide Silikonkautschuk

Von Interesse ist auch die Entschwefelung von Erdgas durch Abtrennung von H₂S (neben CO₂ und H₂O). Die Absenkung des Schwefelgehaltes wird immer wichtiger, da einige Ergasvorkommen sehr hohe Schwefelgehalte aufweisen. Neben der Entstehung von SO₂ bei der Verbrennung ist H₂S ungünstig für Anwendungen wie Brennstoffzellen und der Dampfreformierung. Hier haben sich Membrananwendungen gegenüber etablierten technischen Verfahren wie Hydrodesulfurierung und Adsorptionsverfahren noch nicht durchsetzen können ^[17, 18].

Vorteile von Trennverfahren mit Membranen sind der niedrige Energieeinsatz und die Handhabbarkeit, die große und kontinuierliche industrielle Prozesse ermöglicht.

2.3 Das Lösungs-Diffusions-Modell der Gaspermeation

2.3.1 Geschichte und Herleitung des Lösungs-Diffusions-Modells

Die Bezeichnung Gaspermeation wird für ein Membranverfahren verwendet, bei dem durch eine Triebkraft Gas durch eine Membran transportiert wird. Meist wird als Triebkraft ein Druckgradient eingesetzt, so dass zwischen Feed und Permeatseite einige bar Druckdifferenz vorliegen.

Erste Arbeiten zur Gastrennung mittels Membranen wurde 1833 von Mitchell veröffentlicht^[19]. Im Versuch beobachtete er die Abnahme des Auftriebs eines von ihm mit Wasserstoff gefüllten Ballons aus Naturkautschuk. Ausgehend von diesen Beobachtungen stellte er die Theorie auf, dass eine Diffusion des Gases durch die Kautschuk-Hülle des Ballons stattgefunden habe. 1866 wurden erste quantitative Messungen von Graham durchgeführt, der mit Naturkautschuk-Membranen O₂ und N₂ trennen wollte^[20]. Er stellte die Theorie auf, dass der Transport nicht durch Poren der Membran, sondern durch das Material der Membran selbst stattfindet. Darauf aufbauend entstand das Lösungs-Diffusions-Modell.

Es besteht aus drei Schritten: Zuerst findet eine Sorption des Gases auf der Feed-Seite statt. Daraufhin folgt eine Diffusion durch das Material und eine anschließende Desorption an der Permeatseite. Voraussetzung des Modells ist ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Grenzflächen der Membran und dem Gas bzw. Gasgemisch.

Im ersten Schritt muss sich das Gas im Polymermaterial lösen: Graham nutzte zur Beschreibung der Löslichkeit des Gases das Henry'sche Gesetz (Gleichung 2.1). Dieses ist bei niedriger Löslichkeit des Gases gültig und beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gasdruck der Gasphase und der Konzentration des Gases in der festen Phase (dem Membranmaterial):

$$p_i^F = H_c \cdot c_i^F \quad (2.1)$$

mit dem Henry'schen Koeffizient H_c [$\text{cm}^3 \text{ bar} / \text{cm}^3(\text{STP})$], der Konzentration des Gases i in der feedseitige Membrangrenzfläche c_i^F [$\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3$] und dem Partialdruck des Gases i im Feed p_i^F [bar]. (STP = Standard Temperature and Pressure: 0°C , 1,013 bar)

Der nächste Schritt des Modells beschreibt die Diffusion des gelösten Gases durch die Membran. Triebkraft ist dabei meist ein Druckgradient, der von der Feed- zur Permeatseite abnimmt. Fick beschrieb 1855 mit der heute 1. Fick'sches Gesetz (Gleichung 2.2) genannten Gesetzmäßigkeit die Diffusion von Gas durch eine Cellulosenitratmembran quantitativ ^[21]:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2.2)$$

mit der Diffusionsrate der Komponente i im stationären Zustand J_i [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2\text{s})$], dem Diffusionskoeffizienten D_i [cm^2/s] und dem eindimensionalen Konzentrationsgradienten senkrecht zur Membranfläche $\frac{dc_i}{dx}$.

Der dritte Teilschritt des Modells, die Desorption, lässt sich analog zur Sorption mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes beschreiben, weil die Konzentration des Gases in der Membran niedrig ist:

$$p_i^P = H_c \cdot c_i^P \quad (2.3)$$

Die Gleichgewichtskonzentration c_i eines permeierenden Gases i , das im Polymer gelöst ist, kann mit dem Partialdruck p_i in Beziehung gesetzt werden:

$$c_i = S_i(c, p) \cdot p_i \quad (2.4)$$

mit dem Löslichkeitskoeffizienten S_i [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{bar}$] als Funktion der Konzentration bzw. des Druckes.

Bei niedrigen Gaskonzentrationen im Polymer wird der Löslichkeitskoeffizient unabhängig von c oder p und Gleichung 2.4 geht über in das Henry'sche Gesetz:

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (2.5)$$

$$S_i = H_c^{-1} \quad (2.6)$$

Bei einer angenommenen Druck-Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_i ergibt sich durch Kombination aus den Gleichungen 2.2 und 2.5^[22] die Gleichung 2.7:

$$J_i = -D_i \cdot S_i \frac{dp_i}{dx} \quad (2.7)$$

mit der Diffusionrate des permeierenden Stoffes i unter steady state-Bedingungen J_i [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{s}$]

Nach Integration von Gleichung 2.7 über die Membrandicke und durch Kombination mit Gleichung 2.8 ergibt sich Gleichung 2.9.

$$P_i \equiv S_i \cdot D_i \quad (2.8)$$

mit der Permeabilität P_i

$$J_i = \frac{P_i(p_i^F - p_i^P)}{\delta} \quad (2.9)$$

mit der Membrandicke δ und dem Partialdruck im Feed p_i^F und dem Partialdruck im Permeat p_i^P

Durch Umformung erhält man Gleichung 3.9:

$$P_i = \frac{J_i \cdot \delta}{(p_i^F - p_i^P)} \quad (2.10)$$

mit der Permeabilität $P_i \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})} \right]$.

P_i wird gewöhnlich in barrer angegeben. Dabei gilt:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})} \right] \quad (2.11)$$

Die Trennung von Wasserstoff aus Gasmischen an Metallmembranen verläuft nach einem modifizierten Lösungs-Diffusions-Mechanismus, bei dem der Wasserstoff an der Oberfläche einer Edelmetallmembran (Pt, Pd und bestimmte Legierungen) adsorbiert und in Atome dissoziiert. Diese werden dann vom Edelmetall absorbiert und diffundieren durch die Schicht, bevor sie auf der Rückseite der Metallmembran rekombinieren und desorbiert werden.

Während der Löslichkeitskoeffizient durch die Wechselwirkungen der permeierenden Komponente mit dem Membranmaterial, das freie Volumen des Polymers und durch die Kondensierbarkeit des Gases bestimmt wird und eine thermodynamische Größe ist, handelt es sich beim Diffusionskoeffizienten um eine kinetische Größe, die sowohl von der Beweglichkeit und Form der permeierenden Moleküle in der Membran, als auch der Beweglichkeit und Packungsdichte der Polymerketten abhängig ist^[23].

Die Selektivität einer Membran wird mit dem Trennfaktor α angegeben. Neben dem realen Trennfaktor existiert ein idealer Trennfaktor, der durch Reingasmessungen bestimmt werden kann. Per Definition ist i die bevorzugt, j die schlechter permeierende Komponente. Somit ergibt sich α_{ideal} aus dem Quotienten der Permeabilitäten von i und j :

$$\alpha_{ideal} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i \cdot S_i}{D_j \cdot S_j} \quad (2.12)$$

$\frac{D_i}{D_j}$ ist die Diffusionsselektivität und $\frac{S_i}{S_j}$ die Löslichkeitsselektivität. Beide Größen beschreiben den jeweiligen Anteil an der Gesamtselektivität.

Der ideale und der reale Trennfaktor weichen fast immer voneinander ab. Schneller permeierende Gasteilchen können langsamer permeierende Gasteilchen durch Stöße vorantreiben. Der reale Trennfaktor zeigt daher Abweichungen gegenüber dem idealen. Für Gasmischungen, bei denen ein oder mehr Gase in der Membran stark sorbieren, liegen die Werte deutlich niedriger, da durch Quellung alle Komponenten stärker permeieren können^[18].

Das Lösungs-Diffusions-Modell idealisiert einige Bedingungen, deren Einfluss nicht zu vernachlässigen ist. Dazu gehören die Wechselwirkungen der Permeanden untereinander und die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten D und ζ ^[24].

2.3.2 Freies Volumen

Als das freie Volumen wird der Anteil des Volumens eines Polymers bezeichnet, der nicht mit Kettensegmenten ausgefüllt ist.

Hauptsächlich wegen limitierender Bindungswinkel durch funktionelle Gruppen, Substituenten, aber auch durch sterische Hinderung, Verschlaufungen und geringe Packungsdichte entstehen diese Hohlräume in Polymeren.

$$V_f = V_T - V_0 \quad (2.13)$$

mit dem freien Volumen V_f , dem molaren Volumen des Polymers bei Temperatur T und dem molaren Volumen des Polymers bei $T = 0$ K, V_0 .

V_T [cm³/mol] ist über die die Molmasse [g/mol] und die Dichte [g/cm³] des Polymers berechenbar. V_0 kann durch folgende Näherung bestimmt werden:

$$V_0 = 1,3 \cdot V_w \quad (2.14)$$

mit V_w als dem van-der-Waals-Volumen, das über eine Gruppenbeitragsmethode nach Bondi bestimmt werden kann ^[25].

Das freie Volumen steht den Polymersegmenten als Raum für Rotationen und Translationen zur Verfügung. Amorphe Polymere besitzen im Allgemeinen ein größeres freies Volumen als kristalline Polymere. Bei diesen liegt eine höhere Ordnung der Polymerketten und somit auch höhere Packungsdichte vor. Bei amorphen Polymeren ist die Permeabilität höher, da das hohe freie Volumen es

den Permeanden ermöglicht, sich zu lösen und durch das Material zu diffundieren. In kristallinen Bereichen ist der Transport im Gegensatz dazu sehr gering. Je größer der Anteil des freien Volumens am Gesamtvolumen des Polymers ist, desto schneller können die Gasmoleküle und Kettensegmente ihre Plätze tauschen. Ist die Wahrscheinlichkeit einen freien Hohlraum zu finden für die Gasteilchen hoch, steigt ihre Beweglichkeit.

Die Mobilität des Permeanden hängt massiv von dem zur Verfügung stehenden freien Volumen ab. Der Transport findet durch Platzwechsel der rotierenden Kettensegmente mit den permeierenden Teilchen statt. Nach dem Modell von Pace springen die Teilchen des Permeanden durch Kanäle von einer Lücke zur nächsten und durchdringen so die Membran^[26]. Das bedeutet, dass für die Teilchen ein hinreichend großer Kanal zum nächsten Hohlraum existieren muss. Steigt der Anteil des freien Volumens, nimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher Kanäle innerhalb eines bestimmten Zeitraumes zu.

Sobald sich nach der Bewegung in die nächste Lücke der Kanal wieder schließt, ist der Sprung abgeschlossen. Dieses Modell zeigt auch eine Beschreibung der Selektivität: Bei großen Kanälen, die durch starke Segmentbewegungen verursacht werden, wird allen vorhandenen Gasteilchen die Durchdringung der Membran ermöglicht, während kleinere Kanäle bevorzugt die kleineren Gasteilchen permeieren lassen.

2.3.3 Freitragende Membranen und asymmetrische Membranen

Freitragende Membranen bestehen aus einer dünnen Schicht eines Materials, die bei den Anwendungsbedingungen mechanisch stabil bleibt und eine Trennung ermöglicht. Freitragende Filme können aus Metallen, Keramiken, Gläsern und Polymeren hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden freitragende Polyimidfilme mit Dicken im Bereich von 20 bis 50 μm untersucht.

Durch die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke und der Permeation ergibt sich, dass es für Membrananwendungen

von Vorteil ist, möglichst dünne Schichten zu erzeugen. Da Polymerfilme unterhalb einer Schichtdicke von ca. 10 µm nicht mehr freitragend gehandhabt werden können, da sie keine ausreichende mechanische Stabilität mehr aufweisen, müssen sie geträgert werden. Möglich ist z.B. die Aufbringung auf ein geeignetes Substrat als Trägermaterial, das den Permeanden im Idealfall nur geringen oder keinen Widerstand leistet. Bringt man z.B. einen Polymerfilm auf ein anderes Material wie einen keramischen Träger auf, handelt es sich um eine Kompositmembran.

Bei den hier beschriebenen asymmetrischen Polymermembranen bestehen aktive Schicht und Träger aus demselben Material, einem aromatischen Polyimid, sind aber bedingt durch die Herstellung von unterschiedlicher Struktur: Die aktive dünne Schicht ist frei von durchgehenden Poren und nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus selektiv, die Unterstruktur ist porös und für Gase sehr gut passierbar. Diese asymmetrischen Membranen werden durch ein Phasen-Inversionsverfahren hergestellt. Dabei wird das Polymer in einer geringen Menge einer empirisch bestimmten Mischung aus leicht flüchtigen Lösungsmitteln gelöst und auf ein geeignetes Substrat appliziert. Dann wird gewartet, bis ein Teil des Lösungsmittels der hochviskosen Lösung verdampft ist und auf der Oberseite des Films eine durchgängige Membranschicht oberhalb einer weiterhin flüssigen Schicht entstanden ist. Durch Einbringung in ein Nichtlösungsmittel wird die noch flüssige Polymerlösung aufgequollen und ausgefällt.

Dadurch entsteht eine asymmetrische Membran: Von der dünnen Lösungs-Diffusionsschicht auf der Oberfläche zur porösen Unterstruktur, die die dünne obere aktive Membranschicht mechanisch stützt, verläuft ein Gradient. Die Porosität des Materials nimmt zu. Die porösen Bereiche weisen für die Permeation von Stoffen aber nur einen geringen Widerstand auf. Durch die Herstellung von asymmetrischen Membranen lassen sich gegenüber einer ähnlich dicken freitragenden porenfreien Membran deutlich höhere Stoffflüsse erreichen. Bei der Herstellung der asymmetrischen Membranen wird ausgehend von den empirisch ermittelten Werten aus der Literatur^[27, 28] gearbeitet.

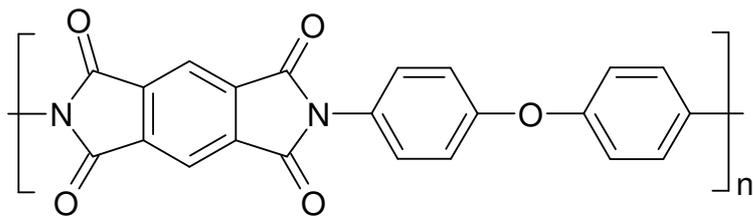
Die Herstellung von asymmetrischen Membranen wurde untersucht, um einen möglichst hohen Gasdurchsatz pro Volumen Membranmodul zu erzielen. Nach

Vorversuchen mit Matrimid[®] 5218, einem kommerziell gehandelten Polyimid der Firma Huntsman, wurde als Material das in dieser Arbeit synthetisierte Polyimid 6FDA-4MPD genutzt. Durch Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop war eine Abschätzung der Schichtdicke möglich und ließ sich mit der Abdampfzeit korrelieren. Außerdem wurden die Permeationseigenschaften der Membranen untersucht und mit denen von freitragenden Membranen verglichen.

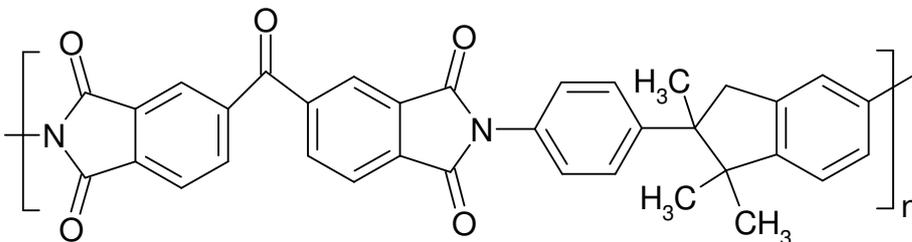
2.4 Polyimide als Membranmaterial

Aromatische Polyimide sind aufgrund ihrer Eigenschaften wie hoher Lösungsmittelbeständigkeit, niedriger Dielektrizitätskonstante und thermischer Stabilität vielen anderen Polymeren überlegen^[29]. Durch ihren relativ hohen Preis ist ihr Einsatz aber nur für bestimmte Anwendungen gerechtfertigt, dabei handelt es sich besonders um den Einsatz in Hochtemperaturumgebungen (Luft- und Raumfahrt), in der Elektronik- und Druckindustrie oder als Membranmaterial zur Auftrennung von Gasen und dampfförmigen bzw. flüssigen Stoffgemischen. Besonders im Bereich der Gastrennung sind schon viele Polyimide untersucht worden^[30].

Die Strukturformeln der kommerziell als Folien oder Granulat erhältlichen aromatischen Polyimide Kapton[®] (DuPont) und Matrimid[®] (Huntsman) sind in Abbildung 2.4.1 dargestellt. Kapton[®] wird hauptsächlich als Schutz- und Isoliermaterial eingesetzt^[31]. Matrimid[®] wird als Hochtemperaturkleber und für die Anwendung in der Gastrennung vermarktet.



Kapton



Matrimid

Abbildung 2.4.1: Strukturformeln von Kapton® und Matrimid®

Bei der Synthese von aromatischen Polyimiden müssen einige Punkte beachtet werden, da es sonst zu niedrigen Umsätzen und Molmassen kommt. Die Reaktion verläuft als Stufenwachstumsreaktion. Diese Polykondensationsreaktion verläuft nach den Gesetzmäßigkeiten^[32], die Carothers in der 1930er Jahren ermittelte:

$$P_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (2.15)$$

Mit dem Polymerisationsgrad P_n , dem Umsatz p und dem Verhältnis der funktionellen Gruppen r .

Bei equimolarem Einsatz der funktionellen Gruppen vereinfacht sich Gleichung 2.15 zu:

$$P_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (2.16)$$

Die Gleichung 2.16 zeigt, dass bei geringen Umsätzen nur niedrige Polymerisationsgrade erhalten werden. Beispielweise liegt bei einem Umsatz von 50% der Polymerisationsgrad bei 2, bei 95% bei 20 und bei 99% bei 100.

Daher ist in der Praxis neben dem equimolaren Einsatz der Monomere (bzw. bei abweichender Anzahl der funktionellen Gruppen deren Equimolarität) eine sehr genaue Einwaage und eine sorgfältige Reinigung der Monomere notwendig, da geringe Spuren von Verunreinigungen zu schlechten Umsätzen und somit niedrigen Polymerisationsgraden führen.

Die Synthese der Polyimide erfolgt in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon unter Addition von Diaminen an Dianhydride bei Raumtemperatur^[29] oder mäßiger Erwärmung^[33]. Anschließend wird die entstandene Polyamidsäure chemisch imidiert, indem unter Abspaltung von Wasser eine intramolekulare Reaktion zum Polyimid abläuft (s. Abbildung 2.4.2). Zur Entfernung des Wassers wird eine Mischung aus einem Carbonsäureanhydrid (z.B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid) und eine zum Anhydrid equimolare Menge Amin (z.B. Pyridin, Trialkylamin) als Überschuss hinzugegeben^[29].

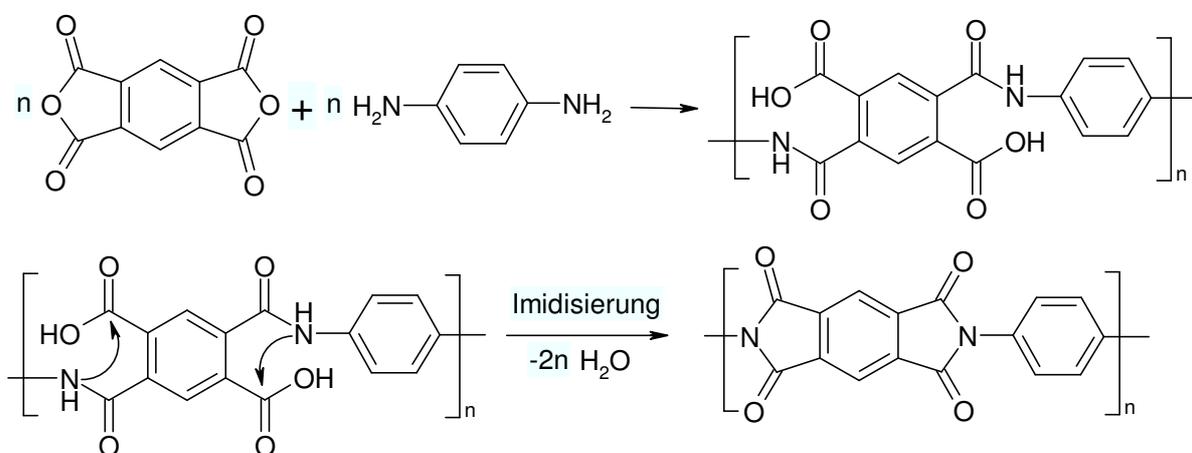


Abbildung 2.4.2: Reaktion der Monomere zur Polyamidsäure und zum Polyimid

Alternativ zur chemischen Imidisierung kann auch thermisch imidiert werden. Dabei wird die Polyamidsäure auf Temperaturen zwischen 250 und 350°C erwärmt und das Kondensat durch Verdampfung entfernt. Dadurch erfolgt kein Zusatz von weiteren Chemikalien, die im Anschluss durch Waschen des Polymers entfernt werden müssen, wie dies bei der chemischen Imidisierung der Fall ist. Nach kurzer Erhitzung (z.B. 60 min) ist die thermische Imidisierung abgeschlossen^[34].

Es sind auch andere Wege der Polyimidsynthese, z.B. die Umimidierung denkbar. Dabei wird das Dianhydrid vollständig mit einem flüchtigen Alkylamin oder Ammoniak umgesetzt. Das gebildete Imin ist weit weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Verunreinigungen als das eingesetzte Dianhydrid. Anschließend wird es mit dem aromatischen Diamin versetzt und die Bedingungen so gewählt, dass das flüchtige Monoamin entfernt wird^[29].

Polyimide eignen sich sehr gut als Membranmaterial besonders für die Gaspermeation und wurden bereits vielfältig untersucht. Die meisten aromatischen Polyimide besitzen relativ ähnliche Sorptionsselektivitäten. Aber durch ihre unterschiedliche Struktur ergeben sich deutliche Unterschiede in den Diffusionsselektivitäten: Je nach verwendeten Dianhydriden und Diaminen, werden unterschiedliche Membraneigenschaften in Bezug auf Permeabilität und Selektivität durch Änderung der Diffusionsselektivität erhalten^[18].

Das bereits gezeigte Kapton[®] besitzt eine hohe Packungsdichte und ein geringes freies Volumen. Dadurch ist es für Gase relativ schlecht permeabel und wird vorwiegend als Barrierematerial verwendet. Im Vergleich zeigen die in Abbildung 2.4.3 gezeigten Polyimide deutlich andere Gaspermeationseigenschaften.

Das Kapton, hier als PMDA-ODA (aus Pyromellithsäureanhydrid und 4,4'-Oxydianilin) bezeichnet, wird mit 6FDA-ODA (aus 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid und 4,4'-Oxydianilin) und 6FDA-4MPD (aus 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid und 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylen-diamin) verglichen. Die Permeabilitäten, Selektivitäten und das freie Volumen der Polymere sind in Tabelle 2.4.1 festgehalten.

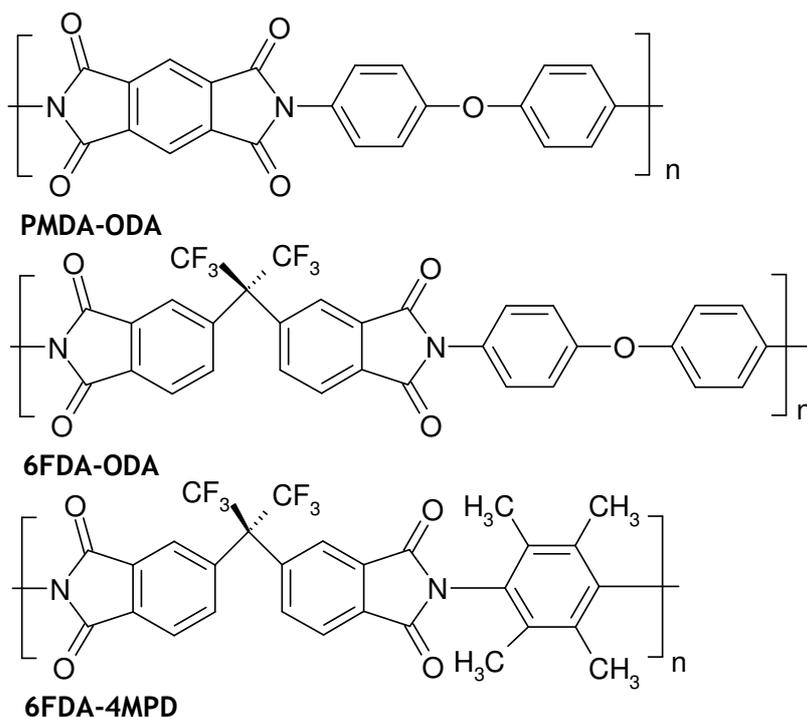


Abbildung 2.4.3: Strukturformeln von PMDA-ODA (Kapton), 6FDA-ODA, 6FDA-4MPD

Tabelle 2.4.1: Vergleich der Permeabilitäten und Selektivitäten (35 °C, 10 atm bzw. 2 atm für O₂) und des freien Volumens^[30, 35, 36]

Polymer	P(He) [barrer]	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$	P(O ₂) [barrer]	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	V _f
PMDA-ODA	8,0	134,9	0,61	6,1	0,129
6FDA-ODA	51,5	135,4	4,34	5,2	0,165
6FDA-4MPD	362,0	13,2	122,0	3,4	0,182

Wird das Dianhydrid PMDA durch 6FDA ersetzt, zeigt sich als Trend eine deutliche Zunahme der Permeabilität für alle Gase: Für Helium zeigt sich eine Zunahme von 540% bei annähernd konstanter He/CH₄-Selektivität. Im Falle von Sauerstoff beträgt die Steigerung der Permeabilität 600%, während die Selektivität für O₂/N₂ um 15% sinkt.

Die Gründe dafür liegen in der Art, wie das Polymer sich packen kann: Das 6FDA unterdrückt durch sterische Hinderung eine höhere Packungsdichte, wodurch die Permeabilität steigt und die Selektivität etwas sinkt. Gleichzeitig sorgen die C(CF₃)₂-Gruppen für eine deutlich verringerte Segment-Beweglichkeit und verringern dadurch die Permeabilität etwas, während die Selektivität stärker ansteigt. Beide Effekte addieren sich zu einem drastischen Anstieg der Permeabilität bei mäßigem Verlust an Selektivität bzw. gleich bleibender Selektivität^[37]. Dadurch zeigt sich, dass nicht nur der Anteil des freien Volumens, sondern auch dessen Größenverteilung für die Selektivität entscheidend ist.

Durch die Verwendung von 6FDA-4MPD wird die Permeabilität für Helium noch einmal deutlich um 600 % im Vergleich zum 6FDA-ODA gesteigert, während die Selektivität für He/CH₄ um 90 % gesenkt wird. Im Falle von Sauerstoff ist der Effekt noch größer: Die Permeabilität steigt um 2700 %, während die Selektivität um ein Drittel abnimmt. Statt der Etherbrücke des ODA, die eine gewisse Segment-Beweglichkeit eingebracht hat, ist nun ein starres Element vorhanden. Der Phenylring ist durch die sperrigen Methylgruppen gegenüber dem 6FDA verdrillt und gleichzeitig in seiner Drehung blockiert. Dadurch kommt es zu einer geringeren Packungsdichte und einer geringeren Segmentbeweglichkeit. Bei den

kleineren Gasen wie Helium kommt es daher neben der Zunahme an Permeabilität zu einem deutlichen Verlust an Selektivität. Bei Sauerstoff/Stickstoff ist der Effekt der Selektivitätsabnahme weniger groß, die beiden Gase besitzen ähnliche kinetische Durchmesser.

Lin et al. zeigten am Beispiel der 6FDA-Polyimide mit den Diaminen 4MPD und pPD (para-Phenylendiamin), dass bei Verwendung mehrerer Diamine, die zu unterschiedlichen Trenneigenschaften führen, durch verschiedene stöchiometrische Verhältnisse die Eigenschaften des Copolyimids eingestellt werden können. Dafür bestimmten sie in der Gastrennung die Permeabilitäten für verschiedene zusammengesetzte (Co-)Polyimide aus 6FDA-4MPD:6FDA-pPD (Tabelle 2.4.2)^[35].

Tabelle 2.4.2: Vergleich der Permeabilitäten und Selektivitäten (35°C, 10 atm) und des freien Volumens^[35]

Polymer	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α(O ₂ /N ₂)	V _f
6FDA-4MPD	125,0	35,5	3,52	0,135
6FDA-4MPD:6FDA-pPD 4:1	64,8	16,9	3,84	0,130
6FDA-4MPD:6FDA-pPD 1:1	33,8	7,7	4,37	0,123
6FDA-4MPD:6FDA-pPD 1:4	13,9	2,8	4,95	0,115
6FDA-pPD	4,2	0,8	5,30	0,110

Beim Vergleich der Gaspermeationseigenschaften einer Vielzahl von Polymeren zeigt sich, dass diese oft innerhalb einer Polymerklasse in enger Beziehung zueinander stehen. Bei niedriger Selektivität zeigen die Materialien hohe Permeabilitäten, bei hoher Selektivität niedrigere Permeabilitäten. Aromatische Polyimide zeigen in der Gaspermeation im Vergleich bei gleicher Selektivität höhere Permeabilitäten als die meisten anderen Polymere^[38, 39] und haben sich daher z.B. in der Stickstoffherstellung mit Membranen als Membranmaterialien durchgesetzt^[13].

Zusammenfassend zeigt sich somit die Vielfältigkeit von aromatischen Polyimiden im Einsatz als Membran: Gute mechanische Stabilität, Resistenz gegen hohe

Temperaturen und die Einstellbarkeit der Trenneigenschaften in Abhängigkeit der gewählten Monomere.

Für das Ziel des Projektes, thermostabile Polymerfilme als Grundlage für Kompositmembranen zu synthetisieren und zu charakterisieren, wurde das Diananhydrid 6FDA wegen der bereits beschriebenen positiven Auswirkung auf Löslichkeit und Permeationseigenschaften der daraus synthetisierten Polyimide ausgewählt.

Bei den Diaminen wurde unter anderem das ODA (4,4'-Oxydianilin) gewählt, da es ein übliches Monomer für die Herstellung von aromatischen Polyimiden ist. Durch die Etherbrücke besitzt das daraus synthetisierte Polyimid eine gewisse Flexibilität. Das 6FpDA (4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-dianilin) besitzt wie das gewählte Dianhydrid CF_3 -Gruppen; die daraus synthetisierten Polyimide weisen dementsprechend ähnlich gute Permeations- und Löslichkeitseigenschaften auf^[30]. Das Diamin 4MPD (2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin) erschwert durch die Methylgruppen am Phenylring die Rotation der Polyimidketten und erhöht das freie Volumen des Polymers deutlich. Deshalb weisen Polyimide auf 4MPD-Basis im Vergleich zu den ODA oder 6FpDA enthaltenden Polyimiden deutlich gesteigerte Permeabilitäten auf^[30, 36].

Das verwendete Diamin DABA (3,5-Diaminobenzoessäure) wurde jeweils als Comonomer in verschiedenen Verhältnissen (4:1, 20% bzw. 9:1 10%) verwendet, um das Polymermaterial zu funktionalisieren. Die Säuregruppe des DABA lässt die weitere Modifizierung zu, z.B. Vernetzung^[23]. Außerdem wurde erwartet, dass die Säuregruppen für eine gute Haftung zwischen der Metall-Beschichtung und dem Polymermaterial sorgen^[40]. Das 6FDA-4MPD ohne DABA-Anteile wurde für Reproduzierbarkeitsmessungen der Apparatur als Referenzmaterial eingesetzt.

2.5 Alterung der Membranen / Thermische Behandlungen

Für die Anwendung der Membranen in Prozessen ist es wichtig, die Alterung der Materialien zu untersuchen. Dabei wird unterschieden zwischen der Alterung bei

Raumtemperatur, in der englischsprachigen Literatur als „physical aging“ benannt und der beschleunigten Alterung bei erhöhten Temperaturen. Die Temperaturbehandlungen werden in der Literatur in verschiedene Klassen unterteilt: Die Behandlung bei Temperaturen knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur wird als „annealing“ - deutsch Temperung -, „quenching“ - wird als Temperung mit anschließender Abschreckung des Materials- und „carbonisation“ als die Karbonisierung des Materials bezeichnet.

Die Temperaturen, die im Bereich jenseits der Trocknungstemperaturen, aber unterhalb der Temperaturen der Karbonisierung liegen, werden in der englischsprachigen Literatur auch zusammenfassend „intermediate“ genannt^[41, 42]. Interessant an diesem Bereich sind die verschiedenen Effekte, die gleichzeitig auftreten können: Neuordnung der Polymerketten, Verdichtung und Vernetzung des Materials.

Die physikalischen Alterungsprozesse beginnen, sobald die Polymere in Form von freitragenden Filmen, Kompositen oder asymmetrische Membranen vorliegen. Durch die Herstellung aus Lösungen entstehen Fehlstellen. Daher sind zusätzlich zu dem immer vorhandenen freien Volumen noch Volumenelemente vorhanden, in denen Polymersegmente wenig dicht gepackt sind. Durch die Alterung verdichten sich diese Segmente und einige Eigenschaften wie z.B. die Dichte, Permeabilität und Selektivität des Polymers verändern sich.

Das erklärt auch die Tatsache, dass bei gleicher Polymerzusammensetzung Effekte beobachtet werden, wenn Membranen aus unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt werden. Recio et al. fanden heraus, dass durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel sowohl die Glasübergangstemperatur als auch die Permeabilität und Selektivität verschiedene Werte annehmen^[43]. Gründe sind unterschiedliche Affinitäten zwischen den Lösungsmitteln und dem Polymer und verschieden schnelle Abdampfgeschwindigkeiten. Am Beispiel von 6FDA-6FpDA wurden Membranen aus fünf verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. Dabei zeigten aus Dichlormethan hergestellte Membranen eine um 22% höhere Sauerstoffpermeabilität als solche Filme, die aus N,N-Dimethylacetamid hergestellt wurden, während die Selektivität konstant blieb.

Packungsdefekte werden durch Kompaktierung und Reorganisation der Polymerketten über die Zeit entfernt und die Ordnung der Polymerketten erhöht^[44, 45]. Es wurde beobachtet, dass dünne Schichten deutlich schneller altern als dicke. Zhou et al. haben die physikalische Alterung von Membranen aus 6FDA-4MPD verschiedener Dicken (0,5 µm, 1,8 µm, 4,3 µm, 45,8 µm) bei 35 °C miteinander verglichen und dabei herausgefunden, dass die dünneren Schichten signifikant schneller altern als dickere. Alle Proben wurden kurz unterhalb der Glasübergangstemperatur aufgeheizt (keine Angabe der Atmosphäre) und dann bei 35 °C gelagert. Bereits nach 270 Stunden zeigte der 500 nm Film eine um 25% gegenüber dem initialen Wert abgesenkte Sauerstoff-Permeabilität^[46]. Lin und Chung fanden hingegen eine Abnahme der Sauerstoff-Permeabilität von 36% des initialen Wertes für dicke (50 µm) Membranen aus 6FDA-4MPD nach 280 Tagen Lagerung bei 35 °C^[47].

Polymere weisen z.T. auch sekundäre Übergangstemperaturen, in der Literatur sub- T_g genannt, auf. Untersuchungen von Comer et al. zeigen, dass solche sub- T_g z.B. im aromatischen Polyimid Matrimid[®] auftreten. Während der T_g bei 313 °C auftritt, zeigen sich zwei sub- T_g bei 80 °C und -112 °C. Diese stehen im Zusammenhang mit der physikalischen Alterung bei niedrigeren Temperaturen^[48].

Neben der Abhängigkeit der Alterung von der Schichtdicke existiert auch eine starke Abhängigkeit von der Temperatur: Kawakami et al. haben gezeigt, dass dicke Membranen (50 µm) in heißen Umgebungen, d.h. knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur im Vergleich zu gleich dicken Schichten bei Temperaturen um Raumtemperatur sehr schnell altern^[49]. Um bei dicken Schichten eine schnelle Alterung zu beobachten, ist die Behandlung bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur notwendig. Bei den bereits erwähnten Temperungsprozessen knapp unterhalb des T_g verdichten sich die Materialien und erreichen höhere Ordnungen. Dabei kommt es zu einer Verstärkung der Ausbildung von intermolekularen und intramolekularen Charge-Transfer-Komplexen zwischen Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren und von π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Segmenten^[50-52].

Diese Effekte führen in der Gaspermeation zu einer Absenkung der Permeabilität und einer Steigerung der Selektivität, da die Mobilität der Segmente eingeschränkt wird und gleichzeitig eine Orientierung der Aromaten zu Schichtbildungen führt.

Die Temperung über den T_g hinaus führt zu einem gegenteiligen Effekt: Wenn das Polymer nach Temperung bei Temperaturen über T_g abgeschreckt, also schnell abgekühlt wird, wird in den Permeationseigenschaften eine Steigerung der Permeabilität und eine Absenkung der Selektivität beobachtet. Die Ordnung im Polymer wird durch die Bewegung der Segmente gesenkt. Anschließend beginnt der Film wieder physikalisch zu altern.

Temperung weit oberhalb der Glasübergangstemperatur (je nach Polymer z.B. 500 - 800 °C) in oxidativer Atmosphäre führt zu einer Karbonisierung des Materials. Dabei werden durch kontrollierte Degradation die funktionellen Gruppen zerstört, bis schließlich ein Großteil des Polymers aus Kohlenstoff und Graphit-artigen Strukturen besteht. Ein Anteil an funktionellen Gruppen bleibt je nach Temperungstemperatur und Dauer bestehen, so dass das karbonisierte Material tendenziell Eigenschaften des Ausgangsmaterials aufweist. Der Grad der Umwandlung zu Graphit und amorphem Kohlenstoff kann durch Röntgenweitwinkel-Diffraktometrie bestimmt werden^[42, 53].

Die karbonisierten Materialien besitzen extrem hohe Permeabilitäten. Als Beispiel hat sich in Arbeiten von Barsema et al. nach Temperung von Matrimid® bei 525 °C eine um 2500% gesteigerte Sauerstoff-Permeabilität (40,2 zu 1,6 barrer) gezeigt, während die ideale Selektivität für O_2/N_2 von 8,2 auf 4,6 um 56% absank^[41].

Im Verlaufe der hier gezeigten Untersuchungen wurden aromatische Polyimide miteinander verglichen, die durch den Einbau des DABA (3,5-Diaminobenzoesäure) freie Säuregruppen trugen und analoge Strukturen ohne DABA. Kim et al. zeigten den Einfluss des DABA auf die physikalische Alterung von verschiedenen 6FDA-Polyimiden. Sie untersuchten dazu zwei Polyimide und die dazu gehörigen zwei Copolyimide mit DABA. Die Strukturen der untersuchten Polymere 6FDA-6FpDA, 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 2:1 und 6FDA-DAM und 6FDA-DAM: 6FDA-DABA 2:1 sind in Abbildung 2.5.1 dargestellt.

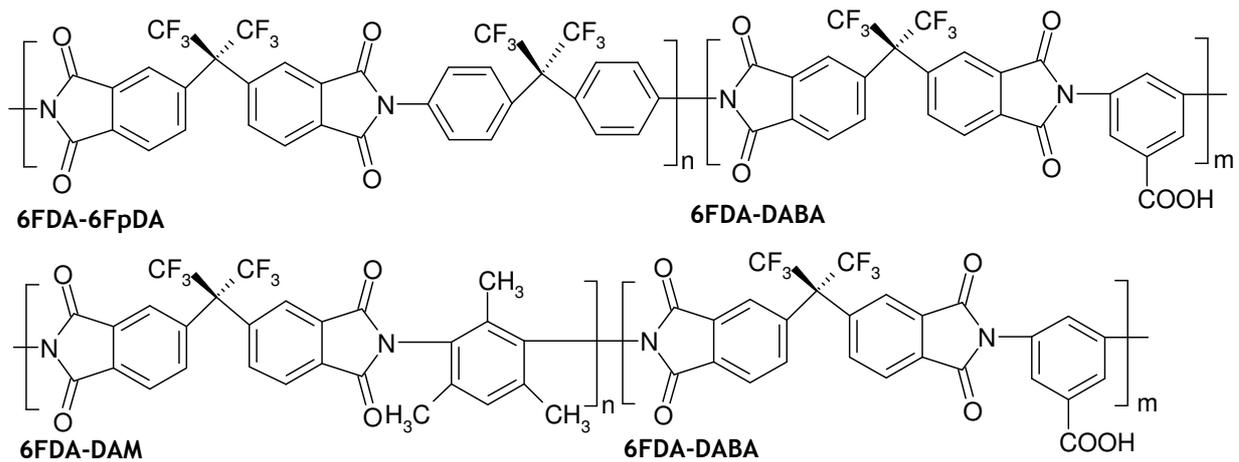


Abbildung 2.5.1: Strukturformeln von 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA n:m und 6FDA-DAM:6FDA-DABA n:m

Sie fanden heraus, dass nach 2000 Stunden Alterung bei 35 °C die O₂-Permeabilität der dünnen Filme (300-400 nm) aus 6FDA-6FpDA um 46% und für 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 2:1 um 65% zurückging. Bei den 6FDA-DAM basierten Polyimiden lag die Abnahme bei 79% (6FDA-DAM) bzw. 71% (6FDA-DAM:6FDA-DABA 2:1)^[54].

Kratochvil et al. haben weitere Untersuchungen zur Alterung des 6FDA-DAM:6FDA-DABA 2:1 durchgeführt. Das Polymer wurde in Form von freitragenden Filmen im Bereich um 50 µm für 23 Stunden bei 100 °C bzw. 220 °C getrocknet und anschließend bei 389 °C (15 °C oberhalb T_g) für 40 °C Minuten in inerter Atmosphäre erhitzt. Anschließend war das Polymer in Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon und Cyclohexan unlöslich, während das 6FDA-DAM nach gleicher Behandlung noch löslich war.

Ihrer Schlussfolgerung nach kam es im DABA-haltigen Copolyimid durch Abspaltung von CO₂ zu einer Radikalbildung, die zur Vernetzung des Polymers führte^[55]. Wie in Kapitel 3.2.3 gezeigt werden wird, konnten die Ergebnisse analog mit 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 nicht reproduziert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Charakterisierung der synthetisierten (Co-)Polyimide anhand verschiedener Analytikverfahren wie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie und Zug-Dehnungs-Messungen und der Einfluss der Syntheseparameter auf die Qualität der synthetisierten Polymerchargen dargestellt und bewertet.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Auswirkung der Temperungen auf die Membranmaterialien anhand von Dichtemessungen, Infrarot-Spektroskopie und thermoanalytischen Verfahren diskutiert. Die Proben wurden dazu in einer selbstgebauten Apparatur unter Stickstoff kontrolliert gealtert und anschließend charakterisiert. Die Gaspermeationsdaten verdeutlichen den Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften besonders stark.

Im letzten Teil werden die Ergebnisse der Herstellung von asymmetrischen Membranen anhand der Permeabilitäts- und Selektivitätsmessungen und mittels Aufnahmen aus der Rasterelektronenmikroskopie dargestellt und diskutiert.

3.1 Charakterisierung der Materialien

Es wurden sieben verschiedene (Co-)Polyimide synthetisiert und charakterisiert. In Abbildung 3.1.1 sind die Strukturen der (Co-)Polyimide gezeigt. Die Copolyimide mit DABA wurden jeweils im Verhältnis 4:1 und 9:1 synthetisiert.

Die hergestellten Polyimide und Copolyimide wurden durch verschiedene Methoden in Hinsicht auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Zusammensetzung, Reinheit, Molmassenverteilung, mechanische Eigenschaften und ihre thermische Stabilität untersucht.

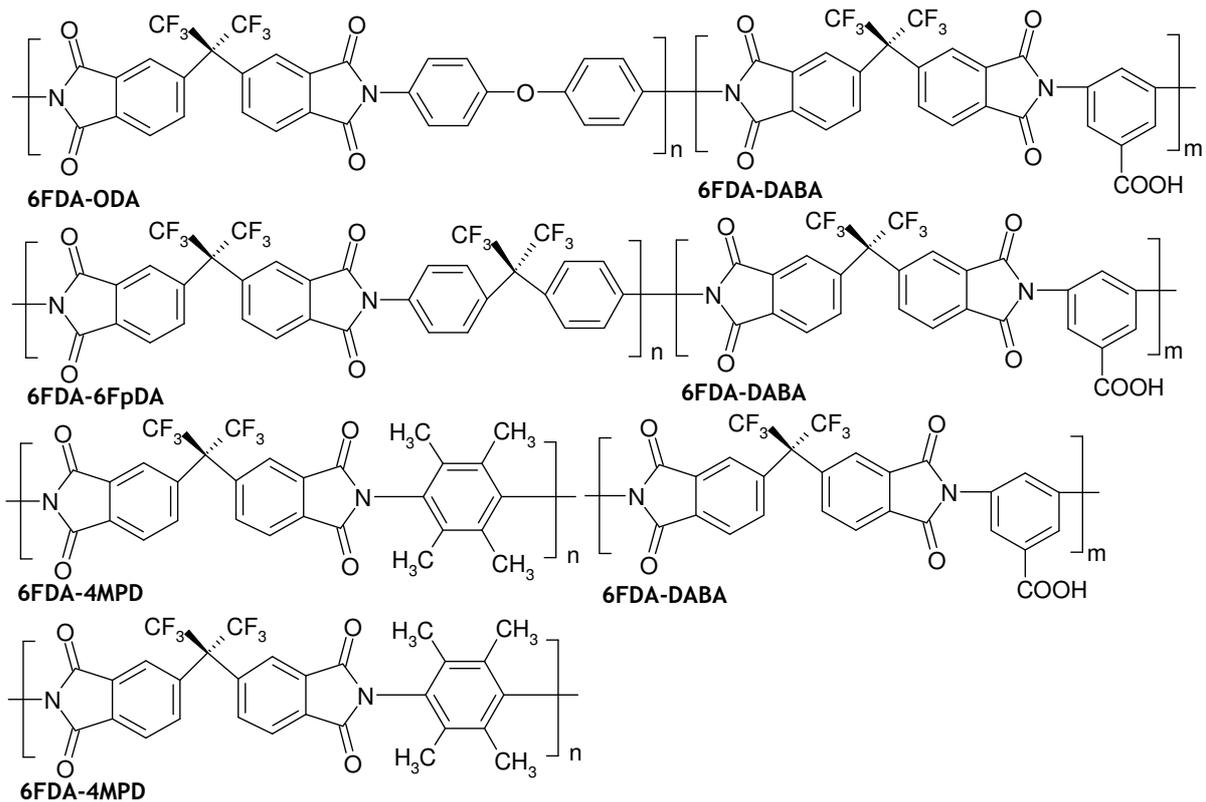


Abbildung 3.1.1: Strukturen der synthetisierten (Co-)Polyimide

Im Verlaufe des Kooperationsprojektes wurden nur die Polymere weiter geprüft, die als Kandidaten für mögliche Gastrennmodulanwendungen übrig geblieben sind. Da die 6FDA-ODA- und 6FDA-6FpDA- haltigen Polyimide bei den an der Universität Duisburg-Essen durchgeführten Untersuchungen am Ausschlusskriterium der schlechten Haftung von Edelmetallschichten scheiterten, konzentrierte sich die Forschung auf die Polymere 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA m:n. Abbildung 3.1.2 zeigt die Abplatzererscheinungen der Platinschicht auf einer Membran auf 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1 nach Lagerung unter Wasserstoff für 5 Tage (bei 800 mbar, Raumtemperatur).

Dabei wurde neben dem 6FDA-4MPD das 6FDA-4MPD:6FDA-DABA m:n im Verhältnis von 4:1 weitergehend untersucht. Das Polymer mit dem m:n-Verhältnis 9:1 wurde nicht weiter untersucht, da es sich in den Hafteigenschaften nur wenig von dem mit m:n = 4:1 unterschied. Um den Einfluss des DABAs auf Dichte, Thermostabilität und andere Eigenschaften zu untersuchen, wurde daher das Copolyimid mit dem höheren DABA- Gehalt gewählt und dieses zusammen mit dem DABA freien Polyimid 6FDA-4MPD weiter untersucht.

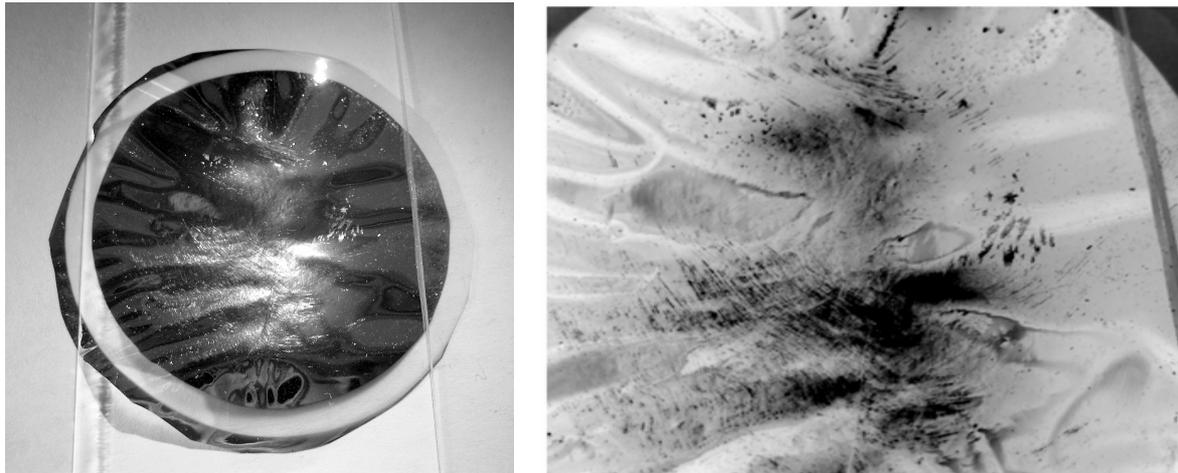


Abbildung 3.1.2: a) Schädigung der Platinschicht auf einer Membran aus 6FDA-6FpDA/DABA 9:1 nach Lagerung unter Wasserstoff für fünf Tage (Raumtemperatur, 800 mbar H₂) b) Detailbild: Zur Erhöhung des Kontrastes ist die Helligkeit invertiert. (Bilder: Dipl.-Phys. Alexei Poukhovoi, Universität Duisburg-Essen)

3.1.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wird die Reinheit der synthetisierten Copolyimide überprüft. Die NMR-Spektren werden hier am 6FDA-4MPD und bei den Copolyimiden am Beispiel des jeweiligen Copolyimids mit 20% DABA-Anteil erklärt. Die Zuordnung der Protonen erfolgte nach den Arbeiten von P. Rölling^[56].

Die Struktur von 6FDA-4MPD und die Protonenzuordnung sind in Abbildung 3.1.3 dargestellt und in Tabelle 3.1.1 sind die dazu gehörigen Zuordnungen aufgelistet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Polyimids 6FDA-4MPD ist in Abbildung 3.1.4 gezeigt.

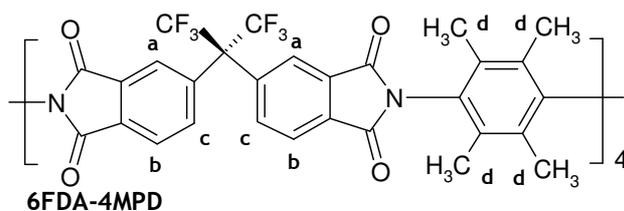


Abbildung 3.1.3: Struktur und Protonenzuordnung von 6FDA-4MPD

Tabelle 3.1.1: Zuordnung der Protonen (6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1)

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
2,08	s.	d </td
7,97	s.	a,c
8,21	s.	b

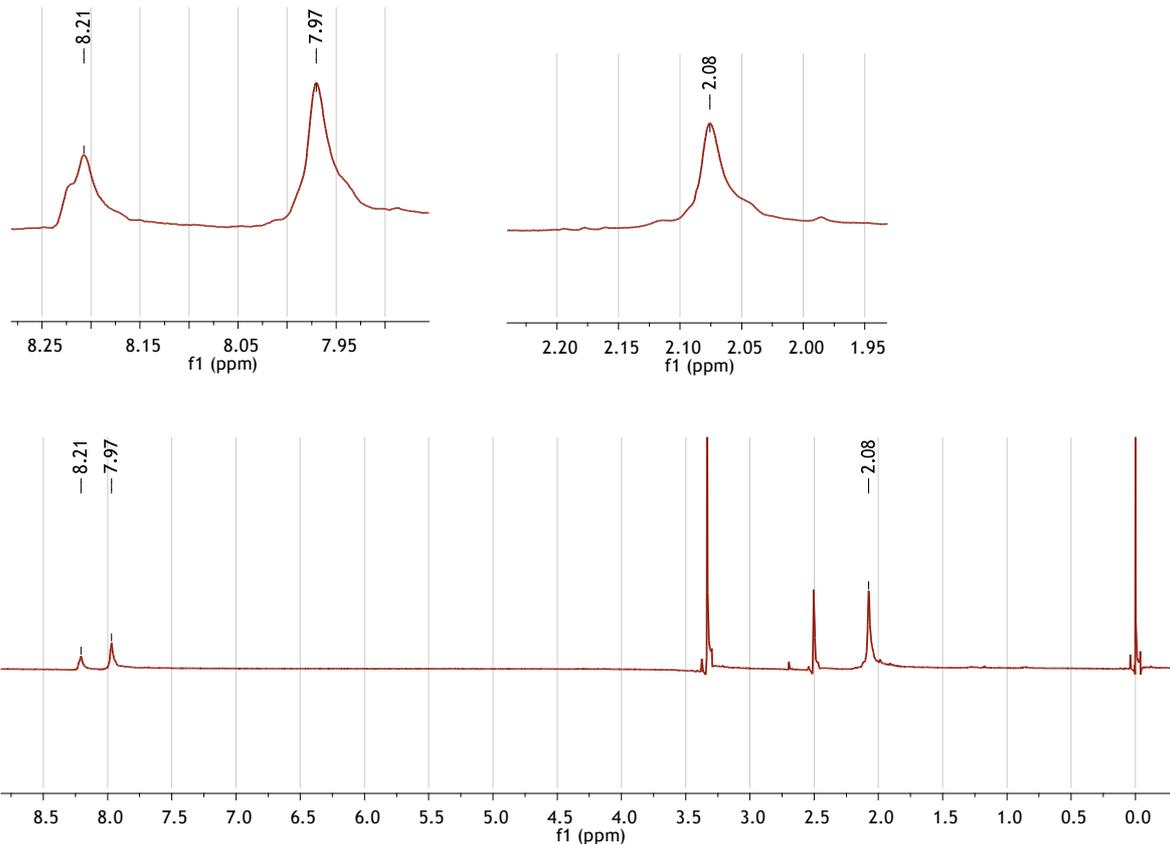


Abbildung 3.1.4: Spektrum von 6FDA-4MPD, in DMSO-d₆

Die Struktur und Protonenzuordnung des Copolyimids 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 ist in Abbildung 3.1.5 gezeigt und in Tabelle 3.1.2 sind die dazu gehörigen Zuordnungen aufgelistet. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.1.6 dargestellt.

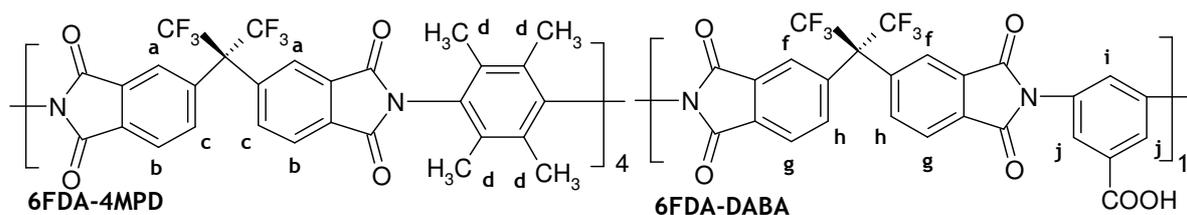


Abbildung 3.1.5: Struktur und Protonenzuordnung von 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1

Tabelle 3.1.2: Zuordnung der Protonen (6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1)

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
2,08	s.	d
7,88	s.	i
7,98	s.	a,c,f,h
8,18	s.	j
8,21	s.	b,g

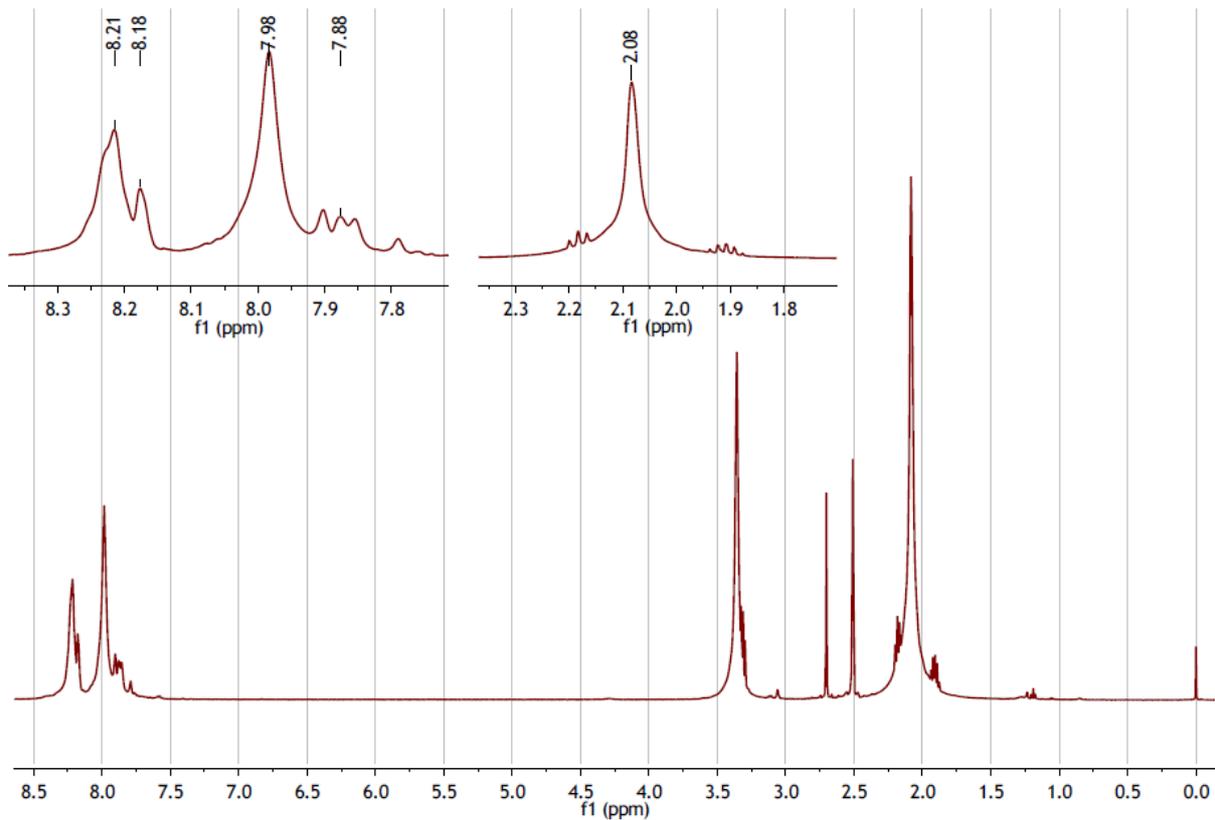


Abbildung 3.1.6: Spektrum von 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, in DMSO-d₆

Die Struktur und Protonenzuordnung des Copolyimids 6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1 ist in Abbildung 3.1.7 gezeigt und in Tabelle 3.1.3 sind die dazu gehörigen Zuordnungen aufgelistet. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.1.8 dargestellt.

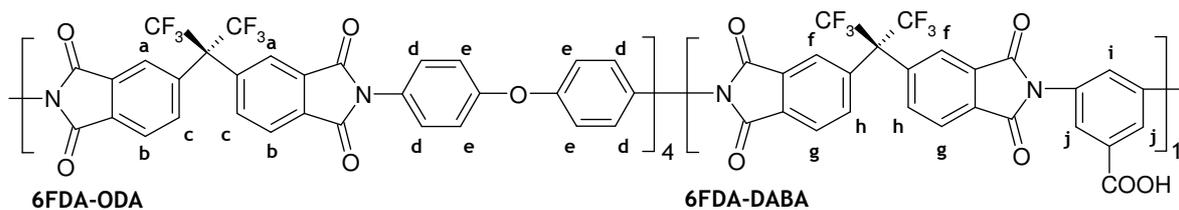


Abbildung 3.1.7: Struktur und Protonenzuordnung von 6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1

Tabelle 3.1.3: Zuordnung der Protonen (6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1)

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
7,23-7,25	d.	e
7,49-7,50	d.	d
7,75	s. (2 s.)	a,f
7,83	t.	i
7,95-7,97	d.	c,h
8,13	s.	j
8,18-8,19	d.	b,g

Im aliphatischen Bereich befinden sich keine Signale, während im aromatischen Bereich die Peaks des 6FDA und des 6FpDA gut differenzierbar sind. Der Peak bei 7,75 ppm der Protonenzuordnung a des 6FDA (in der Wiederholungseinheit 6FDA-ODA) zeigt eine Schulter. Dieser zweite Singulett- Peak stammt von den Protonen f des 6FDA aus der Wiederholungseinheit 6FDA-DABA. Das Triplet des DABA (Proton i), das bei 7,83 ppm erscheint, ist durch den großen 6FDA-Peak überdeckt.

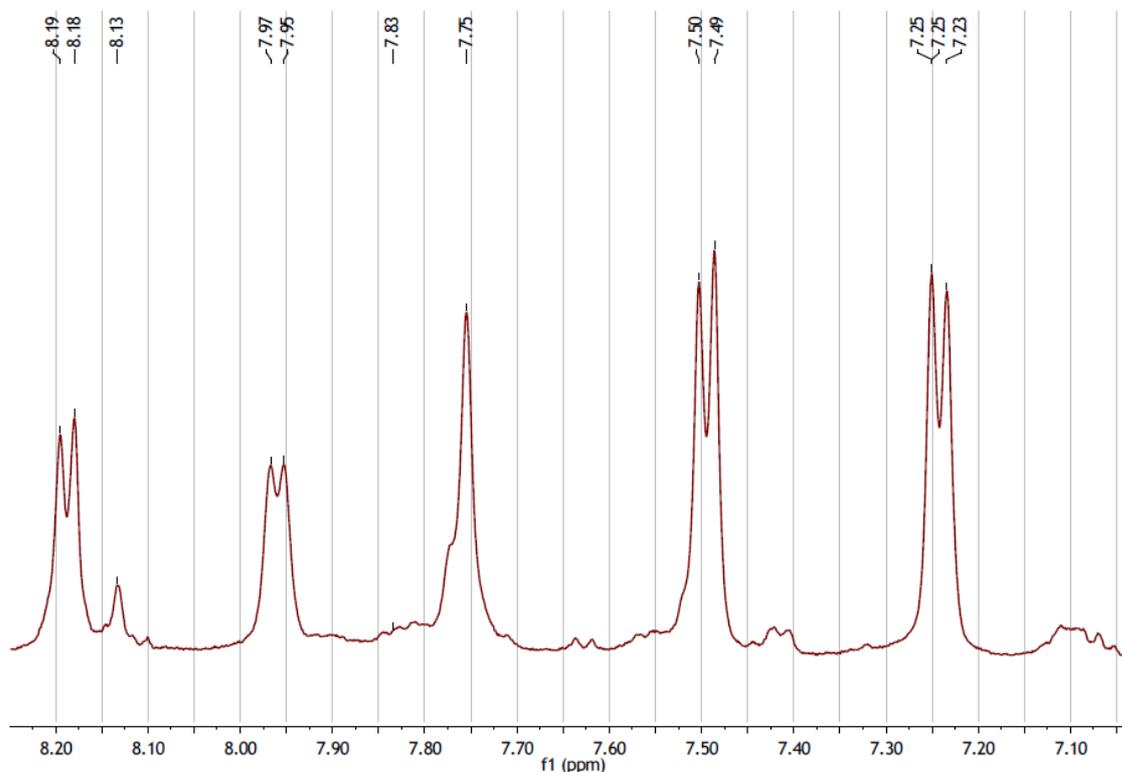


Abbildung 3.1.8: Spektrum von 6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1, in DMSO-d₆

Ähnlich sieht das Spektrum des 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1 aus: Die Struktur und Protonenzuordnung sind in Abbildung 3.1.9 gezeigt und die dazu gehörigen Zuordnungen sind in Tabelle 3.1.4 aufgelistet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 3.1.10 dargestellt.

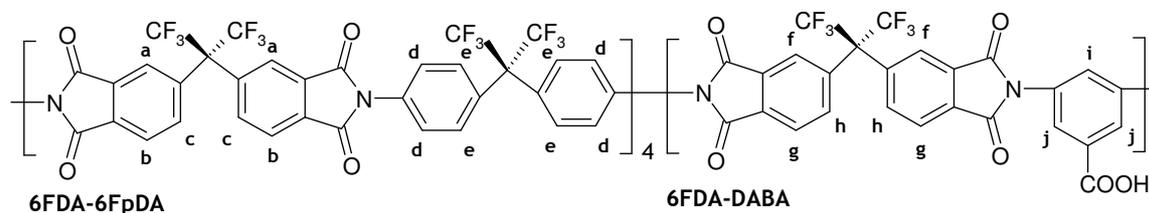


Abbildung 3.1.9: Struktur und Protonenzuordnung von 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1

Tabelle 3.1.4: Zuordnung der Protonen (6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1)

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
7,56-7,57	d.	e
7,63-7,64	d.	d
7,77	s.	a,f
7,96	d.	c,h
8,11	s.	j
8,19-8,21	d.	b,g

Das Spektrum des 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1 unterscheidet sich nur wenig von dem des ODA-haltigen Copolyimids gleicher Stöchiometrie. Die Signale des 6FDA (a-c bzw. g-h) finden sich bei denselben chemischen Verschiebungen wieder. Für das DABA findet sich der Peak der Protonen j wieder, während der Peak des Protons i komplett verdeckt ist. Die Protonen des 6FpDA (d,e) sind um 0,33 bzw. 0,14 ppm ins Tieffeld verschoben.

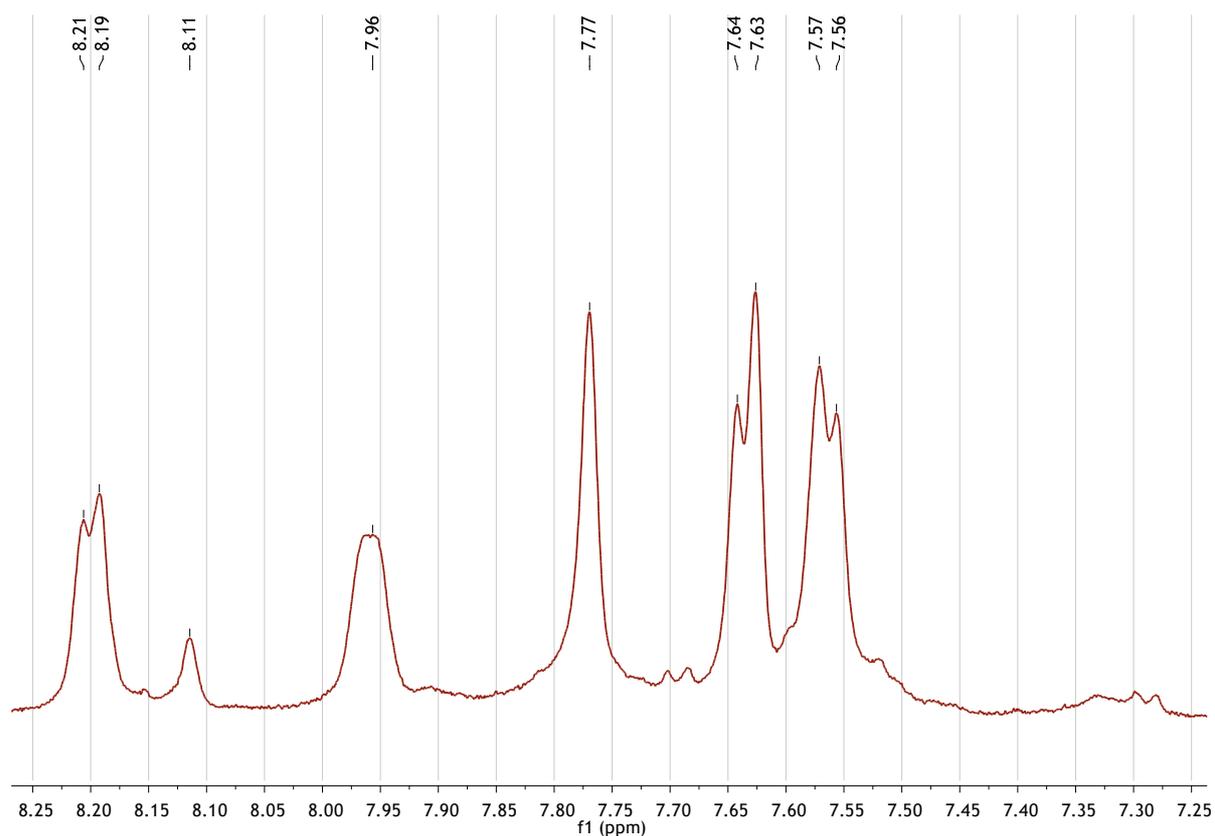


Abbildung 3.1.10: Spektrum von 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1, in DMSO-d₆

Für die vorliegenden, in DMSO aufgenommenen Spektren ist durch die Überlappung der Peaks und eine relativ hohe Basislinie ein Fehler beim Setzen der Integrationsgrenzen vorhanden. Dieser liegt in einer Größenordnung, die dazu führt, dass für die hier vorliegenden Diamin-Verhältnisse keine sinnvollen Aussagen getroffen werden können (Tabelle 3.1.5). Das Spektrum mit Integration ist in Abbildung 3.1.11 dargestellt.

Tabelle 3.1.5: Integration am Beispiel des 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung	Protonen	Integration
7,56-7,57	d.	e	4 * 4H	17,43
7,63-7,64	d.	d	4 * 4H	16,90
8,11	s.	j	1 * 2H	2,00

Bei Berechnung der Protonenverhältnisse müsste bei einem Copolyimid der Zusammensetzung 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1 für die Peaks der Protonen e und d zu j ein Verhältnis von 16:16:2 existieren. Die integrierten Verhältnisse lassen auf

ein Copolyimid 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4,3575:1 bzw. 4,225:1 schließen.

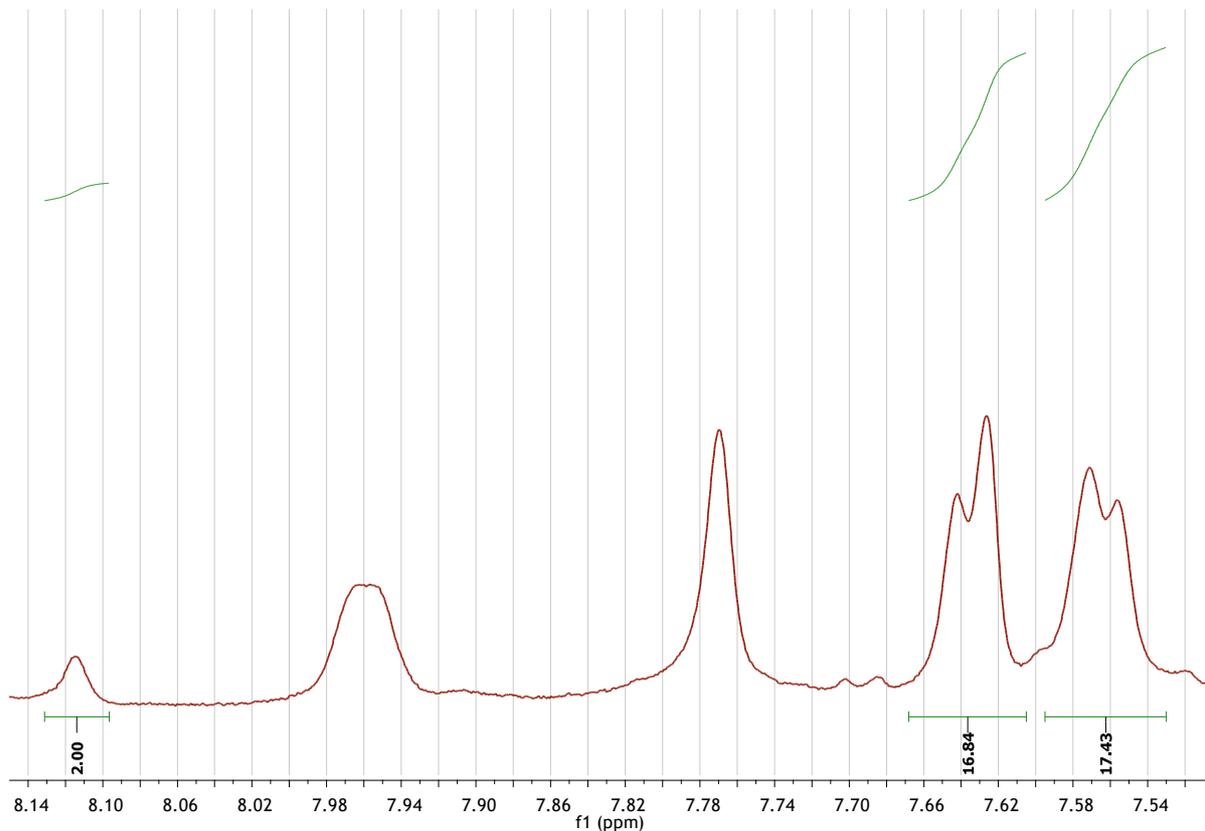


Abbildung 3.1.11: Integration am Beispiel 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1, in DMSO-d₆

So ein großes Missverhältnis in der Stöchiometrie führt zu unvollständigem Umsatz und somit zu Oligomeren. Da die hergestellten Polymerchargen sich aber durch gute Filmbildung und stabile mechanische Eigenschaften auszeichnen, wird davon ausgegangen, dass eine fehlerhafte Stöchiometrie ausgeschlossen werden kann.

Um eine bessere Aufspaltung der Peaks zu erhalten, müssen die Messparameter optimiert werden. Durch Einwaage höherer Substanzmengen und Durchführung der Messungen in THF und bei höheren Resonanzfrequenzen als 500 MHz (für ¹H) lassen sich eine bessere Aufspaltung der einzelnen Peaks erreichen^[57].

3.1.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlusschromatographie (SEC engl. size exclusion spectroscopy) genannt, diente zur Bestimmung der Molmassenverteilung der synthetisierten Polymerchargen.

Bestimmt wird das Gewichtsmittel M_w :
$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (3.1)$$

mit n_i als Anzahl der Polymerketten mit dem Gewicht M_i .

In Abbildung 3.1.12 ist die Molmassenverteilung für ein am Lehrstuhl in Düsseldorf vermessenes Polyimid, 6FDA-4MPD (Polymercharge PI20) gezeigt. Einem geringen Anteil von Oligomeren im Bereich um 2000 g/mol folgt eine Steigerung der relativen Intensität bis zum Peak- Maximum im Bereich von 76500 g/mol. Der berechnete Wert für das Gewichtsmittel liegt bei 75849 g/mol (UV-) bzw. 76777 g/mol (RI-Detektor).

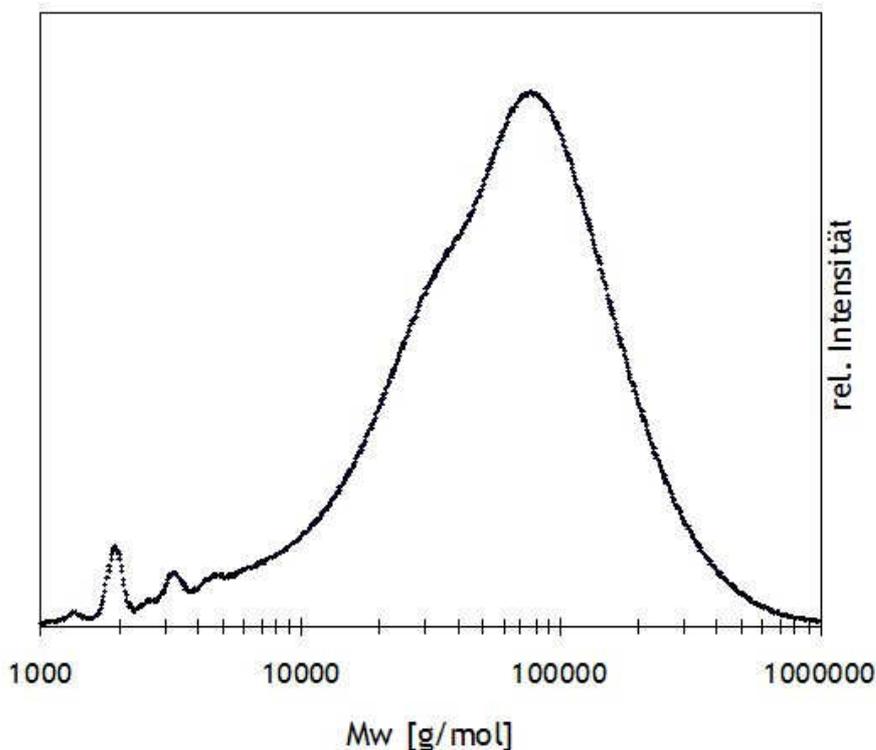


Abbildung 3.1.12: Molmassenverteilung für das Polyimid 6FDA-4MPD, Polymercharge PI20, gemessen an der Universität Düsseldorf (UV-Detektor) in THF mit PS-Standard

Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie von Prof. Dr. H. Ritter in Düsseldorf mit UV/RI-Detektoren und im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Wegner am MPI-P in Mainz mit Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor durchgeführt. Bei Abgabe derselben Proben ergaben sich Abweichungen im Bereich von etwa 15-25%, nach neuer Kalibrierung in Düsseldorf sanken die Abweichungen auf weniger als

5%^[58]. In Tabelle 3.1.6 sind die Gewichtsmittel der synthetisierten Polymerchargen aufgelistet.

Tabelle 3.1.6: Gewichtsmittel der synthetisierten Polymerchargen

Polymercharge	Polymerbezeichnung	Gewichtsmittel [g/mol]
PI01	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1	25500*
PI02	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	nicht bestimmt
PI03	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	16500**
PI04	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	23100**
PI05	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	20400**
PI06	6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1	25000*
PI07	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1	7400**
PI08	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	19300**
PI09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	33500*
PI10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	42600*
PI11	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	40400*
PI12	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	52600*
PI13	6FDA-4MPD	42000*
PI14	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	43100*
PI15	6FDA-4MPD	57800*
PI16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	116700*
PI17	6FDA-4MPD	77700*
PI19	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	105300*
PI20	6FDA-4MPD	75800**
PI21	6FDA-4MPD	102800**

* MALS (Mehrwinkel-Lichtstreuung), MPI-P Mainz

** UV (Ultraviolett-Detektor), Uni Düsseldorf

Für die Bewertung der Qualität der Polymerchargen stellte sich im Verlauf der Arbeiten eine Korrelation zwischen den mittleren Molgewichten und der mechanischen Stabilität der Membranen bzw. der thermischen Stabilität des

Polymers heraus. Die Qualität der Polymerchargen wird in Abschnitt 3.1.4 eingehend diskutiert.

Alle Polymerchargen, die im Verlauf des Projektes für Beschichtungen und/oder Gaspermeationsmessungen verwendet wurden, zeigten Gewichtsmittel von >30000 g/mol und die daraus hergestellten Filme besaßen eine gute mechanische Stabilität.

3.1.3 Zug-Dehnungsmessungen

Die Zug-Dehnungsmessungen wurden durchgeführt, um den im Projekt beteiligten Physikern und Ingenieuren Informationen über die mechanischen Polyeigenschaften angeben zu können und die mechanische Stabilität der Filme zu validieren. Die Größenordnung der zu erwartenden Werte war aus Datenblättern kommerzieller aromatischer Polyimide (Kapton HN[®], Matrimid 5218[®]) bekannt^[31, 59]. Die Werte sind nach einer amerikanischen Prüfnorm, ASTM, gemessen worden.

Nach DIN-Prüfvorschrift DIN ISO 527-1 sollten die Proben eine Knochenform aufweisen^[60]. Aus praktischen Gründen wurden die Proben in Düsseldorf für die Messungen an der Zwick Roell Zwicki 2.5N in 15 mm x 40 mm große Streifen geschnitten und somit nicht nach dieser DIN-Norm vermessen. Die Proben waren zwischen 30-50 µm dick, die Kapton HN[®]-Folie hatte eine Dicke von 25 µm.

In Abbildung 3.1.13 sind exemplarisch die Graphen der drei Einzelmessungen für das Copolyimid 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1 (Polymercharge PI09) dargestellt, die dazu gehörigen Werte sind in Tabelle 3.1.7 aufgelistet.

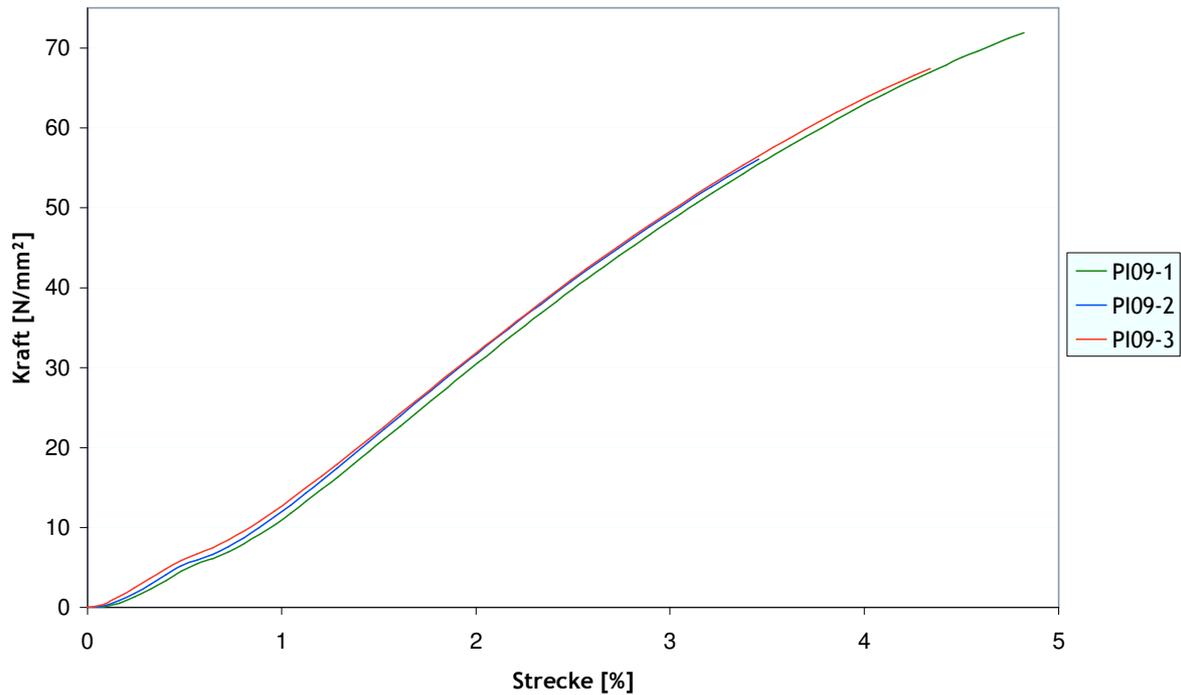


Abbildung 3.1.13: Zug-Dehnungsmessungen am Beispiel dreier Proben des 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI09 (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Tabelle 3.1.7: Reproduzierbarkeit der Elastizitätsmoduln (E) und Bruchspannungen (RB) am Beispiel des 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI09 (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI09 - 1	1651	71,9
PI09 - 2	1673	56,1
PI09 - 3	1653	67,5

Die Werte für den E-Modul unterliegen geringen Schwankungen von 0,7% um den Mittelwert, bei den Reißspannungen kommt es hingegen zu größeren Abweichungen von $\pm 12,6\%$ vom Mittelwert. Hier wirkt sich die geänderte Probenform besonders aus: Die Risse treten nicht nur im mittleren Zugbereich auf wie es bei der Knochenform der Fall ist, sondern auch an den Einspannbacken des Gerätes. Im Gegensatz zur Knochenform ist die Einspannung der Probe kritischer, bei der Rechteckform muss sorgfältig der richtige Druck gefunden werden, bei

denen die Probe unter Zug weder aus der Einspannbacke entgleitet, noch vor der Messung unkontrolliert geschädigt wird.

Die am MPI-P in Mainz nach DIN ISO 527-1 erhaltenen Werte (Messbedingungen: S3-Knochen, Länge 10 mm, Breite 2 mm, eingespannte Länge 12 mm mit breiten Bereichen oben und unten) sind in Tabelle 3.1.8 dargestellt, die in eigenen Messungen an der Zwicki 2.5N erhaltenen Werte in Tabelle 3.1.9. Beim Vergleich der Werte ist auffällig, dass die gemessenen Werte für die sowohl in Mainz als auch in Düsseldorf gemessenen Polymerchargen differieren: Die Werte für das E-Modul liegen im Schnitt bei den Proben in Knochenform etwa 50% höher als bei den rechteckigen Proben.

Tabelle 3.1.8: Elastizitätsmoduln (E) und Bruchspannungen (RB) einiger im Projekt verwendeter (Co-)Polyimide (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Polymer-charge	Polymerbezeichnung	E [N/mm ²]	± [%]	RB [N/mm ²]	± [%]
PI09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	2857	4,6	73,2	7,2
PI10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	2698	4,2	78,1	4,2
PI17	6FDA-4MPD	2699	1,6	87,5	2,6
PI19	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	2621	4,6	91,7	7,0

Tabelle 3.1.9: Elastizitätsmoduln (E) und Bruchspannungen (RB) einiger im Projekt verwendeter (Co-)Polyimide (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Polymer-charge	Polymerbezeichnung	E [N/mm ²]	± [%]	RB [N/mm ²]	± [%]
PI09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	1659	0,7	65,2	12,6
PI10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	1742	3,7	40,3	14,4
PI14	6FDA-4MPD	1977	2,3	74,2	3,9
PI16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	1546	11,2	84,4	7,3
PI17	6FDA-4MPD	1756	2,3	87,8	7,1

Bei den Bruchspannungen sind die Unterschiede weit größer: Die Differenz variiert bis hin zu 94%. Hier ist der Einfluss der Probenform offensichtlich viel größer. Bei

der Bestimmung der Bruchspannung tritt der Bruch der Knochenform bevorzugt im mittleren Bereich auf, während bei der Rechteckform der Bruch häufig nahe an den Einspannkanten auftritt.

Der Vergleich in Tabelle 3.1.10. für kommerziell gehandelte Kapton HN®-Folien zeigt die Abhängigkeit verschiedener Testmethoden deutlich. Für die Messungen in Rechteck- und Knochenform wurden Stücke aus jeweils demselben Blatt verwendet.

Tabelle 3.1.10: Vergleich der Datenblatt- und Messwerte für Kapton HN® (25 µm)

	Messnorm	E [N/mm ²]	± [%]	RB [N/mm ²]	± [%]
Datenblatt 1 ^[61]	ASTM	2500	-	231	-
Datenblatt 2 ^[31]	ASTM	2500	-	165	-
MPI-P Mainz	DIN ISO 527-1, S3-Knochen	2824	6,5	187,7	4,6
Katarzynski ^[62]	Analog DIN ISO 527-1, abweichende Probenform (rechteckig 15x60 mm ²)	2566	1,2	189,5	2,5
Eigene Messung	Analog DIN ISO 527-1, abweichende Probenform (rechteckig 15x40 mm ²)	2067	7,7	160,1	7,7

Die Werte für das E-Modul schwanken um etwa 20%, die größte Abweichung zeigen hierbei die eigenen Messwerte. Bei der Bruchspannung zeigen sich ausgehend von Datenblatt 2 um bis zu 14 % höhere Werte, bzw. ausgehend von Datenblatt 1 bis zu 31 % niedrigere Werte.

Es zeigt sich somit, dass die genaue Einhaltung gleicher Testbedingungen für einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften unabdingbar ist. Neben den Parametern der Messung (Gerät, Zuggeschwindigkeit, Probendicke usw.) können auch das jeweilige Geschick und die Erfahrung bei der Handhabung der Proben ausschlaggebend sein. Insbesondere wenn keine Stanzvorrichtung für die

Knochenform vorhanden ist, hat die Art der Probeneinspannung einen großen Einfluss auf die Ergebnisse.

Bei konstant gleichen Messbedingungen lassen sich die jeweils bestimmten Werte untereinander als relative Vergleichsmethode des mechanischen Zug-Dehnungsverhaltens (Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Bruchspannung) einsetzen.

Die untersuchten 6FDA-Polyimide zeigen hierbei keine eindeutigen Unterschiede im Wert des E-Moduls untereinander bzw. im Vergleich zu Kapton HN[®]. Bei Messung nach DIN- bzw. ASTM liegt die Steifigkeit der verschiedenen (Co-)Polyimide inkl. Kapton HN[®] im Bereich von $2500 \pm 500 \text{ N/mm}^2$.

Bei den (Co-)polyimiden zeigen sich Werte für die Bruchspannung, die im Schnitt um 50-75% geringer als die für Kapton HN[®] ermittelten Werte sind: Sie liegen im Bereich von $83 \pm 10 \text{ N/mm}^2$, während Kapton HN[®] Bruchspannungen von $195 \pm 31 \text{ N/mm}^2$ zeigt. Somit sind die untersuchten 6FDA-(Co-)Polyimide deutlich spröder als Kapton.

3.1.4 Qualität der Polymerchargen und ihre Stabilität

Im Verlauf der Arbeiten wurden Copolyimide aus verschiedenen Diaminen hergestellt. Dabei zeigten sich gerade bei den ersten Synthesen einige negative Effekte auf die Qualität der Polymerchargen. Es wurden teilweise Polymerchargen hergestellt, die keinen hohen Umsatz erreicht haben und schon bei der Fällung des Polymers keine Fäden bildeten bzw. solche, die sehr leicht brachen.

Aus diesen Polymerchargen, die meistens keine hohen mittleren Molmassen aufwiesen, ließen sich keine oder nur solche Membranen herstellen, die eine ungenügende mechanische Stabilität für die gewünschten Anwendungen zeigten. Als problematisch zeigten sich die Synthesen, die mit N-Methyl-pyrrolidon (NMP) durchgeführt wurden. Dieses Lösungsmittel scheint trotz Lagerung in Braunglas-Inertflaschen unter Stickstoff eine schnellere Zersetzung aufzuweisen als N,N-Dimethylacetamid (DMAc). Die Verwendung von NMP im Vergleich zu DMAc führte

wiederholt zu unbrauchbaren Polymerchargen, so dass im Verlauf dieser Arbeit vollständig auf seine Verwendung verzichtet wurde.

Ein weiterer Punkt war die Umstellung bei der Reinigung des 4MPD von der Methode der Umkristallisation aus Ethanol hin zur Sublimation im Vakuum. Das aus der Umkristallisation gewonnene saubere 4MPD ließ sich nach einigen Tagen der Trocknung im Vakuumtrockenschrank für die Synthesen verwenden, änderte danach aber schnell seine Farbe und führte zu schlechten Polymerchargen mit geringen Molmassen. Problematisch ist in diesem Zusammenhang, den richtigen Zeitpunkt abzapassen, an dem die Trocknung weitgehend vollzogen und die einsetzende Zersetzung (vermutlich durch Oxidation der Amingruppen) minimal ist. Durch Umstellung auf die Reinigung durch Sublimation ergibt sich ein bereits getrocknetes Monomer, das sofort verwendet werden kann, aber auch bei Lagerung eine höhere Stabilität aufweist. Allerdings zeigte sich bei Tests von S.Coors, dass das Monomer trotz der höheren Reinheit nur maximal 7 Tage lang verwendbar ist, um daraus Polymerchargen akzeptabler Qualität zu erhalten^[63].

Die Polymerchargen, die ausschließlich mit sublimiertem 4MPD und in DMAc hergestellt wurden, wiesen mittlere Molmassen (M_w) von mindestens 40000 g/mol mit Maximalwerten bis zu 110000 g/mol auf, wohingegen die ersten Polymerchargen nur Werte von 20000-30000 g/mol erreichten. Als Qualitätstest wurden freitragende Filme in einer Gaspermeationszelle 9-10 bar Druck auf der Feedseite und Normaldruck auf der Permeatseite über Nacht ausgesetzt. Die neueren Polymerchargen hielten der Druckdifferenz in Form von 25-40 μ m dicken Membranen über Nacht stand.

Polymerchargen mit mittleren Molmassen unterhalb von 10000 g/mol zeigten keine Filmbildung, im Bereich von 10000 g/mol bis etwas 30000 g/mol bildeten sich teilweise stabile Filme, die aber größtenteils bereits nach Trocknung (24 Stunden, 150°C, 15-30 mbar) ihre mechanische Stabilität und Flexibilität einbüßten und schon bei geringer Belastung brachen.

Nur eine Polymercharge mit einem Gewichtsmittel von 30000 g/mol und höher wies eine schlechte Filmbildung auf. Bei dieser Polymercharge, PI11 (6FDA-

4MPD:6FDA-DABA 9:1) deutete die bräunliche Farbe des Polymers bereits auf stärkere Verunreinigungen hin. Die aus dieser Polymercharge aus THF hergestellten Filme waren sehr flexibel und stabil, zeigten aber nach dem Trocknungsprotokoll, das für alle Membranen verwendet wurde (24 Stunden bei 150°C im Vakuumtrockenschrank, 15-30 mbar), den Verlust der mechanischen Stabilität und zerbrachen bei geringer Belastung. Die Polymercharge wurde verworfen.

Aus allen neueren Polymerchargen konnten Filme hergestellt werden, die auch nach Trocknung gute mechanische Stabilität zeigten und dem bereits beschriebenen Qualitätstest standhielten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese der Polymerchargen mit höheren Gewichtsmitteln in mehreren Punkten anders verlief als die der zuvor synthetisierten niedermolekularen Polymerchargen:

- Verwendung von DMAc anstelle von NMP als Lösungsmittel
- Sublimation der Monomere 4MPD, ODA, DABA statt Umkristallisation
- Häufigerer Bezug frischer Chemikalien für die Imidisierung (Triethylamin, Essigsäureanhydrid)
- Einsatz von Neodym-Rührstäbchen für das Durchmischen hochviskoser Lösungen anstelle von handelsüblichen Magnetrührstäbchen

Die oben genannten Punkte beeinflussen die Synthese und haben vermutlich durch Spuren an freiem Amin oder Wasser im Lösungsmittel bzw. von Wasser/Ethanol in den umkristallisierten Monomeren zu kleinen Molmassen durch Kettenabbruch geführt. Die Nutzung älterer Chemikalien zur Imidisierung wurde als ein weiterer Faktor in Betracht gezogen, da sich sowohl die Farbe als auch der Geruch des Triethylamins geändert haben.

Die Viskosität der Polymerlösung während der Polymerisation ist ein nicht zu vernachlässigender Faktor: Bei einer zu schlechten Durchmischung durch nicht geeignete Rührstäbchen ergibt die Synthese niedrigere mittlere Molmassen. Einerseits sollte während der Reaktion zur Polyamidsäure die Lösungsmittelmenge nicht zu groß angesetzt werden, um einen hohen Umsatz der Monomere zu

erreichen und somit ein großes mittleres Molekulargewicht zu erhalten. Konzentrationen unterhalb von 10 Gew% Monomere sind dabei nicht sinnvoll. Andererseits erhöht sich die Viskosität bei einer zu hohen Konzentration der Reaktionsmischung soweit, dass eine mechanische Durchmischung schwierig wird. Dies führt zu einer unvollständigen Reaktion, da sich die Endgruppen der Polymere nicht erreichen.

Vermutlich lassen sich frühere Beobachtungen^[63] eines ungünstigen Einflusses größerer Lösungsmittelmengen darauf zurückführen, dass bei einem nicht unerheblichen Anteil an Verschmutzungen im Lösungsmittel (z.B. Spuren freien Amins) der Einsatz geringerer Lösungsmittelmengen zu höheren Molekulargewichten und mechanisch stabileren Polymeren führt. Durch die Verwendung von DMAc statt NMP und eine verbesserte Aufreinigung des Lösungsmittels durch Zusatz von CaH₂ beim Sieden und anschließende Fraktionierung überwiegt hingegen scheinbar der positive Effekt der abgesenkten Viskosität und der besseren Durchmischung auf den Reaktionsverlauf^[64].

Gute Erfahrungen wurden mit Ansätzen gemacht, bei denen ca. 20 Gew. % Monomere gelöst waren. Diese später durchgeführten Synthesen zeigen, dass zumindest für Copolyimide vom Typ 6FDA-4MPD:6FDA-DABA m:n Gewichtsmittel oberhalb von 100000 g/mol erreichbar sind.

Bedingt durch die schlechte Edelmetall-Polymer-Haftung der (Co)-Polyimide ohne 4MPD wurden diese nicht weiter synthetisiert und charakterisiert. Folgeuntersuchungen zur thermischen Alterung und weitere Analytikmessungen wurden mit 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 durchgeführt.

3.2 Untersuchungen zur Veränderung / Alterung der Materialien

3.2.1 Einordnung in das Projekt und Ergebnisse der Projektpartner

Die Gaspermeationsmessungen der Projektpartner mit H₂/N₂ wurden bis 300°C durchgeführt. Dabei wurden sowohl die reinen Polymermembranen als auch die

Kompositmembranen untersucht. Die Literaturwerte (bei 35°C) für die Permeabilitäten von Wasserstoff (550 barrer) und Stickstoff (35,6 barrer) konnten dabei reproduziert werden. Die Membranen wurden jeweils bei 35°C, 100°C, 200°C und einige Membranen auch bei 300°C vermessen.

Die Pt- und PdAg-Schichten wurden durch Magnetronspütern aufgebracht und zeigten bei Schichtdicken von etwa 70 nm im Falle des PdAg eine fast vollständige Schichtbedeckung bei guter Filmhaftung.

Im Institut für Energietechnik wurden Dauerversuche mit den 4MPD-haltigen Polyimiden (6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1 und 6FDA-4MPD) bei 200°C und 9 bar H₂-Feeddruck über jeweils 14 Tage durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass das DABA, das als Haftvermittler eingesetzt werden sollte, einen negativen Effekt auf die Schichthaftung ausübt. Abbildung 3.2.1 zeigt dies am Beispiel des Komposits Platin/6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1. Abbildung 3.2.2 zeigt das Komposit Platin/6FDA-4MPD.

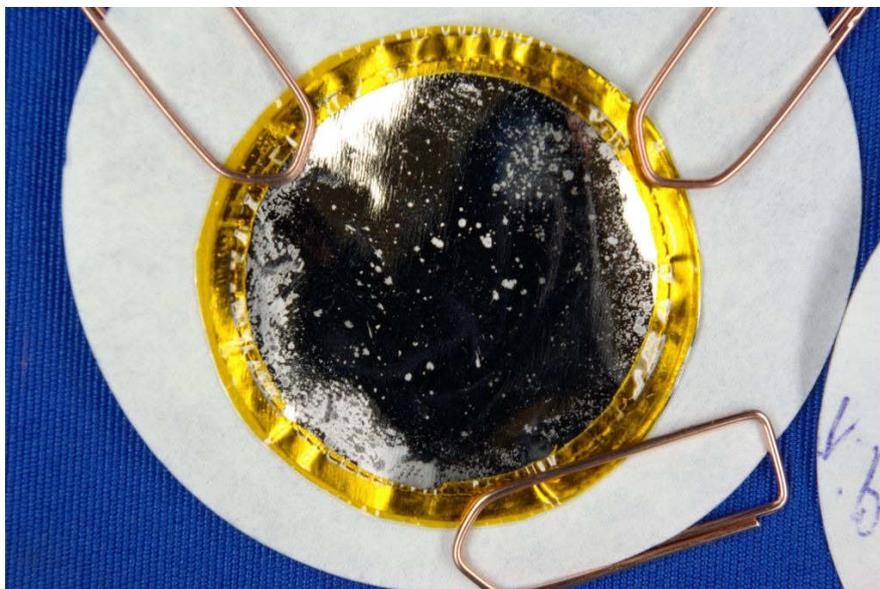


Abbildung 3.2.1: Teilweise abgelöste Platinschicht einer Kompositmembran mit 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1 nach 14 Tagen bei 200 °C und 9 bar H₂-Feeddruck (Abbildung: Dipl.-Ing. Christian Zillich, Universität Duisburg-Essen)

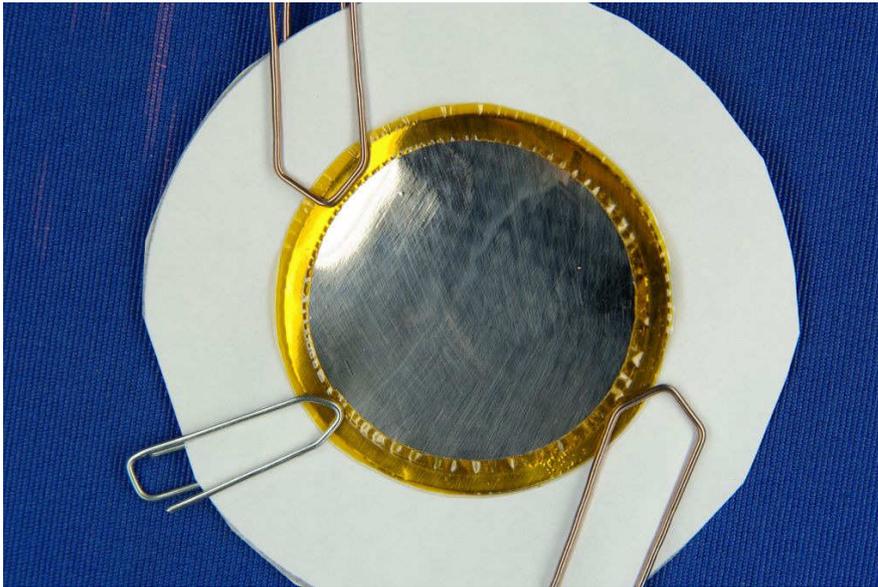


Abbildung 3.2.2: Unbeschädigte Platinschicht einer Kompositmembran mit 6FDA-4MPD nach 14 Tagen bei 200 °C und 9 bar H₂-Feeddruck (Abbildung: Dipl.-Ing. Christian Zillich, Universität Duisburg-Essen)

Für den Vergleich der Durchsätze wurden Permeationsraten in m³_N /m²h bestimmt. Diese sind nicht auf eine Schichtdicke normiert. Die Vergleichswerte sind daher nur zur Veranschaulichung der relativen Abnahmen der Raten gezeigt.

Die Kompositmembran mit 6FDA-4MPD als Träger zeigt dabei eine unzerstörte Platinschicht. Bei den Dauerversuchen zeigte sich neben einer Abnahme des Trennfaktors eine deutliche Absenkung der Permeationsrate für Wasserstoff über den Testzeitraum, die Werte sind in Tabelle 3.2.1 aufgelistet.

Tabelle 3.2.1: Ergebnisse der Permeationsmessungen während der Dauerversuche mit 4MPD-haltigen Platin-Kompositen (200 °C, 9 bar Feeddruck, 14 Tage)

Polymer	H ₂ -Permeationsrate [m ³ _N /m ² h]		Ideale Selektivität	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende
6FDA-4MPD	0,157	0,0314	201	53
6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	0,213	0,0204	216	23
6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	0,129	0,0180	224	33

Zu den Ursachen der Reduktion der Permeationsraten, die auch bei analogen Versuchen mit PdAg auftrat, wurden mehrere Thesen aufgestellt:

- Eine Verunreinigung/Vergiftung der Edelmetalloberfläche
- Veränderung des Polymers durch erhöhte Temperatur
- Veränderung des Polymers durch Plasmavorbehandlung
- Interaktion Metall/ Polymer

Bei einer mit 25 nm Platin beschichteten Membran wurde nach Vermessung (200°C, 9 bar Feeddruck) und Abnahme der Permeationsrate auf 0,118 m³_N/m²h die obersten Atomlagen der Metallschicht inklusive evtl. vorhandener Verunreinigungen entfernt. Bei Beginn der zweiten Messreihe lag die anfängliche Permeabilität bei 0,120 m³_N/m²h und war somit im Rahmen der Messungenauigkeit gleich groß.

Bei einer weiteren Membran aus 6FDA-4MPD mit einer Schicht von 5 nm Platin zeigte sich nach 7 Tagen bei 200°C und 9 bar Feeddruck ein Abfall der H₂-Permeabilität von anfangs 0,283 m³_N/m²h auf 0,06 m³_N/m²h. Nach der Messung wurde die Platinschicht komplett entfernt und die Membran erneut vermessen. Sie zeigte eine H₂-Permeabilität, die für eine unbeschichtete Membran aus 6FDA-4MPD typisch ist. Anschließend erfolgte eine neue Beschichtung mit 5 nm Platin, die wieder zum initialen Wert von 0,279 m³_N/m²h führte.

Eigene Messungen mit Membranen nach Temperung bei 200°C für 7 Tage zeigten ebenfalls nur schwache Änderungen: Die Sauerstoff-Permeabilität sank um 7,4 %, die Permeabilität von Stickstoff nahm um 13,8 % ab und die ideale Selektivität stieg um 7 % an.

Diese Punkte zeigen, dass die ersten beiden Annahmen irrelevant sind, da eine Verunreinigung mit abgetragen worden wäre, eine Veränderung des Polymers hätte zu einer Abnahme der Permeabilität auch ohne Platinschicht geführt. Auch eine

Zersetzung des Polymers an der Grenzfläche zum Metall ist auszuschließen, da im Versuch mit einer Kompositmembran aus PdAg/6FDA-4MPD bei 200°C keine Zersetzungsprodukte massenspektroskopisch gefunden wurden.

In einem letzten Schritt wurden Messungen durchgeführt, bei denen eine Membran aus 6FDA-4MPD einmal bei 35°C und 9 bar Wasserstoff und ein zweites Mal nach der im Projekt zur Beschichtung üblichen Plasmavorbehandlung bei gleichen Bedingungen vermessen wurde. Dabei nahm die Permeabilität von Wasserstoff von 596,9 barrer auf 77,9 barrer ab (- 87 %), die Permeabilität von Stickstoff sank von 38,4 barrer auf 3,83 barrer (- 90 %). Die ideale Selektivität stieg von 15,5 auf 20,3 (+ 24 %). Anscheinend führt die Plasmavorbehandlung zu einer Vernetzung der Polymeroberfläche, so dass diese selektiver und weniger permeabel wird.

Es wurden noch weitere Versuche durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Vorbehandlung für eine gute Schichthaftung notwendig ist. Dabei zeigte sich, dass Komposite aus PdAg/6FDA-4MPD auch ohne Plasmabehandlung der Membranen vor der Beschichtung stabil sind. Die Abnahme der Permeationsraten war ebenfalls geringer. Das Kompositmaterial aus PdAg/6FDA-4MPD wurde als Ziel des Projektes für die technische Anwendung ausgewählt.

3.2.2 Trocknung, Stabilitätstests

Sämtliche untersuchten Membranen wurden nach demselben Protokoll im Vakuumofen für 24 Stunden bei 150°C und 15-30 mbar getrocknet. Wie in Abschnitt 3.1.4 bereits beschrieben, wurden die Polymerchargen aufgrund der zeitweilig bestehenden Qualitätsprobleme nach der Trocknung einem Stabilitätstest ausgesetzt. Dabei wurden die Membranen analog zu den Gaspermeationsexperimenten in der Zelle Feed-seitig mit einem Überdruck von 7-8 bar Stickstoff gegen Normaldruck auf der Permeatseite beaufschlagt und diesem über Nacht ausgesetzt. Wenn unter diesen Bedingungen keine mechanische Schädigung der Membran stattgefunden hatte, wurde das Material für weitere Messungen und Temperungen verwendet bzw. freitragende Filme an die Projektpartner ausgeliefert.

3.2.3 Temperung

Zur Untersuchung der Stabilität der Membranmaterialien 6FDA-4MPD und des Säuregruppen tragenden 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 wurde eine Apparatur zur kontrollierten Temperung aufgebaut.

Die Temperung bzw. beschleunigte Alterung der Polymermaterialien wird in einem Muffelofen (Efco Modell 150) durchgeführt, der im ursprünglichen Zustand unregelt bis ca. 1200°C heizt. Als Temperaturregler wurde ein Enda Modell ETC 442 PID-Temperaturregler mit Pt 100 Messfühler eingesetzt. Dadurch kann eine Temperatur eingestellt werden, auf die der Ofen über den Temperaturregler gesteuert wird. Die Rückwand des Ofens wurde angebohrt und mit Edelstahlrohren versehen (Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 1 mm) und die Zelle darüber an eine Stickstoff-Gasflasche angeschlossen.

Im Innenraum des Ofens wurde eine Edelstahlzelle aus zwei Teilen installiert, deren Unterteil über die Rohre an einer Gasflasche mit Druckminderer und an einen Blasenähler angeschlossen ist. Aufgrund der hohen Temperaturen wird als Dichtungsmaterial statt Kunststoffdichtungen ein flacher Ring aus Kupfer verwendet, der in der Feinmechanikwerkstatt angefertigt worden ist. Die Abbildung 3.2.3 zeigt den Ofen und die geöffnete Temperungszelle im Neuzustand.



Abbildung 3.2.3: Muffelofen mit Zelle zur Temperung unter Stickstoff

Zur Untersuchung der Membranalterung unter erhöhten Temperaturen wurden die Membranen unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen über 300°C für jeweils 24 Stunden getempert. Im Rahmen des Kooperationsprojektes sollten durch diese Untersuchungen Aussagen zur mechanischen Stabilität und den Permeationseigenschaften der Membranen getroffen werden, da das Ziel des Projektes die Entwicklung einer temperaturstabilen Kompositmembran war.

Die Wasserstoff/Stickstoff-Gaspermeationsmessungen zur Untersuchung der Permeationseigenschaften der reinen Polymermembranen und der Komposite wurden durch die Projektpartner bei Temperaturen bis 300°C durchgeführt. Messungen bei höheren Temperaturen waren im aufgebauten Teststand nicht möglich. Um den Einfluss höherer Temperaturen auf die Alterung der Polymermaterialien zu untersuchen, wurden Proben im Temperaturbereich 300-400°C unter Stickstoff getempert und anschließend charakterisiert. Dabei sollten Rückschlüsse auf Veränderungen der Materialien und deren Auswirkungen auf die Stabilität und die Permeabilität und Trennleistung gewonnen werden.

Bei den getemperten Proben wurden verschiedene Effekte beobachtet. Neben der dabei aus der Literatur bekannten Verdichtung des Materials (vgl. Kap. 1) traten weitere Effekte auf: Die ursprünglich farblosen und äußerst flexiblen Filme, die problemlos falzbar sind und mindestens 8 bar Überdruck widerstehen, verändern sich durch die Temperaturbehandlungen im Bereich 300-400°C in einigen Eigenschaften stark. Abgesehen von der bereits diskutierten Änderung der Dichte verändern sich die Membranen in ihrer Flexibilität, Farbigkeit und Löslichkeit.

Die Flexibilität der Membranen nimmt mit zunehmender Temperatur der Behandlung ab und die Filme werden brüchiger. Für die Gaspermeationsmessungen wurde die Folie so mit Aluminiumfolie kaschiert, dass während der Messung der Druck der Dichtung nicht auf der Membranfläche, sondern auf dem kaschierten Bereich lastet. Die untersuchten Proben hielten 3 bar Feeddruck stand.

In Abbildung 3.2.4 sind Membranen aus 6FDA-4MPD der Polymercharge PI17 gezeigt. Links befindet sich die nur getrocknete Membran (nicht abgeklebt). Von oben links bis unten rechts sind Membranen mit folgender Behandlung gezeigt: 7

Tage bei 200°C; 24 h bei 300°C, 320°C, 340°C, 360°C, 370°C, jeweils unter Stickstoff. Die Farbe ändert sich bei 200°C nach 7 Tagen nur graduell, im Bereich von 300°C-400°C sind die Änderungen dafür deutlicher und zeigen einen Gelbton, der sich bis zu Dunkelbraun steigert. Analog dazu verändern sich die Farbigkeit des 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 der Polymercharge PI19 (Abbildung 3.2.5).



Abbildung 3.2.4: Änderung der Farbigkeit von Membranen aus 6FDA-4MPD (PI17) vor und nach Temperung (nähere Beschreibung im Fließtext)



Abbildung 3.2.5: Änderung der Farbigkeit von Membranen aus 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 (PI19) vor und nach Temperung (nähere Beschreibung im Fließtext)

Links oben ist die getrocknete Membran gezeigt, dann folgen jeweils Membranen, die 24h bei 300°C, 320°C, 340°C, 360°C, 370°C, 380°C, 390°C unter Stickstoff getempert wurden.

Eine weitere beachtenswerte Eigenschaft ist die Löslichkeit: Membranen, die zuvor in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF), Dimethylacetamid (DMAc) und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich waren, zeigten nach der Temperung im Bereich von 300-400°C für 24 Stunden eine Unlöslichkeit in diesen Lösungsmitteln. Auch in siedendem THF und DMAc trat keine Auflösung auf. Die Membranen waren nur leicht gequollen, rissen aber nicht durch die mechanische Durchmischung des Lösungsmittels.

Es wurden weitere Versuche mit Membranen aus 6FDA-4MPD durchgeführt, die 7 Tage lang bei einer niedrigeren Temperatur, 200°C, unter Stickstoffatmosphäre getempert worden sind. Diese Membranen lösten sich nicht vollständig, es verblieben ungelöste Teilstücke.

3.2.4 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung wurde eingesetzt, um eine Verdichtung der Polyimide nach Temperung detektieren zu können. Das direkte Auswiegen der Filme eignet sich weniger gut, da die Bestimmung der Filmdicke mit einem großen Fehler behaftet ist und die Änderungen absolut gesehen sehr klein sind. Daher wurde indirekt mittels der „Floating“-Methode gemessen. Dabei wird eine wässrige Calciumchlorid-Lösung so lange mit weiterem Calciumchlorid aufkonzentriert bzw. mit destilliertem Wasser verdünnt, bis Membran und Lösung die gleiche Dichte besitzen. Die Membran schwebt dann in der Lösung. Durch Bestimmung der Dichte der CaCl₂-Lösung wird somit die Membrandichte bestimmt.

Für kommerzielle aromatische Polyimide sind Werte für die Dichten bekannt: Für Kapton HN[®] liegt die Dichte bei 1,42 g/cm³, für das sperrigere Gruppen enthaltende Matrimid[®] 5218 bei 1,2 g/cm³^[31, 59].

Anhand von Dichtemessungen wurde die Änderung der Dichte von Membranen nach Temperung untersucht, da sich offensichtlich verschiedene Eigenschaften der Membranmaterialien nach thermischer Alterung ändern. Neben anderen Effekten wie einer Zunahme der Farbigkeit führt die Behandlung auch zu einer Verdichtung des Membranmaterials. Es wurden jeweils drei ungetemperte und drei getemperte Stücke einer Membran pro Messung genutzt, so dass die evtl. unterschiedliche Filmpräparation als Fehlerquelle ausfällt. Es wurden jeweils drei Stücke gleicher Art parallel vermessen. Die Ergebnisse für die Polyimide 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 sind in Tabelle 3.2.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2.2: Vergleich der Dichte für Membranen, vor und nach Temperung

Polymer-charge	Polymer	Dichte [g/cm ³]			
		getrocknet (24h, 150° C, 15-30 mbar)		getrocknet und getempert (24h@370° C, N ₂)	
PI17	6FDA-4MPD	1,3047	1,3035	1,3526	1,3556
		1,3030	± 0,095%	1,3569	± 0,219%
		1,3027		1,3572	
PI19	6FDA-4MPD: 6FDA-DABA 4:1	1,3405	1,3395	1,4083	1,4073
		1,3388	± 0,075%	1,4063	± 0,071%
		1,3392		1,4073	

Bei der Diskussion der Messwerte muss erwähnt werden, dass die Messgenauigkeit des Dichtemessgerätes bei $\pm 0,0005$ g/mL und der gesamte Messfehler im Bereich von unterhalb 0,25% liegt. Die Dichte des 6FDA-DABA-haltigen Copolyimids liegt initial für die getrockneten Proben bereits 3 % über der des reinen 6FDA-4MPD. Nach Temperung der beiden (Co-)Polyimide ändert sich jeweils die Dichte gegenüber dem unbehandelten, nur getrockneten Polyimid. Der Anstieg der Dichte der Polymere nach Temperung gegenüber den getrockneten Proben liegt bei 6FDA-4MPD bei 4%, für das Copolyimid 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 bei 5 %.

Mögliche Erklärungen für die deutliche Steigerung der Dichte sind, wie bereits beschrieben, z.B. Kompaktierung durch Reorganisation der Polymerketten und die daraus resultierende Entfernung von Fehlstellen. Es gibt weitere mögliche Effekte,

die parallel oder in Konkurrenz dazu auftreten können. Dies sind der Verlust großer Seitengruppen, die eine dichte Packung des Polymers behindern, aber auch durch Radikale ausgelöste Vernetzungsreaktionen und schließlich die einsetzende Karbonisierung des Materials. Der Verlust von funktionellen Gruppen wird in den nächsten beiden Abschnitten näher betrachtet.

3.2.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wurde eingesetzt, um das Material auf Strukturänderungen nach thermischer Behandlung zu untersuchen. Dabei wurde jeweils eine Membran genutzt und in vier Stücke geschnitten. Nachdem ein Teil thermisch behandelt wurde, wurden die unbehandelten und getemperten Stücke zusammen vermessen und die Spektren verglichen. Die ATR-Technik (Attenuated total reflection - Abgeschwächte Totalreflektion) ermöglicht hierbei die Vermessung der Filme ohne aufwendige Probenpräparation. Die Spektren ähneln dabei denen durch Transmissionsmessungen aufgenommenen Spektren. In Abbildung 3.2.6 ist das ATR-IR-Spektrum einer Membran aus 6FDA-4MPD gezeigt.

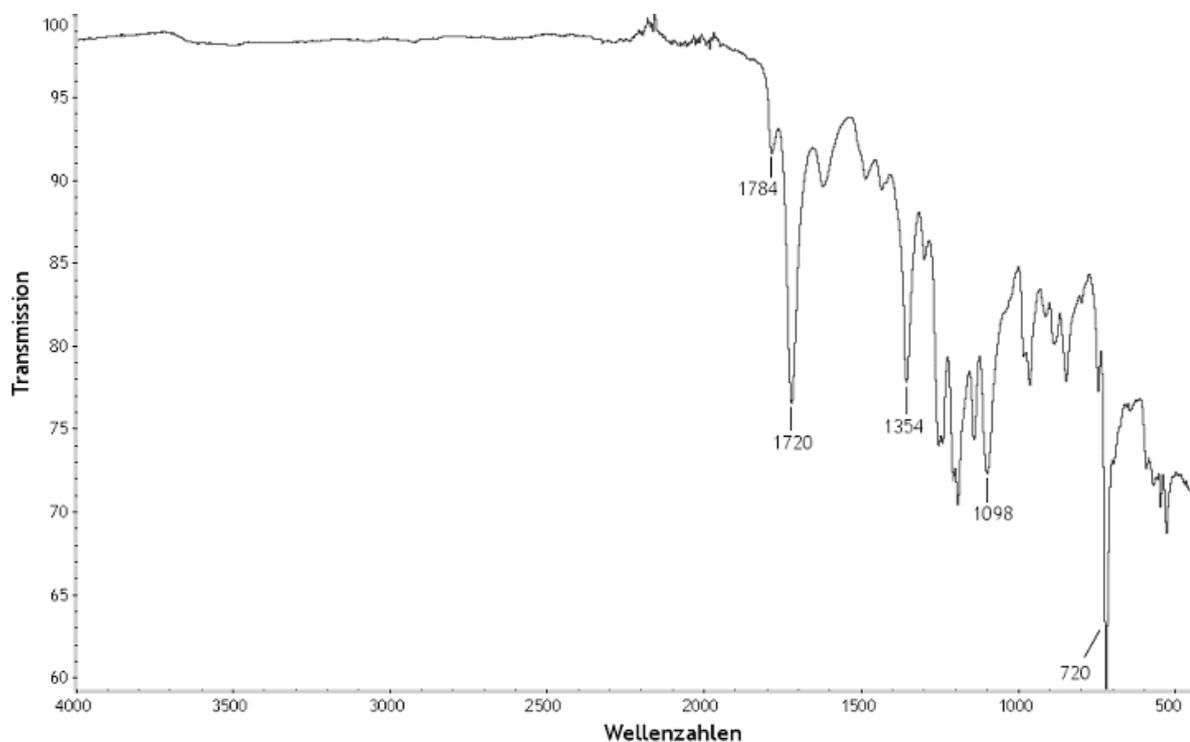


Abbildung 3.2.6: Spektrum einer Membran aus 6FDA-4MPD (Polymercharge PI17), getrocknet bei 150°C, 15-30 mbar (Transmission [%], Wellenzahlen [cm⁻¹])

Die Membran aus 6FDA-4MPD wurde bei 150°C und 15-30 mbar 24 h lang getrocknet und dann vermessen. Die für Polyimide charakteristischen Bindungen finden sich bei 1784 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹ (C=O-Valenzschwingungen), 1354 cm⁻¹ und 1098 cm⁻¹ (C-N-C-Valenzschwingungen) und 720 cm⁻¹ (C-N-C Deformationschwingung)^[41, 65, 66]. Der Bereich oberhalb von 2000 cm⁻¹ ist wenig charakteristisch. Für die Polymere 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 sind Vergleichsspektren vor und nach der Temperung aufgenommen worden. Abbildung 3.2.7 zeigt dies beispielhaft.

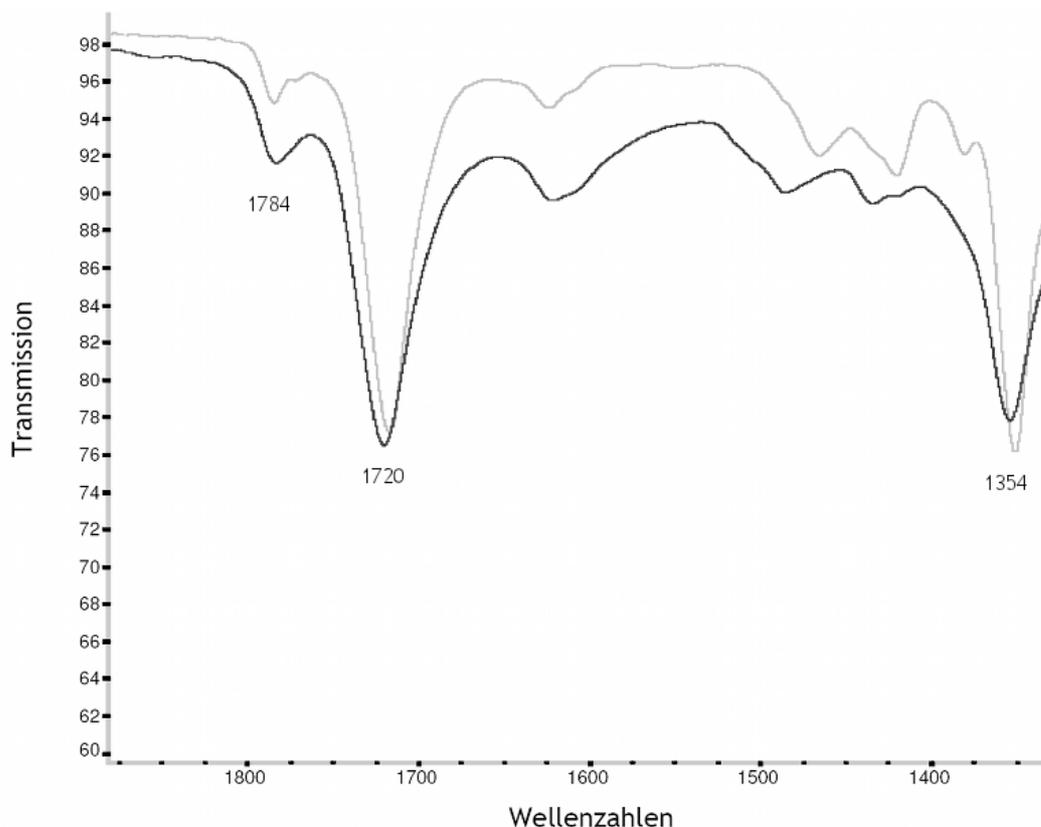


Abbildung 3.2.7: Vergleich der Spektren von 6FDA-4MPD (Polymercharge PI17), a) schwarze Linie: Getrocknet bei 150°C/15-30 mbar, b) graue Linie: Nach Trocknung bei 150°C/15-30 mbar und Temperung bei 380°C/24h unter Stickstoff getempert (Transmission [%], Wellenzahlen [cm⁻¹])

Die Abbildung zeigt dies am Beispiel der Spektren von zwei Proben derselben Membran aus 6FDA-4MPD, von denen nach gemeinsamer Trocknung ein Stück für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 380°C getempert worden ist. In den IR-Spektren von Membranen vor und nach den thermischen Behandlungen lässt sich kein Verlust an funktionellen Gruppen beobachten; die strukturell charakteristischen Gruppen der Polyimide sind weiterhin vorhanden. Die sichtbaren

Änderungen in den Intensitäten und Banden lassen keine quantitativen Aussagen zur Änderung des Membranmaterials zu. Sowohl die Farbigkeit (s. Kap. 3.2.3), die Löslichkeit als auch die Permeationseigenschaften (s. Kap. 3.3) der Membran haben sich nach der Temperung jedoch geändert. Diese Effekte lassen sich aber nicht auf die Zersetzung des Polymerrückgrats (Bruch der Imidbindungen) zurückführen. Dies konnte durch thermische Analyseverfahren gezeigt werden.

3.2.6 Thermoanalyse-Verfahren (DTA, TGA)

Im Verlauf der Arbeiten wurde an Verfahren der Thermoanalyse die Differentielle Thermo-Analyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) bzw. deren Kombination, die Simultane Thermo-Analyse (STA) eingesetzt.

Mittels dieser Verfahren wurden die Glasübergangstemperaturen und die thermischen Zersetzungsprozesse der synthetisierten Polyimide und Copolyimide untersucht. Mit der DTA lassen sich die Glasübergangstemperaturen aus dem Verlauf der Temperatur der Proben im Vergleich zur Referenzprobe ablesen. Die Referenzprobe besitzt im gewählten Temperaturbereich keinen Phasenübergang. Deshalb verwendet man häufig ein hochschmelzendes Metall als Referenz, z.B. Molybdän.

Die Glasübergangstemperatur ist im Temperaturverlauf durch einen starken Anstieg (bzw. Abfall, abhängig von der Auftragung) indiziert. Dieser zeigt an, dass die Probe im Vergleich zur Referenz eine sprunghaft erhöhte Wärmekapazität besitzt. Bedingt wird dies durch die beginnende Makro-Brown'sche Bewegung, diese erhöht die Anzahl an Freiheitsgraden. In amorphen Polymeren, wie den hier untersuchten aromatischen Polyimiden, sind T_g und T_m , der Schmelz- bzw. Erweichungspunkt (Beginn der Makro-Brown'schen Bewegung) häufig äquivalent, während bei kristallinen Polymeren getrennte T_g und T_m auftreten^[67].

Das Ziel der Messungen ist neben der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen die Bestimmung der Zersetzungsprodukte des Polymers. Der untersuchte Temperaturbereich reichte von 20°C bis 650°C. Dabei wird durch eine

massenspektroskopische Bestimmung der Zersetzungs- bzw. Abspaltungsprodukte ein Zusammenhang zwischen Strukturänderungen und Temperatur hergestellt.

Bei den Messungen wurden sowohl unbehandelte, getrocknete Membranstücke als auch nach Trocknung mit Edelmetall beschichtete oder getemperte bzw. beschichtete und getemperte Proben vermessen.

In Tabelle 3.2.3 sind die Glasübergangstemperaturen für einige der synthetisierten (Co-)Polyimide aufgelistet. Die auf 4MPD-basierenden (Co-)polyimide zeigen aufgrund der Starrheit der durch die Substituenten in ihrer Drehung gehinderten Polymerketten besonders hohe T_g jenseits von 400°C . Mit steigendem 6FDA-DABA-Gehalt sinkt hingegen für 4MPD-Copolyimide die Glasübergangstemperatur. Die Polymercharge des 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1, die bereits durch ihre starke Gelbfärbung und den Verlust der mechanischen Eigenschaften nach Trocknung aufgefallen ist, zeigt eine deutlich erniedrigte Glasübergangstemperatur. Von den ODA- und 6FpDA-haltigen Copolyimiden wurden nur die Polymerchargen thermoanalytisch untersucht, die für den weiteren Projektverlauf relevant waren. Die T_g der untersuchten Polymerchargen mit jeweils 10% 6FDA-DABA-Einheiten (PI09, PI10) liegen nah beieinander. Für 6FDA-6FpDA liegt T_g bei 320°C ^[68], für reines 6FDA-ODA bei 304°C ^[69].

Tabelle 3.2.3: Glasübergangstemperaturen im Überblick

Polymercharge(n)	Polymerbezeichnung	T_g [$^\circ\text{C}$]
PI00,PI15,PI17	6FDA-4MPD	426-427
(PI11),PI16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	(385), 416
PI12,PI14	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	417-418
PI09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	303
PI10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	305

Ab 500°C zeigt sich bei allen untersuchten (Co-)polyimiden ein endothermer Peak, der mit der Massenabnahme korreliert. Die Zersetzung setzt in diesem Bereich ein. Abbildung 3.2.8 zeigt ein STA-Spektrum.

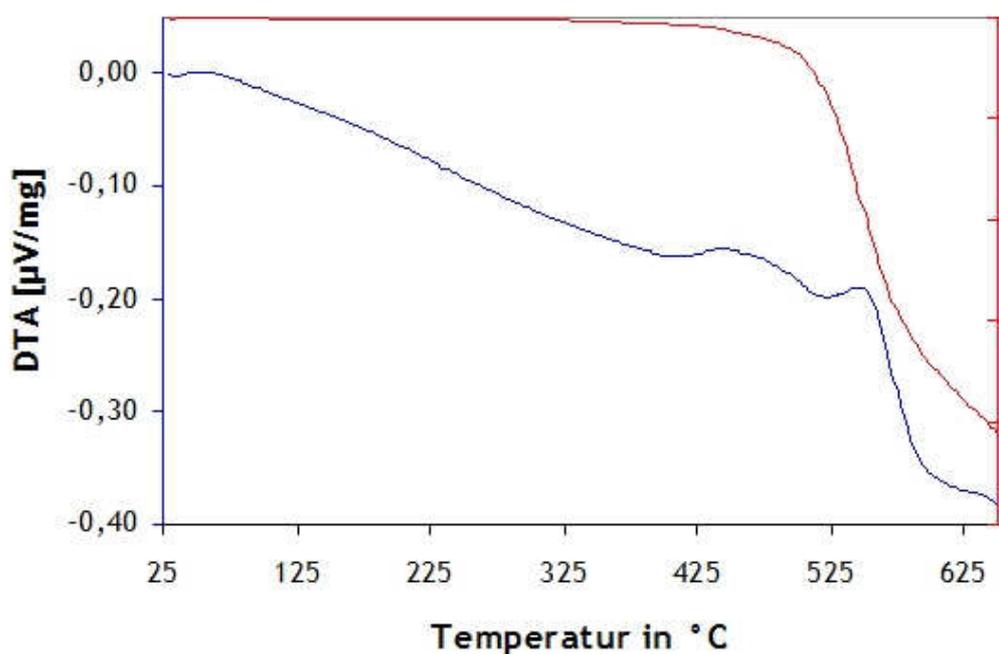


Abbildung 3.2.8: STA-Spektrum für 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1 (Polymercharge PI16)

Für die untersuchten Proben tritt nach geringer Massenabnahme bis etwa 500 °C ein Verlust der Masse von 5% in einem Temperaturbereich zwischen 505 und 525 °C (± 10 °C, je nach Polymer/Polymercharge) auf. Die Werte für den jeweiligen Massenverlust sind in Tabelle 3.2.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.2.4: Massenverluste im Überblick

Polymer charge	Polymerbezeichnung	Massenverlust [°C]		Massenverlust [%]		
		5%	10%	300 °C	400 °C	500 °C
PI15	6FDA-4MPD	509	528	0,6	1,3	3,7
PI17	6FDA-4MPD	516	532	0,1	0,3	2,4
PI16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	509	528	0,2	0,6	3,6
PI19	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	495	514	0,4	0,8	5,6
PI09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	508	527	0,6	1,1	3,9
PI10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	509	531	0,8	1,5	3,8

Der Massenverlust scheint für die untersuchten 6FDA-Polyimide wenig von den gewählten Diaminen abzuhängen. Bei Polymerchargen, die hinreichend sauber sind, setzt der Abbau bei 470°C bei einem Massenverlust von ca. 1% ein und erreicht 5% bei ca. 508-509°C und 10% bei 527-532°C. Bei 500°C liegt der Massenverlust bei max. 4%. Der Abbau von 6FDA-Copolyimiden verläuft in nicht-oxidativer Atmosphäre nicht über die Degradation der Imidstrukturen^[70], sondern über eine Abspaltung von CF₃-Gruppen und HF.

Weitere Indizien dazu liefern die fortlaufend während der Thermoanalyse aufgenommenen Massenspektren (Abbildung 3.2.9).

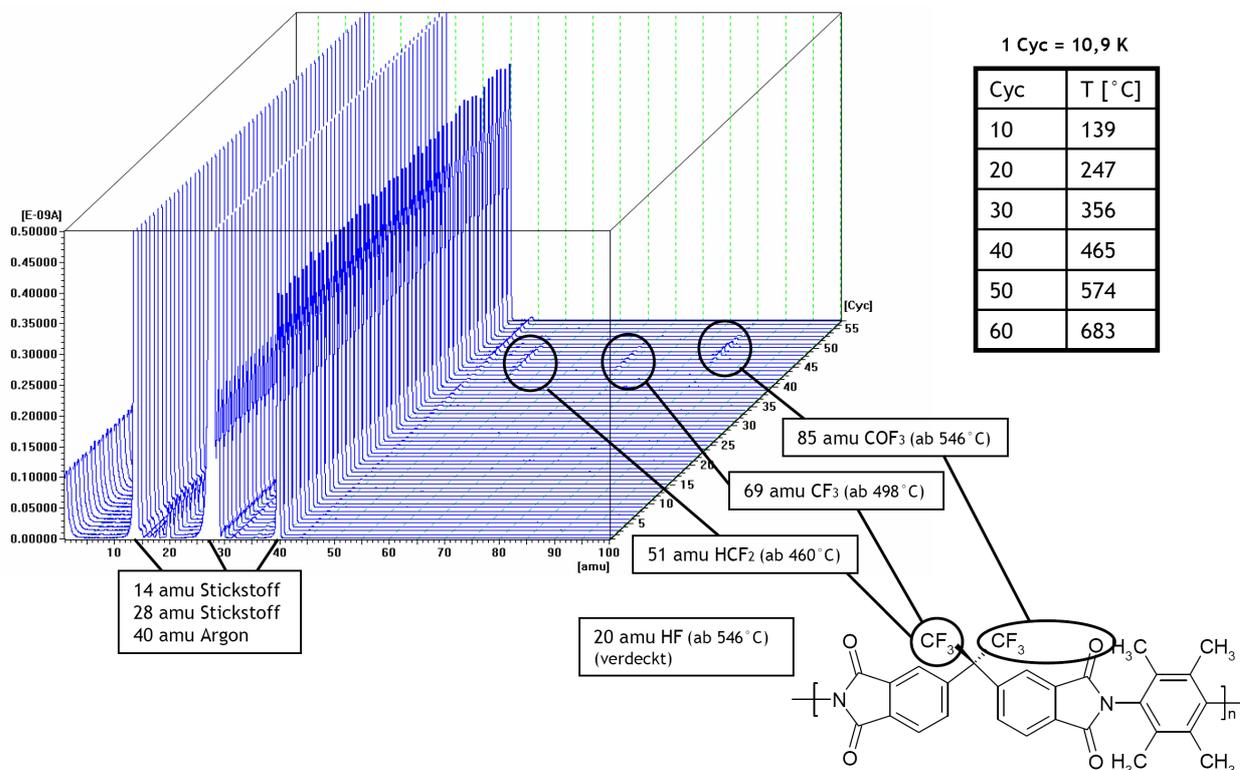


Abbildung 3.2.9: Massenspektren der Zersetzungsprodukte am Beispiel 6FDA-4MPD, jeweils alle 10,9 K erfolgte die Messung eines Massenspektrums

Die übereinandergelegten Spektren ermöglichen es, Aussagen über die Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur zu treffen. Durch die Bauweise des Quadrupol-Massenspektrometers sind einige Spezies mehrfach ionisiert und treten daher doppelt oder mehrfach im Spektrum auf. Die anfangs im Spektrum vorhandenen Peaks stammen aus der Umgebung, da das

Massenspektrometer gegen Luft misst: Ar (40 bzw. 20 amu), N₂ (28; 14 amu), H₂O (18; 17; 16 amu), CO₂ (44 amu).

Im Verlauf der thermischen Analyse steigen einige Peaks in der Intensität bzw. erscheinen neu im Spektrum. Ab 460 °C tritt HCF₂ (51 amu) auf, das aus den CF₃-Gruppen des 6FDA abgespalten wird. Weitere verwandte Spezies entstehen bei höheren Temperaturen: Ab 498 °C wird CF₃ (69 amu) detektiert, ab 546 °C treten sowohl COF₃ (86 amu) als auch HF (20 amu, steigende Intensität im Ar²⁺-Peak) im Spektrum auf.

Auch andere Abbauprodukte sind zu finden, ab 490 °C steigt der vorhandene Peak für die Atommasse 18 an, da Wasser abgespalten wird, ab 574 °C findet sich auch das Signal für H₂. Die gefundenen Ergebnisse unterstützen die von Turk^[70] postulierten Abbauewege, die in Abbildung 3.2.10 am Beispiel des 6FDA-4MPD dargestellt sind.

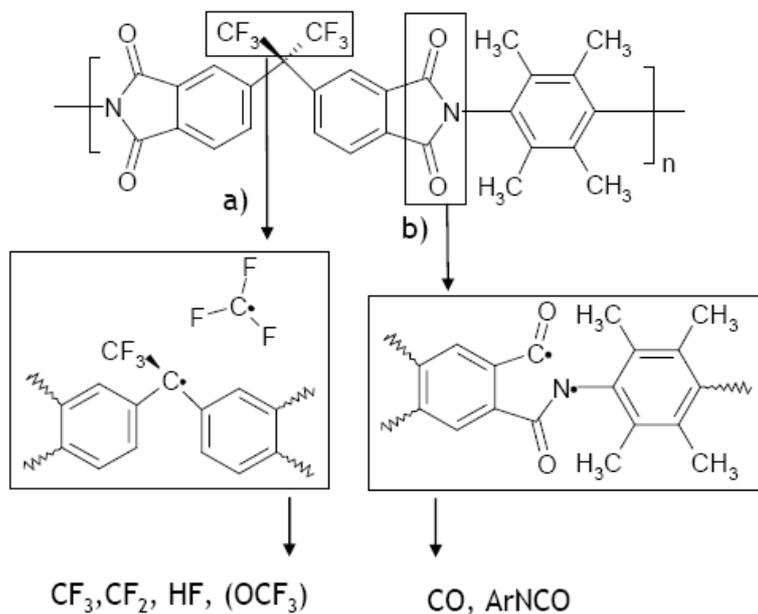


Abbildung 3.2.10: Abbaumechanismen nach^[70], am Beispiel des 6FDA-4MPD: a) in nicht-oxidativer Atmosphäre, b) in Luft / Sauerstoff

In Luft oder Sauerstoff kommt es primär zum Weg b), dem thermischen Bindungsbruch der Imidgruppen und einem Abbau der Hauptkette (einhergehend mit Molmassenverlust und Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften).

Unter anderen, nicht oxidativen Bedingungen, wie einer Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre überwiegt der Abbau über die Abspaltung der fluorierten Gruppen. Dadurch bilden sich Radikale, die anschließend vermutlich zu einer Vernetzung des Polymers (Molmassenaufbau) führen. Während im oxidativen Abbau vorwiegend Kohlenmonoxid und Aryl-Isocyanat entstehen, sind die Hauptspezies im Abbau unter Stickstoff bzw. Argon CF_3 , CF_2 , HF. In den aufgenommenen Massenspektren wird neben CF_3 und HF auch OCF_3 gefunden. Es könnte sich um sekundäre Reaktionsprodukte der abgespaltenen CF_x -Spezies handeln, die mit Sauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit reagiert haben. Durch die Art der Messung der Massenspektren kann diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden. Andererseits spricht das Auftreten der OCF_3 -Fragmente erst ab $546^\circ C$ gegen diese Theorie, da die Entstehung von CF_3 bereits ab $498^\circ C$ beobachtet wird.

Wie in Tabelle 3.2.4 bereits gezeigt wurde, unterscheiden sich die untersuchten Copolyimide nicht wesentlich im Massenverlust bei gegebener Temperatur. Auch die Abbauprodukte der unterschiedlichen Copolyimide unterscheiden sich nicht. Somit zeigt sich, dass die untersuchten Diamin-Einheiten unter inerter Atmosphäre thermisch stabiler sind als das 6FDA.

Eine Ausnahme in der Stabilität stellt die bereits in Abschnitt 3.1.4 erwähnte Polymercharge PI11 dar. Im Vergleich zeigt diese Polymercharge (siehe Tabelle 3.2.5, Abbildung 3.2.11) ein deutlich schnelleres Abbauverhalten als die Polymercharge PI16, obwohl beide die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

Tabelle 3.2.5: Vergleich der Polymerchargen PI16, PI11 (6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1)

Polymer-charge	Polymer	T _g [°C]	Massenverlust [%]		
			300° C	400° C	500° C
PI16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	416	0,2	0,6	2,4
PI11	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	385	6,1	6,9	11,0



Abbildung 3.2.11: Vergleich der Polymerchargen PI16,PI11 (jeweils 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1)

Daraus ergibt sich für die thermische Stabilität von 6FDA-Copolyimiden in Stickstoff-Atmosphäre der Rückschluss, dass vorwiegend deren Reinheit wichtig ist. Restmonomere und Reste der für die Imidisierungsreaktion verwendeten Reagenzien führen unter thermischem Stress zu einem deutlich beschleunigten Abbau des Polymers und zum Verlust der mechanischen Stabilität.

3.3 Gaspermeationsexperimente

Die Gaspermeationsexperimente wurden durchgeführt, um eine Aussage über die Veränderung der Membranperformance durch die Temperung zu erhalten. Messungen mit Wasserstoff wurden aus Sicherheitsgründen nicht vor Ort, sondern im Rahmen des Kooperationsprojekts mit der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Die Reingasmessung mit Sauerstoff und Stickstoff ist eine relativ empfindliche Messmethode: Die Selektivität liegt gewöhnlich im einstelligen Bereich, da die Gase relativ ähnliche kinetische Durchmesser besitzen (N_2 : 3,64 Å, O_2 : 3,46 Å)^[47] und sich in ihrer Löslichkeit nicht stark unterscheiden. Durch die Untersuchung mit Sauerstoff und Stickstoff erhält man beim Vergleich verschieden behandelte Membranen dieselben Trends in der Änderung von Permeabilität und Selektivität wie mit den Gasen Wasserstoff und Stickstoff^[30].

Zunächst wurden Reproduktionsmessungen mit ca. 30µm dicken Membranen durchgeführt, die aus kommerziell erhältlichem Matrimid® 5218 aus Tetrahydrofuranlösungen hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1: Permeationsdaten Matrimid® (35°C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α(O ₂ /N ₂)
Eigene Messung 1	2,24	0,35	6,40
Eigene Messung 2	2,35	0,36	6,45
Literaturdaten ^[71]	2,13	0,32	6,65
Literaturdaten ^[27]	1,70	0,25	6,80

Die Messungen zeigen im Vergleich zu den Literaturwerten aus ^[71] im Schnitt 5% bzw. 10% höhere Permeabilitäten für Sauerstoff und 9% bzw. 13% für Stickstoff. Die idealen Selektivitäten sind 4% bzw. 3% niedriger.

Diese Abweichungen liegen im Bereich der Abweichungen durch unterschiedliche Membranpräparation und Trocknung und des Fehlers bei der Bestimmung der Permeabilitäten von etwa 5-10%.

In den Arbeiten von Bao et al. zeigen sich Fehler von 5-7% bei der Bestimmung der Permeabilitäten an Polylactidsäure^[72]. In Untersuchungen von Stodilka et al. zur Permeation von Wasserstoff durch Polymermaterialien wurden Fehler in der Bestimmung der Permeabilität um 10% ermittelt^[73]. Yamamoto fand in der Bestimmung von 6FDA-basierten Polyimiden einen Fehler von 8-12% in der Bestimmung, wobei der Fehler um so größer wurde, je kleiner die Permeabilität der Membran war. Die größte Fehlerquelle war die Bestimmung der Membrandicke^[74].

Im Vergleich mit den Werten aus ^[27] liegen die gemessenen Permeabilitäten für die Matrimid®-Membranen um 31% bzw. 38% (O₂) und 40% bzw. 44% (N₂) höher, die idealen Selektivitäten sind hingegen 6% bzw. 5% niedriger.

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits diskutiert wurde, kommt es durch Alterung und Trocknung zu einer Verdichtung des Materials. Diese resultiert sowohl in abgesenkten Permeabilitäten als auch in erhöhten idealen Selektivitäten. Während die in dieser Arbeit gemessenen Membranen bei 150 °C für 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 15-35 mbar getrocknet wurden, ist in der Literatur^[27] keine genaue Angabe zur Trocknung und dem Alter der Membranen angegeben. Diese sind vermutlich zwischen Membranpräparation und Messung durch Lagerung bzw. durch längere Trocknung und/oder bei höheren Temperaturen stärker gealtert als die Membranen aus den eigenen Messungen und der Literatur^[71].

Im Anschluss wurden weitere Messungen zur Reproduzierbarkeit von Literaturdaten mit dem 6FDA-4MPD der Polymercharge PI17 durchgeführt (Tabelle 3.3.2).

Tabelle 3.3.2 Permeationsdaten 6FDA-4MPD (35 °C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α (O ₂ /N ₂)
Eigene Messung	119,24	33,40	3,57
Literaturdaten ^[36]	122	36	3,40

Die Abweichungen liegen hier für die niedrigeren Permeabilitäten im Bereich von 2-7%, bei einer um 5% erhöhten Selektivität. Diese Schwankungen liegen im Rahmen der Messungenauigkeit von ca. 10% und der teilweise unterschiedlichen Vorbehandlung von Membranen^[43].

Nachdem die Referenzmessungen abgeschlossen waren, wurden Gaspermeationsmessungen mit getemperten Proben durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Membran in mehrere Stücke zerteilt und diese gemeinsam für 24 Stunden bei einer Temperatur getempert. Anschließend wurden die Stücke doppelseitig mit selbstklebender Aluminiumfolie kaschiert und die Grenzfläche mit schnell aushärtendem Epoxidkleber abgedichtet. Für eine Temperatur wurden jeweils 1-3 Membranen vermessen, dabei wurden pro Membran drei Einzelmessungen für

Sauerstoff und drei Einzelmessungen für Stickstoff durchgeführt und die gemessenen Werte gemittelt.

Es wurden jeweils getrocknete Membranen aus 6FDA-4MPD (Polymercharge PI17) und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 (Charge PI19) bei Temperaturen im Bereich 300-400°C getempert und vermessen und mit den Messwerten der getrockneten, ungetemperten Membranen als Referenz verglichen. Zusätzlich wurde 6FDA-4MPD für einen längeren Zeitraum, 7 Tage, bei 200°C getempert. Dadurch sollte geprüft werden, ob bei dieser Temperatur über einen längeren Zeitraum ähnliche Effekte wie bei den Temperungen im Bereich 300-400°C auftreten.

Die Streuung der Messwerte ist in Tabelle 3.3.3 am Beispiel der Werte für 370°C gezeigt. Die als Membran 1-3 bezeichneten Membranen sind unabhängig voneinander getempert worden. Aus drei Membranen wurden jeweils Stücke geschnitten, einzeln getempert und abgeklebt. Diese abgeklebten Membranen wurden alle unter identischen Bedingungen, für 24 Stunden bei 370°C, unter N₂ getempert.

Tabelle 3.3.3 Vergleich der Permeationsdaten einzeln getemperteter Membranen aus 6FDA-4MPD nach Temperung bei 370°C unter N₂ (35°C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

	P(O ₂) [barrer]	Abw. [%]	P(N ₂) [barrer]	Abw. [%]	α(O ₂ /N ₂)	Abw. [%]
Membran 1, 370°C	45,62	-0,6	9,22	+0,1	4,95	-0,3
Membran 2, 370°C	38,82	-15,4	8,18	-11,2	4,75	-4,4
Membran 3, 370°C	53,24	+16,0	10,23	+11,1	5,20	+4,7
Mittelwert	45,89		9,21		4,97	

Beim Vergleich der drei unabhängig voneinander getemperten Membranen zeigt sich eine gewisse Streuung der Messwerte. Die Werte der ersten Membran liegen sehr nah am Mittelwert der drei Messungen mit Abweichungen der Werte von max. 0,6%. Die zweite und dritte Membran zeigen Schwankungen der Messwerte von ± 16,0 % für die Permeabilität von Sauerstoff und von ± 11,2 % für Stickstoff. Bei der idealen Selektivität ergibt sich eine Schwankung um ± 4,7%. Bei einer

Messunsicherheit von ca. 10% zeigt sich somit eine durch die Temperung nur leicht erhöhte Schwankungsbreite der Messungen.

In Abbildung 3.3.1 sind die gemessenen Werte für unterschiedlich vorbehandelte Membranen der Polymercharge PI17 (6FDA-4MPD) gezeigt. Der Wert bei 150°C bezieht sich auf die getrocknete, aber ungetemperte Membran. Bei 200°C befindet sich der Wert der 7 Tage bei 200°C getemperten Membran. Alle anderen Werte zeigen jeweils den Wert für 24 h Temperung bei der angegebenen Temperatur.

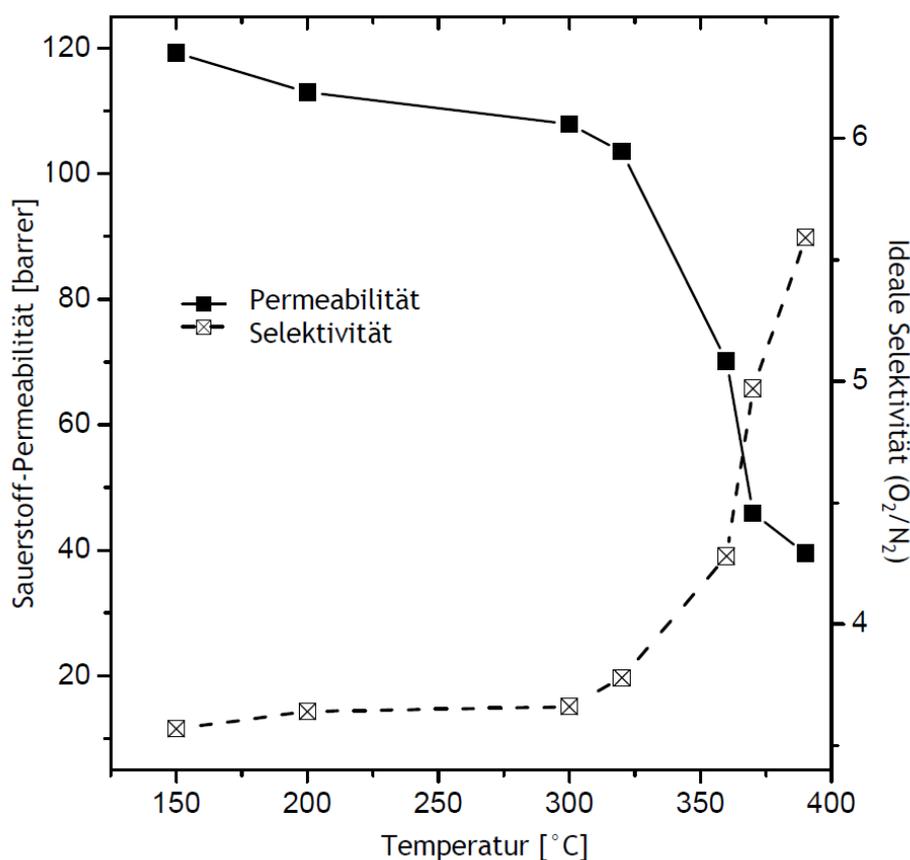


Abbildung 3.3.1: Sauerstoff-Permeabilität und ideale Selektivität für 6FDA-4MPD in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorbehandlung (35°C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

Die Werte ab 300°C zeigen Membranen, die nach der Trocknung zusätzlich bei der angegebenen Temperatur unter Stickstoff 24 Stunden lang getempert wurden. Es zeigen sich ein Abfall der O₂-Permeabilität und ein Anstieg der idealen Selektivität. Bei den Membranen, die bei 300°C behandelt wurden, sind die Effekte nicht sehr groß: Die O₂-Permeabilität liegt im Schnitt 12% unter dem

Initialwert, die Selektivität knapp 8% darüber. Nach Behandlung bei 390 °C sinkt die O₂-Permeabilität auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes (39,54 / 119,24 barrer), die ideale Selektivität steigt um 64% von 3,40 auf 5,59. Ähnlich sehen die Ergebnisse für Membranen aus 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 der Polymercharge PI19 aus, die in Abbildung 3.3.2 grafisch dargestellt sind.

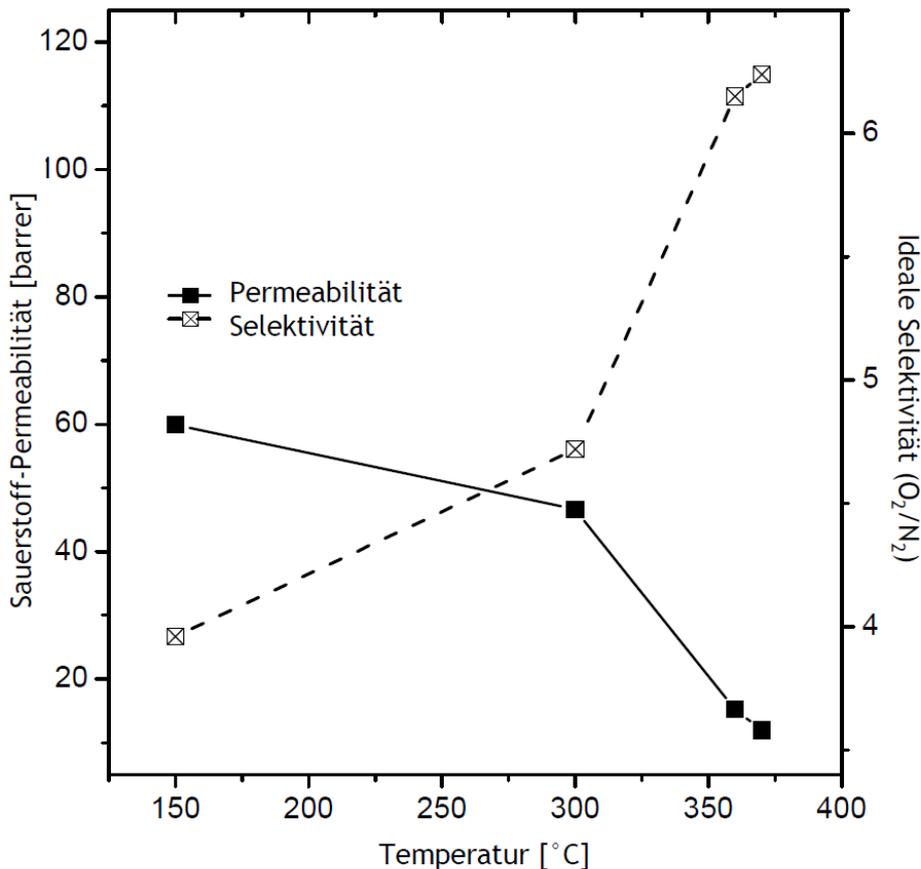


Abbildung 3.3.2: Sauerstoff-Permeabilität und ideale Selektivität für 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur (35 °C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

Durch die zur Imidgruppe ortho-ständigen Substituenten des 4MPD kommt es zu einer Einschränkung der Beweglichkeit der Polymerhauptkette. Das gesamte Polymer wird dadurch sehr starr. Durch die Beimischung von DABA in das Polymer sinkt das freie Volumen im Vergleich zum reinen 6FDA-4MPD, das DABA ist deutlich weniger sperrig. Das 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 zeigt, bei einem DABA-Anteil von 20%, eine um 50% reduzierte Permeabilität für Sauerstoff und eine um 16% höhere ideale Selektivität im Vergleich zum 6FDA-4MPD.

Die bei 300 °C getrockneten Membranen des 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 zeigen O₂-Permeabilitäten, die um 22% niedriger liegen als die der ungetemperten Proben, die ideale Selektivität liegt um 19% (6FDA-4MPD, 300 °C: 8%) höher. Das zeigt, dass das 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 bereits bei 300 °C stärker verdichtet bzw. vernetzt ist als das Polyimid 6FDA-4MPD.

Nach der Temperung des 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 bei 370 °C zeigt sich eine um 80% verringerte O₂-Permeabilität bei einer um 58% gesteigerten idealen Selektivität. Das 6FDA-4MPD hingegen zeigt nach Temperung bei 370 °C eine Abnahme der O₂-Permeabilität um 62% bei einer Zunahme der idealen Selektivität um 53%. Der beschriebene Trend setzt sich somit auch bei höheren Temperaturen fort. Laut Kratochvil und Koros kommt es bei Copolyimiden, die auf 6FDA-DABA basieren und freie Säuregruppen tragen, zu einer Vernetzung durch Abspaltung von CO₂^[55]. Dies konnte in dieser Arbeit analytisch nicht nachgewiesen werden.

Durch eine Elementaranalyse konnte exemplarisch an zwei Stücken einer Membran aus 6FDA-4MPD der Verlust an Fluor nachgewiesen werden. Nach Trocknung bei 150 °C und 15-30 mbar wurde die Membran geteilt und eine Hälfte bei 370 °C für 24 Stunden unter Stickstoff getempert. In der Elementaranalyse zeigt sich eine relative Abnahme des Fluorgehaltes von 4,8%.

Die Ergebnisse decken sich mit Beobachtungen einiger Veröffentlichungen. Der Trend der Abnahme an Permeabilität mit einer Zunahme der Selektivität zieht sich durch einen Großteil der in der Einleitung diskutierten Veröffentlichungen^[55].

In einem Fall widersprechen sich die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit denen der Veröffentlichung von Shao, Chung und Pramoda^[42]. In diesen Untersuchungen wurden Membranen aus 6FDA-4MPD bei 50 °C 30 min im Vakuum getrocknet und anschließend bis zu verschiedenen Endtemperaturen mit einer Heizrate von 3 K/min im Vakuum erhitzt und die Endtemperatur für 60 min gehalten. Anschließend wurden Permeationsmessungen bei 35 °C und 10 atm durchgeführt. Dabei wurde im Bereich bis 400 °C nur eine leichte Abnahme der O₂-Permeabilität beobachtet. Vermutlich kommt es während der relativ kurzen

Temperaturbehandlung von einer Stunde und im Vakuum zu einer geringeren Vernetzung.

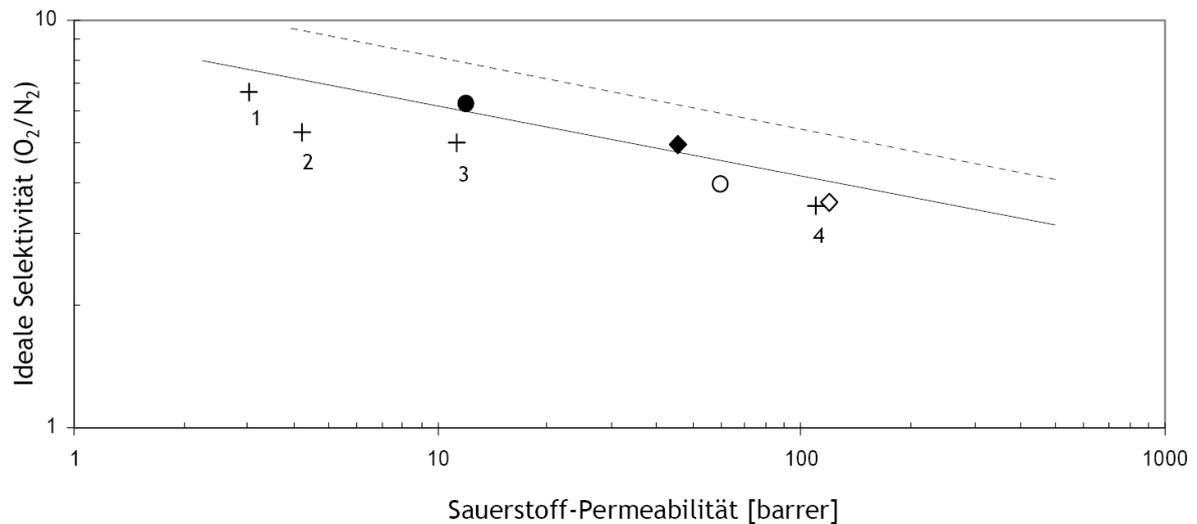
Ein weiteres Indiz dafür, dass die Vernetzung die Hauptursache für die geänderten Membraneigenschaften darstellt, ist die Unlöslichkeit der Membranen nach Temperung. Aus anfangs gut löslichen Membranen werden unlösliche Filme mit deutlich gesteigerten Selektivitäten. Dies lässt sich durch den Verlust der CF_3 -Gruppen erklären, die sowohl einen günstigen Effekt auf die Löslichkeit besitzen als auch bei Abspaltung zu Radikalbildung führen. CHF_3 und HF als detektierte Zersetzungsprodukte lassen auf die Abstraktion von Wasserstoff von der Polymerstruktur schließen, die anschließend zur Vernetzung führt.

Die Messungen haben ergeben, dass die untersuchten Materialien durch die Temperung modifiziert werden. Dabei zeigt sich, dass Vernetzungsreaktionen auftreten, die das Material in seinen mechanischen Eigenschaften, seiner Löslichkeit und den Permeabilitäten verändern. Für die Anwendung als beschichtete Kompositmembranen ist die Stabilität der Materialien ausreichend. Die Abnahme der Permeabilität ist unerwünscht, da ein ausreichender Durchsatz an Wasserstoff gewährleistet werden soll. Durch die Anwendung von asymmetrischen Membranen statt freitragenden Filmen kann aber eine Absenkung der Schichtdicke und somit ein gesteigerter Durchsatz an Wasserstoff erreicht werden.

Es zeigt sich für das Projekt kein Vorteil hinsichtlich der Nutzung von 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 im Vergleich zu 6FDA-4MPD. Da die initiale Permeabilität des 6FDA-4MPD höher ist, sollte dieses zur Herstellung der Membranen verwendet werden.

Ein Membranmaterial, das in der Gaspermeation eingesetzt wird, lässt sich in die Masse der untersuchten Materialien einordnen, indem ein so genanntes „upper bound“-Diagramm für eine bestimmte Trennung herangezogen wird. Robeson hat 1991 eine große Menge an Literaturdaten ausgewertet und bei vergleichbaren Bedingungen gemessene Daten doppelt logarithmisch aufgetragen. Dabei zeigt sich eine Punkteschar, die mittels einer abschließenden Gerade begrenzt werden kann, auf der oder knapp über der nur einige wenige Daten liegen^[38]. Im Jahr 2008

erfolgte eine Aktualisierung, bei der sich durch neue Membrantypen die Grenze etwas verschoben hat^[39]. In Abbildung 3.3.3 sind die gemessenen Werte für die beiden im Rahmen des Projekts näher auf das Verhalten nach Temperung untersuchten Polyimide, 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, jeweils getrocknet bei 150°C und getempert bei 370°C jeweils unter inerten Bedingungen mit den Robeson upper bounds für O₂/N₂ von 1991 und 2008 aufgetragen.



- ◇ 6FDA-4MPD, 24h@150°C, 15-30 mbar
- ◆ 6FDA-4MPD, 24h@370°C, Stickstoff
- 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, 24h@150°C, 15-30 mbar
- 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, 24h@370°C, Stickstoff
- Robeson's upper bound, 1991
- - - Robeson's upper bound, 2008
- + Andere 6FDA-Polyimide, 2h@65°C, 20h@200°C, Vakuum

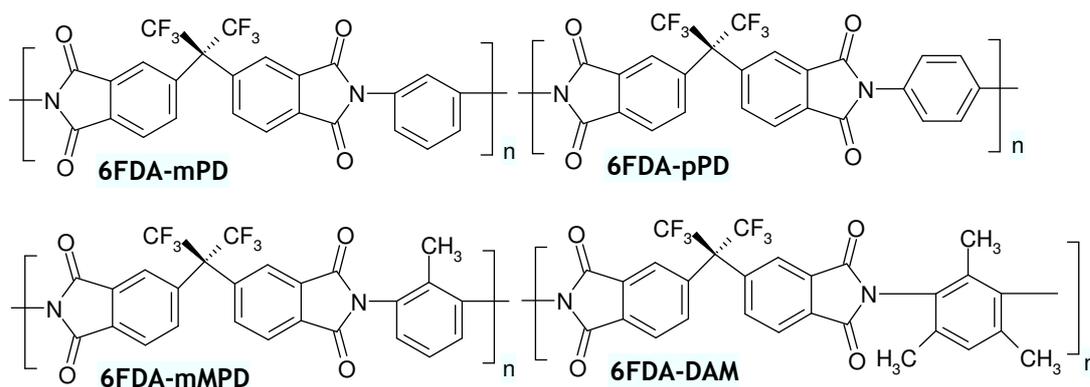


Abbildung 3.3.3: Vergleich der Daten für die Sauerstoff-Permeabilität und ideale Selektivität mit den upper bounds von 1991, 2008 und Literaturdaten: 1) 6FDA-mPD, 2) 6FDA-pPD, 3) 6FDA-mMPD 4) 6FDA-DAM^[36].

Zum Vergleich sind die Werte für einige andere 6FDA-Polyimide eingezeichnet, die bereits in Kapitel 2.4 besprochen worden sind^[36].

Es zeigt sich, dass die getrockneten Membranen des 6FDA-4MPD und des 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 unterhalb der 1991er upper bound liegen, nach Temperung bei 370 °C aber knapp darüber. Zwischen den beiden upper bounds sind nur wenige Materialien bekannt, die nicht durch höhere Temperaturen modifiziert worden sind. Durch Temperung bei hohen Temperaturen lassen sich die upper bounds überwinden, dabei liegen karbonisierte Materialien zum Teil erheblich über den Geraden, zeigen aber teilweise ein schlechtes mechanisches Verhalten. Einige Autoren gehen davon aus, dass die kommerzielle Nutzung fraglich ist^[75]. Andererseits ließen sich Koros und Vu die Anwendung von karbonisierten Polyimidhohlfasern bei Feeddrücken von 200-1000 psi (etwa 13-69 bar) patentieren^[76]. Eine Forschergruppe der Firma UBE, Tanihara et al., zeigten dass ein von ihnen untersuchtes Polyimid nach Karbonisierung im Bereich 1-5 MPa (10-50 bar) eingesetzt werden konnte^[77]. Vermutlich müssen für die jeweilig verwendeten Materialien (Polymer/Struktur der Membranen) passende Parameter der Karbonisierung (Dauer, Temperatur, Atmosphäre) gewählt werden.

Für das Ziel des Projektes sind die erhaltenen Daten positiv zu bewerten. Die Membranen behalten eine für die Anwendung ausreichende mechanische Stabilität. Die initial für ein aromatisches Polyimid sehr hohe Permeabilität von 6FDA-4MPD und 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 sinkt bei den vorgenommenen Temperaturbehandlungen je nach Material und Temperatur um bis zu 80%, verbleibt aber im Vergleich zum Matrimid[®] auf höherem Niveau. Das 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 zeigt nach Temperung bei 370 °C eine O₂-Permeabilität von 12,0 und eine ideale Selektivität von 6,2. Das ist gegenüber unbehandeltem Matrimid eine um den Faktor 5 höhere O₂-Permeabilität bei einer 10% niedrigeren Selektivität.

Eine möglichst hohe Selektivität ist für die Anwendung als Kompositmembran zur Wasserstoffabtrennung erwünscht. Die Selektivität des Polymers als Trägermaterial ist für die Anwendung in der Wasserstofftrennung wichtig, weil das Polymer bei einer unvollständigen Deckschicht des Edelmetalls durch Defekte zwischen dem

Wasserstoff und den anderen Gasen separieren muss. Daher hat die Selektivität des Membranmaterials eine Auswirkung auf die Trennleistung der Kompositmembran. Bei den getrockneten Membranen liegt die ideale Selektivität für H_2/N_2 bei 15,5, mit einer H_2 -Permeabilität von 589 barrer (Messungen bei $35^\circ C$, 3,5 atm Feeddruck)^[47].

Während die Erhöhung der Selektivität einen erwünschten Effekt der Temperungen darstellt, ist die gleichzeitige Verringerung der Permeabilitäten negativ. Die Permeabilitäten des Trägermaterials muss aber ausreichend hoch sein, so dass der Wasserstoff nach Durchtritt der Edelmetallschicht schnell genug durch das Polymermaterial permeiert und dieses keinen Widerstand darstellt.

Das Problem der reduzierten Permeabilitäten nach Temperung wird durch die Herstellung sehr dünner Schichtdicken in asymmetrischen Membranen angegangen, die durch Phaseninversions-Verfahren erzeugt werden können. Diese asymmetrischen Membranen werden im nächsten Kapitel diskutiert.

3.4 Asymmetrische Membranen

3.4.1 Herstellung und Charakterisierung asymmetrischer Membranen

Die asymmetrischen Membranen wurden, wie bereits erwähnt, nach dem Phasen-Inversionsverfahren hergestellt. Dabei wird das Polymer in geringen Mengen an leichtflüchtigem Lösungsmittel (z.B. THF) gelöst und diese stark konzentrierte, hochviskose Polymerlösung auf einer glatten Oberfläche (z.B. einer Glasplatte) ausgestrichen. Nach einer kurzen Abdampfzeit, bei der sich auf der Oberfläche der Lösung ein Polymerfilm bildet, wird die Unterlage mitsamt Polymerschicht in ein Nichtlösungsmittel getaucht (z.B. Wasser). Es bilden sich im noch flüssigen Bereich durch die Fällung des Polymers poröse Strukturen aus.

Die erhaltene Membran besteht aus einem Material, das in unterschiedlichen Strukturen vorliegt. Die Oberseite besteht aus einer dünnen Lösungs-Diffusions-

Deckschicht, während die Unterseite völlig porös ist. Dazwischen verläuft ein Gradient mit nach unten zunehmender Porosität.

Nach den Vortests für asymmetrische Membranen wurden die aus Matrimid[®] hergestellten Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Zur Untersuchung der Bruchkanten wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und dann gebrochen. Anhand der REM-Aufnahmen wurde versucht, einen Zusammenhang aus der Abdampfdauer und der Schichtdicke der aktiven Lösungs-Diffusions-Deckschicht herzustellen.

Nachdem die Vortests mit Matrimid[®] zeigten, dass die Herstellung von asymmetrischen Filmen präparativ einfach möglich ist, wurden analog dazu aus 6FDA-4MPD (Polymerchargen PI17) Proben hergestellt. Abbildung 3.4.1 zeigt die Detailaufnahme der Bruchkante einer asymmetrischen Membran aus Matrimid. Oben ist eine durchgängige Deckschicht zu erkennen, die sich auf einer porösen Struktur mit einer Größenordnung der Poren im Bereich von 100 bis 200 nm befindet. In Abbildung 3.4.2 ist die Unterseite einer asymmetrischen Membran aus Matrimid[®] gezeigt. Es sind schuppige Strukturen zu erkennen mit regelmäßigen Porenöffnungen, die während der Herstellung durch das Phasen-Inversions-Verfahren entstanden sind.

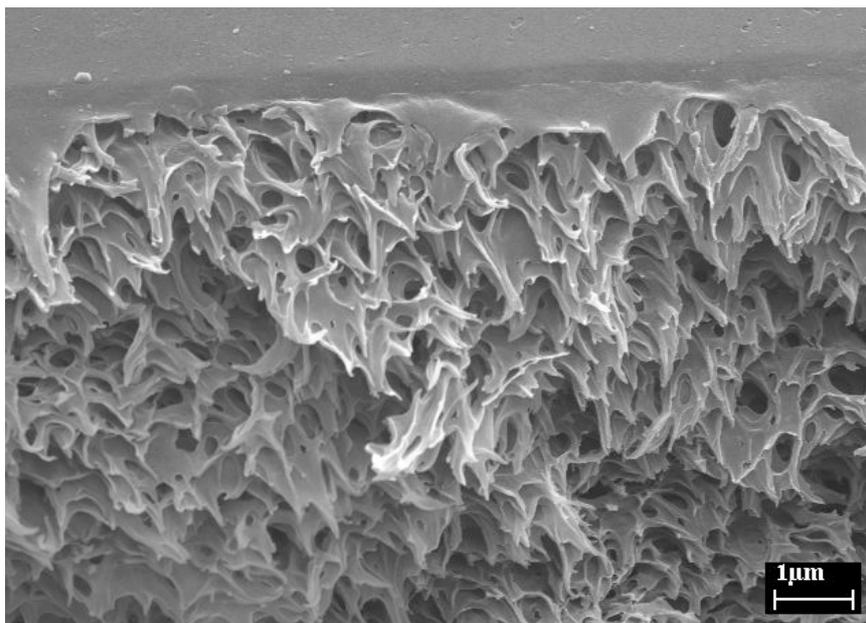


Abbildung 3.4.1: Oberer Bereich der Bruchkante (Matrimid[®] 5218)

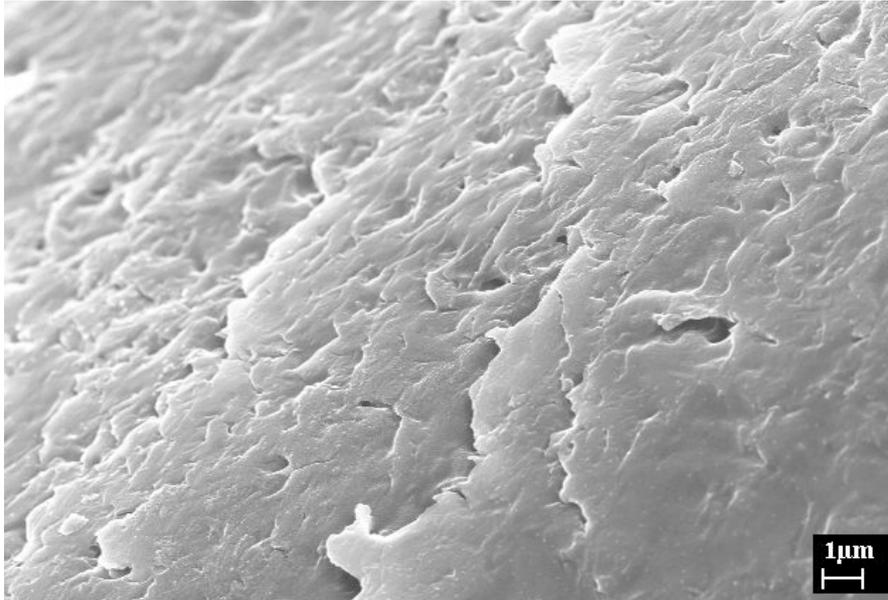


Abbildung 3.4.2: Unterseite einer asymmetrischen Membran aus Matrimid® 5218

Bei der analogen Herstellung von Membranen aus 6FDA-4MPD konnte mit einer Abdampfdauer von 5-10 s eine ca. 100 nm dicke aktive Schicht erreicht werden. In Abbildung 3.4.3 ist die Aufnahme einer solchen Probe zu sehen.

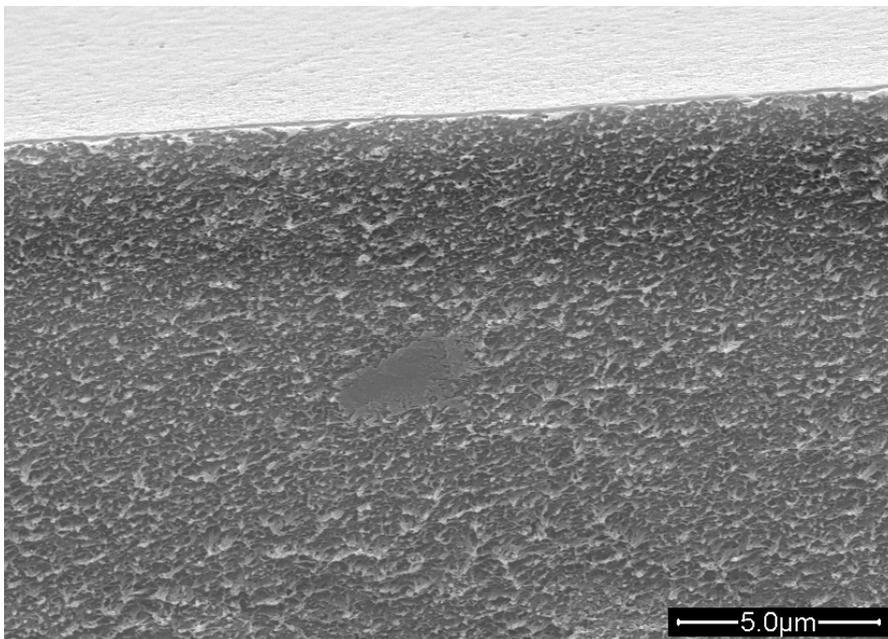


Abbildung 3.4.3: Oberer Bereich der Bruchkante einer asymmetrischen Membran aus 6FDA-4MPD

Auf der Oberseite liegt die dünne porenfreie Deckschicht, darunter sind die porösen Bereiche zu erkennen. Die glatten Bereiche im Bruchbereich sind

vermutlich bei der Präparation abgeschert worden.

In Abbildung 3.4.4 ist die Oberkante derselben asymmetrischen Membran in Vergrößerung zu sehen. Die Biegung der oberen Polymerschichten wurde durch den hochenergetischen Elektronenstrahl (15kV) des REM verursacht. Das Polymer degradiert während der Messung sichtbar und verbiegt sich dabei. Die obere Deckschicht liegt im Bereich von ca. 100 nm Dicke bei einer Abdampfdauer von 5-10 s.

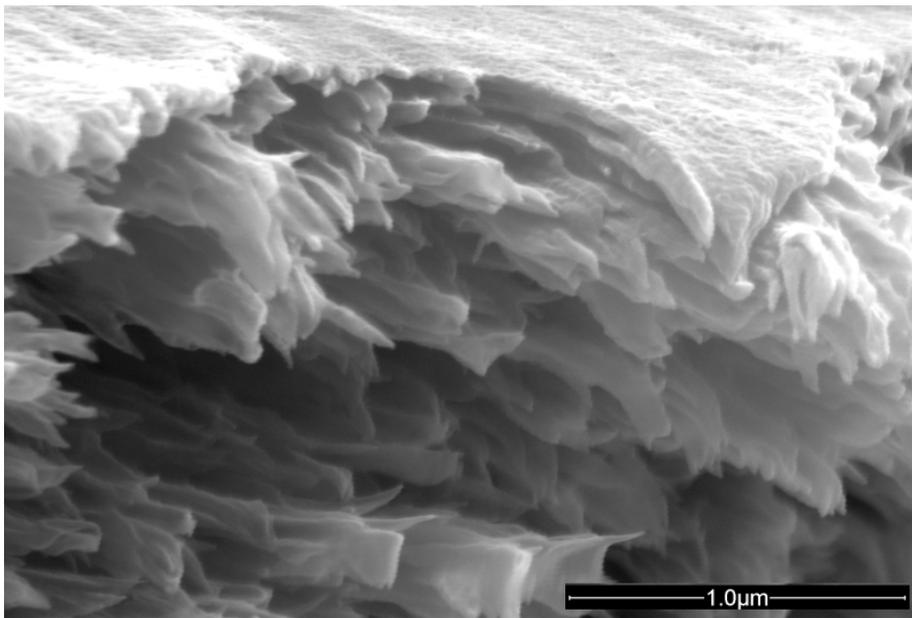


Abbildung 3.4.4: Detailaufnahme der Oberkante einer asymmetrischen Membran aus 6FDA-4MPD

3.4.2 Gaspermeationsmessungen mit asymmetrischen Membranen

Mit einer größeren Rakel wurden ebenfalls aus 6FDA-4MPD (Polymercharge PI21) größere Proben hergestellt, um damit Gaspermeationsmessungen durchzuführen. Die Abdampfzeit lag bei 60 s. Die Membranen wurden analog zu den anderen Membranen abgeklebt und mit Sauerstoff und Stickstoff vermessen. Die Permeationsdaten wurden in Relation zur gesamten Schicht gesetzt, um die Dicke der selektiven Deckschicht abzuschätzen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4.1 aufgelistet.

Tabelle 3.4.1: Permeationsdaten Asymmetrische Membran, 6FDA-4MPD, (35°C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α(O ₂ /N ₂)
Asymmetrische Membran 1, Gesamtdicke 24,6 μm	575,4	172,8	3,33
Freitragende Membran, Gesamtdicke 29,8 μm	119,2	33,4	3,57

Die Permeabilitäten für die 24,6 μm dicke asymmetrische Membran liegen um den Faktor 4,8 (O₂) höher als für eine freitragende nicht asymmetrische Membran derselben Dicke anzunehmen ist.

Bei Annahme einer konstant dicken Deckschicht mit einer porösen Unterstruktur, die den Gasen keinerlei Widerstand bietet, ist von einer Deckschicht folgender Dicke auszugehen: $24,6 \mu\text{m} / 4,8 = 5,1 \mu\text{m}$. Die geringe Abnahme der Selektivität liegt im Bereich des Messfehlers.

Das mechanische Verhalten unterscheidet sich nicht von dem einer freitragenden Membran. Um möglichst nur asymmetrische Strukturen zu vermessen, wurden optisch trübe Bereiche analog zu den getemperten Proben abgeklebt.

Es wurden noch zwei weitere asymmetrische Membranen vermessen, die in Tabelle 3.4.2 gezeigt sind. Bei diesen Proben waren größere Abnahmen der Selektivität zu beobachten.

Tabelle 3.4.2: Permeationsdaten weiterer asymmetrische Membranen aus 6FDA-4MPD, (Messung bei 35°C, Feeddruck 3 bar, Permeatdruck 0,05 mbar)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α(O ₂ /N ₂)
Asymmetrische Membran 2, Gesamtdicke: 22,2 μm	431,3	148,3	2,91
Asymmetrische Membran 3, Gesamtdicke: 40,5 μm	397,5	144,0	2,76
Freitragende Membran, Dicke 29,8 μm	119,2	33,4	3,57

Die Schichtdicke und die theoretische Deckschichtdicke der oben gezeigten asymmetrischen Membran 1 und der Membran 2 liegen dabei in der gleichen Größenordnung: Die O₂-Permeabilität ist um den Faktor 3,6 erhöht, die theoretische Deckschicht ist $22,2 \mu\text{m} / 3,6 = 6,2 \mu\text{m}$ dick. Membran 3 ist deutlich dicker und zeigt auch eine dickere theoretische Deckschicht von $40,5 \mu\text{m} / 3,3 = 12,7 \mu\text{m}$.

Dass die Deckschicht für den Permeationswiderstand sorgt und das darunter liegende asymmetrische Material dem Gas keinerlei Widerstand liefert, ist ein stark vereinfachtes Modell. Dass die Membran 3 bei gleicher Herstellung eine doppelt so dicke Lösungs-Diffusions-Deckschicht zeigt wie die anderen beiden Membranen, ist sehr unwahrscheinlich. Es ist daher anzunehmen, dass neben der sehr dünnen Deckschicht die Übergangsschicht die graduell poröser wird, einen Widerstand bietet.

Um eine reelle Größenordnung der aktiven Schicht zu bestimmen, wurden die Membranen nach der Messung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Im REM wurde die Dicke der aktiven Schicht bestimmt (Abbildung 3.4.5). Die Abbildung zeigt die Oberkante der Membran mit dichten Strukturen (hellgrau) über der asymmetrischen Matrix. Es ist nicht auszuschließen, dass die Deckschicht an der Bruchkante etwas überhängt, deshalb ist die Dicke nicht eindeutig bestimmbar. Die Dicke der Deckschicht würde zwischen 1,27 und 1,73 μm betragen und wäre somit um den Faktor 4,0 bis 2,9 dünner, als nach dem einfachen Modell zu erwarten wäre. Vermutlich wird bei Vermessung von mehreren Punkten pro Membran eine gewisse Streuung der Filmdicke durch das manuelle Herstellungsverfahren auftreten.

Abbildung 3.4.6 zeigt die Deckschicht der asymmetrischen Membran 2.

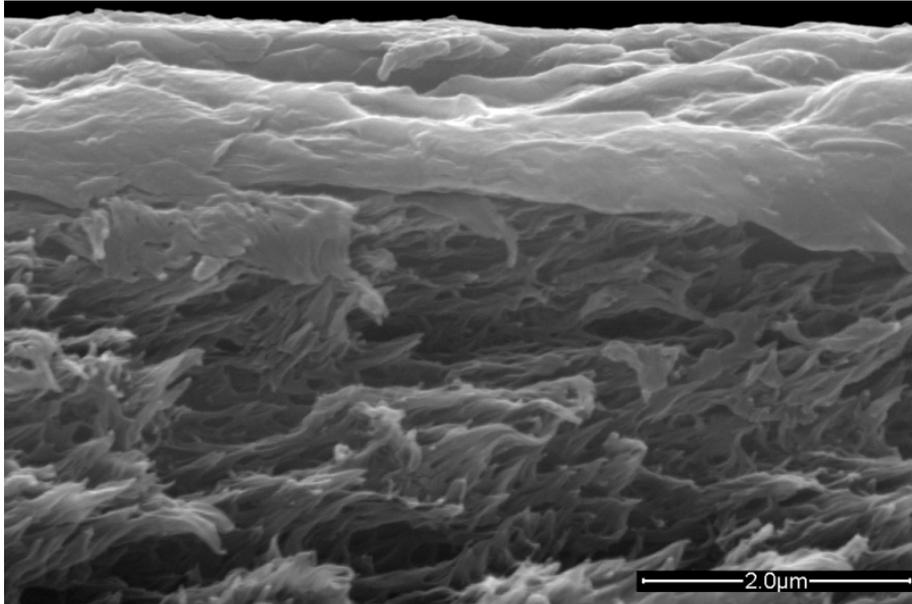


Abbildung 3.4.5: Detailaufnahme der Deckschicht der asymmetrischen Membran 1

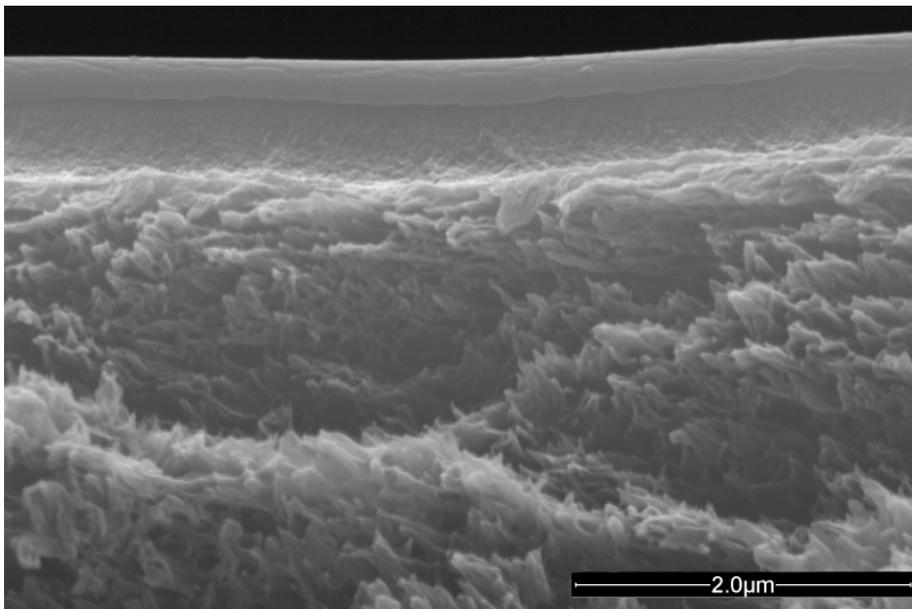


Abbildung 3.4.6: Detailaufnahme der Deckschicht der asymmetrischen Membran 2
Die Dicke der Deckschicht liegt im Bereich von 0,64-0,80 μm und ist somit um den Faktor 9,7 bis 7,6-mal geringer als nach dem einfachen Modell erwartet.

Die Untersuchungen zeigen, dass prinzipiell dünnere Schichten als 1 μm erreicht wurden. Für die Anwendung in Membranmodulen bietet es sich an, direkt bei der Herstellung von Hohlfasern eine asymmetrische Struktur zu erzeugen. Da Hohlfasern aus anderen aromatischen Polyimiden kommerziell verfügbar sind, sollte die Herstellung von Hohlfasern aus 6FDA-4MPD im industriellen Maßstab möglich sein.

Im Kooperationsprojekt konnten an gekauften Polyimidhohlfasern gezeigt werden, dass mittels des gewählten industriellen Sputter-Verfahrens eine Beschichtung analog zu den freitragenden Filmen leicht möglich ist.

4 Experimenteller Teil

4.1 Polymersynthesen

Die Synthese der Copolyimide und Polyimide wurde nach der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt: Die Reaktion der Monomere zu den Polyimiden erfolgt zweistufig (s. Abbildung 4.1.1). Bei der Umsetzung entsteht in einem ersten Schritt aus der Lösung der Diamine (ODA, 6FpDA, 4MPD und DABA) und des Dianhydrids (6FDA) in wasserfreier Umgebung eine hochviskose Polyamid-säure bzw. Copolyamidsäure. In einem zweiten Schritt wird diese chemisch durch die Reaktion mit wasserentziehenden Mitteln zum Polyimid bzw. Copolyimid umgesetzt.

Die verwendeten Monomere sind in Abbildung 4.1.1 gezeigt.

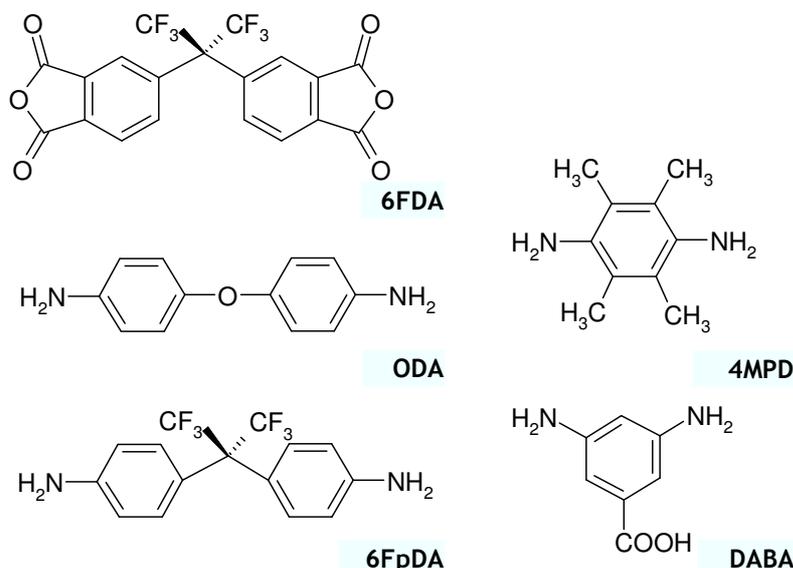


Abbildung 4.1.1: Für die Polymersynthese verwendete Monomere

Zur Vermeidung geringer Polymerisationsgrade (vgl. Kapitel 2.4) sind genaue Einwaagen für äquimolare Verhältnisse zwischen Dianhydrid und Diamin(en) und die Durchführung der Arbeiten in wasserfreier Umgebung unter Stickstoffatmosphäre notwendig. Die Edukte werden wie in Kapitel 4.1 beschrieben durch Destillation bzw. Sublimation gereinigt.

Tabelle 4.1.1: Verwendete Monomere, Lösungsmittel und ihre Aufreinigung

Kürzel	Vollständiger Name	Quelle	Reinheit	Reinigung
6FDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid	Lancaster	= 99%	Sublimation bei 215 °C, ≤0,5 mbar
4MPD	2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin	Fluka	≥ 99%	Sublimation bei 100 °C, ≤0,01 mbar
ODA	4,4'-Oxydianilin	Merck	> 98%	Sublimation bei 185 °C, ≤0,01 mbar
6FpDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-dianilin	Aldrich	= 98 %	Sublimation bei 180 °C, ≤0,01 mbar
DABA	3,5-Diaminobenzoessäure	Merck	> 99%	Sublimation bei 195 °C, ≤0,01 mbar
NMP	N-Methyl-pyrrolidon	Merck	≥ 99,5%	6h Rückfluss über CaH ₂ , anschließend fraktionierte Destillation
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	Merck	> 99%	

Die Synthesen werden in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. In der Arbeitsgruppe hat sich DMAc als bevorzugtes Lösungsmittel durchgesetzt, da sich mit dem ebenfalls verwendeten NMP kleinere Molmassen und Polymerchargen minderer mechanischer Qualität ergaben. Die Synthese der Polyimide und Copolyimide wird hier beispielhaft an einer Verbindung, dem 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 gezeigt, die weiteren synthetisierten Polymere/Polymerchargen mit Ansatzgrößen und Ausbeuten sind im Anhang aufgelistet.

In Abbildung 4.1.2 ist die Reaktion schematisch dargestellt.

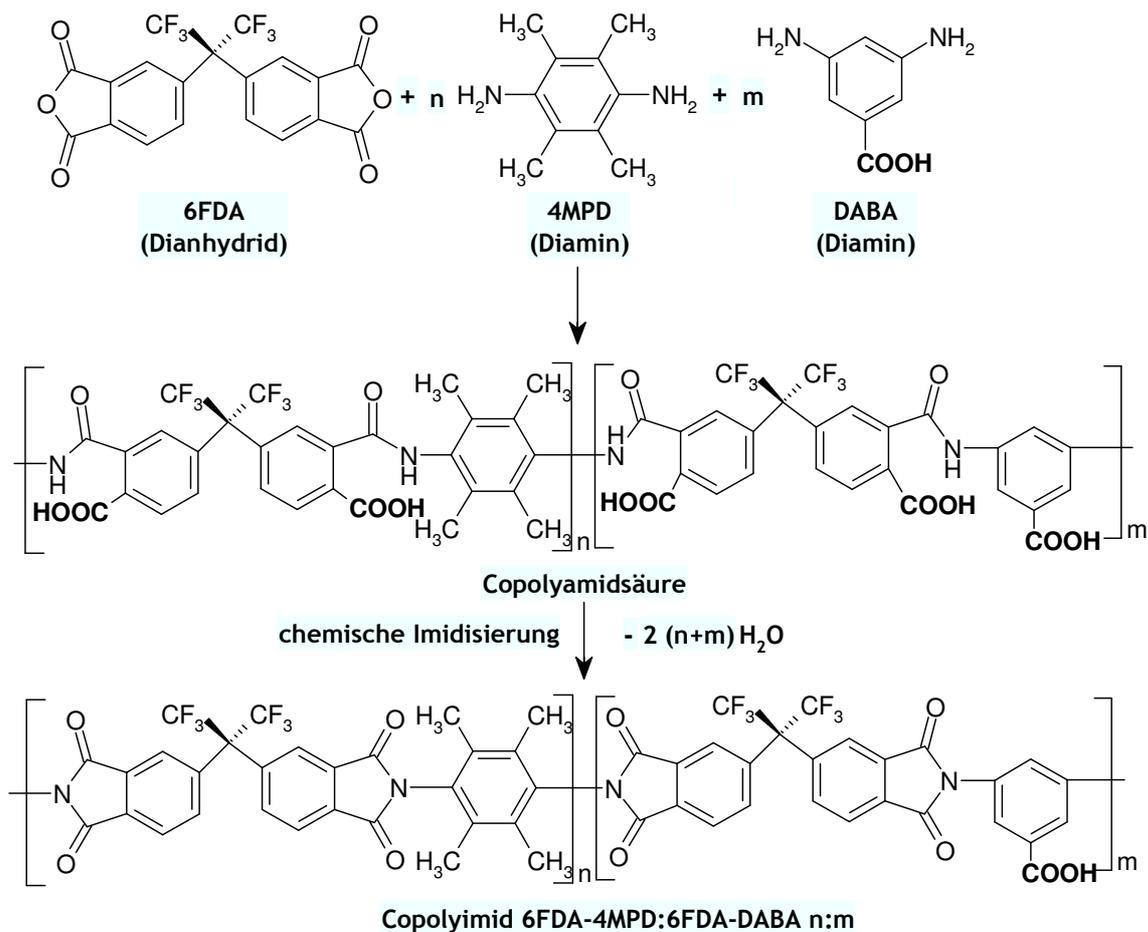


Abbildung 4.1.2: Reaktionsschema für die Synthese von 6FDA-4MPD:6FDA-DABA n:m

Durchführung:

Für die Synthese von ca. 1g des Copolyimids 6FDA-4MPD:6FDA-DABA n:m mit $n = 4$, $m = 1$ und somit 20% DABA-Anteil (Ansatzgrößen in Tabelle 4.1.2) wird ein Kolben mit seitlichem Gaseinlass über eine Teflonmanschette mit einer Schliffolive, die an einen Blasenähler angeschlossen ist, verschlossen. Der Kolben wird 10 Minuten lang bei 200°C mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und dabei, wie auch während der Reaktion, mit einem stetigen, über Orangegel getrockneten Stickstoff-Gasstrom durchflutet. Nach dem Ausheizen wird ein trockenes Rührstäbchen aus einer Neodym-Legierung hinzugefügt, das auch hochviskose Flüssigkeiten effektiv rühren kann.

Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom die Diamine im Verhältnis 4:1 (4MPD zu DABA) vorgelegt: Für einen 2 mmol-Ansatz betragen die Einwaagen 262,8 mg

4MPD (1,6 mmol; 164,25 g/mol) und 60,86 mg DABA (0,4 mmol; 152,15 g/mol). Die Diamine werden mit einem trockenen Pulvertrichter unter leichtem Stickstoff-Gegenstrom in den Kolben eingebracht und mit 2,66 mL (1,33 mL pro mmol Diamin) des Lösungsmittels DMAc (87,12 g/mol, Dichte 0,94 g/mL) versetzt. Dabei werden die Pulverreste mit dem Lösungsmittel in den Kolben gespült. Es wird ca. 2-3 Minuten gerührt, bis sich die Diamine vollständig gelöst haben. Anschließend werden unter Kühlung des Kolbens (Wasserbad bzw. bei Ansätzen > 5 mmol Wasser/Eisbad) 888,5 mg des Dianhydrids 6FDA (2 mmol; 444,25 g/mol) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die fast farblose Reaktionsmischung verfärbt sich dabei gelb bis bräunlich. Es ist für einen langsamen Reaktionsablauf mit geringer Hitzeentwicklung förderlich, das 6FDA nicht fein zu verteilen, sondern die größeren Stücke zuzugeben, die während der Sublimation anfallen. Es wird mit weiteren 2,66 mL (1,33 mL pro mmol Diamin) DMAc auf 19,5 Gew% verdünnt und gerührt. Der Kolben wird mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und die Reaktionsmischung unter leichtem Stickstoffstrom für 8-16 Stunden über Nacht gerührt. Am nächsten Tag ist die Reaktionslösung durch die Entstehung der Polyamidsäure deutlich viskoser und schlechter rührbar. Es wird mit der dritten Menge Lösungsmittel, weiteren 6,74 mL (3,37 mL pro mmol Diamin) DMAc, auf 9,5 Gew% verdünnt und gerührt.

Anschließend wird zur chemischen Imidisierung eine Mischung aus 0,832 mL Triethylamin (6 mmol; 101,19 g/mol; 0,73 g/mL) und 0,567 mL Acetanhydrid (6 mmol; 102,09 g/mol; 1,08 g/mL) zugegeben. Auf den Kolben wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei 120°C Ölbadtemperatur unter Rückfluss gerührt. Die Farbe variiert dabei von neongelb bis rötlich. Die erhaltene hochviskose schwach gelbliche Copolyimidlösung wird sehr langsam in eine Fällungslösung aus je 150 ml destilliertem Wasser und technischem Ethanol gegossen, die dabei gerührt wird. Die erhaltenen Polymerfäden sind annähernd weiß.

Nach dem Abdekantieren der Fällungslösung werden die Polymerfäden in einer Universalmühle zerkleinert, mehrmals mit technischem Ethanol gewaschen und trocken gesaugt. Nach Lagerung an der Luft bei Raumtemperatur für 8-16 Stunden über Nacht wird das Polymerpulver für drei Tage bei 15-30 mbar und 150°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute: 1,05 g (92% d.Theorie).

Tabelle 4.1.2: Ansatz für die Synthese des Copolyimids 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1

Reagenz	Stoffmenge [mmol]	Molmasse [g/mol]	Ansatz
4MPD	1,6	164,25	262,80 mg
DABA	0,4	152,15	60,86 mg
6FDA	2	444,25	888,50 mg
Triethylamin	6	101,19	607,14 mg
Acetanhydrid	6	102,09	612,54 mg
DMAc	-	-	2,66 mL 2,66 mL 6,74 mL
Ethanol tech.	-	-	150 mL
Wasser dest.	-	-	150 mL

4.2 Membranherstellung

4.2.1 Herstellung freitragender Membranen

Durchführung:

Zur Membranherstellung wird das getrocknete Polymer in Pulverform eingewogen, mit einer definierten Menge Tetrahydrofuran (THF, p.a.) versetzt und gerührt, bis das Polymer vollständig gelöst ist. Anschließend wird die Lösung über eine Glasfilterfritte jeweils in eine plane Metallschale ausgegossen, die auf einem Tisch liegt, der mittels verstellbarer Füße austariert wird. Auf die so präparierte Metallschale wird ein im Durchmesser passender umgedrehter Flüssigkeitstrichter gestellt, in dessen Ende ein Stück fusselloses Kleenex[®]-Tuch gesteckt wird. Dadurch werden sowohl Staubpartikel von der Lösung ferngehalten als auch eine langsame, relativ gleichmäßige Verdunstung des Lösungsmittels und eine phasenfreie Membranbildung erreicht. Nach 8-16 Stunden, in Ausnahmefällen je nach Witterung/Luftfeuchtigkeit und Trichtergröße auch erst nach ca. 24 Stunden, ist das Lösungsmittel abgedampft. Falls die Membran nicht lose in der Membranschale liegt, wird die Membran mit destilliertem Wasser überschichtet,

das vom Rand her in den Zwischenraum Membran/Metallschale eindringt und den relativ starren Polymerfilm ablöst. Anschließend wird die Membran mit einer Pinzette aufgenommen und mit fusselfreien Kleenex®-Tüchern abgetupft. Der deutlich dickere Rand wird abgeschnitten und die Membran zwischen Filterpapieren einen Tag an der Luft getrocknet, bei leicht gewellten Membranen zusätzlich mit einem Gewicht, z.B. einer leeren Membranschale, beschwert. Anschließend folgt eine Trocknung im Vakuumofen bei 15-30 mbar und 150°C für 24 Stunden.

Für die in dieser Arbeit zur Herstellung der Membranen verwendeten Metallschalen mit einem Innendurchmesser von 65 mm und einer Höhe von 5 mm werden typischerweise 150 mg Polymer in 10 mL THF gelöst. Die daraus erhaltenen Membranen sind ca. 35-50 µm dick. Je schneller das Lösungsmittel verdunstet, desto dünner wird die Membran und desto dicker wird der Randbereich, der abgeschnitten wird.

Die Membran wird vor dem Einsatz mit einer Mikrometerschraube an mehreren (8-12) Punkten vermessen und anschließend eine mittlere Dicke aus den Messwerten bestimmt.

4.2.2 Herstellung asymmetrischer Membranen

Durchführung der Vorversuche mit Matrimid® 5218:

Es werden in einem Pillendöschen 0,75 g (15 Gew%) Matrimid® 5218 (kommerziell erhältliches Polyimid, Firma Huntsman) mit 4,25 g (85 Gew%) einer 1:1-Mischung aus Tetrahydrofuran p.a. (THF) und γ -Butyrolacton p.a. (GBL) (Merck) versetzt und mit einem Rührstäbchen aus einer Neodym-Legierung solange gerührt, bis das Polyimid vollständig gelöst ist. Anschließend wird das Gefäß verschlossen und mit mehreren Lagen Parafilm gut versiegelt. Die Lösung wird für 14 Tage ruhen gelassen, um die Luftblasen weitgehend zu entfernen.

Die Handrakel mit Spaltgröße ca. 250 µm (Abbildung 4.2.1) wird am spaltfreien Rand auf zwei Objektträgern aufgelegt.



Abbildung 4.2.1: Einfache Handrakel, Spalthöhe ca. 250 μm

Auf einen weiteren Objektträger wird ein passend großes Deckglas mit einem Klebestreifen befestigt und unter dem Rakelspalt platziert. Ein Tropfen der hochviskosen Polyimidlösung wird mit einem Glasstab auf das Deckglas gegeben und es wird sofort begonnen, den Objektträger unter dem Spalt mit möglichst gleich bleibender Geschwindigkeit hindurchzuschieben. Dann wird die Zeit mit einer Stoppuhr festgehalten und nach einer Zeit x der Objektträger in ein Gefäß mit destilliertem Wasser eingetaucht. Dabei wird der vorher durchsichtige Film trüb und trennt sich in den meisten Fällen komplett vom Glas. Nach 30 Sekunden werden die Filme aus dem Wasser geholt und dann auf Kleenex[®]-Papier getrocknet. Dabei wird mit einem Filzstift an einem Rand die Oberseite markiert. Nachdem die Oberflächen trocken sind, wird für einen Tag an der Luft und dann für 40 Stunden bei 90°C im Trockenschrank getrocknet. Die zum Glas hin gewandte Seite ist die poröse Unterseite, die oben liegende Seite enthält die Lösungs-Diffusions-Deckschicht.

Durch Variation der Abdampfzeiten ergeben sich unterschiedliche aktive Schichtdicken. Die Abdampfzeit von $x = 10$ s bis 50 s zeigen optisch durchgehend die Bildung asymmetrischer Bereiche. Bei geringeren Abdampfzeiten bilden sich gleichermaßen transparente und trübe Bereiche aus. Zur REM-Analytik der Proben werden diese mit flüssigem Stickstoff eingefroren und vorsichtig mit zwei Pinzetten durchgebrochen. Die Bruchbereiche werden anschließend mittels Raster-elektronenmikroskopie untersucht.

Durchführung mit 6FDA-4MPD:

Mit dem Polyimid 6FDA-4MPD der Polymerchargen PI17 und PI21 wird der gleiche Ansatz (15 Gew%) angewandt. Für die Herstellung größerer Membranflächen wird eine andere Rakel der Firma OLBRICH know how (Art-Nr.2327, s. Abbildung 4.2.2) eingesetzt, deren Spalt sich in der Höhe verstellen lässt und eine breitere Rakelfläche von 15,2 cm erzeugen kann.



Abbildung 4.2.2: Höhenverstellbare Rakel (OLBRICH know how, Art-Nr.2327)

Es werden bei einer Spalthöhe von 250 μm größere Proben hergestellt, indem ein 2-3 cm langer dünner Strich aus der hochviskosen Polymerlösung (6FDA-4MPD, 15 Gew%) auf eine Glasplatte gegeben wird und dann mit der Rakel zu einem Film ausgestrichen wird. Es wird analog zu den Vorversuchen die Zeit gestoppt, die Glasplatte für 30 s in destilliertes Wasser getaucht und die Oberseite mit einer Markierung versehen. Die Trocknung erfolgt für einen Tag an der Raumluft, anschließend für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 150°C und 15-30 mbar.

Die Membranen werden wie in Abschnitt 4.5 beschrieben abgeklebt und vermessen und analog zu den Vorversuchen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie auf die Struktur und Schichtdicke hin untersucht.

4.3 Charakterisierung der Materialien

4.3.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren erfolgte an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker DRX500 bei Raumtemperatur, die Messungen erfolgen nachts. Das deuterierte Lösungsmittel THF-d₈ (99.5 Atom-% Deuterium) wurde von der Deutero GmbH bezogen.

Durchführung:

10-15 mg des Polyimids werden in einem Pillenglas mit 0,7-0,8 mL deuteriertem Tetrahydrofuran (THF-d₈) versetzt und gerührt, bis es weitgehend gelöst ist. Evtl. ungelöste Anteile werden durch Filtration entfernt. Die Lösung wird mit einer Pipette in ein NMR-Röhrchen überführt.

4.3.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie-Messungen wurden an der Universität Düsseldorf am Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie (Prof. Dr. H. Ritter) und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz im Arbeitskreis Festkörperforschung der Polymere (Prof. Dr. G. Wegner) durchgeführt.

Im Institut in Düsseldorf wird bei Raumtemperatur in THF gemessen. Die Ausstattung bestand aus einer Waters 510 Pumpe und einem Probensammler der Firma SFD. Die Porosität der Vorsäule beträgt 100 Å, die der drei Hauptsäulen bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer 10.000, 1000 und 100 Å. Als Detektoren dient ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector und ein Waters 410 Differentiation Refraktometer. Die Kalibrierung erfolgt mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 52300 D. Als interner Standard wird Toluol zugesetzt.

In Mainz wird bei Raumtemperatur in THF gemessen. Die Ausstattung besteht aus einer Waters 515 Pumpe, einem Autosampler Waters 717plus, einer GPC-Säule

SDplus der Firma Mz-Analysentechnik (30 x 8 mm, 10µm Partikelgröße, 10⁵ Å Porosität), einem MALS (multi angle light scattering)-Lichtstredetektor DAWN EOS (690 nm) der Firma Wyatt und einem Shodex RI-101. Die Datenerfassung und die Auswertung erfolgt mit der Software WINASTRA[®] der Firma Wyatt Technology.

4.3.3 Zug-Dehnungsmessungen

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls werden mechanische Zug-Dehnungsmessungen mit einem Prüfgerät Zwicki 2.5N der Firma Zwick Roell (Abbildung 4.3.1) durchgeführt. Die verwendete Kraftdose ist vom Typ KAF-TC Klasse 0,05 und wurde von der Firma A.S.T. GmbH Dresden bezogen.

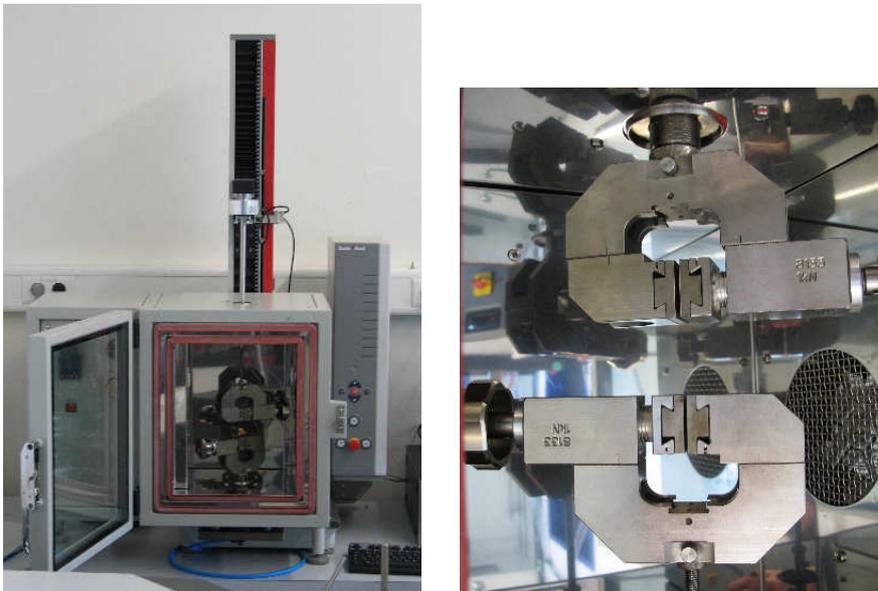


Abbildung 4.3.1: a) Zugprüfmaschine Zwick Roell Zwicki 2.5N mit montiertem Thermoschrank b) Detailaufnahme der Einspannvorrichtung

Durchführung:

Die Membranen werden in 15 mm x 40 mm große Stücke geschnitten und so in die Einspannvorrichtung eingesetzt und fixiert, dass der Abstand (die Prüflänge L₀) 25 mm beträgt. Es wird eine konstante Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt und die Messung gestartet. Sobald die Probe reißt, wird die Messung automatisch von der Software beendet. Die Werte für das E-Modul und die Reißspannung wurden automatisch von der Gerätesoftware ermittelt. Pro

Membranmaterial werden zwei bis drei Probestücke eingesetzt und deren Messwerte mit der Software gemittelt.

4.3.4 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung wurde mit der „Floating Method“ in Calciumchlorid-Lösung durchgeführt, die Dichte der Lösung wurde mit einem Anton Paar DMA 35n Portable Density Meter (Abbildung 4.3.2) bestimmt.



Abbildung 4.3.2: Anton Paar DMA 35n Portable Density Meter

Durchführung:

Aus der zu untersuchenden Membran werden drei gleich große (5 mm x 20 mm) rechteckige Stücke herausgeschnitten. Dabei wird die Membran per Pinzette gehalten und nicht mit den Händen berührt, um kein Körperfett auf die Proben gelangen zu lassen. Es erfolgen jeweils drei Messungen parallel in einzelnen Pillengläsern. Die Messungen wurden in einem Wasserbad konstant bei 25°C durchgeführt.

Aus Calciumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wird in großen Pillengläsern mit destilliertem Wasser eine Lösung angesetzt, die eine Anfangskonzentration von 55 Gew% mit einer Dichte von 1,258 g/mL besitzt. In dieser Lösung wird ein

Membranstück so platziert, dass möglichst keine Luftblasen anhängen. Je nachdem, ob die Membran sinkt oder aufsteigt, wird die Lösung mit weiterem $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verdichtet oder mit destilliertem Wasser verdünnt und gut mit einem Magnetrührstab durchmischt. Sobald die Membran in Schwebelage bleibt und dabei frei von Luftblasen ist, wird davon ausgegangen, dass die Dichte der Membran und die der Lösung gleich sind. Diese wird mit dem Dichtemessgerät bestimmt.

4.3.5 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Nicolet 5SXB durchgeführt. Für die Messungen wurde die specac golden-gate ATR-Diamanteinheit (ATR = attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion) genutzt, um direkt Filme des Polymers ohne weitere Probenpräparation zu untersuchen. Im Anschluss an die Messung erfolgt eine automatische Basislinienkorrektur mit dem zum Gerät mitgelieferten Messprogramm Omnic.

Durchführung:

Nach Aufnahme eines Nullspektrums wird der Polymerfilm mittels einer Schraube über dem ATR-Diamanten fest eingespannt. Anschließend werden 32 Spektren aufgenommen und gemittelt. Bei der Untersuchung von getemperten Filmen werden die unbehandelte Probe und die behandelte Probe direkt nacheinander vermessen.

4.3.6 Thermoanalyse-Verfahren (DTA, TGA, Elementaranalysen)

Zur Thermoanalytik wurden in Düsseldorf am Lehrstuhl für Material- und Strukturforchung (Prof. Frank) Messungen durchgeführt. Dabei wurden Differentielle Thermo-Analyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) bzw. deren Kombination Simultane Thermo-Analyse (STA) eingesetzt.

Die Messungen wurden mittels eines Netzsch STA 449 C Jupiter[®] mit einem gekoppelten Pfeiffer Omnistar[®] Quadropol-Massenspektrometer durchgeführt. Die Messungen verlaufen unter Stickstoffatmosphäre mit 60-70 mL/min Stickstofffluss. Die Bedingungen sind dabei ein schneller Aufheizvorgang mit 10 K/min bis 250 °C mit einer Abkühlung zurück auf 30 °C zur Entfernung von restlichen Lösungsmitteln bzw. sorbiertem Gas und eine anschließende Heizrampe von 10 K/min im Temperaturbereich von 30 °C bis 650 °C. Für die Messungen wurden Al₂O₃-Tiegel verwendet, die Einwaagen lagen jeweils im Bereich zwischen 15 mg und 60 mg.

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Fluor-Gehalts wurden als Service-Messung vom Mikroanalytischen Labor Beller-Matthies, Göttingen durchgeführt.

4.4 Thermische Behandlungen

Die Temperungen wurden in der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Durchführung:

Die nach der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode hergestellten und getrockneten Membranen werden mit Pinzette und Schere an die Zellengröße angepasst und in die Temperungszelle überführt. Die Membranen sollen nicht mit den Händen berührt werden, da das Körperfett während der Temperung zu unerwünschten Effekten führen kann. Das Oberteil wird auf die Kupferdichtung und das Unterteil gesetzt und mit vier Schrauben verschlossen. Über die angeschlossene Stickstoff-Gasflasche (Air Liquide, Stickstoff 5.0, Reinheit > 99,999%) wird ein Überdruck in der Zelle erzeugt, so dass die Zelle kräftig mit Stickstoff durchflutet wird. Nach 1-2 Minuten wird der Stickstofffluss so abgesenkt, dass nur ein kleinerer Überdruck verbleibt.

Der Ofen wird verschlossen und die Temperatur am Regler eingestellt. Der Ofen heizt mit einer Heizrate von etwa 30-40 °C/min auf die Zieltemperatur und hält diese über die PID-Reglung konstant. Sobald die Temperatur erreicht ist, wird diese für 24 Stunden bzw. 168 Stunden (7 Tage) gehalten. Der Stickstoffüberdruck

wird bei erreichter Endtemperatur soweit verringert, dass im Blasenähler alle 5-15 Sekunden eine Blase entweicht. Nach Ende der Temperung wird der Ofen abgestellt und geöffnet, so dass eine Abkühlung zur Raumtemperatur erfolgen kann. Dabei wird der Stickstoffstrom etwas gesteigert. Die Zelle kann von hinten an den Rohren aus dem Ofen heraus geschoben werden, um die Abkühlung zu beschleunigen. Erst wenn die Zelle handwarm ist, lässt sie sich wieder einfach öffnen. Die Membranstücke werden mit einer Pinzette in Petrischalen überführt.

4.5 Gaspermeationsexperimente

Für die Gaspermeationsmessungen wurde eine Apparatur übernommen, die ursprünglich von S. Hess im Rahmen ihrer Dissertation aufgebaut worden ist^[24]. Die Abbildung 4.5.1 zeigt die Apparatur, in Abbildung 4.5.2 ist sie schematisch dargestellt.



Abbildung 4.5.1: Gaspermeationsapparatur mit zwei Trennzellen

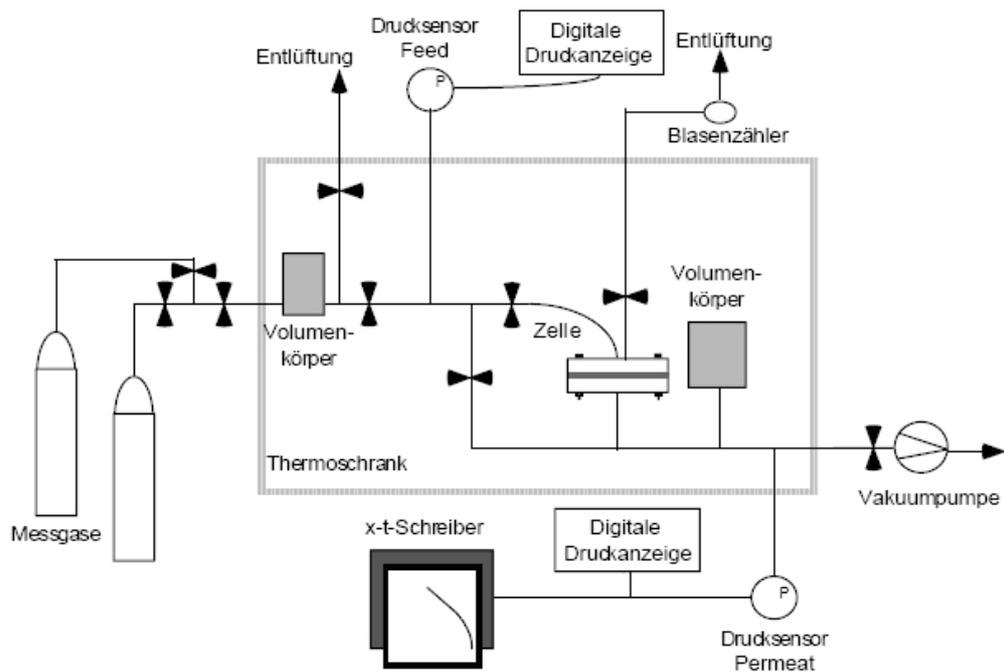


Abbildung 4.5.2: Schema der Apparatur (modifiziert, nach Hess^[24])

Durchführung der Membranvorbereitung:

Für die Messungen werden die getrockneten Membranen benutzt und durch Zuschnitt an die Zellengröße (45 mm) angepasst. Die getemperten Membranen werden wegen der mechanischen Belastung durch die Dichtung in der Gaspermeationszelle von beiden Seiten mit selbstklebender Aluminiumfolie (Breite 48 mm, Bezugsquelle: Bauhaus) abgeklebt. Dazu wird aus zwei übereinander gelegten ca. 60 mm langen Stücken der Folie mit einem Zirkelschneider ein Loch ausgeschnitten. Die Unterfolie des ersten Folienstücks wird entfernt und dabei wird ein 5 mm langes Stück umgeschlagen und auf eine Unterlage geklebt. Der Rest wird mit der klebenden Seite nach oben liegen gelassen. Die Membran wird auf das Loch gelegt und gut an den Seiten angedrückt, so dass sie festgeklebt. Die zweite Aluminiumfolie wird vorsichtig von der Schutzfolie befreit und so auf die erste Folie aufgeklebt, dass die ausgeschnittenen Löcher übereinander liegen.

Um in den Gaspermeationsmessungen Querdiffusion zu vermeiden, wird im Randbereich zwischen Aluminiumfolie und der Membran eine dünne Schicht aus Epoxidkleber der Marke Uhu plus sofortfest[®] aufgetragen. Dieser härtet innerhalb von ca. fünf Minuten aus. Die Membranen werden bei Raumtemperatur für einen Tag an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung der Membranfläche wird mehrfach der Durchmesser des fast kreisrunden, nicht abgeklebten Membranteils bestimmt

und mit dem Mittelwert die Fläche berechnet. Der Fehler liegt dabei bei etwa 5%.

In Abbildung 4.5.3 ist jeweils eine unbehandelte und eine abgeklebte und mit Epoxidkleber versehene Membran gezeigt.



Abbildung 4.5.3: Membranen vor und nach Behandlung mit selbstklebender Aluminiumfolie und Epoxidkleber

Durchführung der Messungen:

Für die Messung wird die getrocknete bzw. getemperte und abgeklebte Membran passend zugeschnitten (Durchmesser 45 mm) und in die Gaspermeationszelle eingesetzt. Zwischen die Sintermetallscheibe der Zelle und der Membran wird ein Filterpapier mit 45 mm Durchmesser gelegt. Die Permeatseite wird mit der Vakuumpumpe verbunden, so dass die Membran glatt auf dem Filterpapier aufliegt.

Die Membran wird mit einem O-Ring aus Viton[®] in der unteren Hälfte der Zelle befestigt und die Oberschale darauf aufgesetzt. Durch Fixieren der vier Schrauben werden Unter- und Oberteil der Zelle so zusammengedrückt, dass der O-Ring sie gut abdichtet. Die getrockneten Membranen werden von dem Druck der Dichtung nicht beschädigt. Bei den getemperten Membranen lastet der Druck auf dem abgeklebten Bereich, so dass sprödere Membranen nicht mechanisch zerstört werden.

Der Thermoschrank um die Apparatur wird geschlossen und über den Controller des Heizbandes wird die Temperatur auf 35 °C eingestellt. Die Permeat- und Feedseite werden evakuiert, um die Restgase bzw. Luft aus der Apparatur zu entfernen. Sobald ein Vakuum von etwa 10^{-2} mbar erreicht ist, werden die Permeat- und Feedseite geschlossen und die Apparatur mit dem ersten, langsamer permeierenden Gas, hier Stickstoff, geflutet (Druck ca. 3 - 3,5 bar). Dann wird die Feedseite geschlossen und die Permeatseite evakuiert. Nach 12 Stunden ist die Membran trocken und es hat sich ein Steady-State-Zustand eingestellt. Vor der Messung wird der Druck auf der Feedseite nachreguliert, so dass dieser wieder 3 bar beträgt. Die evakuierte Permeatseite wird geschlossen und der Druckanstieg im Permeatraum über einen an den Drucksensor angeschlossenen x-y-Schreiber detektiert.

Die Auswertung erfolgt mittels Microsoft Excel[®] über die Gleichung 2.11. Aus den Permeabilitäten der einzelnen Gase (Sauerstoff, Stickstoff) wird die ideale Selektivität nach Gleichung 2.12 berechnet.

Aus dem Zusammenhang der Sauerstoff-Permeabilität und der idealen Selektivität für Sauerstoff/Stickstoff lassen sich Aussagen über die Alterung des Membranmaterials und die Beziehung zwischen Struktur und Trennleistung von verschiedenen Materialien einer Polymerklasse treffen.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Aufklärung der Strukturen in asymmetrischen Materialien wird die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPI-E) in Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Dr. Hassel und an der Universität Duisburg-Essen (Uni DUE) am Standort Essen in der Arbeitsgruppe von Prof. Epple durchgeführt.

Am MPI-E Düsseldorf steht für die Messungen ein LEO 1550VP Field Emission SEM (Zeiss) bereit und ein Cressington sputter coater 10 (Beschichtungsdauer 45 s, Target: Au). In Duisburg-Essen besteht die Ausstattung aus einem ESEM Quanta 400

FEG Environmental Scanning Electron Microscope und einem Emitech K550 Sputter Coater (Bedingungen: Stromstärke 50 mA, Beschichtungsdauer 60 s, Target: Au/Pd 80/20).

Die Proben werden dabei in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und durch leichten Druck mit einer Pinzette zerbrochen. Die Präparation der gebrochenen Membranstücke erfolgt so, dass der Elektronenstrahl auf die Bruchkante auftritt, d.h. die Membran wird senkrecht auf einen Probenhalter aufgesetzt und mit L-förmigen Klebebandstücken befestigt. An der Universität Duisburg-Essen wird zur Vorbereitung ein Probenhalter eingesetzt, in den die Proben eingespannt und mittels einer Schraube fixiert werden. Dadurch ist eine leichtere Präparation möglich und die Wiederfindung des konkret zu untersuchenden Probenbereichs vereinfacht.

Da es sich bei den Proben um elektrisch nichtleitende Polymere handelt, die sich im Elektronenstrahl aufladen, werden die Proben mittels Aufdampfung von sehr dünnen Metallschichten leitfähig gemacht. Es wird für 45 bzw. 60 s mit Gold bedampft. Die dabei erhaltene Goldschicht beträgt 1-3 nm. Optional wird anschließend etwas Silberleitlack auf die Grenzfläche zwischen Probenhalter und Membranen gegeben, um die Leitfähigkeit der Probe zu erhöhen.

Nach Einbau des Probenhalters erfolgt die Messung, sobald ein ausreichend niedriger Druck erreicht ist (ab ca. 10^{-7} mbar) und die Proben mittels einer digitalen Kamera ausgerichtet sind und der Elektronenstrahl eingeschaltet ist. Die dabei genutzte Spannung, bei der mit den hier verwendeten Geräten ein akzeptables Signal- zu Rauschverhältnis erreicht wird, beträgt 15-20 kV. Am MPI-E erfolgt die Detektierung der Sekundärelektronen mittels eines Everhart-Thornley-Detektors (ETD), an der Universität Duisburg-Essen durch einen InLens-Detektor. Durch Nutzung der Sekundärelektronen zur Bilderzeugung wird ein Bild mit hoher Tiefenschärfe und starken Kontrasten erhalten. Die Probe ist dabei idealerweise direkt in Richtung der Elektronenquelle auszurichten, um Abschattungseffekte zu vermeiden. Bei sehr dünnen Schichten ist eine Degradation des Materials im Elektronenstrahl zu beobachten, daher sollten die Parameter an einer

benachbarten Stelle ermittelt werden, um daraufhin Aufnahmen der gewünschten, noch nicht degradierten Region zu erzeugen.

5 Literaturverzeichnis

1. Linde, *Hydrogen Solutions von Linde Gas (Wasserstoff-Technologie - Prospekt zum Download)*. <http://www.linde-gas.de>, 2005.
2. DMV, *Welchen Umfang hat der Wasserstoffmarkt?* Website <http://www.dwv-info.de/>, 2009.
3. Wikipedia, "Wasserstoff". <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff>, 2009(28.04.09).
4. Marban, G. and T. Vales-Solis, *Towards the hydrogen economy?* International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(12): p. 1625-1637.
5. Ersoz, A., H. Olgun, and S. Ozdogan, *Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(1): p. 67-73.
6. Schumacher, N., A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, and I. Chorkendorff, *Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals*. Journal of Catalysis, 2005. **229**: p. 265-275.
7. Pasel, J., R.C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, and D. Stolten, *Test of a water-gas-shift reactor on a 3kW(e)-scale - design points for high- and low-temperature shift reaction*. Journal of Power Sources, 2005. **152**(1): p. 189-195.
8. PCA GmbH, *Membranfiltration: Druckbetriebene Membranverfahren*. <http://www.pca-gmbh.com/tutorial/itms/filter.htm>, 2009.
9. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition Release, 2002.
10. Maier, G., *Polymermembranen zur Gastrennung*. Angew. Chem., 1998. **110**: p. 3128-3143.
11. Knauf, R., U. Meyer-Blumenroth, and J. Semel, *Membrane processes in the chemical industry*. Chemie Ingenieur Technik, 1998. **70**(10): p. 1265-1270.
12. Koros, W.J. and G.K. Fleming, *Membrane-Based Gas Separation*. Journal of Membrane Science, 1993. **83**(1): p. 1-80.
13. Baker, R.W., *Future directions of membrane gas separation technology*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(6): p. 1393-1411.
14. Chiou, J.S., J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Plasticization of Glassy-Polymers by CO₂*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(6): p. 2633-2642.
15. Bos, A., I.G.M. Punt, M. Wessling, and H. Strathmann, *CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers*. Journal of Membrane Science, 1999. **155**(1): p. 67-78.

16. Wind, J.D., C. Staudt-Bickel, D.R. Paul, and W.J. Koros, *The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. 41(24): p. 6139-6148.
17. Farrauto, R., S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and O. Ilinich, *New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM fuel cell*. Annual Review of Materials Research, 2003. 33: p. 1-27.
18. Baker, R., *Membrane Technology and Applications*. 2nd Edition ed. 2004: Wiley.
19. Mitchell, J.K., *On the penetration of gases*. Am. J. Med., 1833. 25: p. 100-112.
20. Graham, T., *On the law of the diffusion of gases*. Philos. Mag., 1866. 32: p. 401-420.
21. Fick, A., *Über Diffusion*. Ann. Phys. , 1855. 94: p. 59-86.
22. Staude, E., *Membranen und Membranprozesse*. VCH Weinheim, 1992.
23. Staudt-Bickel, C. and W.J. Koros, *Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking*. Journal of Membrane Science, 1999. 155(1): p. 145-154.
24. Hess, S., *Modifizierte Copolyimidmembranen zur Auftrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2003.
25. Bondi, A., *Physical Properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. 1968, New York: John Wiley & Sons, Inc.
26. Pace, R.J. and A. Datyner, *Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers .1. Theory*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1979. 17(3): p. 437-451.
27. Shishatskiy, S., C. Nistor, M. Popa, S.P. Nunes, and K.V. Peinemann, *Polyimide asymmetric membranes for hydrogen separation: Influence of formation conditions on gas transport properties*. Advanced Engineering Materials, 2006. 8(5): p. 390-397.
28. Wang, I.-F. and B.S. Minhas, *Asymmetric Polyimide Membranes*. US Patent 522,003, 1990.
29. Ghosh, M.K. and K.L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications*. 1996, New York: Marcel Dekker Inc.
30. Ohya, H., V.V. Kudryavtsev, and S.I. Semenova, *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*. 1996: CRC Press. 314.
31. DuPont, DuPont™ Kapton® HN Technical Data Sheet, 2006.

32. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. 2. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage ed. 2005: Wiley-VCH.
33. Sroog, C.E., *Polyimides*. Macromolecular Reviews Part D-Journal of Polymer Science, 1976. **11**: p. 161-208.
34. Sroog, C.E., A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, and K.L. Olivier, *Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids*. Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1965. **3**(4pa): p. 1373-8.
35. Lin, W.H., R.H. Vora, and T.S. Chung, *Gas transport properties of 6FDA-durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2000. **38**(21): p. 2703-2713.
36. Tanaka, K., M. Okano, H. Toshino, H. Kita, and K.I. Okamoto, *Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1992. **30**(8): p. 907-914.
37. Koros, W.J., G.K. Flemming, S.M. Jordan, T.H. Kim, and H.H. Hoehn, *Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations*. Progress in polymer science, 1988. **13**(4): p. 339-401.
38. Robeson, L.M., *Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes*. Journal of Membrane Science, 1991. **62**(2): p. 165-185.
39. Robeson, L.M., *The upper bound revisited*. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1-2): p. 390-400.
40. Blomer, W., U. Reiter, and J. Rademacher, *Three-layer metal pipe coating compositions and process for the exterior coating of metal pipes by a three-layer method*. US Patent 6,174,569, 2001. BASF Coatings AG.
41. Barsema, J.N., S.D. Klijnstra, J.H. Balster, N.F.A. van der Vegt, G.H. Koops, and M. Wessling, *Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on Matrimid PI*. Journal of Membrane Science, 2004. **238**(1-2): p. 93-102.
42. Shao, L., T.S. Chung, and K.P. Pramoda, *The evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **84**(1-3): p. 59-68.
43. Recio, R., L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez, A.E. Lozano, A. Marcos, J.G. de la Campa, and J. de Abajo, *Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes - Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity*. Journal of Membrane Science, 2007. **293**(1-2): p. 22-28.
44. McCaig, M.S. and D.R. Paul, *Effect of film thickness on the changes in gas permeability of a glassy polyarylate due to physical aging Part I. Experimental observations*. Polymer, 2000. **41**(2): p. 629-637.

45. McCaig, M.S., D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Effect of film thickness on the changes in gas permeability of a glassy polyarylate due to physical aging Part II. Mathematical model*. Polymer, 2000. 41(2): p. 639-648.
46. Zhou, C., T.S. Chung, R. Wang, and S.H. Goh, *A governing equation for physical aging of thick and thin fluoropolyimide films*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 92(3): p. 1758-1764.
47. Lin, W.H. and T.S. Chung, *Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes*. Journal of Membrane Science, 2001. 186(2): p. 183-193.
48. Comer, A.C., D.S. Kalika, B.W. Rowe, B.D. Freeman, and D.R. Paul, *Dynamic relaxation characteristics of Matrimid (R) polyimide*. Polymer, 2009. 50(3): p. 891-897.
49. Kawakami, H., M. Mikawa, and S. Nagaoka, *Gas transport properties in thermally cured aromatic polyimide membranes*. Journal of Membrane Science, 1996. 118(2): p. 223-230.
50. Hasegawa, M., H. Arai, I. Mita, and R. Yokota, *Isothermal Imidization of an Aromatic Polyimide Precursor Studied by Fluorescence Spectroscopy*. Polymer Journal, 1990. 22(10): p. 875-882.
51. Hasegawa, M., I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota, *Miscibility of Polyimide/Polyimide Blends and Charge-Transfer Fluorescence-Spectra*. Polymer, 1991. 32(17): p. 3225-3232.
52. Mikawa, M., S. Nagaoka, and H. Kawakami, *Gas transport properties and molecular motions of 6FDA copolyimides*. Journal of Membrane Science, 1999. 163(2): p. 167-176.
53. Su, J.C. and A.C. Lua, *Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton (R) polyimide*. Journal of Membrane Science, 2007. 305(1-2): p. 263-270.
54. Kim, J.H., W.J. Koros, and D.R. Paul, *Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes - Part 2. with crosslinking*. Journal of Membrane Science, 2006. 282(1-2): p. 32-43.
55. Kratochvil, A.M. and W.J. Koros, *Decarboxylation-Induced Cross-Linking of a Polyimide for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance*. Macromolecules, 2008. 41(21): p. 7920-7927.
56. Rölling, P., *Synthese und Charakterisierung photovernetzbarer Membranmaterialien*. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2007.

57. Mrsevic, M., *Nanopartikel-Komposite aus Titandioxid-Nanopartikeln und schwefelhaltigen Polyimiden für optische Anwendungen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2009.
58. Bettermann, I., *Entschwefelung von Kerosin: Untersuchungen zur Permeation mehrkerniger, schwefelhaltiger Aromaten*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2009.
59. Huntsman, Matrimid® 5218 Data Sheet, 2007.
60. DIN-NORM, ISO 527-1: Bestimmung der Zugeigenschaften, 1993.
61. DuPont, DuPont™ Kapton® Polyimide Film General Specifications, Bulletin GS-96-7.
62. Katarzynski, D., *Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/n-Decan-Mischungen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2008.
63. Coors, S., *pers.comm.* Düsseldorf, 2005.
64. Kamm, A., *Synthese und Charakterisierung von Block- und Copolymermembranen zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Mischungen*, in *Physikalisch-Chemisches Institut, Angewandte Thermodynamik*. 2005, Ruprecht-Karls-Universität: Heidelberg.
65. Becker, H.G.O., W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, and G. Zeppenfeld, *Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 21., neu bearbeitete und erweiterte Auflage ed. 2001, Weinheim: Wiley-VCH.
66. Hesse, M., H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. überarbeitete Auflage ed. 1995, Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 364.
67. Braun, D., H. Cherdron, and H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*. 1999: Wiley-VCH.
68. Coleman, M.R., R. Kohn, and W.J. Koros, *Gas-Separation Applications of Miscible Blends of Isomeric Polyimides*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993. **50**(6): p. 1059-1064.
69. Husk, G.R., P.E. Cassidy, and K.L. Gebert, *Synthesis and Characterization of a Series of Polyimides Derived from 4,4'-[2,2,2-Trifluoro-1-(Trifluoromethyl)Ethylidene]-Bis[1,3-Isobenzofurandione]*. *Macromolecules*, 1988. **21**(5): p. 1234-1238.
70. Turk, M.J., A.S. Ansari, W.B. Alston, G.S. Gahn, A.A. Frimer, and D.A. Scheiman, *Evaluation of the thermal oxidative stability of polyimides via TGA techniques*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1999. **37**(21): p. 3943-3956.

71. Rösler, H.-W., *Membrantechnologie in der Prozessindustrie - Polymere Membranwerkstoffe*. Chemie Ingenieur Technik, 2005. **77**(5): p. 487-503.
72. Bao, L., J.R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N.S. Oliveira, and I.M. Maruccho, *Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited*. Journal of Membrane Science, 2006. **285**(1-2): p. 166-172.
73. Stodilka, D.O., N.P. Kherani, W.T. Shmayda, and S.J. Thorpe, *A tritium tracer technique for the measurement of hydrogen permeation in polymeric materials*. International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**(11): p. 1129-1136.
74. Yamamoto, H., Y. Mi, S.A. Stern, and A.K. Stclair, *Structure Permeability Relationships of Polyimide Membranes*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1990. **28**(12): p. 2291-2304.
75. Seo, Y., S.U. Hong, and B.S. Lee, *Overcoming the "upper bound" in polymeric gas-separation membranes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(10): p. 1145-1149.
76. Koros, W.J. and D.Q. Vu, *High carbon content filamentary membrane and method of making the same*. US Patent 6,565,631, 2003.
77. Tanihara, N., H. Shimazaki, Y. Hirayama, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, and Y. Kusuki, *Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes prepared from asymmetric polyimide hollow fiber*. Journal of Membrane Science, 1999. **160**(2): p. 179-186.

6 Anhang

6.1 Zug-Dehnungs-Messungen

Tabelle 6.1.1: 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI09 (Messungen mit Zwick Roell Zwicky 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI09 - 1	1651	71,9
PI09 - 2	1673	56,1
PI09 - 3	1653	67,5

Tabelle 6.1.2: 6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI10 (Messungen mit Zwick Roell Zwicky 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI10 - 1	1668	35,33
PI10 - 2	1780	38,93
PI10 - 3	1777	46,65

Tabelle 6.1.3: 6FDA-4MPD, Polymercharge PI14 (Messungen mit Zwick Roell Zwicky 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI14 - 1	1945	72,11
PI14 - 2	2010	76,24

Tabelle 6.1.4: 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI16 (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI16 - 1	1743	78,16
PI16 - 2	1482	90,51
PI16 - 3	1414	84,60

Tabelle 6.1.5: 6FDA-4MPD, Polymercharge PI17 (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI17 - 1	1785	92,21
PI17 - 2	1727	83,46

Tabelle 6.1.6: Kapton[®] (Messungen mit Zwick Roell Zwicki 2.5N, Proben rechteckig)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
K01 - 1	1880	151,5
K02 - 2	2254	168,8

Tabelle 6.1.7: 6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI09 (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI09 - 1	2957	78,95
PI09 - 2	2707	72,14
PI09 - 3	2907	68,40

Tabelle 6.1.8: 6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1, Polymercharge PI10 (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI10 - 1	2824	81,83
PI10 - 2	2611	75,61
PI10 - 3	2659	76,91

Tabelle 6.1.9: 6FDA-4MPD, Polymercharge PI17 (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI17 - 1	2748	85,34
PI17 - 2	2669	90,00
PI17 - 3	2680	87,24

Tabelle 6.1.10: 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, Polymercharge PI19 (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
PI19 - 1	2757	98,0
PI19 - 2	2526	92,0
PI19 - 3	2580	85,2

Tabelle 6.1.11: Kapton[®] (Messungen: DIN-Norm, Proben in Knochenform)

Probe	E [N/mm ²]	RB [N/mm ²]
K01 - 1	2765	188,3
K02 - 2	2678	196,0
K03 - 3	3029	178,8

6.2 Gaspermeationsmessungen

Tabelle 6.2.1: 6FDA-4MPD (PI17)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α (O ₂ /N ₂)
Getrocknet, 150 °C	119,24	33,40	3,57
Getempert, 200 °C	112,98	31,04	3,64
Getempert, 300 °C	81,0	19,29	4,20
Getempert, 300 °C	134,75	39,59	3,40
Getempert, 320 °C	107,23	29,18	3,67
Getempert, 320 °C	99,81	25,63	3,89
Getempert, 360 °C	70,13	16,38	4,28
Getempert, 370 °C	45,62	9,22	4,95
Getempert, 370 °C	38,82	8,18	4,75
Getempert, 370 °C	53,24	10,23	5,20
Getempert, 390 °C	39,54	7,07	5,59

Tabelle 6.2.2: 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 (PI19)

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α (O ₂ /N ₂)
Getrocknet, 150 °C	59,94	15,13	3,96
Getempert, 300 °C	56,04	11,63	4,82
Getempert, 300 °C	37,18	8,05	4,62
Getempert, 360 °C	10,83	1,99	5,44
Getempert, 360 °C	15,98	2,31	6,92
Getempert, 360 °C	18,80	3,10	6,07
Getempert, 370 °C	11,98	1,92	6,24

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den

(Jan U. Wieneke)