



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Synthese und Charakterisierung hochbrechender Hybridmaterialien für optische Anwendungen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

David Düsselberg

aus Düsseldorf

Düsseldorf, November 2012

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

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

Referent: Prof. Dr. Claudia Staudt
Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung:
25.01.2013

Danksagung

Frau Prof. Dr. Claudia Staudt möchte ich für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit besonders danken.

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff möchte ich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats danken.

Dem Arbeitskreis danke ich für die tolle Unterstützung und das hervorragende Arbeitsklima. Roman Konietzny und Matthias Suding gebührt an dieser Stelle außerordentlicher Dank für die vielen anregenden fachlichen und privaten Gespräche.

Weiterhin danke ich allen Kooperationspartnern, die viele Messungen in dieser Arbeit durchgeführt haben. Allen voran möchte ich Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke von der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel nicht nur für die vielfältigen Messungen und wissenschaftlichen Diskussionen danken, sondern insbesondere auch für viele schöne Tage im kalten Norden.

Darüber hinaus danke ich Herrn Andreas Erbe und Frau Erika Bartsch vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf für die Aufnahme der TEM-Bilder und Herrn Smail Boukercha von der Universität Duisburg-Essen für die Aufnahme der REM-Bilder.

Ganz herzlich möchte ich mich außerdem bei Kim Düsselberg, Thomas Ogilvie, Eva Lang, Norman Vogel und Ina Tintemann bedanken, die mein Interpunktions-Chaos in eine lesbare Form gebracht haben.

Herrn Dr. Alexander Jonas möchte ich ganz herzlich für seine Unterstützung und Freundschaft danken, ohne die ich damals sicher nicht durchgehalten und mein Studium erfolgreich beendet hätte.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion hindurch in jeder Hinsicht immer unterstützt und nie an mir gezweifelt haben!

Zu Guter Letzt möchte ich meiner Freundin Vanessa für ihre engelsgleiche Geduld und ihre uneingeschränkte Unterstützung danken!

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassungen	1
1.1	Zusammenfassung.....	1
1.2	Summary	3
2	Einleitung.....	5
2.1	Kunststoffe in der Optik	5
2.2	Anwendungen für hochbrechende Materialien.....	6
2.3	Stand der Forschung.....	10
2.3.1	Hochbrechende Kunststoffe.....	10
2.3.2	Hochbrechende Polyimide.....	12
2.3.3	Hochbrechende Hybridmaterialien.....	13
2.4	Zielsetzung.....	16
3	Theoretische Grundlagen.....	17
3.1	Der Brechungsindex.....	17
3.1.1	Definition des Brechungsindex.....	17
3.1.2	Die optische Dispersion	18
3.2	Transparenz und Farbigkeit	20
3.3	Hybridmaterialien.....	22
3.3.1	Das Sol-Gel-Verfahren	25
3.3.2	Übergangsmetallorganyle	26
3.4	Polyimide.....	27
3.4.1	Eigenschaften von Oligoimiden	29
3.4.2	Synthese von Oligoimiden	31
4	Experimenteller Teil	32
4.1	Synthese der Oligoimide	32
4.2	Charakterisierung der Oligoimide	37
4.2.1	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)	37
4.2.2	Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes.....	38
4.2.3	Differentialkalorimetrie (DSC).....	43
4.3	Synthese der Hybridmaterialien	45
4.4	Herstellung von Hybridmaterial-Beschichtungen und -Filmen.....	49
4.4.1	Beschichtung von Siliziumwafern.....	49
4.4.2	Beschichtung von Objektträgern	52
4.4.3	Herstellung frei tragender Filme	53
4.5	Charakterisierung der Hybridmaterialien.....	54

4.5.1	Elektronenmikroskopie	54
4.5.2	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)	62
4.5.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	65
4.5.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	71
4.6	Optische Eigenschaften der Hybridmaterialien	76
4.6.1	Transparenz und Farbigkeit	76
4.6.2	Brechungsindex und optische Dispersion	81
4.6.2.1	Spektrale Reflexion	81
4.6.2.2	Ergebnisse der Hybridmaterialien.....	85
4.6.2.3	Einfluss der Metalloxide auf den Brechungsindex	87
4.6.2.4	Einfluss der Diamine auf den Brechungsindex.....	88
4.6.2.5	Vergleich mit dem „Stand der Forschung“	90
4.6.2.6	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.....	91
5	Ausblick	94
6	Literaturverzeichnis	95
7	Abkürzungsverzeichnis	100
8	Strukturverzeichnis	100
9	Anhang	105
9.1	Oligoimide.....	105
9.1.1	Ansatztabellen.....	105
9.1.2	Ausbeuten	107
9.1.3	FT-IR Spektren.....	108
9.1.4	¹ H-NMR Spektren	114
9.1.5	DSC-Spektren	120
9.2	Hybridmaterialien	126
9.2.1	Synthesevorschrift	126
9.2.2	Berechnung der Einwaage an Metallorganyl.....	126
9.2.3	Ansatztabellen.....	127
9.2.4	FT-IR Spektren.....	135
9.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie Spektren	145
9.2.6	TGA Spektren	155
9.2.7	UV/Vis-Spektren.....	157
9.2.8	Optische Dispersionsspektren	167

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

In den letzten Jahren ist der Bedarf an hochbrechenden Materialien für optische Anwendungen in der Massenspeichertechnik, in LEDs (light-emitting diode) oder in optischen Sensoren enorm gestiegen. Kommerzielle optische Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC) oder Polysulfon (PSU) können aufgrund ihrer geringen Brechungsindizes (1,49-1,63) und ihrer geringen thermischen Stabilität den Anforderungen dieser neuartigen Anwendungen nicht mehr gerecht werden. Selbst neuartige spezielle optische Kunststoffe wie amorphes Polyetheretherketon (PEEK, $n = 1,71$) oder Polypentabromophenylmethacrylat (PpBMA, $n = 1,71$) können keine Brechungsindizes über 1,8 bieten. Neben den optischen Eigenschaften eines Materials sind insbesondere im Bereich der LEDs, wo Temperaturen bis zu 200 °C auftreten können, auch dessen thermische Eigenschaften wichtig. Mit Ausnahme des Polysulfons, dessen Glasübergangstemperatur bei 190 °C liegt, sind die herkömmlichen optischen Polymere nicht konkurrenzfähig.

Die Hochleistungskunststoffe aus der Klasse der Polyimide hingegen vereinen sowohl exzellente thermische- und mechanische- sowie sehr gute steuerbare optische Eigenschaften. So lässt sich der Brechungsindex durch die Integration von Heteroatomen höherer Dichte, wie z.B. Schwefel, in die Polymerkette deutlich steigern. Die Brechungsindizes dieser hochbrechenden Polyimide liegen zwischen 1,69 und 1,77 bei Glasübergangstemperaturen von weit über 200 °C.

Allerdings erreichen auch diese Kunststoffe keine Brechungsindizes über 1,8. Um den Brechungsindex darüber hinaus zu steigern, müssen die Eigenschaften von organischen Kunststoffen mit denen von anorganischen Materialien kombiniert werden. Da solche anorganische Materialien wie z.B. Titandioxid oder Zirkondioxid Brechungsindizes im Bereich von 2,2-2,7 aufweisen, ist eine solche Kombination sehr vielversprechend. Materialien die aus einer organischen- und einer anorganischen Komponente synthetisiert werden nennt man Hybridmaterialien. Erste Forschungen haben gezeigt, dass solche Hybridmaterialien Brechungsindizes von bis zu 1,96 besitzen können. Bei der Synthese solcher Hybridmaterialien werden oftmals sehr kurzkettige funktionalisierte Oligomere als organische Komponente verwendet. Diese stellen eine homogene Verbindung beider Komponenten sicher, aber bieten aufgrund ihrer kurzen Ketten keine gute mechanische Stabilität. Darüber hinaus wurden bis jetzt nie hochbrechende Kunststoffe zur Synthese solcher Hybridmaterialien verwendet, weswegen das Potential des Brechungsindex als noch nicht vollständig ausgeschöpft gelten kann.

Das Ziel dieser Arbeit war daher die Herstellung neuartiger hochbrechender Hybridmaterialien auf Basis bereits hochbrechender schwefelhaltiger und nicht-schwefelhaltiger längerkettiger Oligoimide. Hierzu wurde zunächst eine Synthesestrategie zur Herstellung von funktionalisierten Oligoimiden mit einstellbarer Kettenlänge entwickelt und anschließend erfolgreich anhand zweier Oligoimide unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Als Monomere für die Synthese der Oligoimide dienten das fluorierte Dianhydrid **6FDA** (4,4'-Hexafluoroisopropyliden) Diphthalsäureanhydrid) und das schwefelhaltige Diamin **3,3'-DDS** (3,3'-Diaminodiphenylsulfon) sowie das aromatische Diamin **3MPD** (2,4,6-Trimethyl-1,3-Phenylendiamin). Zur Funktionalisierung der Kettenenden wurde **4ABA** (4-Aminobenzoesäure) verwendet. Die beiden resultierenden Oligoimide waren demnach ein funktionalisiertes 6FDA-3MPD und ein funktionalisiertes 6FDA-3,3'-DDS Oligoimid. Die Charakterisierung der Oligoimide

erfolgte durch DSC (Differentialkalorimetrie) Messungen sowie FT-IR- (Fourier-Transformations-Infrarot) und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. Letztere Methode wurde neben der chemischen Strukturaufklärung außerdem zur Bestimmung der Oligoimidkettenlänge verwendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kettenlänge der Oligoimide durch Variation der Ansatzgrößen und Reaktionszeiten gezielt beeinflusst werden kann. Die Kettenlänge der für die Synthese von Hybridmaterialien verwendeten Oligoimide lag bei ca. 14 Wiederholungseinheiten.

Auf Basis der beiden Oligoimide wurden in Kombination mit einem Titanorganyl ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) und einem Zirkonorganyl ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) insgesamt vier verschiedene Hybridmaterialgruppen synthetisiert. Hierzu konnten die Metallorganyle durch eine Sol-Gel Reaktion zu den korrespondierenden Metalloxiden kondensiert und mit der organischen Komponente verbunden werden. Hieraus resultierten vier verschiedene Hybridmaterialgruppen, wobei innerhalb jeder Gruppe fünf verschiedene Hybridmaterialien mit 10-90 Gew.-% Metalloxid hergestellt wurden.

Die Reaktionslösungen der Hybridmaterialien wurden direkt zu Beschichtungen oder frei tragenden Filmen weiterverarbeitet, die anschließend charakterisiert wurden. Zur Untersuchung der Morphologie der Beschichtungen und Filme wurden Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen aufgenommen, sowie FT-IR und Pulverdiffraktometrie (XRD) Messungen durchgeführt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse legen den Schluss nahe, dass, während der Sol-Gel Reaktion gebildetes, Zirkondioxid eine Öffnung des Imidringes bewirkt oder zumindest katalysiert.

Die thermischen Eigenschaften sowie der reale Metalloxidanteil der Hybridmaterialien wurden mit der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt. Hierbei zeigten die meisten Hybridmaterialien hohe thermische Stabilitäten weit über $200\text{ }^\circ\text{C}$. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die realen Massenanteile der Metalloxide, im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Einwaagen übereinstimmten. Allerdings deuteten die Ergebnisse auch auf einen teilweise umfangreichen Einschluss von Lösungsmitteln in der Gel-Matrix der Hybridmaterialien hin, die durch die standardmäßige Trocknung nicht entfernt werden konnten.

Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Hybridmaterialien erfolgte durch UV/Vis-Spektroskopie und Spektraler Reflexion. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen eine höhere Transparenz (89-91 %) und eine niedrigere optische Dispersion (Abbé-Zahl = 22-38) für die Zirkondioxid-haltigen Hybridmaterialien. Die Titandioxid-haltigen Hybridmaterialien zeigen hingegen niedrigere Transparenzen (74-89 %) und höhere optische Dispersionen (Abbé-Zahl = 9-20). Unterschiede in der Transparenz oder der optischen Dispersion zwischen Hybridmaterialien mit verschiedenen Oligoimiden konnten nicht beobachtet werden. Darüber hinaus waren alle hergestellten Materialien vollständig farblos.

Bei den Brechungsindizes zeigten die Hybridmaterialien, die sowohl Schwefel als auch Titandioxid enthielten, die höchsten Werte. Das 90 Gew.-%ige Hybridmaterial dieser Gruppe erreichte mit einem Brechungsindex von 2,02 sogar den, nach derzeitigem Stand der Forschung, höchsten jemals gemessenen Wert für ein Hybridmaterial. Generell erreichten die Titandioxid-haltigen Hybridmaterialien wesentlich höhere Brechungsindizes als die Zirkondioxid-haltigen Hybridmaterialien, deren maximaler Wert bei 1,78 lag. Im Vergleich der Hybridmaterialien mit verschiedenen Oligoimiden konnte eindeutig gezeigt werden, dass die schwefelhaltigen Hybridmaterialien höhere Brechungsindizes erreichten als die nicht-schwefelhaltigen Hybridmaterialien.

1.2 Summary

In recent years, the demand of high refractive index materials for optical applications in the area of mass storage technology, LEDs (light-emitting diode) or optical sensor technology has been increased rapidly. Most commercially available optical polymers like polymethyl methacrylate (PMMA), polycarbonate (PC) or polysulfone (PSU) have refractive indices in the range of 1.49-1.63. Even the more specialized generation of high refractive index Polymers like amorphous polyetheretherketone (PEEK, $n = 1.71$) or poly(pentabromophenyl methacrylate) (PpBMA, $n = 1.71$) do not offer refractive indices above 1.8. Additionally, the low thermal stability of these commercially available polymers is a further drawback. Since thermal stability is an important issue when materials are supposed to be used in technologies like LEDs, where operating temperatures of 200 °C or more may occur.

In contrast, polyimides have an outstanding thermal and mechanical stability, and their optical properties can be optimized for a variety of applications. A general way to improve the refractive index of a polyimide is to increase its density via the integration of hetero atoms such as sulfur or phosphor into the polymer chains. Using this technique, refractive indices between 1.69 and 1.77 could be reached, by maintaining glass transition temperatures of more than 200 °C.

But still, the exhibited refractive indices were not able to exceed 1.8. In order to increase the refractive index of organic polymers, inorganic fillers with high refractive indices, like titanium dioxide ($n = 2.7$), are commonly used. A promising approach to increase the inorganic content of high temperature resistant polymers is the synthesis of hybrid materials from acid group functionalized polyimides and organometallic compounds via the sol-gel method. Typical refractive indices of those materials vary between 1.75 and 1.96 depending on the utilized compounds and the percentage of inorganic content. However, no hybrid material has been synthesized using high refractive index polyimides as organic base material. For this reason it can be assumed, that the potential maximum refractive index of these materials has yet to be reached. Another issue is the low mechanical stability of these materials, which is due to the very short chain length of the functionalized polyimides (oligoimides).

Thus, the aim of this work was the synthesis of high refractive index hybrid materials by utilizing already high refractive index, sulfur- and non-sulfur containing oligoimides of a longer chain length. In order to achieve this goal, a strategy to synthesize functionalized oligoimides with adjustable chain lengths was developed and subsequently successfully tested with two oligoimides of differing monomer composition. The synthesized oligoimides consisted of the following combination of monomers. The dianhydride **6FDA** (4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) and the sulfur containing diamine **3,3'-DDS** (3,3'-diaminodiphenylsulfone) combined to the 6FDA-3,3'-DDS oligoimide, while 6FDA and the aromatic diamine **3MPD** (2,4,6-Trimethyl-1,3-Phenylendiamine) combined to the 6FDA-3MPD oligoimide. **4ABA** (4-aminobenzoic acid) was used in both reactions to functionalize the chain ends with an acid group.

The oligoimides were characterized by DSC (differential scanning calorimetry) measurements as well as FTIR spectroscopy (Fourier-transform-infrared spectroscopy) and ¹H-NMR spectroscopy. The last-mentioned method was also used to determine the chain length of the synthesized oligoimides. Thereby it could be shown, that the chain length can be specifically controlled by the variation of reaction features such as time and quantity. The chain length of the

oligoimides which were used to synthesize high refractive index hybrid materials exhibited values of around 14 repeating units.

The combination of each oligoimide with titanium- ($\text{Ti}(\text{nBu})_4$) or zirconium alkoxides ($\text{Zr}(\text{nBu})_4$), resulted in four different groups of hybrid materials. During the sol-gel process, the metal alkoxides could be condensed to their respective metal oxides and bonded to the organic compound by using the acid groups of the oligoimides as point of connection. By this route four different groups of hybrid materials were synthesized. Derived from each group, five different hybrid materials with a mass quantity of 10-90 wt.-% of metal oxide were synthesized.

In order to produce hybrid material films and coating, which were then subsequently characterized, fresh reaction solutions of the hybrid materials were used. The morphology of the hybrid material films were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), FTIR and X-ray diffraction (XRD). Thereby it could be shown, that recently formed zirconium dioxide seems to be responsible for or at least catalyzes a partial ring opening reaction of the imide ring of the oligoimides.

Thermal properties and additionally the real mass quantity of the metal oxides were analyzed by using the thermo gravimetric analysis (TGA). Thereby, most hybrid materials exhibited high thermal stabilities with values ($T_{10\%}$) far above 200 °C. Additionally, the real mass quantities of the metal oxides were in good agreement with the original sample weights. However, the results also indicated, that larger quantities of solvents were trapped in the gel matrix of the hybrid materials, which could not be eliminated even by applying the standard drying method.

The hybrid materials were characterized in respect to their optical properties, by UV/Vis spectroscopy and spectral reflection. The results revealed higher transparencies (89-91 %) and a lower optical dispersion (Abbé-number = 22-38) for zirconium dioxide containing hybrid materials. In contrast, titanium dioxide containing hybrid materials featured lower transparencies (74-89 %) and higher optical dispersions (Abbé-number = 9-20). Disparities regarding the transparency or the optical dispersion between hybrid materials consisting of different oligoimides could not be observed. Beyond that, all synthesized materials were completely colorless.

Regarding the refractive indices, the hybrid materials which contained sulfur and titanium dioxide exhibited the highest values. With a extraordinary value of $n = 2.02$, the 90 wt.-% hybrid material of this group reached the highest ever measured refractive index for a hybrid material in relation to the most recent state of research. The refractive indices of the titanium dioxide containing hybrid materials were generally higher than those of the zirconium dioxide containing hybrid materials, whose maximum value was reached at 1.78. The comparison of the hybrid materials with different oligoimides could clearly show, that sulfur containing hybrid materials reached higher refractive indices than the non-sulfur containing hybrid materials.

2 Einleitung

2.1 Kunststoffe in der Optik

Über 4000 Jahre lang war mineralisches Glas das einzige optische Material, das handwerklich hergestellt werden konnte. Auch heute noch ist Glas aufgrund seiner überragenden optischen Eigenschaften der Hauptwerkstoff der Optik. Andere Materialien können Glas nur ersetzen, wenn sie entweder Eigenschaften aufweisen, die Glas nicht besitzt oder aber wirtschaftlicher produziert werden können.^[1]

Dies wurde erstmals 1928 möglich, als Polymethylmethacrylat (PMMA), besser bekannt als Acryl- oder Plexiglas®, zeitgleich in Deutschland, Großbritannien und Spanien entwickelt wurde^[2]. PMMA revolutionierte die optische Industrie, weil es im Gegensatz zu Glas nur etwa halb so schwer und wesentlich bruchsicherer ist. Außerdem profitierte es vom bereits 1869 entwickelten Spritzgussverfahren, welches erstmals ermöglichte, Kunststoffe kostengünstig und in großer Stückzahl herzustellen^[3]. PMMA war in erster Linie Substitut für Glas in alltäglichen Produkten, aber darüber hinaus auch Basismaterial einiger neuer Anwendungen, die mit Glas nicht realisierbar gewesen wären. Die Kontaktlinse ist wohl das prominenteste Beispiel eines Produktes, das erst durch die Entwicklung von PMMA ermöglicht wurde.^[4]

Bayer entwickelte 1953 mit dem Polycarbonat (PC) einen weiteren optischen Kunststoff und brachte ihn unter dem Namen Makrolon® auf den Markt^[5]. Er zeichnete sich im Vergleich mit PMMA durch eine bessere mechanische Stabilität und einen höheren Brechungsindex aus. Aufgrund ihrer kostenintensiven Herstellung werden Polycarbonate heute vor allem dort eingesetzt, wo es auf die besondere Stabilität optischer Komponenten ankommt, wie z.B. bei CDs und DVDs.^[5]

Bis vor 20 Jahren konnten PMMA, PC und Glas noch weitestgehend alle klassischen optischen Anwendungen abdecken^[6]. Mit den riesigen Fortschritten in der Computer-, Kommunikations- und Sensortechnologie der letzten Jahre ist allerdings eine Vielzahl von neuartigen Anwendungen hinzugekommen^[7]. Das Problem hierbei ist, dass sich PMMA und PC aufgrund ihrer zu geringen Brechungsindizes und/oder ihrer schlechten thermischen Stabilität nicht für solche Anwendungen eignen. Glas bietet zwar hohe Brechungsindizes, ist aber aufgrund seiner hohen Kosten, seines hohen Gewichts und seiner mangelnden mechanischen Stabilität limitiert.

Diese Entwicklungen führten zur Erforschung der optischen Eigenschaften von Hochleistungskunststoffen wie dem Polysulfon (PSU), dem Polyetheretherketon (PEEK) oder dem Polyimid (PI). Diese Kunststoffe zeichnen sich durch exzellente thermische, chemische und mechanische Stabilität aus^[8]. Vor allem Polyimide verfügen außerdem noch über sehr gute optische Eigenschaften, weshalb sie mittlerweile zu einem beliebten Forschungsobjekt geworden sind.

Allerdings reichen auch die relativ hohen Brechungsindizes von Polyimiden alleine nicht mehr aus, um die immer weiter steigenden Anforderungen der Industrie zu erfüllen. Man ist daher in letzter Zeit dazu übergegangen, die optischen Eigenschaften von Polyimiden durch anorganische hochbrechende Stoffe, wie Titandioxid, weiter zu verbessern. Man ist aktuell noch dabei den besten Weg für die Synthese solcher Nanocomposite oder Hybridmaterialien zu entwickeln. Der derzeit wohl vielversprechendste Ansatz stammt von *Chen et al.*, bei dem die

anorganische Komponente auf molekularer Ebene in situ mit der organischen Polymerphase verbunden wird.^[9]

Im nächsten Abschnitt werden einige Anwendungen vorgestellt, für die die Entwicklung hochbrechender Hybridmaterialien von höchstem Interesse sind, da die Eigenschaften von konventionellen Kunststoffen den Anforderungen nicht mehr gerecht werden können.

2.2 Anwendungen für hochbrechende Materialien

Hochbrechende Materialien sind insbesondere dann für eine Anwendung interessant, wenn sie zur Realisierung unabdingbar sind, oder wenn, z.B. durch den Ersatz von Glas, Kosten eingespart werden können bzw. durch den Einsatz leichterer Materialien die Handhabung verbessert werden kann.

Datenspeichertechnik

Insbesondere in der Speichertechnik ist die Nachfrage nach hochbrechenden optischen Materialien enorm, da mit steigendem Brechungsindex eines Materials, auch die potentielle Speicherkapazität bzw. die Datenübertragungsrate ansteigt^[10]. **Abb. 2.1** verdeutlicht diesen Zusammenhang.

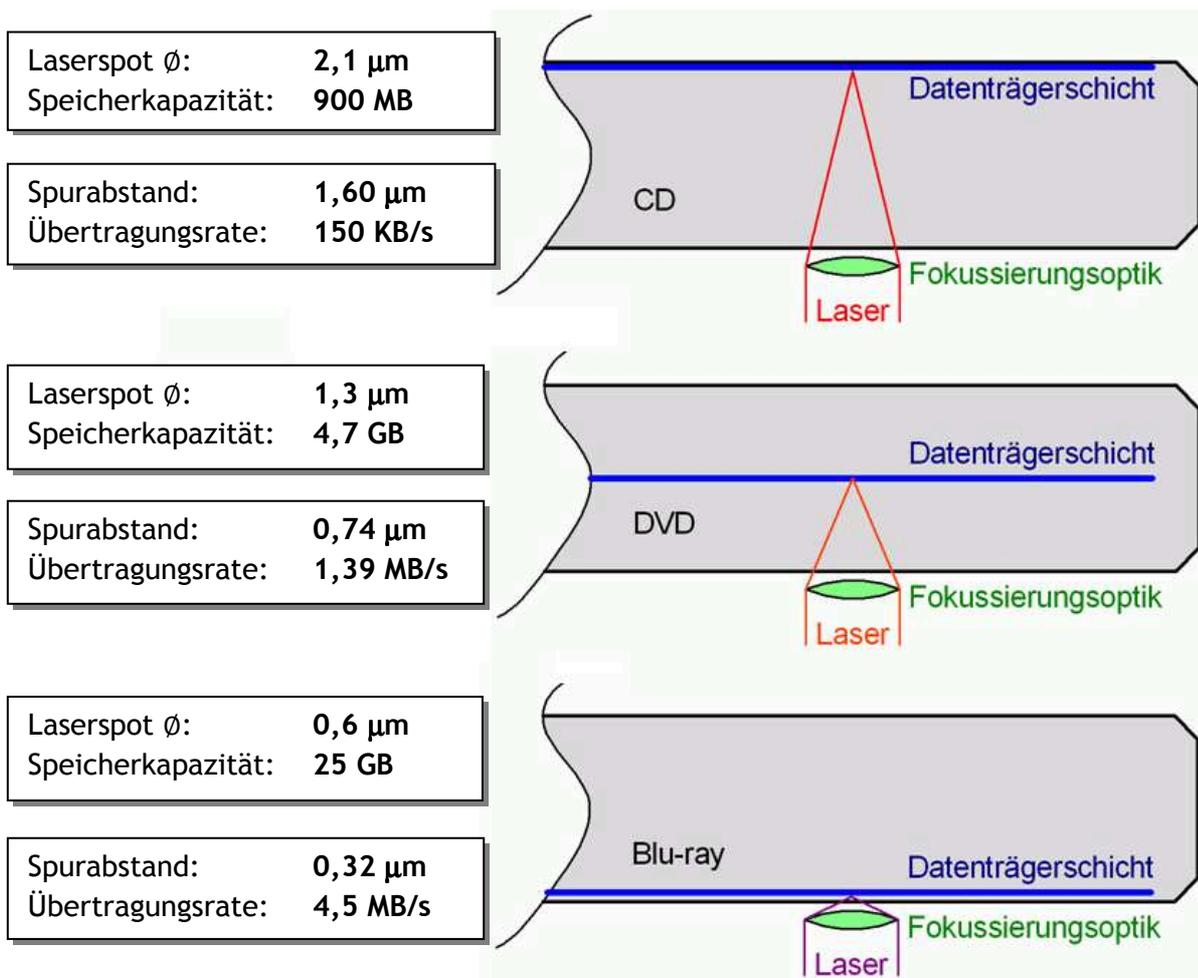


Abb. 2.1: Vergleich der Schnittzeichnungen der Strahlgeometrie bei CD, DVD und Blu-Ray®.^[10]

In **Abb. 2.1** ist der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex, der Fokussieroptik und der Speicherkapazität bzw. der Datenübertragungsrate dargestellt. Je höher der Brechungsindex,

desto präziser ist die räumliche Auflösung der Fokussieroptik und desto dichter können die einzelnen Speicherblöcke gepackt werden, was zu einer höheren Speicherkapazität führt. Konnten auf einer CD nur maximal 900 Megabyte (MB) gespeichert werden, ist es nun dank verbesserter Optik möglich, mehr als die 25-fache Datenmenge auf einer Blu-Ray® zu speichern. Nicht nur die maximale Speicherkapazität, sondern auch die Datenübertragungsrate profitiert von einer höher brechenden Optik, da der Spurbstand zwischen Optik und Datenmedium aufgrund der verkürzten Brennweite deutlich verringert werden kann.

Das gleiche Prinzip trifft auch für Sensorsysteme, Mikroskop- und Kameraoptiken zu. Je höher der Brechungsindex, desto besser die räumliche Auflösung, und desto präziser ist die übertragene Information.

Smartphones und Digitalkameras

Man rechnet alleine im Digitalkamera-Segment mit einer Kostenersparnis von bis zu 30 %, wenn Glaslinsen durch Kunststofflinsen ersetzt werden könnten^[11]. Betrachtet man das Absatzvolumen digitaler Spiegelreflexkameras und Smartphones mit integrierter Digitalkamera der letzten Jahre näher (Abb. 2.2 und Abb. 2.3), wird deutlich, wie attraktiv eine solche Substitution für die Industrie ist.^[12]

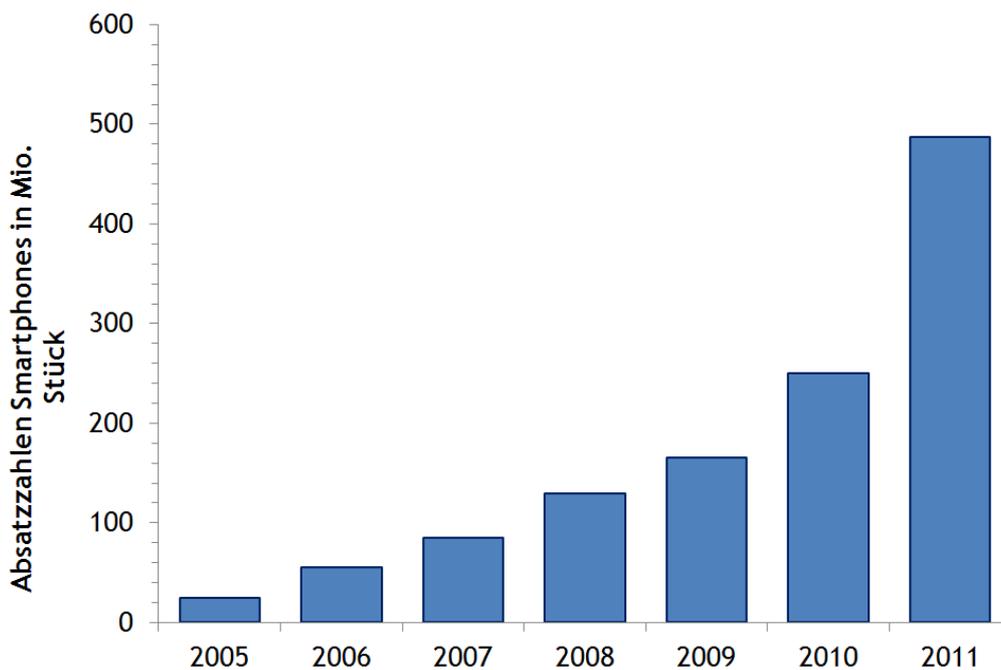


Abb. 2.2: Weltweite Absatzzahlen für Smartphones der letzten Jahre.

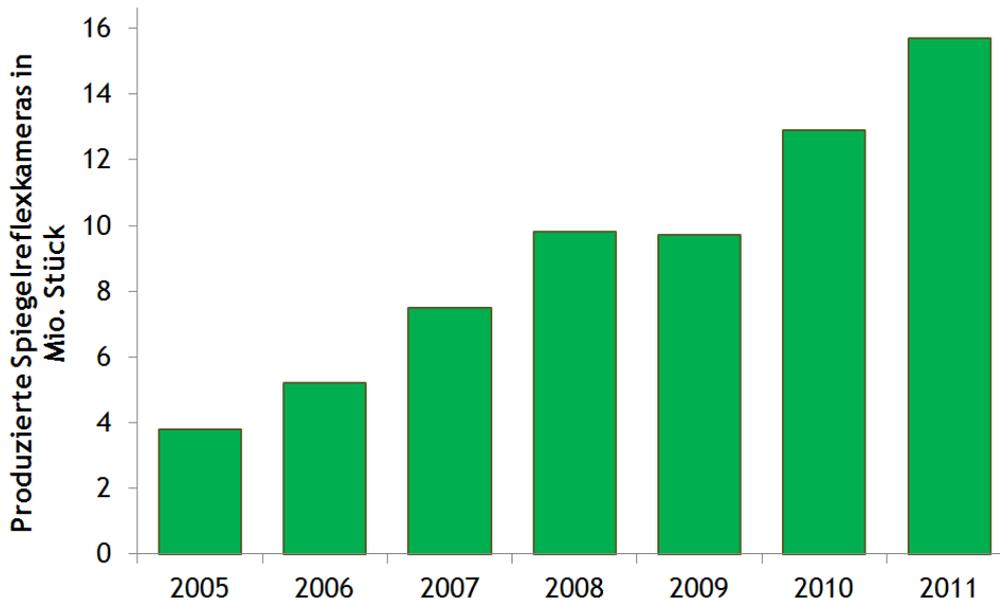


Abb. 2.3: Weltweite Absatzzahlen für digitale Spiegelreflexkameras der letzten Jahre.

Insbesondere der Smartphone Boom der letzten drei Jahre hat für Wachstumsraten und Absatzvolumina nie gekannten Ausmaßes gesorgt. Dagegen wirken die Wachstumsraten von digitalen Spiegelreflexkameras geradezu bescheiden, befinden sich aber dennoch auch weit über dem Marktdurchschnitt. Diese Entwicklungen machen deutlich, wie groß die potentielle Kostenersparnis durch die Entwicklung neuartiger optischer Materialien für die Industrie in den kommenden Jahren sein könnte.

LEDs (light-emitting diodes)

Neben guten optischen Eigenschaften profitieren Kunststoffe in hohem Maße von ihrer flexiblen Einsetzbarkeit. Neueste Entwicklungen in der LED (light-emitting diode) Forschung haben z.B. ergeben, dass hochbrechende Kunststoffe die Helligkeit stark verbessern können. Ein Beispiel hierfür sind LEDs der Schweizer Firma Oertli Instruments AG für medizinische Anwendungen^[13]. Zur Verdeutlichung ist der Aufbau einer solchen LED in Abb. 2.4 dargestellt.

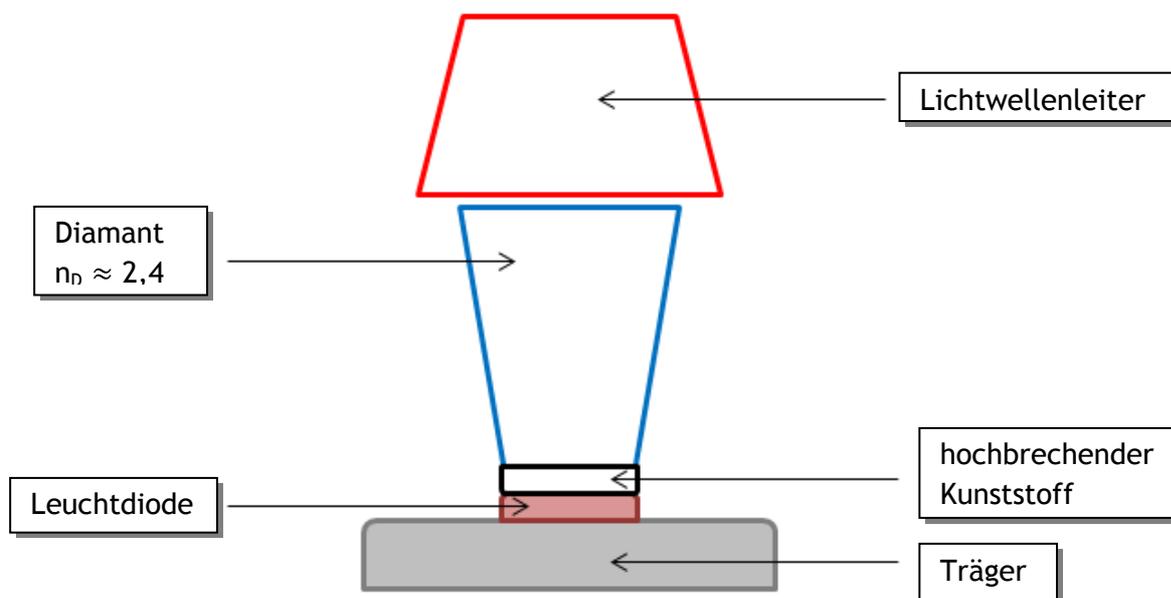


Abb. 2.4: Skizze für eine LED der Firma Oertli Instruments AG.

Bei diesem LED-Aufbau wird ein Diamant verwendet um die von der Leuchtdiode ausgehenden diffusen Lichtstrahlen in einen Lichtwellenleiter hinein zu fokussieren. Zur Fixierung des Diamanten auf der Leuchtdiode wird ein klebender Kunststoff verwendet, dessen Brechungsindex so nah wie möglich an dem von Diamant ($n_D = 2,4$) liegen sollte, um eine gute Lichtleitung zu erreichen. Der Brechungsindex des verwendeten Kunststoffes liegt derzeit mit 1,68 weit unter dem von Diamant^[14]. Man kann also durch eine Steigerung des Brechungsindex eine große Steigerung der fokussierten Lichtmenge und der daraus resultierenden Helligkeit der LED erwarten.

Wie man hieraus beispielhaft erkennen kann, ist die Entwicklung neuartiger hochbrechender Materialien, für die hier vorgestellten Anwendungen, von höchstem Interesse. Im folgenden Abschnitt werden daher die neuesten Forschungsergebnisse im Bereich der hochbrechenden Kunststoffe und Hybridmaterialien vorgestellt und deren bisherige Grenzen aufgezeigt.

2.3 Stand der Forschung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die derzeit verfügbaren kommerziellen hochbrechenden Kunststoffe und über die Forschungsergebnisse der letzten fünf Jahre auf dem Gebiet hochbrechender Polyimide und Hybridmaterialien. Diese werden mit Bezug auf Ihren Brechungsindex (n_D), ihre Abbé-Zahl (V_e), ihre Farbigkeit und ihre thermische Stabilität miteinander verglichen. Da der Brechungsindex von der Wellenlänge abhängt, wird zur besseren Vergleichbarkeit stets der Wert an der Fraunhofer Natrium-D-Linie (589,29 nm) angegeben. Der Grad der Wellenlängenabhängigkeit, auch optische Dispersion genannt, wird durch die Abbé-Zahl angegeben. Die Abbé-Zahl kann Werte zwischen 0 und 100 annehmen, wobei ein hoher Wert einer schwachen optischen Dispersion und ein niedriger Wert einer starken optischen Dispersion entspricht. Detailliertere Erklärungen zu beiden Größen können in **Kapitel 3** gefunden werden. Da die Abbé-Zahl nur selten in Publikationen und Datenblättern auftaucht, wird sie nur für Materialien mit entsprechender Quellenlage angegeben. Es ist allerdings so, dass Brechungsindex und Abbé-Zahl im Allgemeinen gegenläufig sind. So kann davon ausgegangen werden, dass ein hochbrechendes Material meist eine niedrige Abbé-Zahl besitzt und umgekehrt ein niedrig brechendes Material eine hohe Abbé-Zahl aufweist.^[15]

2.3.1 Hochbrechende Kunststoffe

Der Brechungsindex kann über die Wahl bestimmter Strukturmerkmale modifiziert werden. Da der Brechungsindex, wie in **Kapitel 3** ausführlicher beschrieben, von der Dichte des Materials abhängig ist^[16], erreicht man eine Steigerung des Brechungsindex im Allgemeinen über eine Erhöhung der Dichte. Hierzu dienen entweder aromatische Strukturen wie z.B. Phenylgruppen oder aber Heteroatome höherer Dichte, wie z.B. Schwefel oder Brom. In **Abb. 2.5** sind einige der aktuellsten optischen Kunststoffe für hochbrechende Anwendungen abgebildet.

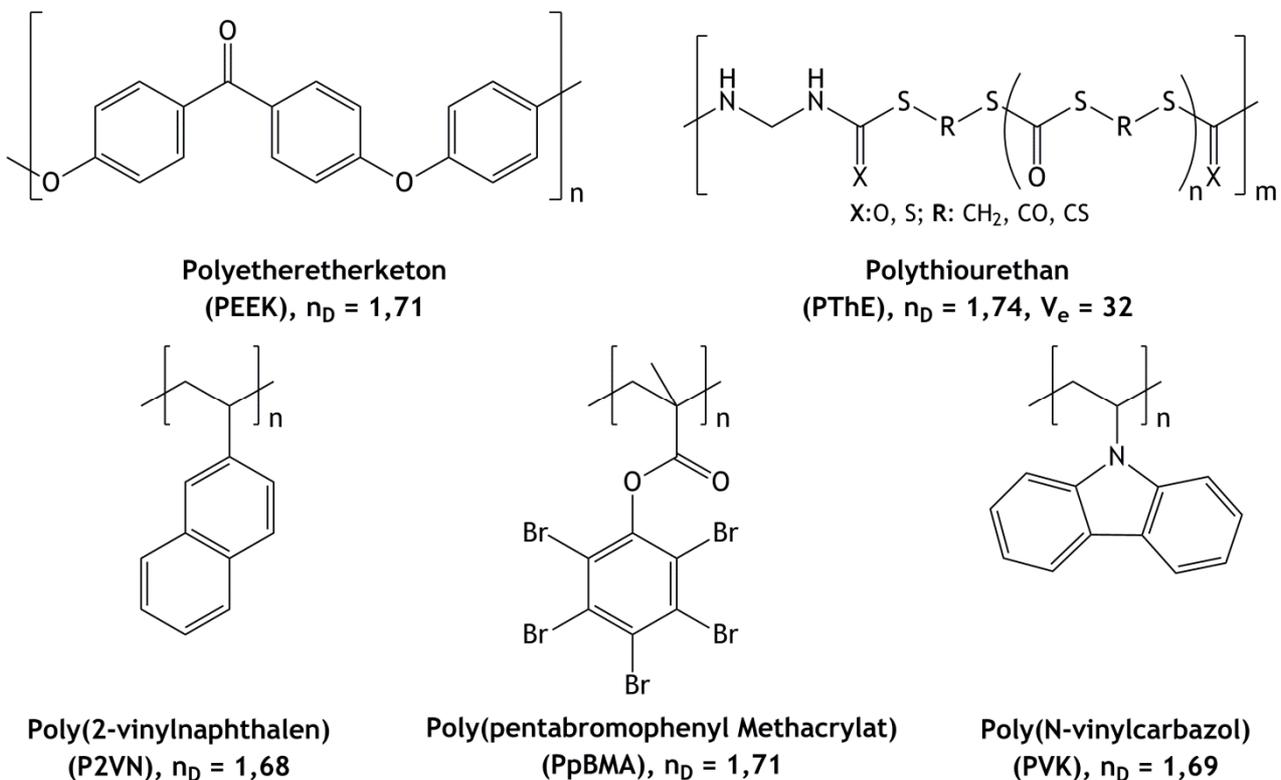


Abb. 2.5: Hochbrechende kommerzielle Kunststoffe der neuesten Generation.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, haben alle Polymere einen hohen aromatischen Anteil, viele Heteroatome oder wie im Falle des PpBMAs sogar beides. Die Brechungsindizes dieser Polymere liegen mit Werten zwischen $n_D = 1,68$ (P2VN)^[17] und $n_D = 1,74$ (PThE)^[18] schon deutlich über denen von PMMA ($n_D = 1,49$) und Polycarbonat ($n_D = 1,59$). Allerdings haben alle diese Polymere schwerwiegende Nachteile, die sie für viele Anwendungen unbrauchbar machen. So sind P2VN und Polythiourethan die einzigen Polymere aus dieser Gruppe, welche vollständig farblos erscheinen. PEEK zeigt zum Beispiel eine gräuliche Färbung, während PVK und PpBMA eine gelbe Färbung aufweisen. Ein weiterer Nachteil dieser Polymere ist die geringe thermische Stabilität. PVK weist hierbei, mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von 175 °C , noch die höchste Stabilität auf, wohingegen der Glasübergang von Polythiourethan und PpBMA schon bei $78\text{- bzw. }37\text{ °C}$ beginnt. Insbesondere für Anwendungen im LED-Bereich, wo teilweise Betriebstemperaturen von über 200 °C erreicht werden, sind diese Eigenschaften von großem Nachteil.

Insbesondere aus diesem Grund sind Polyimide in den letzten Jahren in den Fokus der Materialforschung geraten. Sie sind neben ihrer exzellenten chemischen und mechanischen Eigenschaften vor allem für ihre extreme Temperaturbeständigkeit ($T_g > 400\text{ °C}$) bekannt, weshalb sie auch in der Raumfahrt und als Hochtemperaturisolatoren eingesetzt werden.^[19-22]

2.3.2 Hochbrechende Polyimide

Neben ihren überragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften verfügen Polyimide außerdem über sehr gute optische Eigenschaften, die über die Wahl der Monomere gezielt modifiziert werden können. Insbesondere *Ando et al.* haben in den letzten Jahren intensiv auf dem Gebiet der hochbrechenden Polyimide geforscht^[23-27]. Dabei verwenden sie vorrangig stark schwefelhaltige aromatische Monomere. In **Abb. 2.6** sind die Strukturen derjenigen mit den höchsten Brechungsindizes abgebildet.

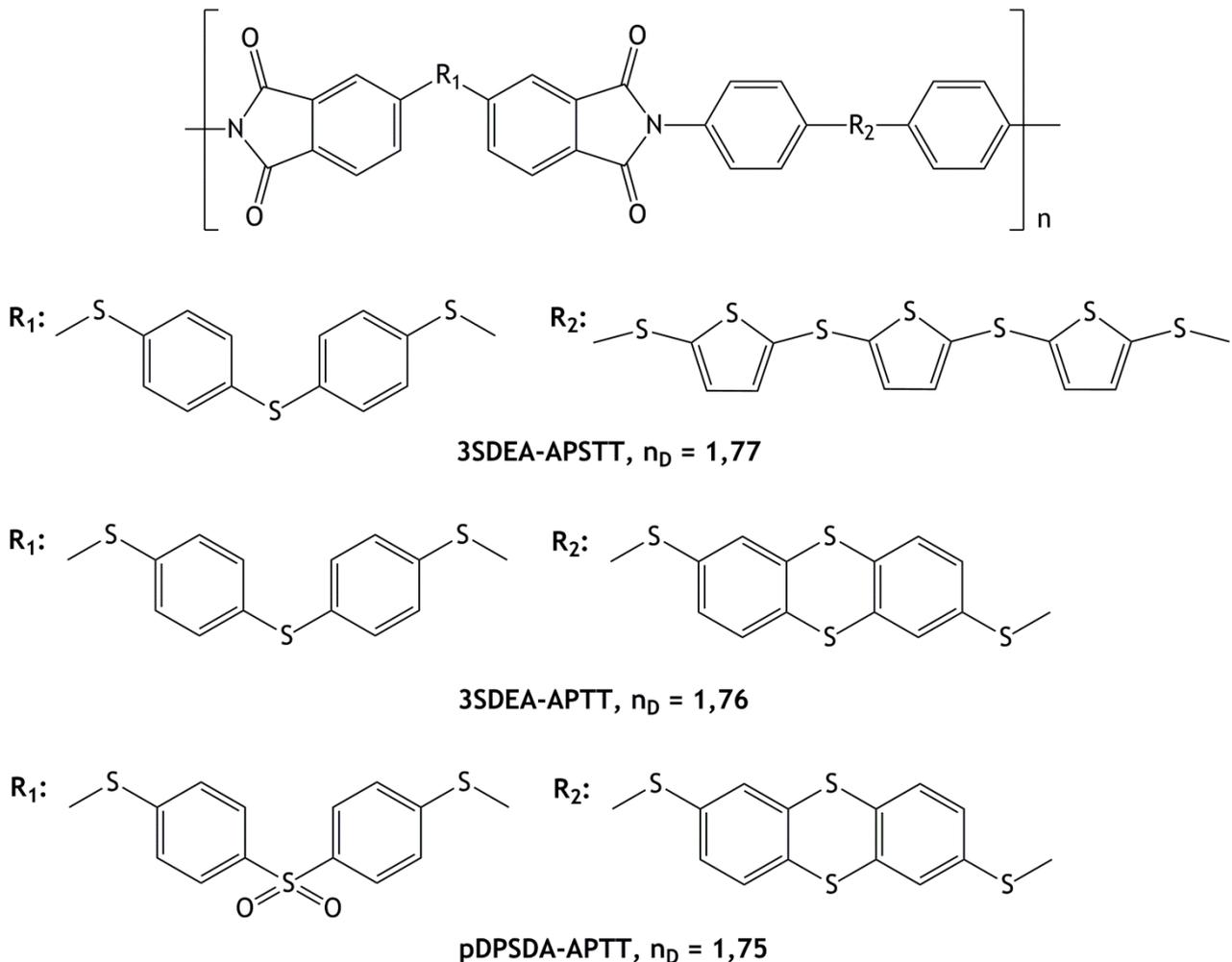


Abb. 2.6: Schwefelhaltige Polyimide mit hohem Brechungsindex nach *Ando et al.*. 3SDEA-APSTT^[27], 3SDEA-APTT^[26] & pDPSDA-APTT^[25].

Wie man anhand der Abbildung erkennen kann, haben die schwefelhaltigen Polyimide höhere Brechungsindizes als die im vorherigen Kapitel vorgestellten kommerziellen Kunststoffe. Stark schwefelhaltige Polyimide weisen aufgrund der höheren Kettenbeweglichkeit eine nicht ganz so gute Temperaturbeständigkeit auf wie rein aromatische Polyimide. Dennoch liegen die von *Ando et al.* gefundenen Glasübergangstemperaturen ($T_{g(3SDEA-APSTT)} = 177 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g(3SDEA-APTT)} = 201 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{g(pDPSDA-APTT)} = 235 \text{ }^\circ\text{C}$) deutlich über denen anderer optischer Kunststoffe.

Ein großer Nachteil dieser Polyimide ist allerdings ihre stark gelbliche Färbung, die auf den hohen Thioetheranteil zurückzuführen ist. Ein weiterer Nachteil ist die Unlöslichkeit in sämtlichen organischen Lösungsmitteln, was die Verarbeitbarkeit und Massenproduktion erheblich erschwert.

Staudt et al. synthetisierten daraufhin 2011 eine Serie fluorhaltiger und somit löslicher Copolyimide.^[14] Diese enthielten, zur Steigerung des Brechungsindex, außerdem entweder Thioether- oder Sulfongruppen. Es zeigte sich, dass thioetherhaltige Copolyimide ($n_D = 1,72$) einen höheren Brechungsindex aufweisen als sulfonhaltige Copolyimide ($n_D = 1,69$), dafür aber, wie auch schon bei *Ando et al.*, leuchtend gelb gefärbt waren, wohingegen sulfonhaltige Copolyimide komplett farblos waren. **Abb. 2.7** zeigt die Struktur der von *Staudt et al.* hergestellten Copolyimide.

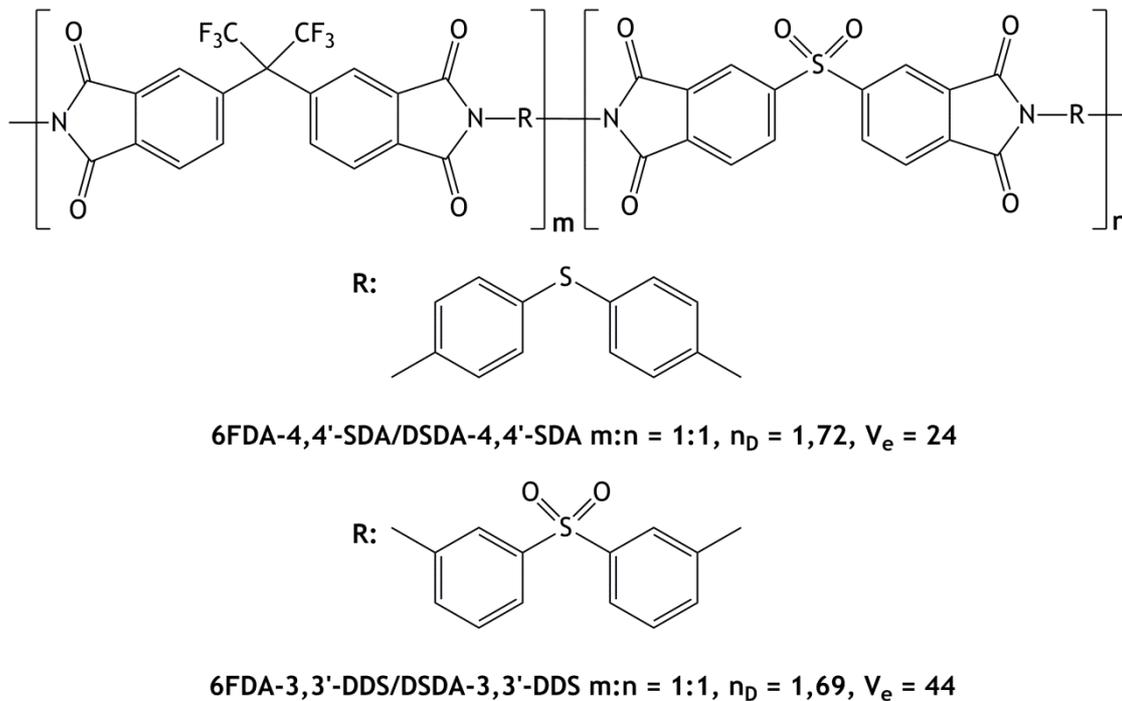


Abb. 2.7: Lösliche hochbrechende Copolyimide nach *Staudt et al.*^[14].

Hierbei fällt auf, dass der Brechungsindex aufgrund des geringeren Schwefelanteils nicht so hoch ist, wie bei *Ando et al.*. Dafür bietet vor allem das 6FDA-3,3'-DDS/DSDA-3,3'-DDS andere Vorteile, wie z.B. Löslichkeit und Farblosigkeit. Des Weiteren liegt die Glasübergangstemperatur mit $T_g = 273$ °C nochmal deutlich über der der erstgenannten schwefelhaltigen Polyimide.

Gerade in Bezug auf die Synthese hochbrechender Hybridmaterialien, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, ist die Löslichkeit eines Polymers von signifikanter Bedeutung.

2.3.3 Hochbrechende Hybridmaterialien

Wie anhand der ersten beiden Kapitel gezeigt werden konnte, gibt es kein konventionelles Polymer, das Brechungsindizes von über $n_D = 1,8$ erreicht. Um in diese Bereiche vordringen zu können, wurde schon vor längerer Zeit dazu übergegangen, stark hochbrechende anorganische Verbindungen wie TiO_2 -Rutil ($n_D = 2,7$) Nanopartikel als Füllstoffe für Kunststoffe zu verwenden.^[28, 29]

Es stellte sich jedoch bald heraus, dass aufgrund der stark ausgeprägten Agglomeration der Partikel nur bis zu 5 Gew.-% TiO_2 in ein Polymer eingebracht werden konnte ohne opak zu werden. Mit einer durchschnittlichen Steigerung von $\Delta n_D = 0,16$ war dann auch der beobachtete Einfluss auf den Brechungsindex dementsprechend gering^[30].

Dies änderte sich erst mit der Erforschung der Sol-Gel-Reaktion für Übergangsmetallorganyle, auf die in **Kapitel 3** noch detailliert eingegangen wird. Hierdurch wurde es möglich, anorganische Partikel oder Netzwerke kovalent an funktionelle Gruppen eines Polymers anzubinden und somit Agglomeration zu verhindern. Lösliche Polyimide eignen sich auch für diese Art der Anwendung ganz hervorragend, da sie durch die Wahl der Monomere passend funktionalisiert werden können und ohnehin über exzellente optische, thermische und mechanische Eigenschaften verfügen^[31]. Die Kombination aus Polyimid und hochbrechenden anorganischen Komponenten gilt daher als sehr vielversprechend. Da dieser Forschungszweig allerdings noch vergleichsweise neu ist, existieren relativ wenige Publikationen zu diesem Thema.

Ando et al. konnten 2008 erstmals ein schwefelhaltiges semialicyclisches Polyimid (CHDA-3SDA) mit Silicium-modifizierten TiO₂-Nanopartikeln herstellen, dessen TiO₂ Anteil bei 45 Gew.-% lag und immer noch eine Transparenz von 80 % aufwies. Der Brechungsindex konnte so von $n_D = 1,67$ auf 1,81 gesteigert werden. Allerdings zeigte auch dieses Material durch den Anteil vieler Thioethergruppen eine gelbliche Färbung.^[32]

Ebenfalls 2008 synthetisierten *Chen et al.* ein hochbrechendes Hybridmaterial, bei dem ein anorganisches TiO₂-Netzwerk auf molekularer Ebene mit funktionalisierten Oligoimiden (6FDA-6FpDA) verbunden wurde. Mit dieser Methode konnte ein TiO₂-Anteil von 90 Gew.-% realisiert werden. Der Brechungsindex des Materials konnte von $n_D = 1,57$ auf 1,94 verbessert werden. Das Material ist vollständig farblos, allerdings aufgrund der sehr kurz-kettigen Oligoimide auch sehr spröde. Darüber hinaus ist das Material wegen der fluorierten Monomere sehr teuer in der Herstellung.^[9]

2010 stellten *Chen et al.* zwei Hybridmaterialien aus Hydroxy-funktionalisierten Polyimiden und TiO₂ her. Der maximale anorganische Anteil lag bei jeweils 70 Gew.-%. Im Falle des 2,3-PHlc Polymers, ein Polyetherimid, konnte der Brechungsindex von $n_D = 1,67$ auf 1,96 gesteigert werden, wobei die Abbé-Zahl von 18 auf 14 fiel^[33]. Der Brechungsindex des fluorierten Polyimides 6FPI, ebenfalls ein Polyetherimid, konnte von $n_D = 1,61$ auf ebenfalls 1,96 erhöht werden^[34]. Auch diese Hybridmaterialien waren aufgrund der Ethergruppen im Polymer gelb gefärbt.

Natürlich eignet sich nicht nur Titandioxid zur Steigerung des Brechungsindex. Zirkondioxid verfügt mit $n_D = 2,4$ über einen ähnlich hohen Brechungsindex wie TiO₂ und hat darüber hinaus wesentlich bessere mechanische Eigenschaften. Daher kommt ZrO₂ vor allem als Kratzschutzbeschichtung auf optischen Komponenten zum Einsatz und zeigt als solche exzellente Transparenz- und Filmbildungseigenschaften sowie eine geringe optische Dispersion^[35-37]. Aus diesen Gründen ist es auch als anorganische Komponente für Hybridmaterialien höchst interessant.

Die einzige Publikation zum Thema hochbrechende Polyimid/Zirkondioxid Hybridmaterialien stammt aus dem Jahr 2011 und ist von *Tomikawa et al.* Hier werden neben Titandioxid-Hybridmaterialien auch Zirkondioxid-Hybridmaterialien synthetisiert. Hierzu werden 10 Gew.-% an 100 nm großen Zirkondioxid-Nanopartikeln in die Polyamidsäure (ODPA-4,4'-ODA/ODPA-6FAP 1:1) eingerührt. Allerdings konnte kein Brechungsindex bestimmt werden, da alle hergestellten Polyimidfilme opak waren. Der Brechungsindex der titandioxidhaltigen Materialien hingegen, konnte bei einem maximalen TiO₂-Anteil von 70 Gew.-%, von $n_D = 1,67$ auf 1,78 verbessert werden.^[38]

Es gibt darüber hinaus eine Publikation, die sich mit der Erhöhung des Brechungsindex von Polydimethylsilan (PDMS) durch ZrO_2 beschäftigt. Hier konnte durch eine maximale Füllmenge von 20,8 Vol.-% eine Steigerung von $n_D = 1,38$ auf 1,65 erreicht werden.^[39]

Abschließend fasst **Tab. 2.1** noch einmal alle aufgeführten Materialien zusammen. Die dazugehörigen Strukturformeln können im Strukturverzeichnis in **Kapitel 8** gefunden werden.

Tab. 2.1: Eigenschaften aller in dieser Arbeit erwähnten Polymere und Hybridmaterialien.

Polymer	Brechungsindex	Abbé-Zahl	Tg	Farbe
	n_D	V_e	[°C]	
Polymethylmethacrylat ^[6]	1,49	58	106	farblos
Polycarbonat ^[6]	1,59	30	147	farblos
Polysulfon ^[6]	1,63	23	190	farblos
Poly(2-Vinylnaphthalen) ^[17]	1,68	-	150	farblos
Poly(N-Vinylcarbazol) ^[40]	1,69	-	175	gelb
Polyetheretherketon ^[41]	1,71	-	152	grau
Polypentabromophenylmethacrylat ^[42]	1,71	34	37	gelb
Polythiourethan ^[18]	1,74	-	78	farblos
pDPSDA-APTT ^[25]	1,75	-	235	gelb
3SDEA-APTT ^[26]	1,76	-	201	gelb
3SDEA-APSTT ^[27]	1,77	-	177	gelb
6FDA-3,3'-DDS/DSDA-3,3'-DDS 1:1 ^[14]	1,69	44	273	farblos
6FDA-4,4'-SDA/DSDA-4,4'-SDA 1:1 ^[14]	1,72	24	291	gelb
CHDA-3SDA + 45 Gew.-% TiO_2 ^[32]	1,81	-	-	gelb
6FDA-6FpDA + 90 Gew.-% TiO_2 ^[9]	1,94	-	-	farblos
2,3-PHlc + 70 Gew.-% TiO_2 ^[33]	1,96	14	-	gelb
6FPI + 70 Gew.-% TiO_2 ^[34]	1,96	-	-	gelb
ODPA-4,4'-ODA/ODPA-6FAP 1:1 + 70 Gew.-% TiO_2 ^[38]	1,76	-	-	gelb
PDMS + 20,8 Vol.-% ZrO_2 ^[39]	1,65	-	-	farblos

„-“ Keine Daten angegeben.

Anhand der Tabelle wird deutlich, dass die Anzahl an farblosen hochbrechenden Materialien sehr gering ist. Das 6FDA-6FpDA Oligoimid/ TiO_2 -Hybridmaterial von *Chen et al.* sieht hierbei aufgrund seiner Farblosigkeit noch am vielversprechendsten aus, ist allerdings aufgrund seiner teuren Monomere industriell gesehen nicht interessant.

In der nun folgenden Zielsetzung werden vor dem Hintergrund des hier dargelegten Standes der Forschung die Problemstellung, die Lösungsansätze und die Ziele dieser Arbeit formuliert.

2.4 Zielsetzung

Wie in der Einleitung beschrieben, gibt es viele Anwendungsgebiete, in denen hochbrechende Materialien von großem wirtschaftlichem Interesse sind. Zum Einen wegen der Kostenersparnis durch den Ersatz von Glasoptiken und zum Anderen durch die Erschließung neuer Anwendungen, die mit Glas nicht realisiert werden können.

Die dort eingesetzten Werkstoffe sollten exzellente optische Eigenschaften, wie einen hohen Brechungsindex, eine hohe Transparenz, eine möglichst geringe optische Dispersion und Farblosigkeit aufweisen. Besonders in der vorgestellten LED Anwendung sind die Anforderungen an den Brechungsindex (min. $n_D > 1,9$) enorm. Darüber hinaus wird eine Temperaturstabilität von über 200 °C erwartet.

Im „Stand der Forschung“ (**Kapitel 2.3**) konnte gezeigt werden, dass die neueste Generation von kommerziellen optischen Kunststoffen sowohl die Anforderungen an den Brechungsindex als auch an die Temperaturstabilität nicht erfüllen kann. Schwefelhaltige Polyimide hingegen zeigen eine exzellente Hitzebeständigkeit und einen für Kunststoffe sehr hohen Brechungsindex. Der Fokus der aktuellen Forschung sollte jedoch auf der Entwicklung neuartiger hochbrechender Hybridmaterialien liegen, da es derzeit unmöglich erscheint, konventionelle Kunststoffe mit Brechungsindizes über $n_D = 1,85$ herzustellen.

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige hochbrechende Hybridmaterialien auf Basis schwefelhaltiger und nicht-schwefelhaltiger Polyimide zu entwickeln. Polyimide eignen sich zusätzlich zu ihren optischen und thermischen Eigenschaften auch aufgrund ihrer guten Löslichkeitseigenschaften und Funktionalisierungsmöglichkeiten vorzüglich als organische Basiskomponente für Hybridmaterialien. Als anorganische Komponenten sollten sowohl TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt werden, um ihren Einfluss auf die optischen Eigenschaften des resultierenden Hybridmaterials zu untersuchen.

Zu Beginn der Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Synthese kurzkettiger Polyimide, sogenannter Oligoimide, da sich diese, wie im Stand der Forschung gezeigt, sehr gut als organische Komponente für Hybridmaterialien eignen. Zu Vergleichszwecken wurden ein säurefunktionalisiertes schwefelhaltiges Oligoimid (6FDA-3,3-DDS) und ein säurefunktionalisiertes nicht-schwefelhaltiges Oligoimid (6FDA-3MPD) synthetisiert. Hierbei standen insbesondere die Kontrolle der Kettenlänge der Oligoimide durch Variation von Syntheseparametern und deren Molmassencharakterisierung im Vordergrund.

Die hergestellten Oligoimide sollten jeweils in Sol-Gel-Reaktionen zu Titandioxid- oder Zirkondioxid-Hybridmaterialien umgesetzt werden und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht werden. Neben den optischen Eigenschaften sollte außerdem die Morphologie der Hybridmaterialien näher charakterisiert werden. Hierzu wurden Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenpulverdiffraktometrie-Untersuchungen durchgeführt.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die nötigen theoretischen Grundlagen für die Herstellung und Charakterisierung von hochbrechenden Hybridmaterialien eingehend besprochen. Zum besseren Verständnis werden zunächst die wichtigsten Messgrößen für optische Materialien, der Brechungsindex und die Transparenz vorgestellt und erklärt. Im Anschluss daran werden die Eigenschaften und die Herstellung von Hybridmaterialien näher erläutert. Abschließend wird dann näher auf die Stoffklasse der Polyimide eingegangen, da in dieser Arbeit kurzkettige Polyimide als Ausgangsmaterial für die hergestellten Hybridmaterialien verwendet wurden.

3.1 Der Brechungsindex

Im Folgenden wird der Brechungsindex vorgestellt. Hierbei wird zunächst eine Definition des Brechungsindex gegeben und seine Abhängigkeit von der Wellenlänge erläutert.

3.1.1 Definition des Brechungsindex

Der Brechungsindex n , auch Brechzahl genannt, ist eine optische Materialeigenschaft und abhängig von der Temperatur und der Wellenlänge. Daher ist der Brechungsindex für ein Material nicht konstant. Er gibt an, um welchen Faktor die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium im Vergleich zur der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum verringert ist. Der Brechungsindex ist daher definiert als Quotient aus der Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum c_0 und der Phasengeschwindigkeit des Lichtes im jeweiligen Material c_m (Gl. 3.1).^[43]

$$n = \frac{c_0}{c_m} \quad \text{Gl. 3.1}$$

n : Brechungsindex

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

c_m : Lichtgeschwindigkeit im Medium

Es fällt auf, dass der Brechungsindex mit abnehmender Phasengeschwindigkeit im jeweiligen Material zunimmt. Dieses Verhalten kann durch die Lorentz-Lorenz Gleichung (Gl. 3.2) erklärt werden, über die der Brechungsindex eines Materials mit der Dichte und der Polarisierbarkeit positiv korreliert ist.^[44]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_A}{3M} \cdot \rho \cdot \alpha \quad \text{Gl. 3.2}$$

n : Brechungsindex

N_A : Avogadrokonstante

M : Molare Masse

ρ : Massendichte

α : Polarisierbarkeit

Vergleicht man Gl. 3.1 mit Gl. 3.2, so kann man erkennen, dass die Phasengeschwindigkeit im Material mit steigender Dichte abnimmt. Dieses Verhalten kann durch erhöhte Streuungs- und Absorptionseffekte in dichteren Medien erklärt werden.

Auf die Proportionalität zwischen Brechungsindex und Dichte bzw. Polarisierbarkeit wird im Kapitel 3.3 noch genauer eingegangen, weil sie die Grundlage für die Synthese hochbrechender Polyimide bildet.

Neben der Geschwindigkeitsänderung beim Phasenübergang zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Brechzahl erfolgt außerdem eine Brechung des Lichtstrahls im dichteren Medium (Abb. 3.1).

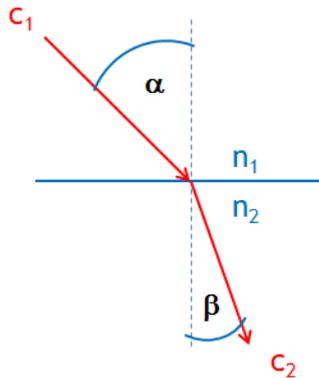


Abb. 3.1: Brechung des Lichtes beim Eintritt in ein dichteres Medium.

In Gl. 3.3 wird die Abhängigkeit des Eintrittswinkels α und des Brechungswinkels β von den Brechungsindizes der jeweiligen Materialien durch das Snellius'sche Brechungsgesetz beschrieben.^[43]

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Gl. 3.3}$$

α : Eintrittswinkel des Lichtstrahls in das Medium 2

β : Brechungswinkel des Lichtstrahls im Medium 2

c_1, c_2 : Geschwindigkeit des Lichtes im Medium 1, bzw. Medium 2

n_1, n_2 : Brechungsindex von Medium 1, bzw. Medium 2

Die Abhängigkeit des Eintritts- und des Brechungswinkels vom Brechungsindex bildet die Grundlage der meisten refraktometrischen Verfahren.^[45, 46]

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Korrelationen des Brechungsindex ist dieser außerdem in hohem Maße abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Dieser Zusammenhang und seine Konsequenzen werden im folgenden Unterkapitel näher erläutert.

3.1.2 Die optische Dispersion

Optische Dispersion bedeutet, dass der Brechungsindex eines Materials von der Wellenlänge und somit von der Farbe des eingestrahlteten Lichtes abhängt^[43]. Dies ist der Grund, warum ein weißer Lichtstrahl, der auf die Kante eines Prismas trifft, in ein farbiges Spektrum zerlegt wird. Dispersion wird bei optischen Materialien meist als störend empfunden, da sie zum Beispiel bei

optischen Linsensystemen Abbildungsfehler verursachen kann^[47]. Der gravierendste Fehler ist hierbei die chromatische Aberration. Dabei kommt es bei der Abbildung lichtstarker Objekte an den Rändern des Bildes zu einem unerwünschten farbigen Rand. Darüber hinaus spielt die optische Dispersion eine nicht unwesentliche Rolle in der Datenübertragung in Lichtwellenleitern (z.B. Glasfaserkabel). Hierbei kommt es zu einer Verformung des gesendeten Lichtsignals, was auf unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten verschiedener Signalanteile zurückzuführen ist.^[48]

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge wird präzise von der Sellmeier-Gleichung beschrieben (Gl. 3.4).^[43]

$$n^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i} \quad \text{Gl. 3.4}$$

$B_{1,2,i}$: Experimentell ermittelte Sellmeierkoeffizienten

$C_{1,2,i}$: Experimentell ermittelte Sellmeierkoeffizienten

λ : Wellenlänge des Lichtes

$n(\lambda)$: Brechungsindex des Mediums bei der Wellenlänge λ

Um die optische Dispersion eines Materials vollständig wiederzugeben, müsste man korrekterweise jeden Brechungsindex für jede Wellenlänge angeben. Da dies im normalen Gebrauch sehr unpraktisch ist, ist man dazu übergegangen, die optische Dispersion durch die Abbé-Zahl zu beschreiben. Sie wird durch drei Stichproben des Brechungsindex bei drei wohl definierten Wellenlängen gebildet und kann Werte zwischen 0 und 100 annehmen, wobei ein kleiner Wert einer hohen optischen Dispersion und ein großer Wert einer niedrigen optischen Dispersion entsprechen. Die Abbé-Zahl wird wie folgt mathematisch beschrieben (Gl. 3.5).

$$V_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

V_e : Abbé-Zahl

e : Fraunhoferlinie Quecksilber (546,07 nm)

F' : Fraunhoferlinie Cadmium (479,99 nm)

C' : Fraunhoferlinie Cadmium (643,85 nm)

n : Brechungsindex bei der Wellenlänge der jeweiligen Fraunhoferlinien

In Kenntnis der Abbé-Zahl genügt es nun, wenn man nur einen Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge angibt, um ein Material bezüglich seiner Brechungseigenschaften zu charakterisieren. In der Industrie und der Forschung hat man sich darauf geeinigt, den Brechungsindex an der Fraunhofer Natrium-D Linie (589,29 nm) anzugeben.^[15]

Zur besseren Vergleichbarkeit werden daher auch in dieser Arbeit stets der Brechungsindex an der Natrium-D Linie und die Abbé-Zahl zur Charakterisierung der Brechungseigenschaften der synthetisierten Materialien verwendet. Neben dem Brechungsindex eines optischen Materials wird dessen Qualität außerdem anhand seiner Transparenz beurteilt, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

3.2 Transparenz und Farbigkeit

Die Transparenz ist der laienhafte Ausdruck für die Transmission eines Materials im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichtes. Sie gibt an, wie viel Licht durch ein Material hindurch gelangt ohne absorbiert zu werden und ist abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge λ . Je größer die Transmission eines Materials ist, desto besser ist seine Qualität.

Die Transmission (Gl. 3.7) kann durch Umstellung aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz hergeleitet werden. (Gl. 3.6)

$$E_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \quad \text{Gl. 3.6}$$

E_{λ} : Absorbanz eines Materials bei der Wellenlänge λ

I_T : Intensität des transmittierten Lichtes [%]

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichtes [100 %]

$$I_T = \frac{I_0}{10^{E_{\lambda}}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Zur besseren Vergleichbarkeit gibt man, ähnlich dem Brechungsindex, die Transparenz immer an der Natrium-D-Linie (589,29 nm) an. Neben der Transparenz kann noch eine weitere wichtige Eigenschaft optischer Materialien, die Farbigkeit, aus einem UV/Vis-Transmissionsspektrum bestimmt werden.^[15]

Farbigkeit ist im Allgemeinen eine unerwünschte Eigenschaft optischer Materialien, da sie z.B. in Linsensystemen die Abbildung eines Objektes verfälschen. Mit der *Cut-Off-Wellenlänge* wurde daher eine Kenngröße eingeführt, die angibt, ob ein Material im sichtbaren Bereich des Lichtes farbig erscheint. Sie ist definiert als die Wellenlänge, bei der ein Wert von 50 % Transmission erreicht wird. Liegt sie unterhalb von 400 nm, so erscheint ein Material farblos. Dieser Zusammenhang wird durch Abb. 3.2 verdeutlicht.

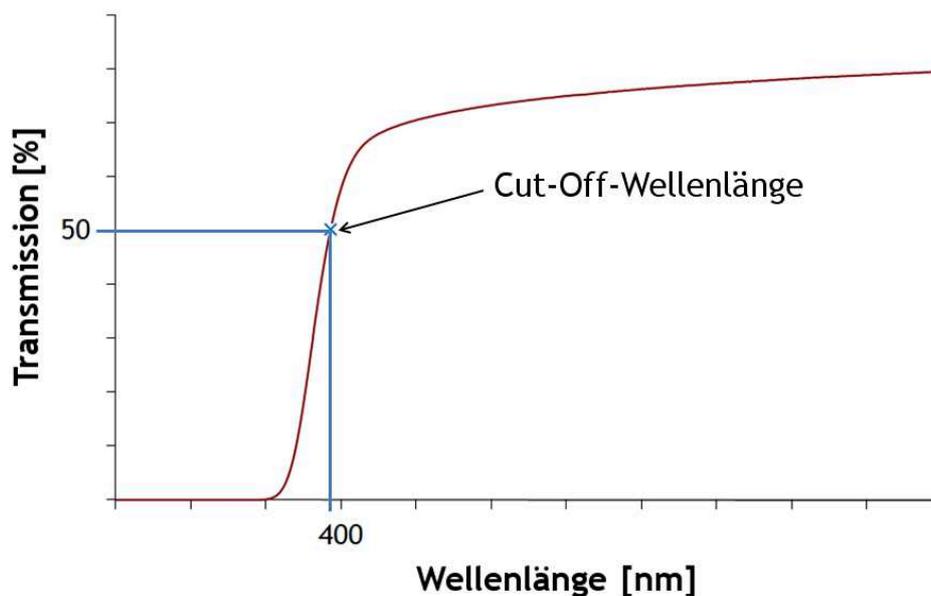


Abb. 3.2: Die Cut-Off-Wellenlänge in einem UV/Vis-Transmissionsspektrum.

Aufgrund der oben erläuterten Konventionen zur Charakterisierung von Materialien hinsichtlich ihrer Transparenz und Farbigkeit, wurden in dieser Arbeit immer die Transparenz an der Natrium-D-Linie und die Cut-Off-Wellenlänge angegeben.

Im nächsten Abschnitt werden die Eigenschaften und Vorzüge von Hybridmaterialien im Allgemeinen und deren Eignung als optische Materialien im Speziellen erläutert. Im Anschluss daran werden grundlegende Synthesestrategien für Hybridmaterialien vorgestellt.

3.3 Hybridmaterialien

Der Begriff Hybridmaterial bezeichnet eine Vielzahl verschiedener Systeme, die sich am besten durch folgende Definition nach Kickelbick beschreiben lassen.^[49]

„Ein Hybridmaterial ist ein Material, das aus zwei auf molekularer Ebene gemischten Bestandteilen besteht. Typischerweise ist ein Anteil organischer- und der andere anorganischer Natur.“

Auf dieser Definition aufbauend, unterscheidet man zwei Arten von Hybridmaterialien. Klasse I Hybride sind solche, bei denen die verschiedenen Phasen des Materials schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals oder Wasserstoffbrücken, miteinander ausbilden. Klasse II Hybride sind hingegen solche, die starke Wechselwirkungen, wie z.B. kovalente Bindungen, zwischen den beiden Phasen aufweisen. **Abb. 3.3** verdeutlicht die Klassifizierung von Hybridmaterialien.

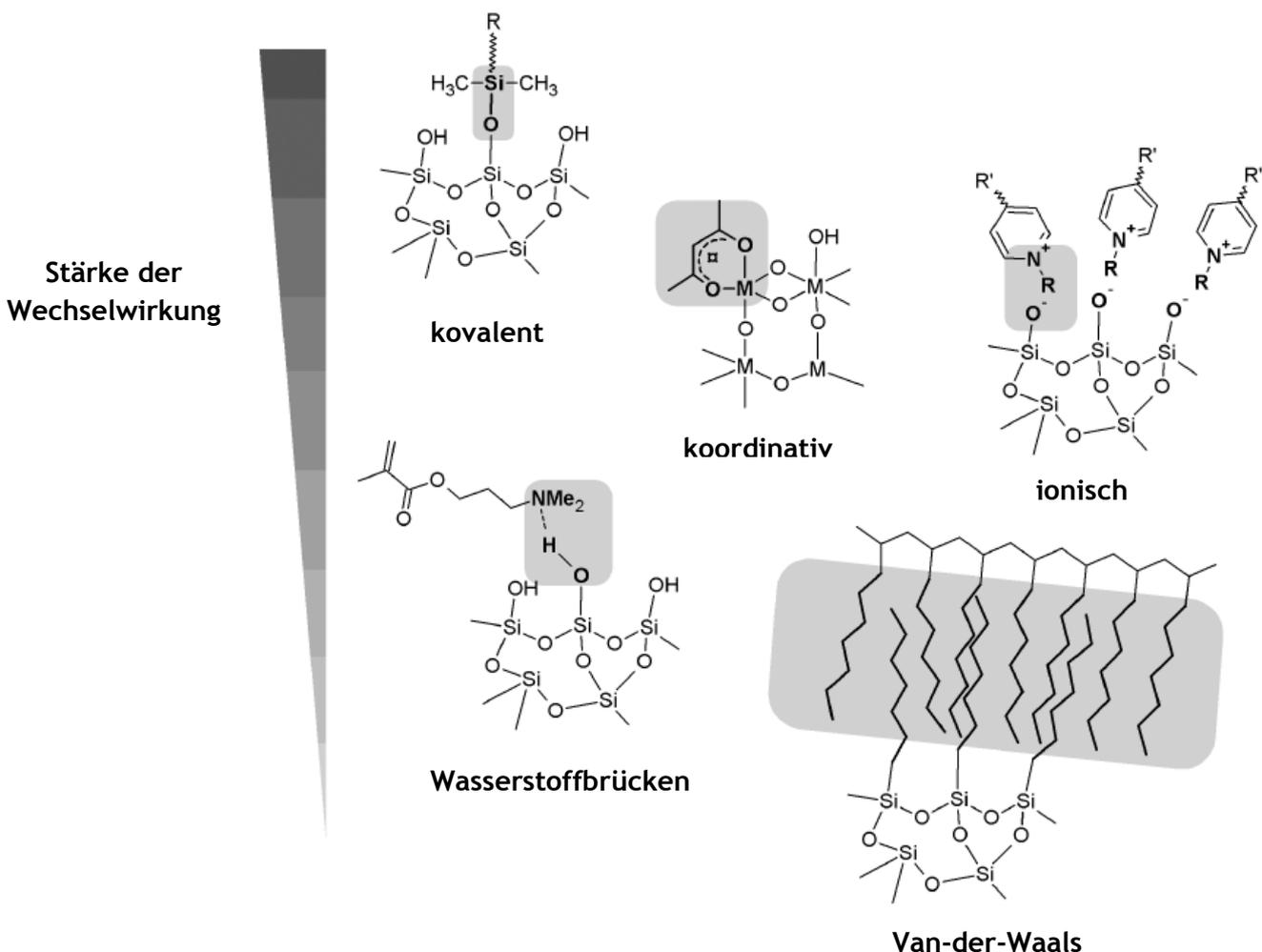
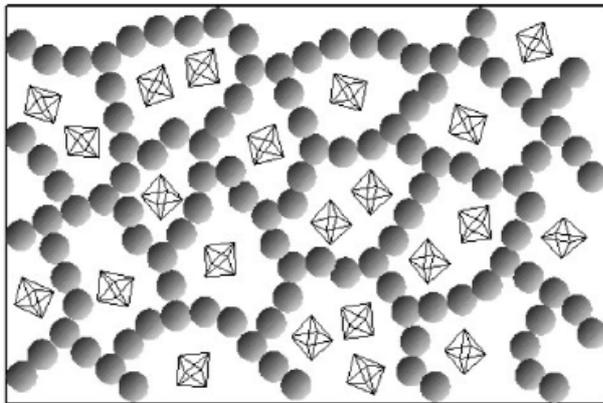


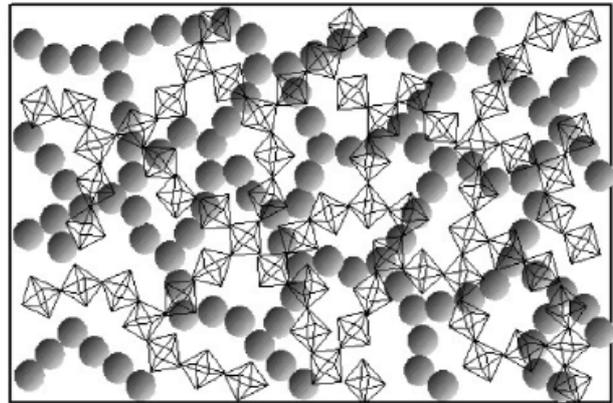
Abb. 3.3: Stärke der Wechselwirkungen in Hybridmaterialien, modifiziert nach Kickelbick.^[49]

Innerhalb der Hybridklassen kann man weitere Unterklassifizierungen finden. So gliedern sich Klasse I Hybride in sog. *Blends* und *Interpenetrierende Netzwerke*. *Blends* sind einfache Mischungen aus zwei Komponenten ohne stärkere Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als auch innerhalb der Komponente. Ein Beispiel hierfür wäre ein Polymer mit

anorganischem Additiv (TiO₂-Nanopartikel)^[30]. *Interpenetrierende Netzwerke* bestehen aus zwei polymeren Komponenten, die innerhalb der Phase starke Wechselwirkungen ausbilden, zwischen den Komponenten allerdings nur schwache Wechselwirkung zeigen. Ein Beispiel ist eine Mischung aus organischem Polymer und PDMS (Polydimethylsilan)^[50]. Die Strukturen von Klasse I Hybridmaterialien sind in **Abb. 3.4** schematisch abgebildet.



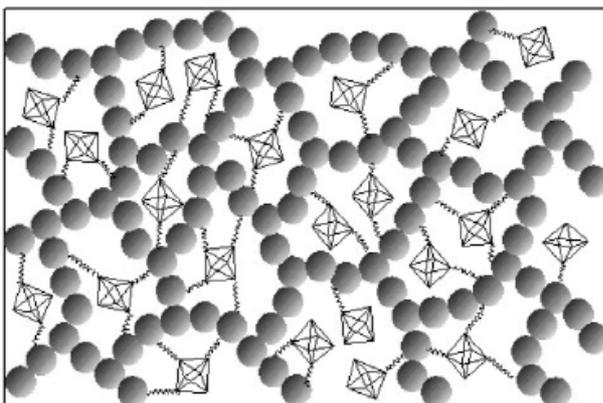
Blends



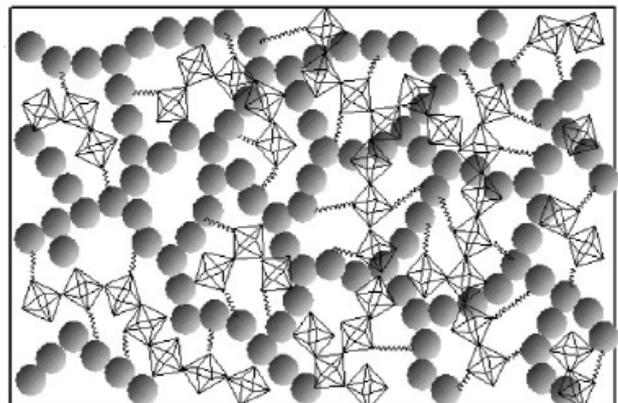
Interpenetrierende Netzwerke

Abb. 3.4: Einteilung der Klasse I Hybridmaterialien.^[49]

Klasse II Hybride lassen sich in *kovalent verknüpfte Building-blocks* und *kovalent verknüpfte Polymere* unterteilen. Building-blocks sind diskrete anorganische Einheiten, die durch Funktionalisierung kovalent an ein organisches Polymer gebunden werden können. Ein Beispiel für *kovalent verknüpfte Building-blocks* sind funktionalisierte POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane) Moleküle, die kovalent an ein organisches Polymer angebunden werden können^[51]. Bei *kovalent verknüpften Polymeren* bestehen zwischen zwei polymeren Komponenten starke Wechselwirkungen. Das bereits in **Kapitel 2.3.3** erwähnte Hybridmaterial von *Chen et al* ist ein Beispiel für *kovalent verknüpfte Polymere*^[9]. Klasse II Hybridmaterialien sind in **Abb. 3.5** schematisch dargestellt.



Kovalent verknüpfte Building-blocks



Kovalent verknüpfte Polymere

Abb. 3.5: Einteilung der Klasse II Hybridmaterialien.^[49]

Der Sinn und Zweck von Hybridmaterialien ist die Verbesserung von Materialeigenschaften durch Kombination verschiedener Komponenten mit spezifischen Vorzügen.

So zeichnen sich organische Polymere durch geringe Dichte, gute Elastizität, mechanische Reißfestigkeit und überragende Verarbeitbarkeit aus. Ihre deutlichen Nachteile sind allerdings die teilweise geringe thermische Stabilität, ihre geringe Härte und ihr geringer Brechungsindex.
[15]

Anorganische Verbindungen wie Siliziumdioxid oder Übergangsmetalloxide, wie Titandioxid, zeichnen sich durch exakt gegenteilige Vorzüge bzw. Nachteile aus. Vorzüge sind unter anderem ihre hohe Temperaturbeständigkeit, mechanische Härte und ihr hoher Brechungsindex (Rutil: $n_D = 2,7$). Ihre eklatanten Nachteile, vor allem in der Verarbeitbarkeit und der mechanischen Stabilität, machen rein anorganische Materialien für viele industrielle Anwendungen uninteressant.

Hybridmaterialien bieten durch entsprechende Kombination die Chance, die Vorteile beider Komponenten in einem Material zu vereinen und die jeweiligen Nachteile damit zu kompensieren. Es ist aus den **Abb. 3.4** und **3.5** leicht zu erkennen, dass bei Klasse I Hybriden die einzelnen Komponenten in sich bestehen bleiben und durch die Vermischung nicht modifiziert werden. Die potentiell positiven Effekte fallen dadurch allerdings nicht so stark aus. Ein weiterer Nachteil ist die begrenzte Mischbarkeit der Komponenten. So kommt es bei Zugabe von Titandioxid schon ab 5-10 Gew.-% zu starker Agglomeration der Nanopartikel, was die Bildung eines homogenen Materials unmöglich macht.^[30]

Bei Klasse II Hybridmaterialien hingegen formen die einzelnen Komponenten im Laufe der Reaktion ein neues, einzelnes und homogenes Material. Die Effekte sind daher etwas unvorhersehbarer als bei Klasse I Hybriden, aber sie fallen auch bedeutend stärker aus.

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Herstellung optischer Materialien, die zweckmäßigerweise eine hohe Transparenz und einen hohen Brechungsindex aufweisen sollten. Es war daher enorm wichtig ein homogenes Material zu synthetisieren, das das Potential von Hybridmaterialien voll ausschöpft. Klasse II Hybridmaterialien aus der Gruppe der *kovalent verknüpften Polymere* wurden daher als passende Basis für ein homogenes und hochbrechendes Material eingestuft.

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese eines solchen Hybridmaterials über das Sol-Gel-Verfahren vorgestellt.

3.3.1 Das Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist das Äquivalent zu einer organischen Polykondensationsreaktion. Üblicherweise entstehen dabei entweder Ringe, Ketten oder drei-dimensionale Netzwerke. Das allgemeine Reaktionsschema ist in **Abb. 3.6** dargestellt.

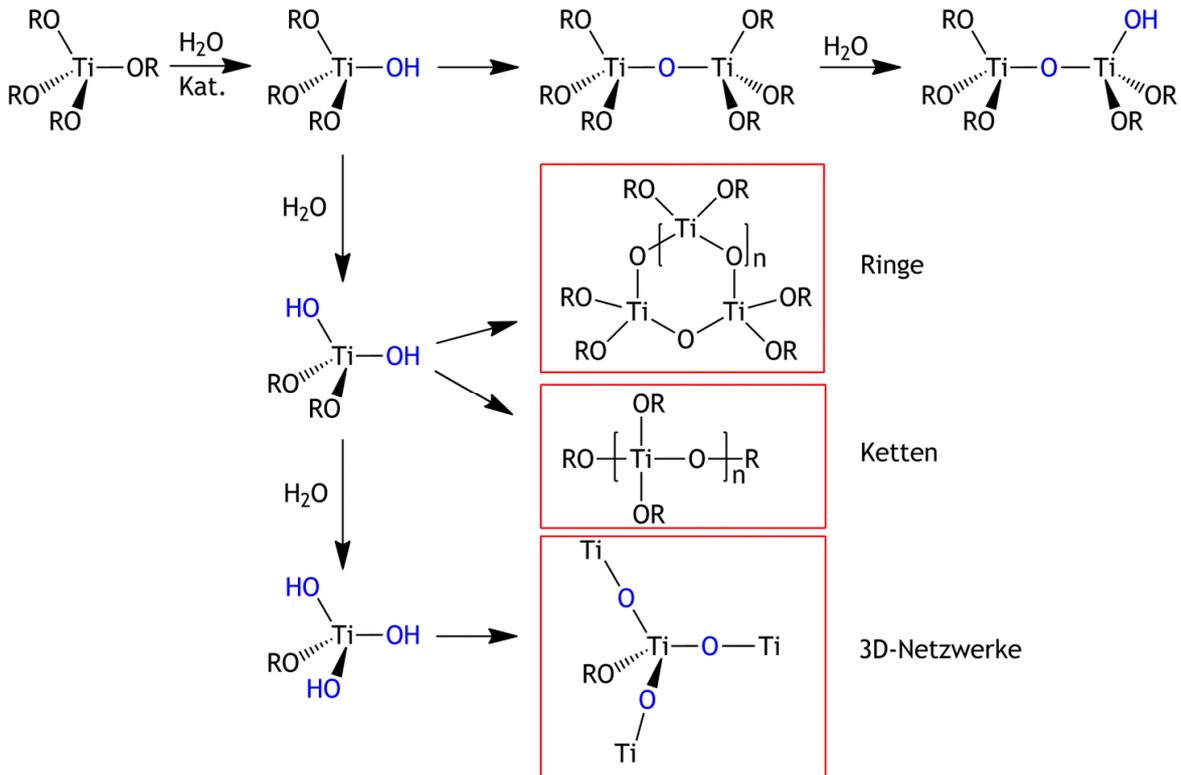


Abb. 3.6: Sol-Gel-Reaktion für ein Titanorganyl. Abhängig vom Hydrolysegrad entstehen Ringe, Ketten oder 3D-Netzwerke.

Wie man in obiger Abbildung erkennen kann, bilden sich in Abhängigkeit vom Grad der Hydrolyse entweder Ringsysteme, lineare Ketten oder 3D-Netzwerke. Als Ausgangsmoleküle fungieren je nach Anwendung Silizium- oder Übergangsmetallorganyle. Da in dieser Arbeit die Erhöhung des Brechungsindex im Vordergrund stand, wurden Titan- und Zirkoniumorganyle verwendet, um aus Ihnen Titandioxid bzw. Zirkonoxidnetzwerke herzustellen. Hierbei ist es wichtig, einen relativ hohen Hydrolysegrad zu wählen, um möglichst alle niedrigbrechenden organischen Reste aus dem Produkt zu entfernen, damit es zur Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken kommt.

Katalysiert werden kann die Sol-Gel-Reaktion entweder durch eine Säure oder eine Base. Durch die entsprechende Wahl wird der Reaktionsverlauf maßgeblich beeinflusst. Wählt man einen basischen Katalysator, wird die Bildung von Nanopartikeln bevorzugt. Im Gegensatz dazu wird bei einer säurekatalysierten Reaktion die Bildung von offenen Netzwerken begünstigt, weshalb diese Art der Katalyse in dieser Arbeit durchweg verwendet wurde.

Im nächsten Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Metallorganyle vorgestellt und deren Eigenschaften erläutert.

3.3.2 Übergangsmetallorganyle

Für die Synthese hochbrechender Hybridmaterialien wurden in dieser Arbeit Titanorganyle und Zirconiumorganyle verwendet, da die daraus herstellbaren Oxide über Brechungsindizes verfügen, die weit über denen typischer Kunststoffe liegen. Titandioxid in der Rutil Modifikation hat einen Brechungsindex von $n_D = 2,7$, während der von Zirconiumdioxid einen Wert von $n_D = 2,2$ erreicht. Es wurde bei der Wahl der Liganden darauf geachtet, möglichst langkettige zu verwenden. Dies macht sie unempfindlicher gegenüber Hydrolyse, was die Sol-Gel-Reaktion verlangsamt und somit kontrollierbarer macht. **Abb. 3.7** zeigt die Struktur der Übergangsmetallorganyle.

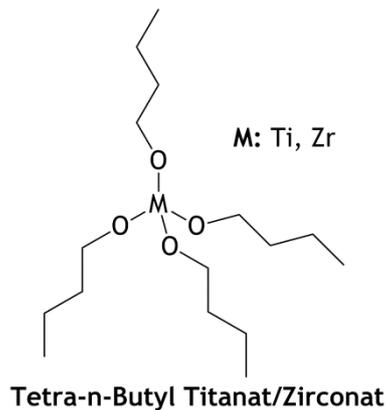


Abb. 3.7: Die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetallorganyle.

Im Gegensatz zur Kohlenstoff-Siliziumbindung sind Kohlenstoff-Übergangsmetallbindungen nicht hydrolysebeständig. Deshalb kann die Anbindung der anorganischen Phase an die organische Phase nicht über eine C-M Bindung wie in der klassischen Siliziumhybridchemie erfolgen, sondern muss über koordinative Bindungen realisiert werden. Zu diesem Zweck muss die organische Komponente entsprechend mit z.B. Säuregruppen funktionalisiert werden. **Abb. 3.8** gibt einen Überblick über die gängigsten funktionellen Gruppen und deren Koordinationsmuster.

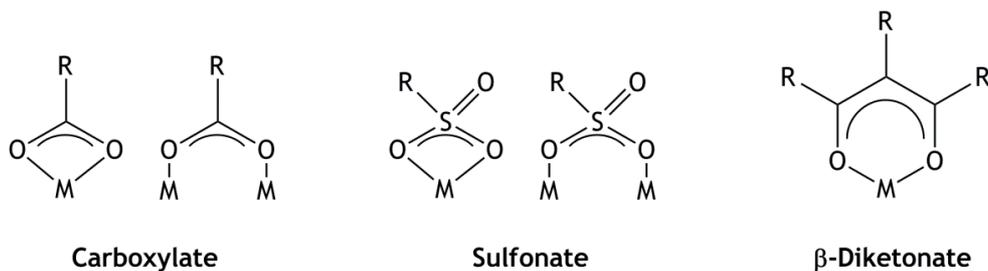


Abb. 3.8: Typische Koordinationsmuster für gängige funktionelle Gruppen.^[49]

Vor diesem Hintergrund sind Polyimide unter anderem aufgrund ihrer guten Funktionalisierbarkeit eine hervorragende Wahl für die organische Komponente eines Hybridmaterials. Auf diesen und auf weitere Vorzüge von Polyimiden wird im kommenden Kapitel näher eingegangen.

3.4 Polyimide

Polyimide gehören zur Klasse der Hochleistungspolymere und zeichnen sich durch exzellente chemische, thermische und mechanische Stabilität aus^[19]. Die charakteristische und zugleich namensgebende Struktur der Polyimide ist die cyclische Imid-Gruppe (**Abb. 3.9**).

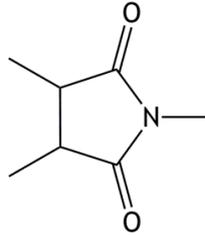


Abb. 3.9: Imid-Bindung in Polyimiden.

Schon das im Jahre 1908 von DuPont entwickelte Polyimid Kapton® kann problemlos über längere Zeit bei Temperaturen von 200 °C eingesetzt werden. Kurzfristig hält es auch Temperaturen von bis zu 400 °C stand^[52]. Polyimide zeichnen sich darüber hinaus auch durch ihre hohe UV-Stabilität und Strahlenbeständigkeit aus, weswegen sie unter anderem auch in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt werden^[20, 53]. In den letzten Jahren konnten sich Polyimide außerdem in der Stofftrennung etablieren. *Staudt et al.* konnten zeigen, dass Polyimidmembranen sowohl in der Gastrennung als auch in der Pervaporation exzellente Trennleistungen erbringen.^[54-56]

Man kann Polyimide auf unterschiedliche Arten synthetisieren. Die erste Methode wurde bereits 1908 von *Bogert et al.* entwickelt^[57]. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der meisten Polyimide ist heutzutage die Zwei-Stufen-Synthese nach *Sroog et al.* die am weitesten verbreitete Methode^[58]. Hierbei reagieren ein Diamin und ein Dianhydrid in einer zweistufigen Reaktion zu einem Polyimid. Beim ersten Reaktionsschritt handelt es sich um eine Polyadditionsreaktion, wobei das nukleophile Stickstoffatom des Diamins das elektrophile Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Dianhydrids angreift. Die Additionsreaktion ist schematisch in **Abb. 3.10** dargestellt.

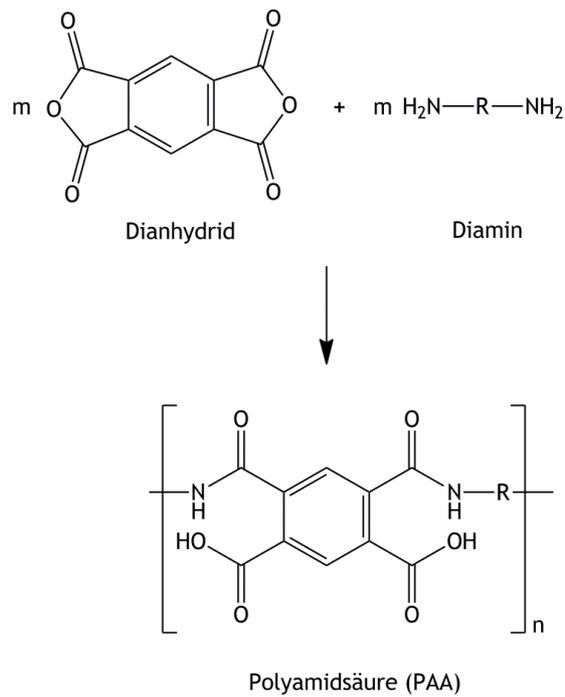


Abb. 3.10: Erster Reaktionsschritt (Polyaddition) der zweistufigen Polyimidsynthese.

Die Polyamidsäure kann nun, entweder thermisch oder katalytisch initiiert, imidisiert werden. Hierbei kommt es durch nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms der Amidbindung am elektrophilen C-Atom der freien Säuregruppe unter Wasserabspaltung zum Ringschluss. Der zweite Reaktionsschritt ist eine Polykondensationsreaktion und ist in **Abb. 3.11** dargestellt.

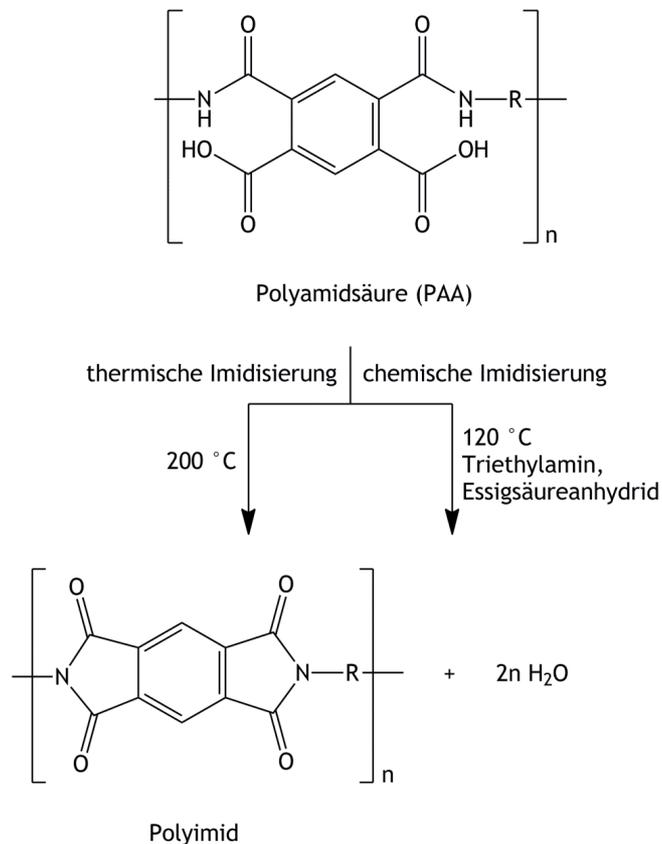


Abb. 3.11: Zweiter Reaktionsschritt (Polykondensation) der zweistufigen Polyimidsynthese.

In dieser Arbeit werden Polyimide mit geringem Molekulargewicht als Bestandteil von Hybridmaterialien verwendet und müssen neben den schon genannten Vorzügen von Hochleistungskunststoffen bestimmte Eigenschaften, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird, unbedingt erfüllen.

3.4.1 Eigenschaften von Oligoimiden

Die in dieser Arbeit synthetisierten Oligoimide sollten gezielt für die Anwendung in hochbrechenden Hybridmaterialien designt werden. Dabei wurde auf drei Eigenschaften besonderen Wert gelegt. Erstens müssen sie in organischen Lösungsmitteln löslich sein, um in der Sol-Gel-Reaktion einsetzbar zu sein. Zweitens müssen die optischen Eigenschaften modifizierbar sein und drittens müssen die Oligoimide Anbindungsstellen für die anorganische Komponente des Hybridmaterials aufweisen.

Die beiden erstgenannten Eigenschaften eines Polyimids lassen sich durch Wahl der Monomere direkt beeinflussen. So lässt sich durch die Integration von Fluor-haltigen Gruppen im Polymer eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln erreichen^[59]. Auch optische Eigenschaften lassen sich gezielt steuern. Will man zum Beispiel, wie in dieser Arbeit beabsichtigt, ein hochbrechendes Polyimid herstellen, so empfiehlt es sich Monomere zu verwenden, die viele Heteroatome hoher Dichte und hoher Polarisierbarkeit, wie z.B. Schwefel, besitzen. Da der Brechungsindex eines Materials durch die Lorentz-Lorenz Gleichung (Gl. 3.2), direkt proportional zu seiner Dichte und zu seiner Polarisierbarkeit ist. Hierzu werden, wie bereits im Stand der Forschung erwähnt, bevorzugt schwefelhaltige Monomere verwendet. Ein Beispiel für ein lösliches und schwefelhaltiges Polyimid ist in **Abb.3.12** gegeben.

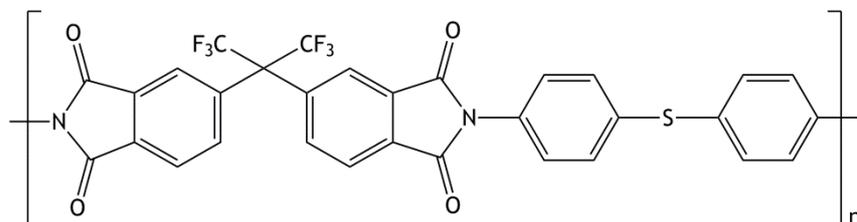


Abb. 3. 12: Lösliches und schwefelhaltiges Polyimid.

Der letzte und für die Synthese von Hybridmaterialien wichtigste Punkt ist die Integration von funktionellen Gruppen im Polyimid, die als Anbindungsstellen für die anorganische Komponente fungieren. Als funktionelle Gruppe eignen sich insbesondere Elektronendonoren wie Carbonsäure- oder Alkoholgruppen.

Da die Funktionalisierung in dieser Arbeit jeweils an den Kettenenden erfolgte war es wichtig, Oligoimide anstelle von Polyimiden zu verwenden, um die Anzahl an funktionellen Gruppen zu erhöhen. Denn je kürzer die Polymerkette ist, desto mehr Kettenenden sind im Polymer verfügbar und in Folge dessen auch mehr funktionelle Gruppen. Es war daher von großer Wichtigkeit, die Kettenlänge der Polyimide zu kontrollieren. Ein plausibler Ansatz ergab sich hierbei aus der erweiterten Carothers-Gleichung.

Da es sich bei der Polyimidsynthese um eine Stufenwachstumsreaktion mit zwei unterschiedlichen Monomeren handelt, folgt der Polymerisationsgrad der erweiterten Carothers-Gleichung für AA/BB-Systeme (Gl. 3.8).^[60]

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} ; \quad r = \frac{N_A}{N_B} ; \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad \text{Gl. 3.8}$$

\bar{X}_n : Polymerisationsgrad

$N_{0,t}$: Anzahl der Moleküle zum Zeitpunkt 0 bzw. t

$N_{A,B}$: Anzahl der Moleküle A bzw. B zum Zeitpunkt t

p : Umsatz der Reaktion zum Zeitpunkt t

r : Verhältnis der Anzahl der Moleküle A zu B zum Zeitpunkt t

Aus obiger Gleichung ergibt sich, dass hohe Polymerisationsraten und somit hohe Kettenlängen erst bei hohen Umsätzen und stöchiometrisch exakter Einwaage erreicht werden. Will man die Kettenlänge variieren, kann man dies am besten über das stöchiometrische Verhältnis r der Monomere erreichen. Je unterschiedlicher die Einwaagen der Monomere, desto stärker weicht r von dem Wert 1 ab und desto geringer wird der Polymerisationsgrad. Zur Illustration wird im Folgenden die Synthese von Oligoimiden schematisch beschrieben.

3.4.2 Synthese von Oligoimiden

Bei der Synthese von funktionalisierten Oligoimiden nach *Chen et al.* wird ein zweifacher Überschuss eines Dianhydrids in Bezug auf das Diamin eingewogen, in N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) gelöst und 7 Stunden bei Raumtemperatur unter Normalatmosphäre gerührt^[61]. Dann wird die Reaktionslösung mit dem Funktionalisierungsreagenz 4-Aminobenzoesäure versetzt und weitere 16 Stunden gerührt. Anschließend wird bei 180 °C für 12 Stunden thermisch in Lösung imidisiert. Nach Beendigung der Imidisierung wird das Produkt in Methanol ausgefällt, zweimal in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und jeweils wieder in Methanol ausgefällt und anschließend im Vakuumofen bei 150 °C getrocknet.

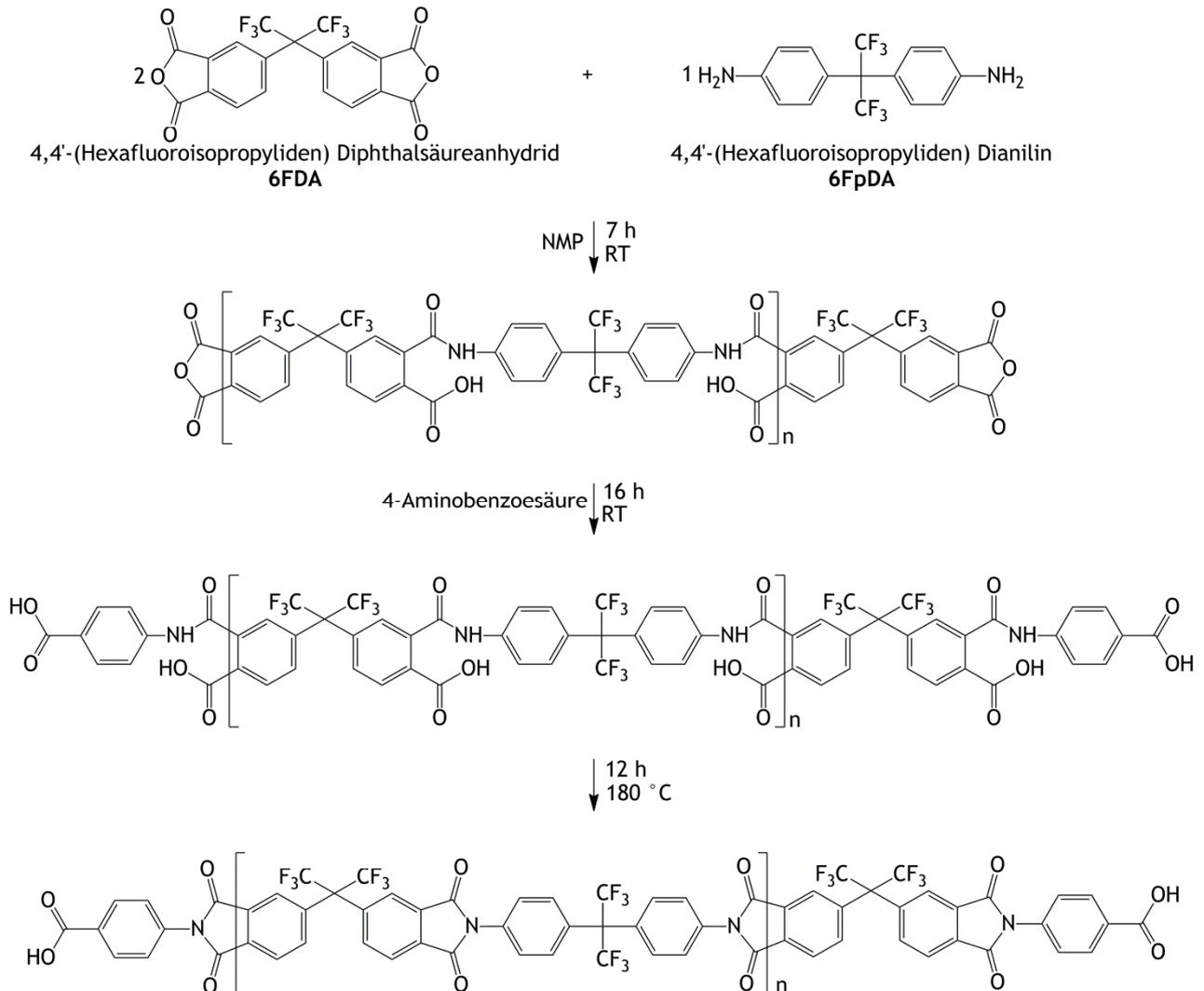


Abb. 3. 13: Synthese eines funktionalisierten 6FDA-6FpDA-Oligoimids nach *Chen et al.*

Wie man **Abb. 3.13** entnehmen kann, wird die Zwei-Stufen Reaktion nach *Sroog et al.* um den Funktionalisierungsschritt erweitert und die Einwaage der Monomere erfolgt mit Absicht nicht stöchiometrisch, bleibt aber in den Grundzügen unverändert. Diese Reaktion diente als Basis für die in dieser Arbeit synthetisierten Oligoimide. Sie musste allerdings, wie in **Kapitel 4** noch genauer erläutert wird, stark modifiziert werden, um den Anforderungen dieser Arbeit zu genügen.

4 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die Synthese von Oligoimiden eingegangen und deren Charakterisierung vorgestellt. Hierbei wird besonderer Wert auf die Bestimmung der Kettenlänge durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie gelegt. Anschließend wird die Herstellung der Hybridmaterialien erläutert und die Ergebnisse der optischen und morphologischen Untersuchungen präsentiert.

4.1 Synthese der Oligoimide

Die Eigenschaften der organischen Komponente sind für das spätere Hybridmaterial von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit sollten insbesondere die optischen Eigenschaften von Hybridmaterialien verbessert werden, weshalb es wichtig war, schon die organische Komponente dahingehend zu optimieren. Oligoimide sind, wie in **Kapitel 3** ausführlich vorgestellt, als organischer Bestandteil für Hybridmaterialien sehr vielversprechend, aber auch aufgrund der durchgehend fluorierten Monomere extrem unwirtschaftlich. Zudem sollte, wegen ihres negativen Effektes auf den Brechungsindex, auf einen hohen Anteil von CF_3 Gruppen im Polymer verzichtet werden, da sie den Brechungsindex aufgrund ihrer starken Polarität senken. Um eine ausreichende Löslichkeit während der Hybridmaterialsynthese zu gewährleisten, kann allerdings nicht gänzlich auf fluorierte Monomere verzichtet werden.

Die synthetisierten Oligoimide bestanden daher aus dem fluorierten Dianhydrid **6FDA** (4,4'-(Hexafluoroisopropyliden) Diphthalsäureanhydrid) und jeweils einem unfluorierten Diamin. Um den Einfluss des Brechungsindex der organischen Komponente im späteren Hybridmaterial beurteilen zu können, wurde ein hochbrechendes schwefelhaltiges Diamin **3,3'-DDS** (3,3'-Diaminodiphenylsulfon) und ein vergleichsweise niedrigbrechendes schwefelloses Diamin **3MPD** (2,4,6-Trimethyl-1,3-Phenylendiamin) verwendet. Die Strukturen der eingesetzten Monomere sind in **Abb. 4.1** zu finden.

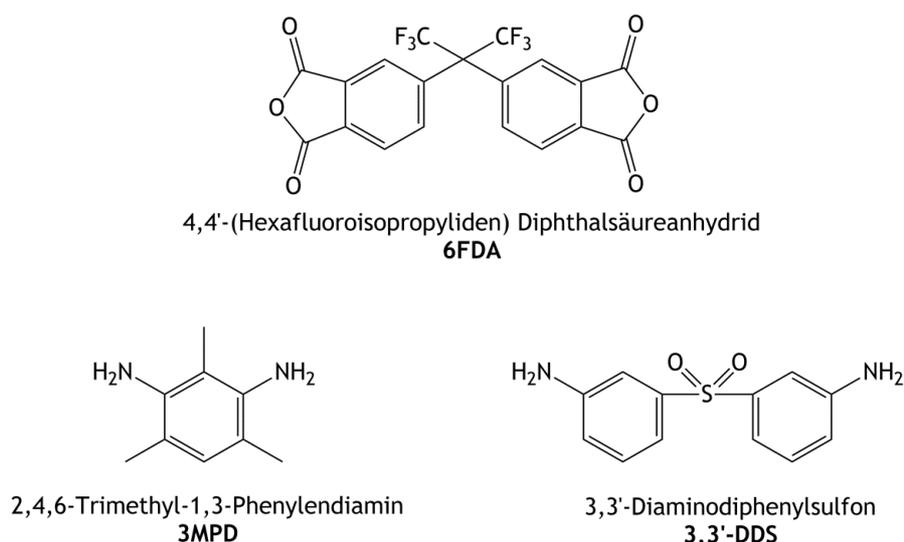


Abb. 4.1: Die in dieser Arbeit verwendeten Monomere.

Bei der Wahl der Monomere waren neben ihrem Einfluss auf den Brechungsindex außerdem ihre Farblosigkeit und ihr positiver Einfluss auf die Transparenz entscheidend. Beide Eigenschaften sind bereits aus vorherigen Arbeiten an homologen Verbindungen bekannt.^[31, 62]

Als Basis für die Herstellung der Oligoimide wurde die Synthese nach *Chen et al.* (Kapitel 3.4.2) genutzt. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass die Synthese stark modifiziert werden musste, da sie mehrere Probleme aufwarf. Das wohl gravierendste Problem war die bräunlich/graue Färbung der resultierenden Oligoimide. *Chen et al.* verwenden in ihren Synthesen stets ungereinigte Monomere, da der Polymerisationsgrad in einer Oligomersynthese eine untergeordnete Rolle spielt. Wie sich herausstellte waren die Zersetzungsprodukte der Verunreinigungen, die während der thermischen Imidisierung (180 °C) entstehen, verantwortlich für die bräunliche Verfärbung. Daher wurde die thermische Imidisierung durch, die bei niedrigeren Temperaturen durchführbare, chemische Imidisierung (120 °C) ersetzt und alle Edukte und Lösungsmittel vor der Synthese sorgfältig gereinigt. Tab. 4.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Edukte und deren Reinigungsmethoden.

Tab. 4.1: Übersicht über die verwendeten Edukte und deren Reinigung.

Substanz/Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit	Reinigung
6FDA	Lancaster	99%	Sublimation (10 mbar, Ölbad 215 °C)
3MPD	Fluka	> 99%	Sublimation (10 mbar, Ölbad 100 °C)
3,3'-DDS	Alfa Aesar	> 99%	Sublimation (10 mbar, Ölbad 195 °C)
4-Aminobenzoesäure	Sigma Aldrich	99%	Sublimation (10 mbar, Ölbad 160 °C)
Essigsäureanhydrid	VWR	99%	-
Triethylamin	VWR	99%	-
N,N-Dimethylacetamid	Merck	99%	Destillation (8h über CaH ₂ , 10 mL Vorlauf)

„-“ Ungereinigt verwendet

Darüber hinaus zeigten die resultierenden Hybridmaterialien schlechte Filmbildungseigenschaften, was auf eine zu geringe Länge der Oligomerketten zurückgeführt wurde. Um auf die Länge der Oligomere gezielt Einfluss zu nehmen wurde der Überschuss an Dianhydrid reduziert und nicht direkt eingewogen, sondern erst nach einer „Polymerbildungszeit“ X zugegeben. Nach Zugabe des Überschusses wurde eine „Funktionalisierungszeit“ Y gewartet, bis anschließend die 4-Aminobenzoesäure hinzugegeben wurde, um die Anbindung des Überschusses an die Polymerkette zu gewährleisten. Nach Zugabe der 4-Aminobenzoesäure wurde stets über Nacht gerührt um eine vollständige Reaktion mit den Anhydrid-Kettenenden sicherzustellen, da eine endständige Säuregruppe für die spätere Synthese von Hybridmaterialien unerlässlich war. Die Zeiten X und Y wurden variiert, um etwaige Einflüsse der jeweiligen Reaktionszeiten auf die Kettenlänge untersuchen zu können. Um einen guten Kompromiss aus Kettenlänge und Dichte an funktionellen Gruppen zu erhalten, lag die gewünschte Zahl der Wiederholungseinheiten der Oligoimide zwischen 10 und 15. Die Durchführung einer solchen Oligomersynthese wird nachfolgend am Beispiel eines 4 mmol Reaktionsansatzes (X = 0,5 h, Y = 1 h) eines 6FDA-3MPD-Oligoimids beschrieben. Die Ansatz Tabellen für alle durchgeführten Oligoimidsynthesen, inklusive Reaktionszeiten, können im Anhang gefunden werden.

Durchführung

Es werden 4 mmol (0,6009 g) 3MPD in einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 100 mL Schlenkkolben vorgelegt und in 4 mL N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst. Nach vollständiger Lösung des Diamins werden 4 mmol 6FDA (1,7770 g) und weitere 4 mL DMAc zugegeben und 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit einem Überschuss von 0,2 Äq. (0,8 mmol, 0,3552 g) 6FDA, bezogen auf die Ansatzgröße, versetzt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden 0,4 Äq. (1,6 mmol, 0,2196 g) 4-Aminobenzoessäure zugegeben und über Nacht (16 h) gerührt. Danach werden jeweils 3 Äq. (16,8 mmol) Triethylamin (2,32 mL) und Essigsäureanhydrid (1,60 mL), bezogen auf die Summe aus Ansatzgröße und Überschuss, zugegeben und 3 h bei 120 °C unter Rückfluss und Argonatmosphäre chemisch imidisiert. Nach der Imidisierung wird die handwarme Reaktionslösung in 600 mL eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und dest. Wasser überführt. Hierbei fallen farblose Flocken aus, welche drei Mal mit 100 mL Ethanol gewaschen, dann sorgfältig gemörsert und anschließend noch drei Mal mit 100 mL Ethanol gewaschen werden. Das farblose Oligoimidpulver wird anschließend im Vakuumofen bei 150 °C und 80 mbar für 24 h getrocknet. **Abb. 4.2** gibt einen schematischen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Oligoimidsynthese.

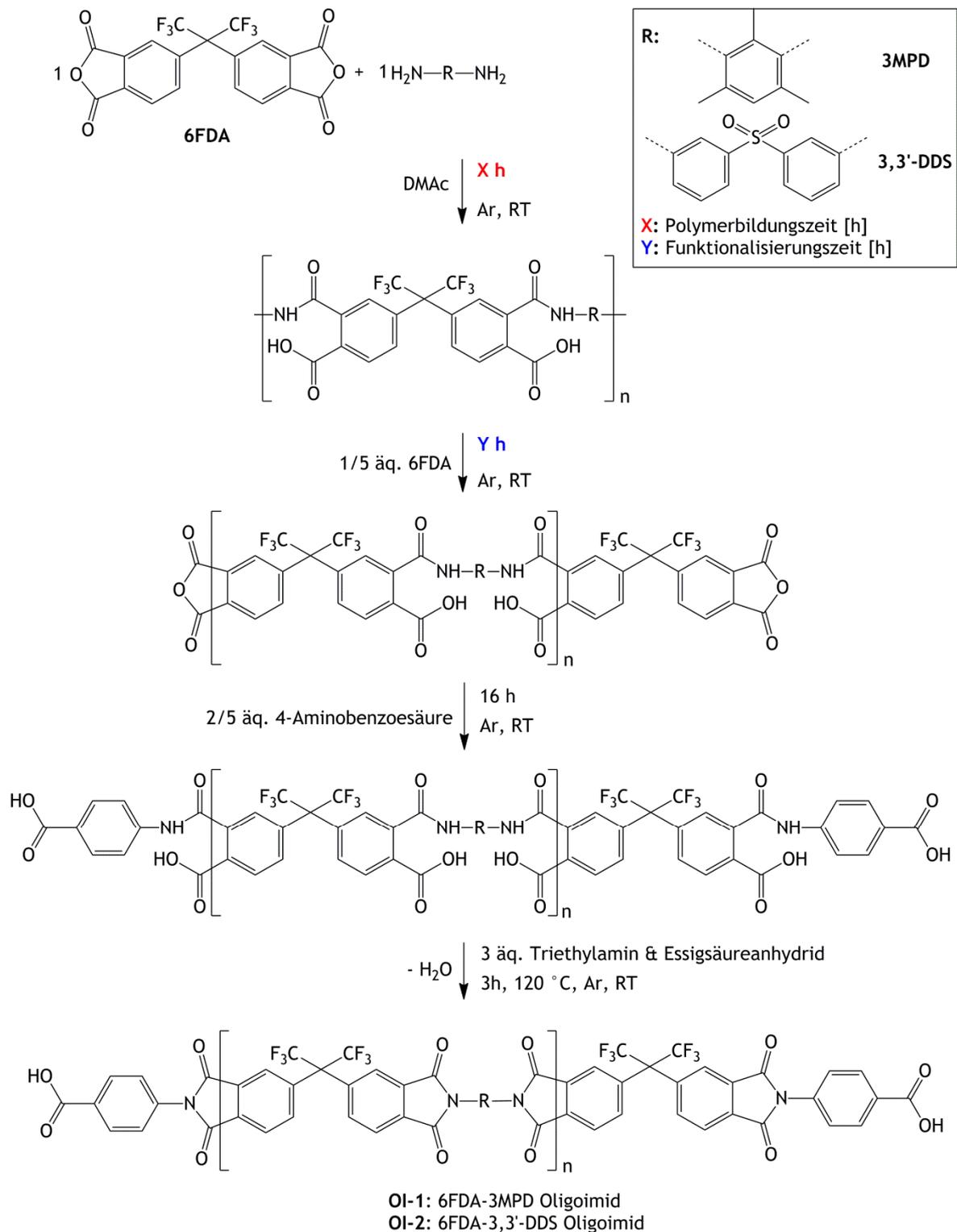


Abb. 4.2: Syntheschema der hergestellten Oligoimide **OI-1** und **OI-2**.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Oligoimide wurden analog zu dieser Synthesevorschrift hergestellt. Die genauen Ansatz Tabellen und Ausbeuten für die entsprechenden Ansatzgrößen sind im Anhang beschrieben. **Tab. 4.2** gibt Auskunft über die verschiedenen Ansatzgrößen und Reaktionszeiten der synthetisierten Oligoimide.

Tab. 4.2: Reaktionszeiten X und Y für die in dieser Arbeit synthetisierten Oligoimidchargen.

Name	Oligoimid	Ansatzgröße [mmol]	Polymerbildungszeit X [h]	Funktionalisierungszeit Y [h]
OI-1.1	6FDA-3MPD	1	24	1
OI-1.2	6FDA-3MPD	1	16	1
OI-1.3	6FDA-3MPD	1	6	1
OI-1.4	6FDA-3MPD	6	24	1
OI-1.5	6FDA-3MPD	6	4	1
OI-1.6	6FDA-3MPD	6	1	1
OI-1.7	6FDA-3MPD	4	1,5	1
OI-1.8	6FDA-3MPD	4	0,5	1
OI-1.9	6FDA-3MPD	4	0,5	4
OI-1.10	6FDA-3MPD	4	0,5	24
OI-2.1	6FDA-3,3'-DDS	4	4	1
OI-2.2	6FDA-3,3'-DDS	4	4	24

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, wurden im Laufe dieser Arbeit drei verschiedene Ansatzgrößen für die Oligomersynthese verwendet. Die jeweiligen Reaktionszeiten wurden jeweils unter Kenntnis der Ergebnisse der vorherigen Synthesen angepasst, um eine mittlere Kettenlänge zwischen 10 und 15 Wiederholungseinheiten zu erhalten.

Der Einfluss der Reaktionszeiten und Ansatzgrößen auf die mittlere Kettenlänge war für die weitere Arbeit von großem Interesse und wird im folgenden Kapitel untersucht.

4.2 Charakterisierung der Oligoimide

In diesem Kapitel erfolgt eine Charakterisierung der synthetisierten Oligoimide hinsichtlich ihrer mittleren Kettenlänge bzw. ihrem daraus ableitbaren mittleren Molekulargewicht, sowie ihrer strukturellen- und thermischen Eigenschaften.

4.2.1 Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Polyimide zeigen im Infrarot-Spektrum charakteristische Banden, anhand derer sie sich eindeutig identifizieren lassen. Daher wurden von allen synthetisierten Oligoimiden IR-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Alle Spektren wurden auf einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer aufgenommen. **Abb. 4.3** zeigt exemplarisch das FT-IR Spektrum von Oligoimid **OI-1.6**.

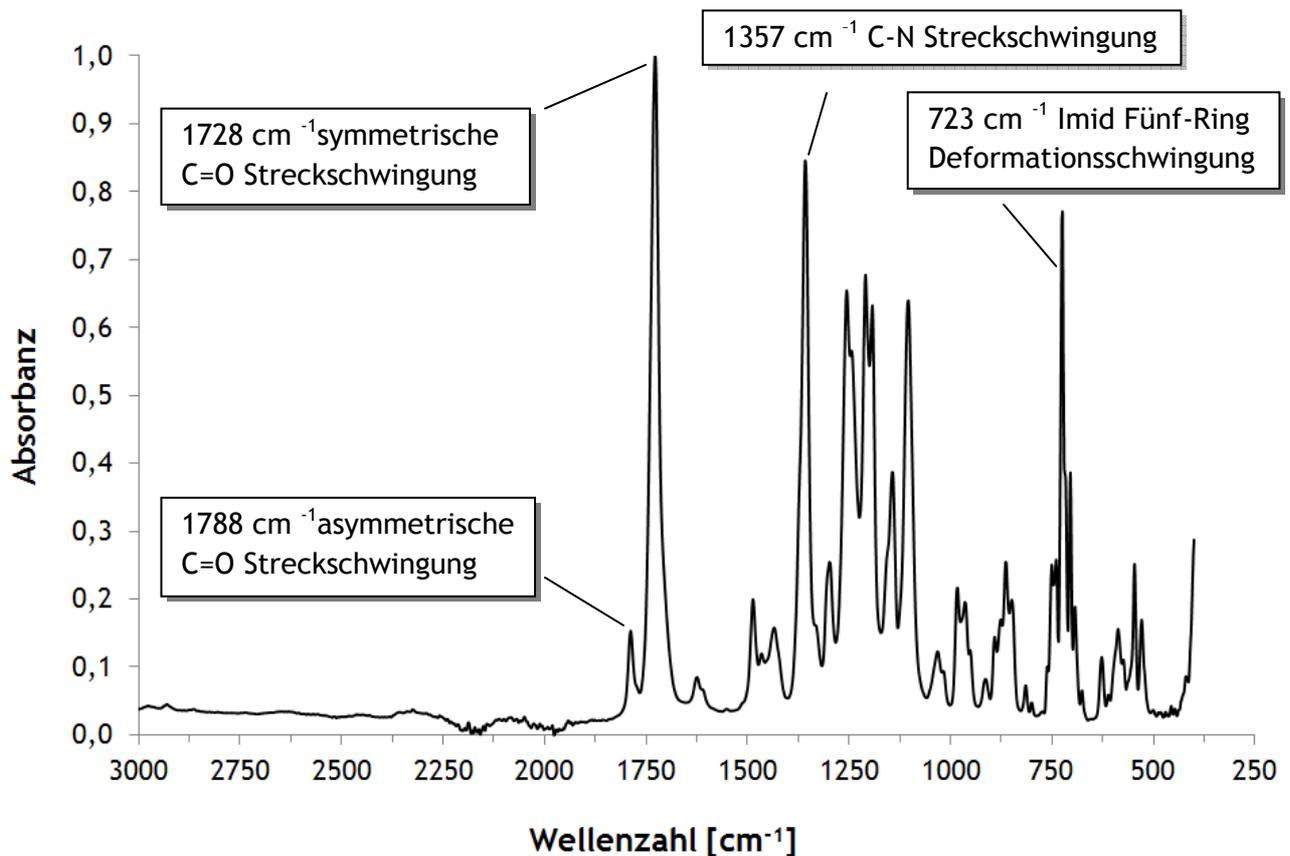


Abb. 4.3: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.6.

Wie man aus obiger Abbildung entnehmen kann, liegen die charakteristischen Absorptionsbanden der Oligoimide bei 1788 cm⁻¹ (asymmetrische C=O Streckschwingung), 1728 cm⁻¹ (symmetrische C=O Streckschwingung), 1357 cm⁻¹ (C-N Streckschwingung) und 723 cm⁻¹ (Imid Fünf-Ring Deformationsschwingung). Alle hergestellten Oligoimide zeigten diese charakteristischen Absorptionsbanden und können im Anhang eingesehen werden.

4.2.2 Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers erfolgt normalerweise über die Gel-Permeations Chromatographie (GPC). Bei Oligomeren ist dies aufgrund ihrer geringen Kettenlänge oftmals nicht möglich, da die Trennsäulen einer GPC für höhere molare Massen gemacht sind und die unteren Bereiche des molaren Massenspektrums schlecht bis überhaupt nicht auflösen können. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ¹H-NMR Spektroskopie zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes, bzw. der Kettenlänge verwendet.

Der Einsatz von ¹H-NMR Spektroskopie im Bereich der makromolekularen Chemie beschränkt sich im Wesentlichen auf die strukturelle Analyse der Monomereinheiten im Polymer. Dabei kann sie unter passenden Voraussetzungen auch zur Bestimmung der Anzahl an Wiederholungseinheiten und somit zur Berechnung des mittleren Molekulargewichts eingesetzt werden^[63, 64]. Die analysierten Polymere sollten hierbei nicht verzweigt, also linear, sein und klar definierte Endgruppen besitzen. Sind diese Voraussetzungen gegeben, kann die Anzahl an Wiederholungseinheiten aus dem Verhältnis zwischen statischen Protonen der Endgruppe und variablen Protonen der Wiederholungseinheit berechnet werden. Die nachfolgende Gl. 4.1 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

$$n = \frac{P_{ges} - P_{stat}}{P_{var}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

n : Anzahl der Wiederholungseinheiten des Polymers

P_{ges} : Gesamtanzahl der Protonen des Polymers

P_{stat} : Anzahl der statischen aromatischen und aliphatischen Protonen des Polymers

P_{var} : Anzahl der variablen aromatischen und aliphatischen Protonen des Polymers

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten n kann dann nach folgender Gleichung in die mittlere molare Masse umgerechnet werden (Gl. 4.2).

$$\bar{M} = n \cdot M_{WE} + M_{Stat} \quad \text{Gl. 4.2}$$

\bar{M} : mittlere molare Masse des Polymers

n : Anzahl der Wiederholungseinheiten des Polymers

M_{WE} : molare Masse der Wiederholungseinheit des Polymers

M_{Stat} : molare Masse der statischen Polymeranteile

Im Folgenden wird die Bestimmung der Kettenlänge des 6FDA-3MPD Oligoimids **OI-1.1** exemplarisch durchgeführt. Hierzu müssen zunächst die statischen und variablen Protonen der Verbindung identifiziert und quantifiziert werden. **Abb. 4.4** zeigt die Struktur eines 6FDA-3MPD Oligoimids.

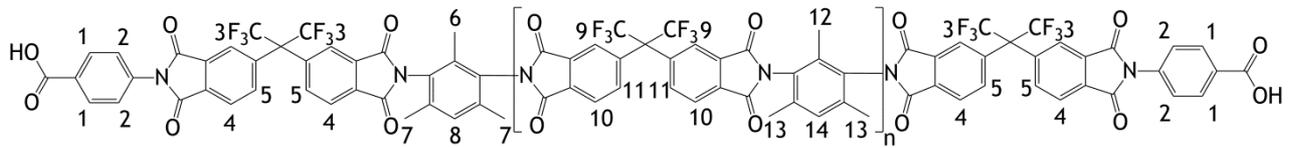


Abb. 4.4: Chemische Struktur des 6FDA-3MPD Oligoimids.

Tab. 4.3 zeigt die Zuordnung der Protonen zu statischen und variablen Anteilen sowie deren Quantifizierung.

Tab. 4.3: Quantifizierung der statischen und variablen Protonen.

Protonen	Art	Anzahl
1-8	statisch	30
9-14	variabel	16

Nach Quantifizierung der statischen und variablen Protonen (P_{stat} und P_{var}) muss nun noch die Gesamtanzahl der Protonen P_{ges} bestimmt werden. Dies erfolgt über die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums unter Berücksichtigung der folgenden Vorgaben. Hierzu wird zunächst ein Peak aus der Gruppe der statischen Protonen, in diesem Fall die Protonen **2**, als Referenz integriert. Anhand dieses Wertes kann nun die gesamte Fläche unter den Peaks des Oligoimids integriert und quantifiziert werden. Die Auswertung eines $^1\text{H-NMR}$ Spektrums zur Bestimmung der Kettenlänge ist in **Abb. 4.5** beispielhaft für das Oligoimid **OI-1.3** dargestellt. Die Spektren aller sonstigen hergestellten Oligomere, einschließlich einer genauen Zuordnung der Protonen, können im Anhang gefunden werden.

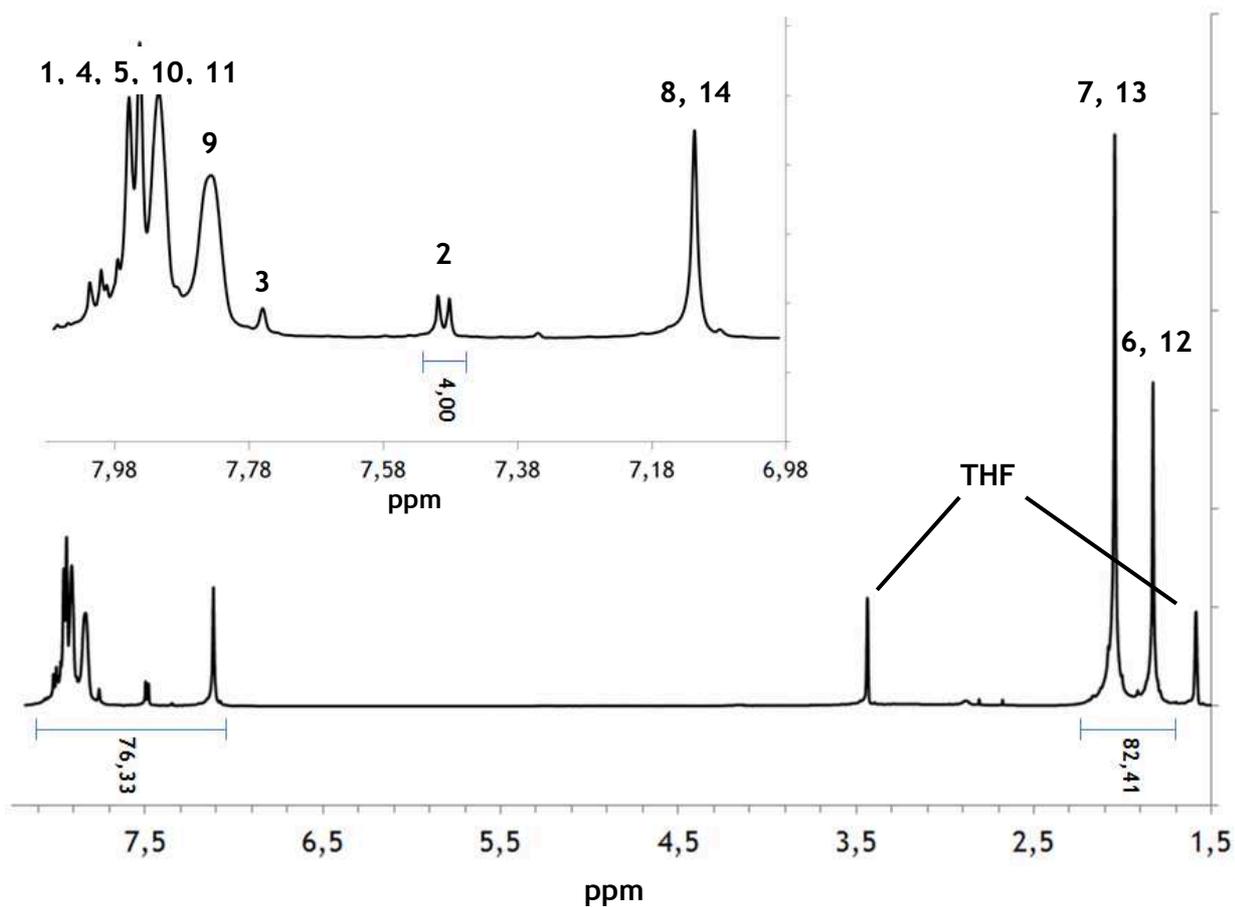


Abb. 4.5: Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von OI-1.3, gelöst in deuteriertem Tetrahydrofuran (THF-d_8), zur Bestimmung der Kettenlänge.

Wie aus **Abb. 4.5** zu entnehmen ist, entspricht die Summe der aromatischen (76,33) und der aliphatischen Protonen (82,41) der Gesamtanzahl aller Protonen $P_{\text{ges}} = 158,74$. Setzt man nun P_{ges} , P_{stat} und P_{var} in **Gl. 4.1** ein, so erhält man die durchschnittliche Anzahl der Wiederholungseinheiten n für das Oligoimid OI-1.3.

$$n = \frac{P_{\text{ges}} - P_{\text{stat}}}{P_{\text{var}}} = \frac{158,74 - 30}{16} = 8,05 \approx 8$$

Setzt man $n = 8,05$ nun in **Gl. 4.2** ein, so erhält man die mittlere molare Masse \bar{M} des Oligoimids.

$$\bar{M} = n \cdot M_{\text{WE}} + M_{\text{Stat}} = 8,05 \cdot 558,43 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 1240,91 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5734 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Auf diesem Wege wurden sämtliche Kettenlängen und molare Massen der in dieser Arbeit synthetisierten Oligoimide berechnet. **Tab. 4.4** gibt eine Übersicht über die verschiedenen Oligoimide und deren mittlere Kettenlänge und mittlere molare Masse.

Tab. 4.4: Anzahl der Wiederholungseinheiten n und mittlere molare Masse \bar{M} der synthetisierten Oligoimide.

Oligoimid	Ansatzgröße [mmol]	$X_{\text{(Polymerbildungszeit)}}$ [h]	$Y_{\text{(Funktionalisierungszeit)}}$ [h]	n [Anzahl]	\bar{M} [g/mol]
OI-1.1	1	24	1	16,50	10455
OI-1.2	1	16	1	16,63	10525
OI-1.3	1	6	1	8,05	5734
OI-1.4	6	24	1	35,06	20821
OI-1.5	6	4	1	26,64	16120
OI-1.6	6	1	1	22,88	14015
OI-1.7	4	1,5	1	19,94	12375
OI-1.8	4	0,5	1	14,13	9129
OI-1.9	4	0,5	4	8,94	6232
OI-1.10	4	0,5	24	3,19	3021
OI-2.1	4	4	1	14,07	10570
OI-2.2	4	4	24	3,64	3275

Wie obige Tabelle zeigt, besteht eine starke Korrelation zwischen der Polymerbildungszeit X und der späteren Kettenlänge des resultierenden Oligoimids. Es fällt auf, dass das Oligoimid **OI-1.2** die gleiche Anzahl an Wiederholungseinheiten aufweist wie **OI-1.1**, obwohl die Polymerbildungszeit deutlich geringer war. Dies spricht dafür, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine mittlere Kettenlänge von ~17 Wiederholungseinheiten gleichzeitig die maximal erreichbare Länge darstellt. Die mittlere Kettenlänge von **OI-1.3** dagegen fällt erwartungsgemäß deutlich geringer aus als bei beiden zuvor beschriebenen Oligoimiden.

Um genügend Produkt für weitergehende Synthesen zu erhalten, wurden dann Tests mit 6 mmol Ansätzen durchgeführt. Neben einer deutlich sichtbaren Abhängigkeit der Kettenlänge von der Polymerbildungszeit ist festzuhalten, dass deutlich höhere Kettenlängen bei gleicher bzw. kürzerer Polymerbildungszeit im Vergleich zu den kleineren Ansätzen erreicht werden. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Stufenwachstumsreaktion bei größeren Ansätzen nicht durch einen Mangel an Monomeren verlangsamt wird bzw. in der Folge zum Erliegen kommt. Desweiteren ist anzunehmen, dass die Startgeschwindigkeit der Reaktion durch die bessere Verfügbarkeit an Monomer höher ist als bei kleineren Ansätzen.

Da die Kettenlänge von **OI-1.6** selbst bei einer einstündigen Polymerbildungszeit immer noch bei ca. 23 Wiederholungseinheiten lag, wurde eine kleinere Ansatzgröße gewählt, um den Zielbereich von 10-15 Wiederholungseinheiten zu erreichen. Abhilfe könnte hier neben der Wahl einer kleineren Ansatzgröße auch eine deutlich stärkere Verdünnung der Reaktionslösung schaffen. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit allerdings nicht weiter verfolgt.

Bei der Ansatzgröße von 4 mmol wurde mit geringeren Kettenlängen gerechnet, weswegen zunächst mit einer etwas höheren Polymerbildungszeit von 1,5 h im Vergleich zu **OI-1.6** synthetisiert wurde. **OI-1.8** hatte dann mit einer Polymerbildungszeit von 30 min und einer Funktionalisierungszeit von 1 h genau die gewünschte Kettenlänge.

Um den Einfluss der Funktionalisierungszeit Y auf die Kettenlänge zu untersuchen, wurden dann zwei 4 mmol Ansätze mit 4 h bzw. 24 h Reaktionszeit hergestellt. Wie sich herausstellte, wirkt sich eine längere Funktionalisierungszeit negativ auf die Kettenlänge aus. Dies ist wahrscheinlich auf die Einstellung eines neuen Gleichgewichtes nach Zugabe des 6FDA Überschusses zurückzuführen.

Die Funktionalisierungszeit des sulfonhaltigen Oligoimids **OI-2.1** wurde bewusst länger gewählt als bei den 3MPD haltigen Oligomeren, da die Reaktionsträgheit des homologen Polyimids aus vorherigen Arbeiten bekannt war^[30, 65]. Auch bei **OI-2.1** konnte eine mittlere Kettenlänge zwischen 10-15 Wiederholungseinheiten erzielt werden.

Um den Einfluss der Funktionalisierungszeit auf die Kettenlänge anhand unterschiedlicher Oligomere zu verifizieren, wurde mit **OI-2.2** auch ein Oligoimid mit 24 h Funktionalisierungszeit synthetisiert. Dessen Ergebnisse von $n = 3,19$ und $\bar{M} = 3021$ decken sich sehr gut mit denen des Oligoimids **OI-1.10** ($n = 3,64$ und $\bar{M} = 3275$ g/mol), was den Schluss zulässt, dass sich nach 24 h das neue Gleichgewicht vollständig eingestellt hat und eine mittlere Kettenlänge von ca. 3 Wiederholungseinheiten das Minimum darstellt.

Die Oligoimide **OI-1.8** und **OI-2.1** lagen exakt in dem gewünschten Bereich der mittleren Kettenlänge und wurden daher als organische Komponente für die Synthese von hochbrechenden Hybridmembranen verwendet.

Durch die Ergebnisse der Charakterisierung konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die in dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der Oligoimidsynthese neben einer deutlichen Qualitätsverbesserung auch eine Verkürzung der Reaktionszeit von bis zu 18,5 h erreicht wurde.

4.2.3 Differentialkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften der synthetisierten Oligoimide wurden Differentialkalorimetrie- (Differential Scanning Calorimetry, DSC) Spektren aufgenommen und anhand dieser die Glasübergangstemperaturen (T_g) der jeweiligen Oligoimide bestimmt. Die Messungen der Oligoimide **OI-1.8** und **OI-2.1** wurden an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf am Institut für organische Chemie und makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter auf einer Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Die restlichen Oligoimide wurden an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke auf einer Perkin-Elmer Pyris 1 vermessen.

Für alle Proben wurde nachfolgendes Temperaturprogramm verwendet (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Temperaturprogramm der DSC-Messungen.

Temperaturprogramm	
1. Messzyklus Heizrate: 20 °C/min	20 °C -> 200 °C 200 °C -> 20 °C
2. Messzyklus Heizrate: 20 °C/min	20 °C -> 400 °C 400 °C -> 20 °C
3. Messzyklus Heizrate: 20 °C/min	20 °C -> 400 °C 400 °C -> 20 °C

Im ersten Messzyklus wurde zunächst bis 200 °C geheizt, um eventuelle Lösungsmittelrückstände zu eliminieren. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde dann im zweiten und dritten Messzyklus bis 400 °C geheizt. Die auf diese Weise bestimmten Glasübergangstemperaturen (T_g) sind in Tab. 4.6 aufgelistet.

Tab. 4.6: Überblick über die gemessenen Glasübergangstemperaturen.

Oligoimid	T_g [°C]
OI-1.1	374
OI-1.2	372
OI-1.3	385
OI-1.4	385
OI-1.5	383
OI-1.6	380
OI-1.7	385
OI-1.8	380
OI-1.9	371
OI-1.10	382
OI-2.1	263
OI-2.2	266

Die gefundenen Glasübergangstemperaturen liegen alle im Bereich der aus vorherigen Arbeiten bekannten Werte der analogen Polyimide^[65, 66]. Die 6FDA-3MPD Oligoimide weisen eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur auf als die 6FDA-3,3'-DDS Oligoimide, da aufgrund des sterisch stark gehinderten 3MPD Diamins und einer niedrigeren Zahl an frei rotierbaren Bindungen eine wesentlich höhere Kettensteifigkeit erreicht wird. Dennoch liegen die Glasübergangstemperaturen beider Oligoimide signifikant über der anderer in der Einleitung erwähnter optischer Polymere.

Ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge und der Glasübergangstemperatur konnte für die hier synthetisierten Oligoimide und diesen speziellen Kettenlängenbereich nicht gefunden werden. Im Vergleich mit anderen Polyimiden aus anderen Arbeiten, wie z.B. der Dissertation von Ines Bettermann, in der ein 6FDA-3MPD/6FDA-DABA 19:1 Copolyimid hergestellt wurde, ist eine Differenz zwischen jenem Copolyimid und den hier hergestellten Oligoimiden zu erkennen^[66]. Das von Bettermann synthetisierte Copolyimid hat eine Glasübergangstemperatur von 395 °C und liegt damit im Schnitt um 15 °C über den Glasübergangstemperaturen der Oligoimide. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Copolymerisation von 4MPD mit DABA (3,5-Diaminobenzoesäure) die Glasübergangstemperatur für nachweislich senkt^[31], da reines 6FDA-4MPD eine höhere Glasübergangstemperatur besitzt als reines 6FDA-DABA. Da dieser Sachverhalt auf reines 6FDA-3MPD ebenso zutrifft, ist für ein reines Polyimid eine noch höhere Glastemperatur zu erwarten. Das per Gelpermeationschromatographie bestimmte Molekulargewicht des Copolyimids (M_w) lag bei 68000 g/mol, was einer Kettenlänge von ca. 122 entspricht. Es deutet sich daher an, dass eine generelle positive Korrelation zwischen Kettenlänge und Glasübergangstemperatur besteht. Allerdings scheinen die jeweiligen Unterschiede des in dieser Arbeit untersuchten Kettenlängenbereichs zu gering zu sein, um diese Korrelation zu erfassen.

4.3 Synthese der Hybridmaterialien

Die Synthese von Hybridmaterialien erfolgte, wie bereits in **Kapitel 3** beschrieben, über eine Sol-Gel Reaktion. Um den Einfluss sowohl der organischen Oligoimidkomponente als auch der anorganischen Komponente auf den Brechungsindex zu untersuchen, wurden insgesamt vier verschiedene Hybridmaterialgruppen (**HM-1**, **HM-2**, **HM-3** & **HM-4**) hergestellt. Gruppe **HM-1** und **HM-2** wurden hierbei aus einem der Oligoimide **OI-1.8** und **OI-2.1** sowie jeweils einem Titanorganyl (Tetra-n-Butyl Titanat, $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) hergestellt. **HM-3** und **HM-4** wurden analog dazu, allerdings mit einem Zirconorganyl (Tetra-n-Butyl Zirconat, $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) anstatt des Titanorganyls, synthetisiert.

Die Synthese reagiert sehr sensibel auf Änderung der Syntheseparameter. So kann eine geringe Abweichung bereits zu einer Gelbildung oder der Ausfällung von Metalloxidnanopartikeln führen. Insbesondere die Wahl der Lösungsmittel und die Menge an H_2O und HCl waren von besonderer Wichtigkeit.

Als Lösungsmittel haben sich in dieser Arbeit auf empirischem Wege n-Butanol für die anorganische Komponente und THF bzw. eine 3:1 Mischung aus THF und NMP für die organische Komponente als am besten geeignet erwiesen. n-Butanol hat den Vorteil, eine exzellente Löslichkeit der Metallorganyle zu gewährleisten und einen möglichen Ligandenaustausch zu verhindern bzw. zu egalisieren.

Die Oligoimide sollten bevorzugt in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel wie z.B. THF (Siedepunkt: $65\text{ }^\circ\text{C}$) gelöst werden, um eine schnelle Abdampfung während der Weiterverarbeitung des resultierenden Hybridmaterials zu gewährleisten. Bei dem sulfonhaltigen Oligoimid war es allerdings aufgrund der schlechteren Löslichkeit in THF notwendig, eine 3:1 Mischung aus THF und NMP zu verwenden. Es wurde darauf geachtet, den Anteil am hochsiedenden NMP (Siedepunkt: $203\text{ }^\circ\text{C}$) möglichst gering zu halten, um das Abdampfverhalten des Lösungsmittelgemisches nicht negativ zu beeinflussen.

Die Stoffmenge an H_2O dest. und konzentrierter Salzsäure berechnet sich nach der Stoffmenge der abspaltbaren Butoxylgruppen der Metallorganyle. Die in dieser Arbeit empirisch gefundenen Verhältnisse von drei Wassermolekülen auf ein Metallorganyl, was theoretisch zu einer Abspaltung von drei Butoxylgruppen führen sollte, und ein Salzsäuremolekül auf zwei Metallorganyle haben sich als optimal für die Bildung homogener Hybridmaterialien erwiesen.

Durch die Kondensation der Metallorganyle unter Abspaltung von n-Butanol sollte sich ein 3-dimensionales Netzwerk aus dem korrespondierenden Metalloxid gleicher Oxidationsstufe bilden. Bei $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ also TiO_2 und bei $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ folglich ZrO_2 . Angestrebt ist die vollständige Kondensation der Metallorganyle, um ein möglichst reines Oxid zu erhalten und eine maximale Erhöhung des Brechungsindex zu erreichen.

Abb. 4.6 gibt einen Überblick über die allgemeine Synthese der verschiedenen Hybridmaterialgruppen.

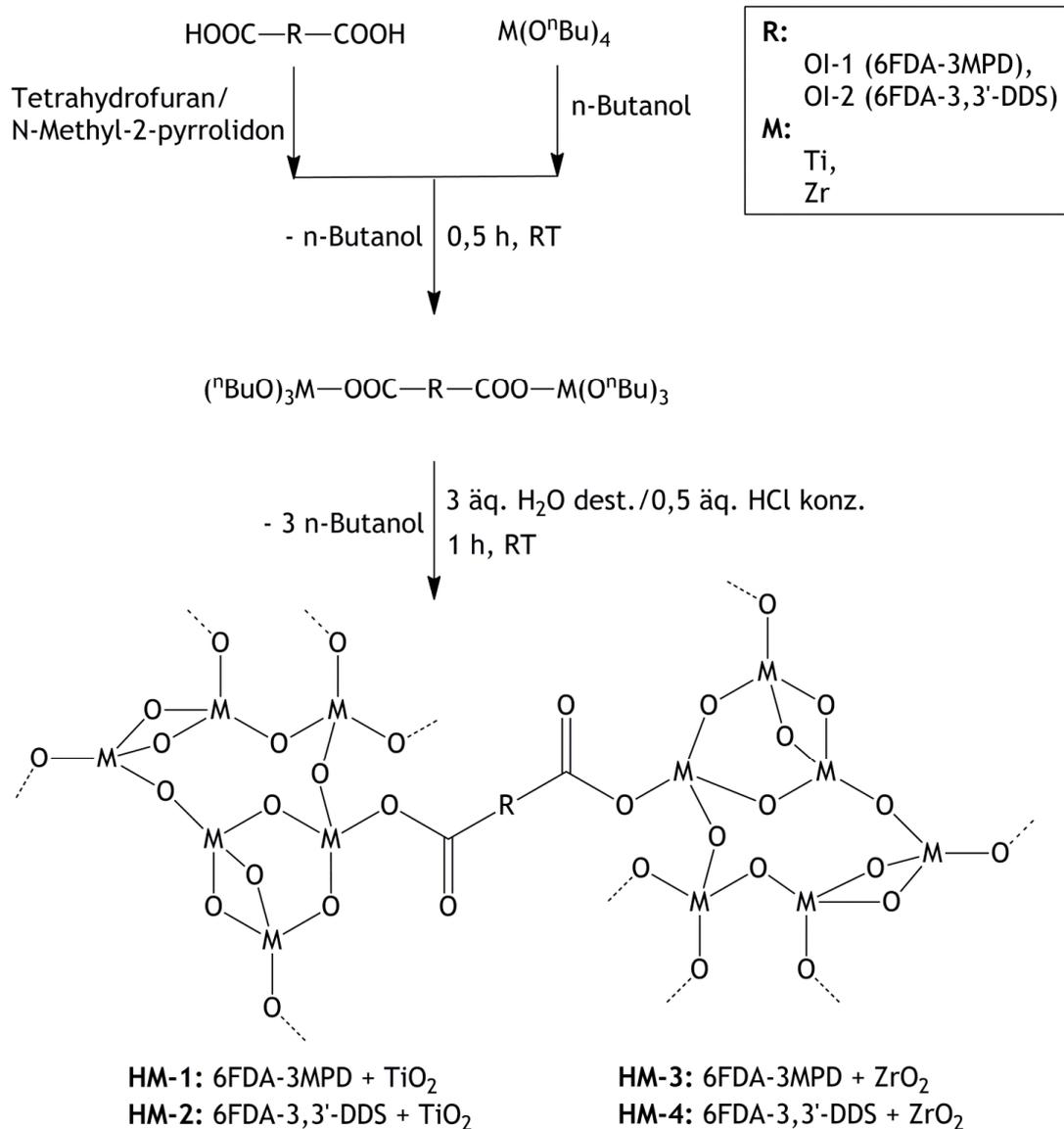


Abb. 4.6: Syntheschema der synthetisierten Hybridmaterialtypen.

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, wurde zunächst das Oligoimid in einem Schnappdeckelgläschen vorgelegt, in Tetrahydrofuran (THF) bzw. einer 3:1 Mischung aus THF und N-Methyl-pyrrolidon (NMP) vollständig gelöst und dann in eine ebenfalls in einem Schnappdeckelgläschen befindliche Lösung aus n-Butanol und Metallorganyl tropfenweise unter ständigem Rühren überführt. Hierbei fällt aufgrund der Unlöslichkeit des Oligoimids in n-Butanol dieses zunächst aus, geht dann aber nach Zugabe des Gesamtvolumens wieder in Lösung. Nach halbstündiger Rührphase bei Raumtemperatur wurde dann ein Gemisch aus THF bzw. einer 3:1 Mischung aus THF und NMP, 3 Äquivalenten destilliertem Wasser und 0,5 Äquivalenten konz. Salzsäure (HCl) unter starkem Rühren tropfenweise hinzugegeben. Die Äquivalentangaben beziehen sich hierbei auf die Stoffmenge an eingewogenem Metallorganyl. Anschließend wurde die Reaktionslösung noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und konnte dann weiterverarbeitet werden.

Sämtliche auf diese Art hergestellten Reaktionslösungen waren vollständig transparent, von geringer Viskosität und komplett farblos.

Alle verwendeten Metallorganyle und Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Reinheit der einzelnen Komponenten zeigt **Tab. 4.7**.

Tab. 4.7: Übersicht über die verwendeten Substanzen und Lösungsmittel sowie deren Reinheit.

Substanz/Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit
Ti(O ⁿ Bu) ₄	TCI-Europe	99 %
Zr(O ⁿ Bu) ₄	TCI-Europe	80 % in n-Butanol
Tetrahydrofuran	VWR	99 %
N-Metyl-2-pyrrolidon	Sigmar Aldrich	> 99,5 %
n-Butanol	Alfa Aesar	99 %
HCl konz.	VWR	37 %

Der allgemeinen Synthesanleitung (**Abb. 4.6**) folgend, wurden von jeder Hybridmaterialgruppe fünf Hybridmaterialien hergestellt, die sich jeweils durch den Anteil an anorganischer Komponente voneinander unterschieden.

Tab. 4.8 gibt einen Überblick über die hergestellten Hybridmaterialien, deren Zusammensetzung und die verwendeten Lösungsmittel. Die genaue Synthesevorschrift und die Ansatz Tabellen für alle hergestellten Hybridmaterialien finden sich im Anhang.

Tab. 4.8: Alle synthetisierten Hybridmaterialien, deren Zusammensetzung und die verwendeten Lösungsmittel (LM).

Hybridmaterial	Oligoimid	Metallorganyl	LM _{olig.} ^{a)}	LM _{MO.} ^{b)}	Anteil TiO ₂ /ZrO ₂ [Gew.-%]
HM-1.1	6FDA-3MPD	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	10
HM-1.2	6FDA-3MPD	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	30
HM-1.3	6FDA-3MPD	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	50
HM-1.4	6FDA-3MPD	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	70
HM-1.5	6FDA-3MPD	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	90
HM-2.1	6FDA-3,3'-DDS	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	10
HM-2.2	6FDA-3,3'-DDS	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	30
HM-2.3	6FDA-3,3'-DDS	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	50
HM-2.4	6FDA-3,3'-DDS	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	70
HM-2.5	6FDA-3,3'-DDS	Ti(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	90
HM-3.1	6FDA-3MPD	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	10
HM-3.2	6FDA-3MPD	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	30
HM-3.3	6FDA-3MPD	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	50
HM-3.4	6FDA-3MPD	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	70
HM-3.5	6FDA-3MPD	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF	n-Butanol	90
HM-4.1	6FDA-3,3'-DDS	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	10
HM-4.2	6FDA-3,3'-DDS	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	30
HM-4.3	6FDA-3,3'-DDS	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	50
HM-4.4	6FDA-3,3'-DDS	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	70
HM-4.5	6FDA-3,3'-DDS	Zr(O ⁿ Bu) ₄	THF/NMP 3:1	n-Butanol	90

a) Lösungsmittel des Oligoimids, b) Lösungsmittel des Metallorganyls.

Alle Hybridmaterialien wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit anorganischen Anteilen von 10, 30, 50, 70 und 90 Gew.-% hergestellt. Der prozentuale Anteil bezieht sich hierbei nicht auf das Metallorganyl, sondern auf das resultierende Metalloxid.

Im folgenden Kapitel wird die weitere Verarbeitung der Hybridmateriallösung zu Beschichtungen und Filmen beschrieben.

4.4. Herstellung von Hybridmaterial-Beschichtungen und -Filmen

In diesem Kapitel wird die Herstellung verschiedener Beschichtungen und frei tragender Filme aus Hybridmaterialien beschrieben. Die einzelnen Verarbeitungsmethoden ergaben sich aus den unterschiedlichen Anforderungen der Charakterisierungsmethoden.

4.4.1 Beschichtung von Siliziumwafern

Für die Bestimmung des Brechungsindex durch spektrale Reflexion war es notwendig, dünne Schichten des Hybridmaterials auf Siliziumwafer aufzubringen. In dieser Arbeit wurden Siliziumwafer der Firma Si-Mat® verwendet (Abb. 4.7).



Abb. 4.7: Siliziumwafer der Firma Si-Mat®.

Die Schichtdicke der Probe sollte hierbei zwischen 100 und 200 nm liegen. Hierzu wurde ein Spin-Coater vom Typ Polos Wafer Spinner benutzt. Bei diesem Verfahren wird ein Wafer auf dem rotierbaren Probenhalter mittels Vakuum fixiert und ein variables Volumen einer Probenlösung auf den Wafer aufgebracht. Die Lösung wird dann durch Rotation über den gesamten Wafer verteilt und das Lösungsmittel durch Reibungsenergie zum Verdampfen gebracht. Zurück bleibt eine dünne Schicht des zu untersuchenden Materials. Der Wafer wird dann im Vakuumofen 24 h bei 150 °C und 80 mbar getrocknet. Abb. 4.8 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Spin-Coater.



Abb. 4.8: Spin-Coater des Typs Wafer Spinner der Firma Polos, der in dieser Arbeit verwendet wurde.

Der Spin-Coater verfügt über ein Steuersystem, durch welches die Rotationsgeschwindigkeit, die Rotationsbeschleunigung und die Rotationsdauer des Probenhalters frei wählbar sind. Generell ist die resultierende Schichtdicke beim spincoaten negativ zu den drei Rotationsparametern korreliert. Je länger bzw. schneller die Rotationsdauer bzw. die Rotationsgeschwindigkeit und die Rotationsbeschleunigung gewählt sind, desto geringer wird die resultierende Schichtdicke. Des Weiteren ist die Schichtdicke abhängig von der Viskosität der zu applizierenden Lösung sowie vom Siedepunkt des Lösungsmittels. Je höher die Viskosität und je niedriger der Siedepunkt eines Lösungsmittels ist, desto dicker wird die Schicht. Daher wurde bei der Synthese der Hybridmaterialien großen Wert darauf gelegt, möglichst niedrig siedende Lösungsmittel wie z.B. THF zu verwenden.

Tab. 4.9 gibt einen Überblick über die gewählten Einstellungen und die resultierenden Schichtdicken einzelner Hybridmaterialproben.

Tab. 4.9: Übersicht über die Schichtdicke der Proben sowie die Einstellungen des Spin-Coaters. Das aufgebrauchte Probenvolumen lag stets bei 0,5 mL. Der Mittelwert der Schichtdicke wurde anhand von fünf gleichmäßig über den Wafer verteilter Werte ermittelt.

Material	Rot.-Geschwindigkeit [rpm]	Rot.-Beschleunigung [rpm/s]	Rot.-Dauer [s]	Ø Schichtdicke [nm]
OI-1.8	1500	500	40	187,9 (3,9 %)
OI-2.1	1500	500	40	111,4 (3,0 %)
HM-1.1	750	250	60	121,7 (2,8 %)
HM-1.2	750	250	60	163,5 (2,6 %)
HM-1.3	750	250	60	106,8 (3,4 %)
HM-1.4	750	250	60	101,7 (4,8 %)
HM-1.5	750	250	60	107,7 (4,6 %)
HM-2.1	400	100	40	106,3 (3,1 %)
HM-2.2	400	100	40	107,3 (5,4 %)
HM-2.3	400	100	40	143,5 (4,4 %)
HM-2.4	400	100	40	125,3 (4,4 %)
HM-2.5	400	100	40	103,6 (3,9 %)
HM-3.1	750	250	60	120,6 (2,4 %)
HM-3.2	750	250	60	113,5 (3,2 %)
HM-3.3	750	250	60	102,7 (2,1 %)
HM-3.4	750	250	60	136,7 (2,6 %)
HM-3.5	750	250	60	162,6 (4,3 %)
HM-4.1	400	100	40	112,2 (4,4 %)
HM-4.2	400	100	40	112,9 (2,8 %)
HM-4.3	400	100	40	134,3 (4,6 %)
HM-4.4	400	100	40	137,1 (3,6 %)
HM-4.5	400	100	40	105,7 (2,7 %)

„()“: prozentuale Standardabweichung

Wie obiger Tabelle entnommen werden kann, erreichte die Schichtdicke in sämtlichen Fällen die gewünschten 100 bis 200 nm. Das aufgebrauchte Probenvolumen betrug stets 0,5 mL. Die Rotationsgeschwindigkeit spiegelt die Schichtbildungstendenz der Oligoimid-/Hybridmateriallösung wieder. Bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten war die Tendenz gut ausgeprägt, wohingegen sie bei niedrigen Geschwindigkeiten eher schlecht ausgeprägt war.

Dies hat, wie bereits zuvor beschrieben, in hohem Maße mit dem Siedepunkt der Lösungsmittel zu tun. Die Oligoimide wurden in reinem THF gelöst, welches einen niedrigen Siedepunkt hat und somit schnell verdampft, wodurch dickere Schichten auf dem Wafer abgeschieden werden. Die Reaktionslösung der 3MPD haltigen Hybridmaterialien besteht aus THF und n-Butanol, welche aufgrund des höheren Siedepunktes von n-Butanol nicht so schnell abdampfen kann wie reines THF. Bei den sulfonhaltigen Hybridmaterialien wird der Siedepunkt noch zusätzlich durch die NMP Zugabe erhöht.

Durch Variation der Rotationsparameter konnte diesem Effekt allerdings erfolgreich entgegengewirkt werden.

4.4.2 Beschichtung von Objektträgern

Um die Transparenz der Hybridmaterialien durch UV/Vis-Spektroskopie bestimmen zu können, wurden farblose, transparente Glasobjektträger mit Hybridmaterialien beschichtet. Diese Art der Probenpräparation war notwendig, da die dünnen Schichten, die im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurden, nicht per UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden konnten. Deren Schichtdicke wäre geringer als die eingestrahlte Wellenlänge, was zu einer sinusförmigen Absorptionsbande und somit zu inkonklusiven Ergebnissen führt. Ebenso war die Herstellung freitragender Filme für Hybridmaterialien mit einem TiO₂-Anteil von mehr als 50 Gew.-% und einem ZrO₂-Anteil von mehr als 70 Gew.-% aufgrund der schlechten Filmbildungseigenschaften nicht mehr möglich. Um einen einheitlichen Messstandard zu schaffen, wurden also Hybridmaterialbeschichtungen hergestellt, deren Schichtdicke deutlich über 800 nm liegen sollte.

Hierzu wurde der Objektträger mit selbstklebender Aluminiumfolie so abgeklebt, dass in seiner Mitte ein Reservoir entstand, in welches die Hybridmateriallösung eingebracht werden konnte. Das Reservoir hatte dabei eine Länge von 5 cm, eine Breite von 2 cm und eine Höhe von 1 mm.

Die so präparierten Objektträger wurden dann auf eine Heizplatte aufgebracht, deren Temperatur je nach Lösungsmittelgemisch entweder 50 °C (THF/n-Butanol) oder 70 °C (THF/NMP/n-Butanol) betrug. Dann wurde ca. 1 mL der in Kapitel 4.3 hergestellten Hybridmateriallösung durch einen 0,45 µm PTFE Spritzenfilter aufgebracht und 24 h bei der eingestellten Temperatur abgedampft. Um ein gleichmäßiges und staubfreies Abdampfen zu gewährleisten, wurde jeder Objektträger mit einem Kunststofftrichter abgedeckt, dessen nach oben zeigende Öffnung mit einem Papierstopfen verschlossen wurde. Nach 24 h verblieb eine farblose transparente Hybridmaterialbeschichtung auf dem Objektträger, welcher anschließend im Vakuumofen für 24 h bei 150 °C und 80 mbar getrocknet wurde. **Abb. 4.9** zeigt einen mit dem Hybridmaterial **HM-1.5** beschichteten Objektträger.

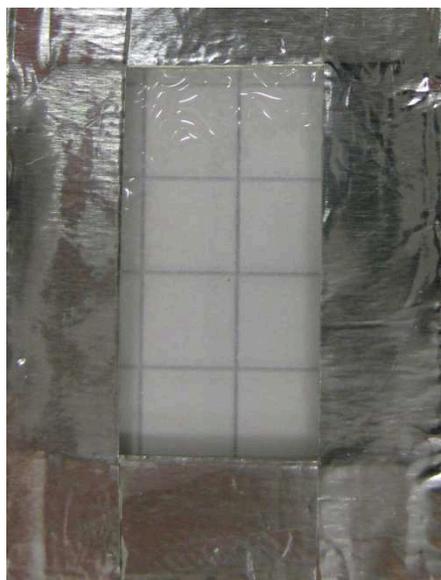


Abb. 4.9: Ein mit dem Hybridmaterial HM-1.5 beschichteter Objektträger.

Die Schichtdicke der auf diese Art hergestellten Beschichtungen war bei allen Proben größer als $2\ \mu\text{m}$ und lag damit deutlich über der Mindestgrenze von $800\ \text{nm}$. Reine Oligoimide konnten aufgrund der geringen Kettenlänge und der damit verbundenen schlechten Filmbildungseigenschaften nicht in ausreichender Qualität präpariert und in der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.

4.4.3 Herstellung frei tragender Filme

Zur Untersuchung der Morphologie durch Elektronenmikroskopie wurden frei tragende Filme der synthetisierten Hybridmaterialien hergestellt. Hierzu wurden $5\ \text{mL}$ der in Kapitel 4.3 hergestellten Hybridmateriallösungen durch einen $0,45\ \mu\text{m}$ PTFE Filter in eine $4\ \text{mm}$ hohe Glasschale mit einem Durchmesser von $6\ \text{cm}$ ausgegossen. Die Glasschale wurde dann auf eine Heizplatte gestellt, deren Temperatur je nach Lösungsmittelgemisch entweder $50\ ^\circ\text{C}$ (THF/n-Butanol) oder $70\ ^\circ\text{C}$ (THF/NMP/n-Butanol) betrug. Die Glasschalen wurden dann mit einem Kunststofftrichter abgedeckt, dessen Öffnung mit einem Papiertuch verschlossen wurde, um eine inhomogene Abdampfung des Lösungsmittelgemisches zu vermeiden. Nach $24\ \text{h}$ war das Lösungsmittelgemisch vollständig verdampft und die frei tragenden Filme konnten ohne Probleme aus der Ausgusschale herausgelöst werden. Vorher verwendete Metallschalen eigneten sich nicht für die Herstellung frei tragender Filme, da die Adhäsion zwischen Hybridmaterial und Metalloberfläche zu stark war, um die Filme unversehrt herauszulösen.

Mit dieser Methode konnten frei tragende flexible Filme für Hybridmaterialien bis zu einem TiO_2 -Anteil von $50\ \text{Gew.}\%$ und einem ZrO_2 Anteil von $70\ \text{Gew.}\%$ hergestellt werden. Hybridmaterialien mit einem höheren Anteil der jeweiligen anorganischen Komponente waren sehr spröde und zeigten eine Scherbenbildung. Für die Analytik hatte dieser Umstand keine negativen Folgen, da morphologische Untersuchungen auch an den erhaltenen Scherben durchgeführt werden konnten. Abb. 4.10 zeigt exemplarisch frei tragende Filme unterschiedlicher Zusammensetzungen.



HM-3.4: 6FDA-3MPD + 70 Gew.-% ZrO₂



HM-1.3: 6FDA-3MPD + 50 Gew.-% TiO₂

Abb. 4.10: Frei tragende Filme von Hybridmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung.

Die so hergestellten Filme zeigten Schichtdicken zwischen 30 und 60 µm.

4.5 Charakterisierung der Hybridmaterialien

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit hergestellten Hybridmaterialien bezüglich ihrer chemischen Struktur und Morphologie charakterisiert.

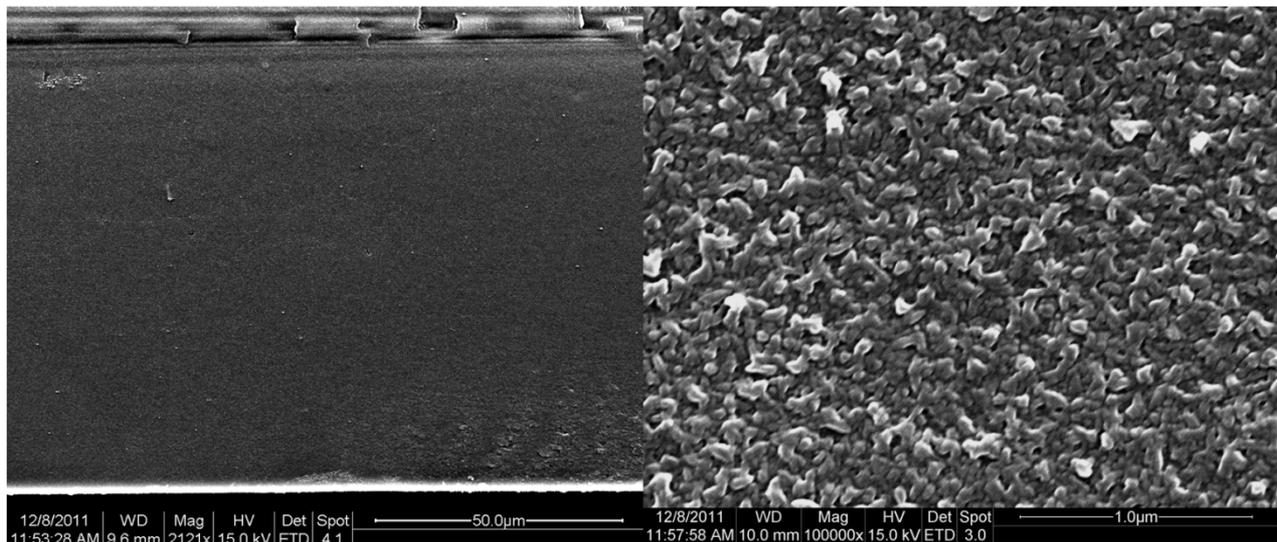
4.5.1 Elektronenmikroskopie

Die synthetisierten Hybridmaterialien wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Durch REM Aufnahmen wurde versucht, die Morphologie von frei tragenden Hybridmaterialfilmen näher zu bestimmen. TEM Aufnahmen dienen zur Identifizierung und Größenbestimmung der anorganischen Bereiche im Hybridmaterial.

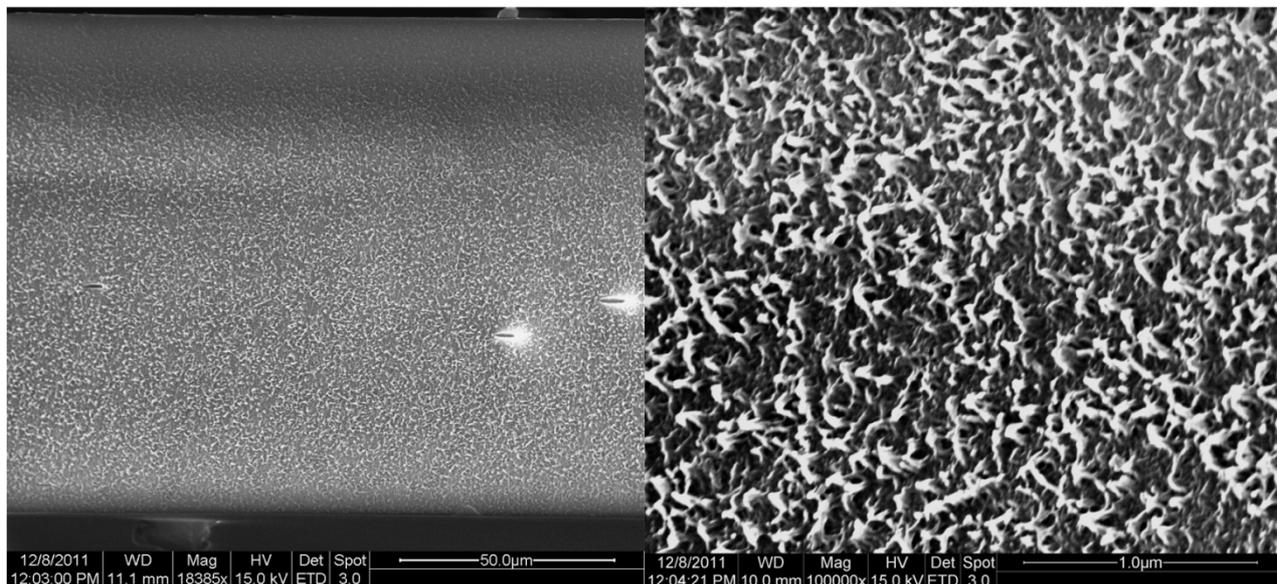
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM Aufnahmen wurden an der Universität Duisburg-Essen am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Um Aufnahmen vom Inneren eines Films zu erhalten, wurden stets die Querschnitte der Filme betrachtet. Hierzu wurden die Filme in flüssigem Stickstoff gebrochen, im Probenhalter fixiert und mit Gold-Nanopartikeln besputtert. Zum besseren Vergleich etwaiger Unterschiede in der Morphologie wurden Aufnahmen von Filmen mit 10 & 50 Gew.-% Titandioxid (HM-1.1 & HM-1.3) sowie 10 & 50 Gew.-% Zirkondioxid (HM-3.1 & HM-3.3) gemacht. So lassen sich sowohl der Einfluss unterschiedlicher Metalloxidanteile als auch der Einfluss von TiO₂ und ZrO₂ auf die Struktur differenziert analysieren.

Die stärkste Vergrößerung (100.000-fach) reichte nicht aus, um die anorganischen Bereiche direkt identifizieren zu können. Allerdings war es problemlos möglich, die strukturellen Unterschiede zwischen den einzelnen Filmen sichtbar zu machen. Abb. 4.11 zeigt die Hybridmaterialien HM-1.1 (10 Gew.-% TiO₂) und HM-3.1 (10 Gew.-% ZrO₂) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.



HM-1.1 (10 Gew.-% TiO₂)

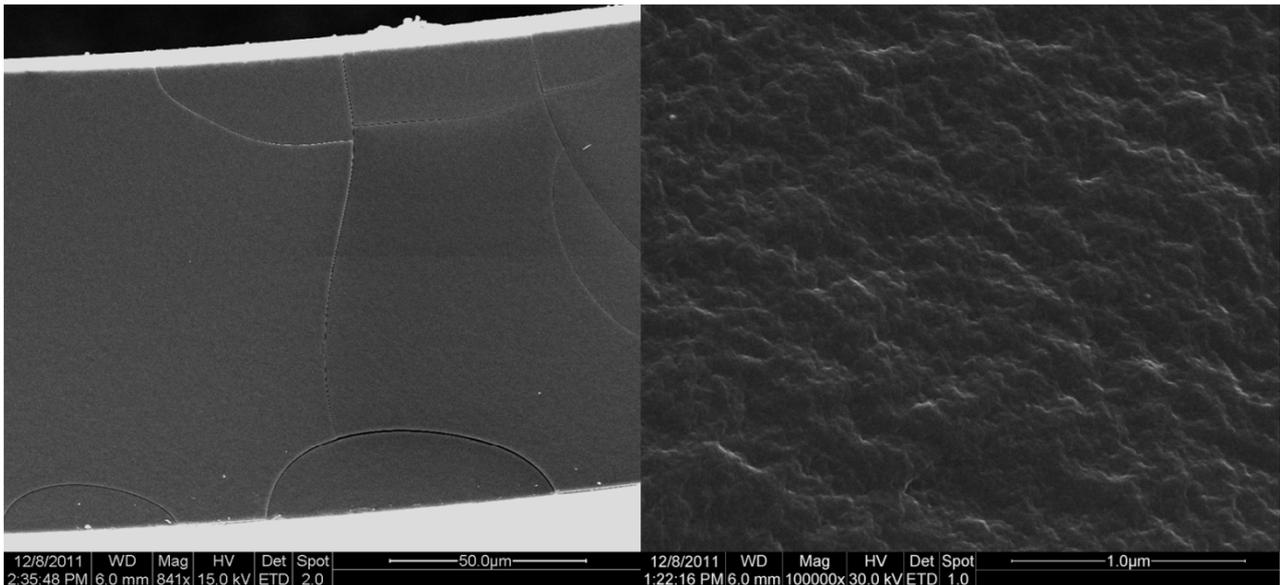


HM-3.1 (10 Gew.-% ZrO₂)

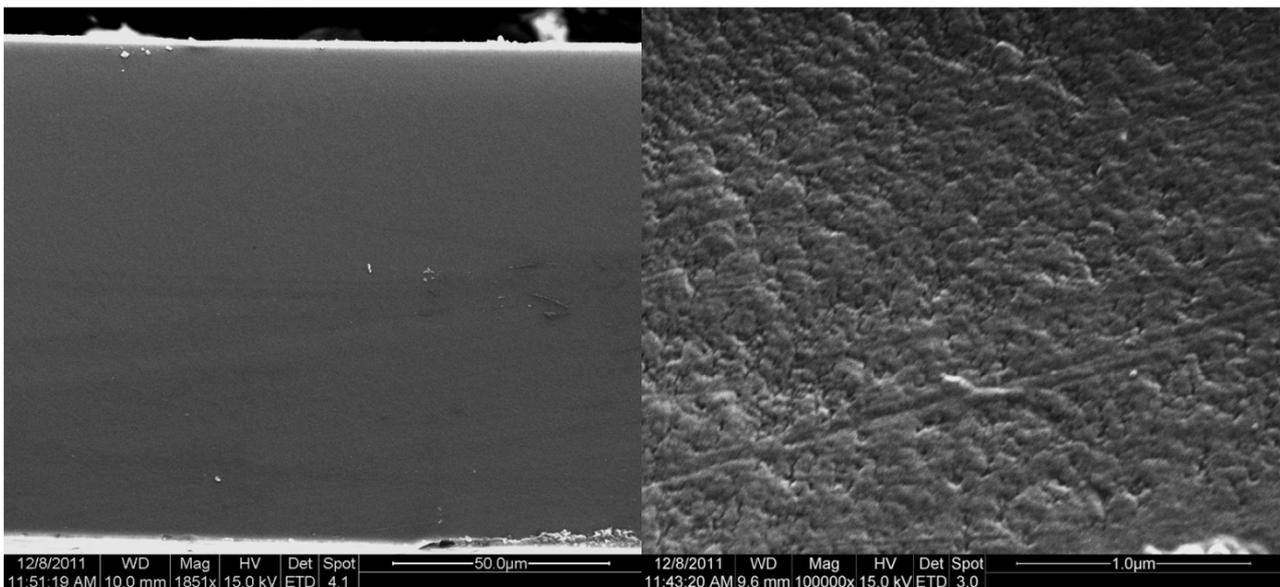
Abb. 4.11: REM-Aufnahmen der Querschnitte von HM-1.1 und HM-3.1 in jeweils 50 μm und 1 μm Auflösung.

Wie man in obiger Abbildung sehen kann, sind beide Filme homogen und ohne differenzierbare organische oder anorganische Bereiche. Die in den 1 μm Aufnahmen der beiden Hybridmaterialien erkennbaren Querschnittstrukturen sind typisch für Polyimide und aus vorherigen Arbeiten an ähnlichen Polymeren bekannt^[65]. Die 10 Gew.-%igen Hybridmaterialien weisen also wie erwartet eine polyimidähnliche Morphologie auf. Die Querschnittstrukturen der beiden Hybridmaterialien sind jedoch keineswegs identisch, was offenbar auf den Einfluss der verschiedenen Metalloxide zurückzuführen ist. Die Strukturen des TiO₂ haltige Hybridmaterials sehen eher nach stabilen Bündeln aus, wohingegen die Strukturen des ZrO₂ haltigen Hybridmaterials einen eher fließenden, weicheren Eindruck machen.

Um einen Vergleich mit Hybridmaterialien höheren Metalloxidanteils anzustellen, wurden REM Aufnahmen von HM-1.3 (50 Gew.-% TiO₂) und HM-3.3 (50 Gew.-% ZrO₂) gemacht, welche in Abb. 4.12 abgebildet sind.



HM-1.3 (50 Gew.-% TiO₂)



HM-3.3 (50 Gew.-% ZrO₂)

Abb. 4.12: REM-Aufnahmen der Querschnitte von HM-1.3 und HM-3.3 in jeweils 50 μm und 1 μm Auflösung.

Im Gegensatz zu den REM Aufnahmen der 10 Gew.-%igen Hybridmaterialien sind in diesen Aufnahmen keine Polyimid-analogen Strukturen mehr zu finden. In den 50 μm Auflösungen der Querschnitte sind in der Aufnahme von HM-1.3 bereits deutlich sichtbare Bruchkanten zu erkennen, was der in Kapitel 4.4.3 erwähnten abnehmenden Flexibilität geschuldet ist. Die Aufnahme von Hybridmaterial HM-3.3 weist hingegen keine derartigen Bruchkanten oder Defekte auf, sondern wirkt durchgehend homogen.

Die Aufnahmen in 1 μm Auflösung der beiden Hybridmaterialien unterschieden sich auch hier recht deutlich. Während HM-1.3 gebirgsähnliche Strukturen aufweist, bildet HM-3.3 bevorzugt schaumartig, schwammige Strukturen aus.

Durch die hier vorgestellten REM Aufnahmen konnte die Veränderung der Morphologie freitragender Filme mit zunehmendem Anorganikanteil deutlich gezeigt werden. Auf diesem Wege konnten ebenfalls die unterschiedlichen Einflüsse der Metalloxide auf die Struktur der Filme verdeutlicht werden.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Transmissions-Elektronenmikroskopie vorgestellt und analysiert.

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM Aufnahmen wurden am Max-Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf auf einem Philips CM20 durchgeführt. Die Hybridmaterialien wurden in fein gemörserter Pulverform vermessen.

Da auf den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie nicht zwischen organischen und anorganischen Bereichen unterschieden werden konnte, wurden zur genaueren Strukturanalyse TEM Aufnahmen gemacht. Hierbei wird nicht wie beim REM die Oberfläche einer Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet und die reflektierten Elektronen detektiert. Stattdessen wird die Probe mit einem Elektronenstrahl bestrahlt und die transmittierenden Elektronen detektiert. Auf diese Weise wird eine Durchsicht der Probe abgebildet und es ist möglich, anhand der unterschiedlich starken Streuung der Elektronen zwischen organischen und anorganischen Bereichen zu unterscheiden und diese sichtbar zu machen. Insbesondere durch den Dunkelfeld-Modus, bei dem bevorzugt gestreute Elektronen detektiert werden, lassen sich anorganische Bereiche sehr gut identifizieren.^[67]

Um sowohl Unterschiede zwischen verschiedenen Metalloxidanteilen als auch zwischen TiO_2 haltigen und ZrO_2 haltigen Hybridmaterialien analysieren zu können, wurden TEM Aufnahmen von 10 Gew.-%igen (HM-1.1 & HM-3.1) und 90 Gew.-%igen (HM-1.5 & HM-3.5) Hybridmaterialien gemacht. **Abb. 4.13** zeigt die Dunkelfeld-TEM Aufnahme von HM-1.1.

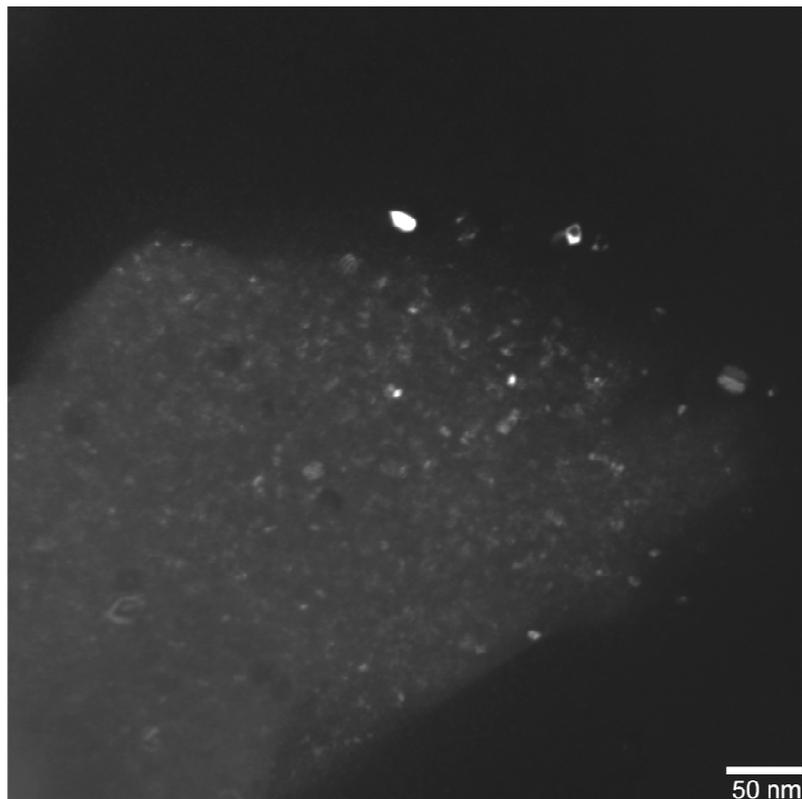


Abb. 4.13: Dunkelfeld-TEM Aufnahme von HM-1.1 (10 Gew.-% TiO_2).

Die anorganischen Bereiche zeigen sich in Dunkelfeldaufnahmen als hell leuchtende Spots. Wie man in obiger Abbildung erkennen kann, zeigen sich gut dispergierte helle Bereiche in der Größenordnung von 10-25 nm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem äußeren transparenten Erscheinungsbild der Hybridfilme, da anorganische Partikel erst ab einer Größe, die im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt, anfangen dieses zu brechen.

Sind die Bereiche kleiner, so kommt es zu keiner Lichtbrechung und das Material ist transparent.

Abb. 4.14 zeigt die Dunkelfeldaufnahme des 10 Gew.-%igen ZrO_2 haltigen **HM-3.1**.

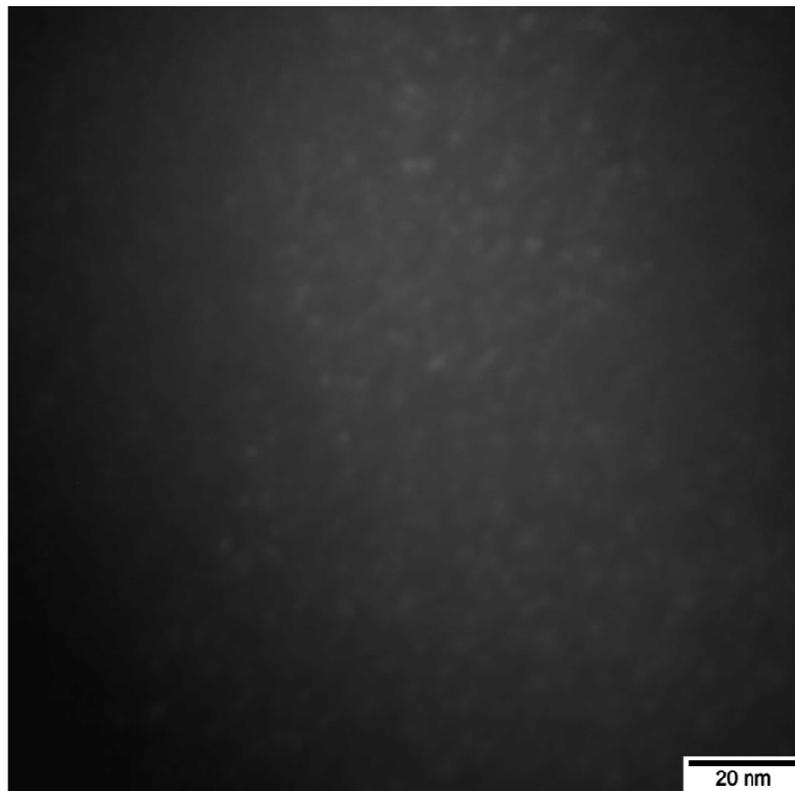


Abb. 4.14: Dunkelfeld-TEM Aufnahme von **HM-3.1** (10 Gew.-% ZrO_2).

Die hier beobachteten anorganischen Bereiche sind wesentlich kleiner als die im TiO_2 haltigen Hybridmaterial gleicher Zusammensetzung. Die anorganischen Bereiche sind zwischen 2 und 5 nm groß. Die feinere Verteilung von ZrO_2 Bereichen wäre eine gute Erklärung für die in den REM Aufnahmen gefundene unterschiedliche Morphologie der Hybridmaterialfilme, da die Zirkondioxid haltigen Filme ebenfalls feinere Strukturen zeigten als die Titandioxid haltigen Filme.

Um die Entwicklung bezüglich der Verteilung und der Größe der anorganischen Bereiche mit zunehmendem Metalloxidanteil untersuchen zu können, wurden ebenfalls Dunkelfeldaufnahmen von **HM-1.5** und **HM-3.5** gemacht.

Abb. 4.15 zeigt die Dunkelfeldaufnahme von **HM-1.5** (90 Gew.-% TiO_2)

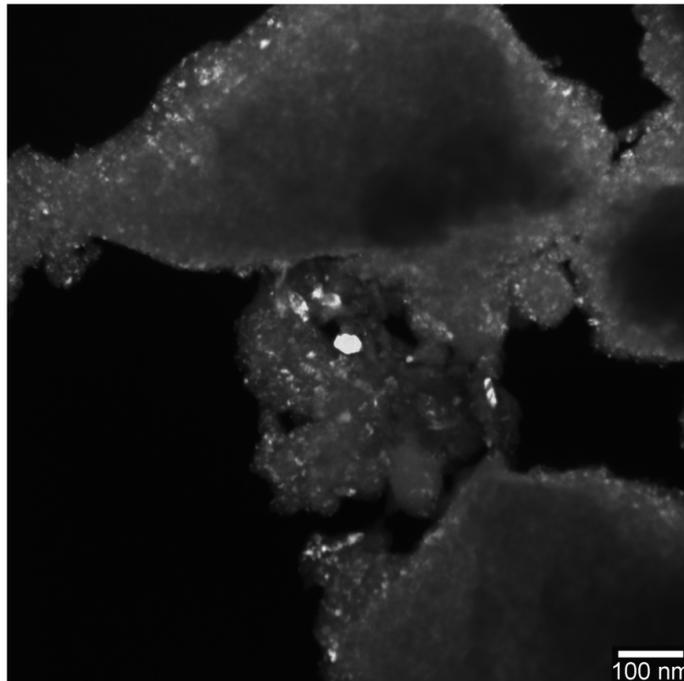


Abb. 4.15: Dunkelfeld-TEM Aufnahme von HM-1.5 (90 Gew.-% TiO_2).

Wie man aus obiger Abbildung entnehmen kann, sind die anorganischen Bereiche im Vergleich mit HM-1.1 stark gewachsen und liegen nun in der Größenordnung von 10-80 nm. Es kommt offenbar mit steigendem Anteil von TiO_2 zu einem starken Wachstum der anorganischen Bereiche. Allerdings liegt die maximale Größe der Bereiche immer noch unter der von sichtbarem Licht, was erklärt, weshalb die 90 Gew.-%igen Beschichtungen immer noch transparent sind.

Vergleicht man diese Probe mit der ZrO_2 haltigen Probe gleicher Zusammensetzung (**Abb. 4.16**), fällt sofort der Größenunterschied der anorganischen Bereiche auf.

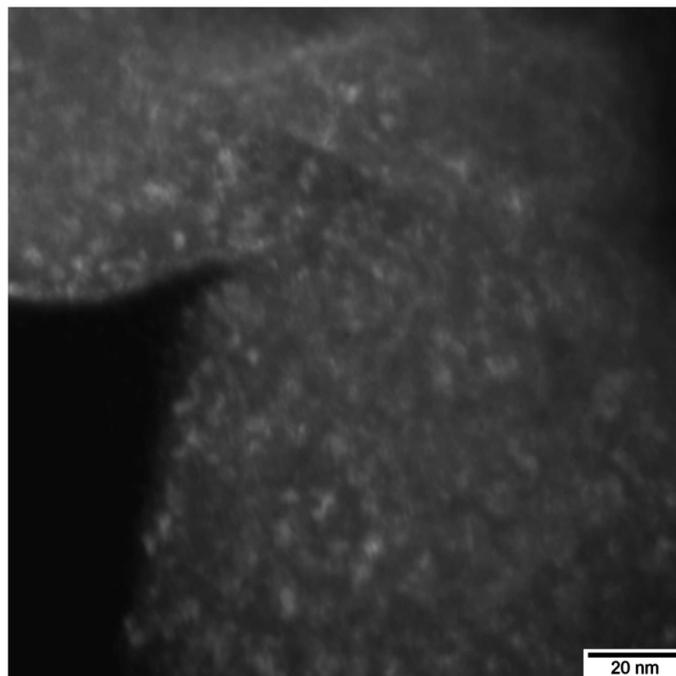


Abb. 4.16: Dunkelfeld-TEM Aufnahme von HM-3.5 (90 Gew.-% ZrO_2).

Die Größe der ZrO_2 Domänen sind wesentlich kleiner und besser dispergiert, als dies in der TiO_2 haltigen Probe der Fall ist. Desweiteren ist die Größenverteilung wesentlich geringer, da sie sich im Bereich zwischen 2-10 nm bewegt. Zusätzlich dazu fällt der Größenzuwachs der anorganischen Bereiche im Vergleich zu denen der 10 Gew.-%igen Probe deutlich geringer aus als bei den TiO_2 haltigen Proben. Der Vergleich mit dem REM Aufnahmen lässt diesmal keine weitergehende Schlüsse zu, da beide 90 Gew.-%igen Filme im REM eine homogene Verteilung zeigten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die anorganischen Komponenten zweifelsfrei im Hybridmaterial nachweisen ließen. Desweiteren war die Bestimmung der Ausdehnung der anorganischen Bereiche sowie deren Verteilung im Rahmen der Ablesegenauigkeit möglich. Die hierbei gefundenen Unterschiede zwischen den TiO_2 haltigen und den ZrO_2 haltigen Proben waren signifikant und wurden daher in der weiteren Charakterisierung näher untersucht.

4.5.2 Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektroskopie wurde verwendet, um strukturelle Veränderungen der Hybridmaterialien im Vergleich zu den reinen Oligoimiden zu untersuchen und die Anwesenheit der anorganischen Komponente im Material qualitativ nachzuweisen.

TiO₂ und ZrO₂ sind beide IR aktiv und zeigen charakteristische Absorptionsbanden, weshalb deren Existenz gut nachzuweisen ist. TiO₂ zeigt zwei starke Banden im Wellenzahlenbereich von 900 cm⁻¹ und 380 cm⁻¹ (Ti-O Streckschwingung) und von 380-100 cm⁻¹ (Ti-O Gitter-Deformationsschwingung)^[68, 69]. ZrO₂ zeigt eine ähnliche Bandenlage, allerdings überlappen sich Streck- und Deformationsschwingung in einer großen Bande unterhalb von 800 cm⁻¹^[70].

Nimmt man FT-IR Spektren von allen Hybridmaterialien einer Hybridmaterialgruppe auf, so erwartet man eine Abnahme der Intensitäten der Oligoimidbanden mit steigendem anorganischem Anteil. Um eine Abnahme auch wirklich beobachten zu können, wurden alle Spektren auf das Maximum der Metalloxid Streckschwingung normiert.

Abb. 4.17 zeigt exemplarisch die FT-IR Spektren der 6FDA-3,3'-DDS-TiO₂ Hybridmaterialien der Gruppe HM-2.

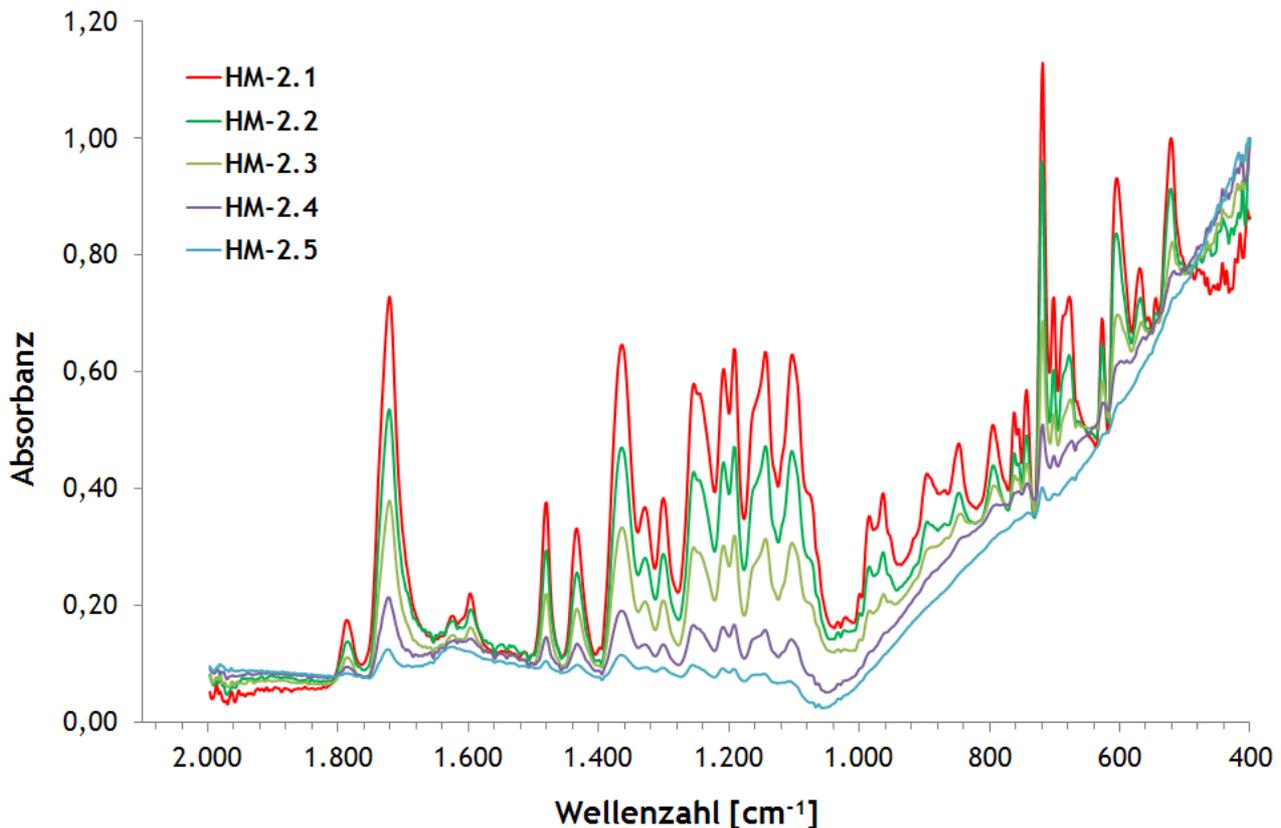


Abb. 4.17: FT-IR Absorptionsspektren der Hybridmaterialgruppe HM-2 mit Titandioxidanteilen von 10 Gew.-% (HM-2.1), 30 Gew.-% (HM-2.2), 50 Gew.-% (HM-2.3), 70 Gew.-% (HM-2.4) und 90 Gew.-% (HM-2.5).

In der obigen Abbildung lässt sich die Absorptionsbande der Ti-O Streckschwingung im Wellenzahlenbereich von 1000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ Wellenzahlen sehr gut erkennen. Der Messbereich des verwendeten Spektrometers endete bei einer Wellenzahl von 400 cm⁻¹, weshalb die Ti-O Gitter-Deformationsschwingung nicht beobachtet werden konnte. Ebenfalls gut erkennbar ist die erwartete Abnahme der Oligoimidbanden bei 1785 cm⁻¹, 1718 cm⁻¹, 1363 cm⁻¹ und 716 cm⁻¹

mit steigendem Metalloxidanteil. Der qualitative Nachweis der anorganischen Komponente im Hybridmaterial konnte also zweifelsfrei erbracht werden. Die quantitative Bestimmung des anorganischen Anteils konnte in Ermangelung einer in beiden Phasen vorhandenen Referenzbande nicht durchgeführt werden.

Die aufgenommenen FT-IR Spektren der ZrO_2 haltigen Hybridmaterialien zeigten ebenso wie die obigen Spektren die charakteristische Absorptionsbande der Zr-O Schwingungen und die Abnahme der Oligoimidbanden mit steigendem Metalloxidanteil. Allerdings wiesen sie eine bemerkenswerte Besonderheit auf, die eine Erklärung für die in der Transmissions-Elektronenmikroskopie gefundenen Ergebnisse liefern könnte. In **Abb. 4.18** sind die IR-Spektren der Hybridmaterialgruppe **HM-4** exemplarisch abgebildet. Alle übrigen FT-IR Spektren können im Anhang gefunden werden.

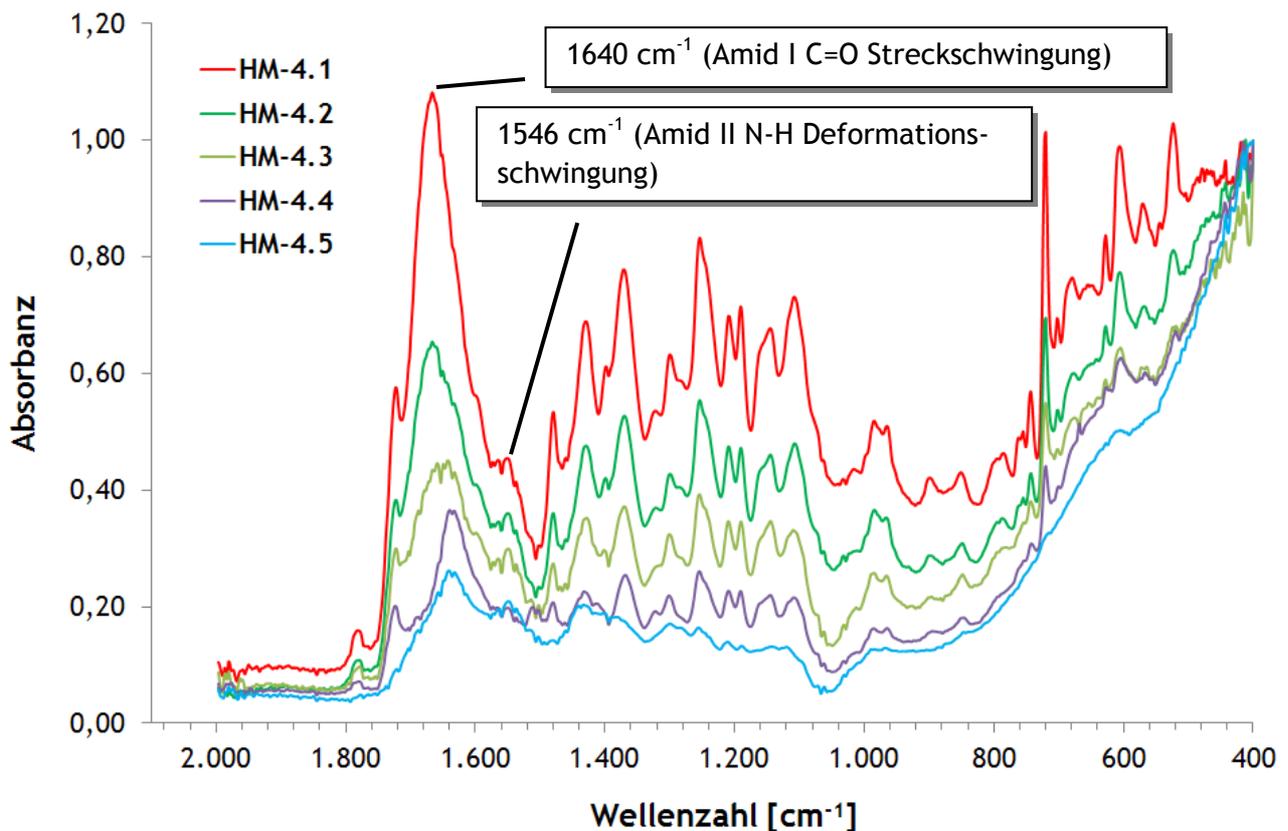


Abb. 4.18: FT-IR Absorptionsspektren der Hybridmaterialgruppe HM-4 mit Zirkondioxidanteilen von 10 Gew.-% (HM-4.1), 30 Gew.-% (HM-4.2), 50 Gew.-% (HM-4.3), 70 Gew.-% (HM-4.4) und 90 Gew.-% (HM-4.5).

Die Spektren aller synthetisierten Zirkondioxid-Hybridmaterialien wiesen zwei intensive Absorptionsbanden bei 1640 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} auf. Die Lage der Banden deutet auf ein N-monosubstituiertes Amid hin, dessen charakteristische Absorptionsbanden im festen Zustand zwischen $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (Amid I, C=O Streckschwingung) und $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ (Amid II, N-H Deformationsschwingung) liegen^[71]. Die Tatsache, dass diese Banden in beiden Zirkondioxid-Hybridmaterialgruppen HM-3/4, aber nicht in den Titandioxid-Hybridmaterialgruppen HM-1/2 gefunden wurden, deutet darauf hin, dass ZrO_2 während der Sol-Gel Reaktion eine Öffnung der Imidbindung bewirkt oder zumindest katalysiert. Ein weiterer Hinweis darauf ist die relativ zu den Titandioxid-Hybridmaterialien erniedrigte Intensität der Imid Streckschwingungen bei 1785 cm^{-1} und 1718 cm^{-1} . Die Öffnung der Imidbindung wird hierbei allerdings nur zu einem gewissen Teil vollzogen, da sowohl Imidbanden als auch Amidbanden im Spektrum parallel vorliegen.

Dies ist auch insofern interessant, da durch die Öffnung eines Teils der vorhandenen Imidringe eine Carbonsäuregruppe pro Imidring frei wird, die als Anknüpfungspunkt für Zirkondioxid dienen kann. Es ist also zu erwarten, dass die Zirkondioxidomänen im späteren Hybridmaterial kleiner sind als die Titandioxidomänen. Dies entspricht in vollem Umfang den Ergebnissen der TEM Untersuchung der ZrO_2 haltigen Proben und erklärt auch die in **Kapitel 4.4.3** beschriebenen besseren Filmbildungseigenschaften der Zirkondioxid-Hybridmaterialien.

4.5.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Durch Röntgenspektroskopie lässt sich untersuchen, ob Bereiche eines Materials einer höheren Ordnung unterliegen und somit im zutreffenden Fall kristallin oder im nicht zutreffenden Fall amorph sind. Polyimide gehören zu den amorphen Polymeren, weshalb die organischen Oligoimidbereiche im Hybridmaterial ebenfalls amorph sein sollten. Das größere Interesse galt daher den anorganischen Bereichen im Hybridmaterial. Zu deren Untersuchung wurden von allen Hybridmaterialien Röntgenspektren aufgenommen und ausgewertet. Hierbei wurde aufgrund des äußeren transparenten Erscheinungsbildes und der Synthese durch den Sol-Gel Prozess eine bevorzugt amorphe Struktur erwartet.

Die Messungen erfolgten an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke auf einem Seifert XRD 3000 Pulverdiffraktometer mit einer Cu-K α Röntgenquelle der Wellenlänge 0,154 nm.

Die aufgenommenen Spektren der Hybridmaterialgruppen **HM-2**, **HM-3** und **HM-4** können im Anhang gefunden werden und zeigten den Erwartungen entsprechend durchgehend Verläufe ohne scharfe Peaks und waren somit amorph. Die Spektren der Hybridmaterialgruppe **HM-1** hingegen zeigte ab einem TiO₂ Anteil von 50 Gew.-% deutlich erkennbare Peaks. Da dieser Befund nicht den Erwartungen entsprach, wurden die Spektren genauer ausgewertet, um die Modifikation, den Netzebenenabstand sowie die Größe der kristallinen Bereiche im Detail untersuchen zu können.

Um Kenntnis über die Modifikation der anorganischen Bereiche zu erhalten, wurden die 2 θ Werte von Rutil und Anatase, die die beiden häufigsten Modifikationen von Titandioxid bilden, über die gemessenen Spektren gelegt und den Peaks nach Möglichkeit zugeordnet. **Abb. 4.19** zeigt diese Zuordnung anhand der Spektren der Hybridmaterialgruppe **HM-1** und des Referenzspektrums des Oligoimids **OI-1.8**.

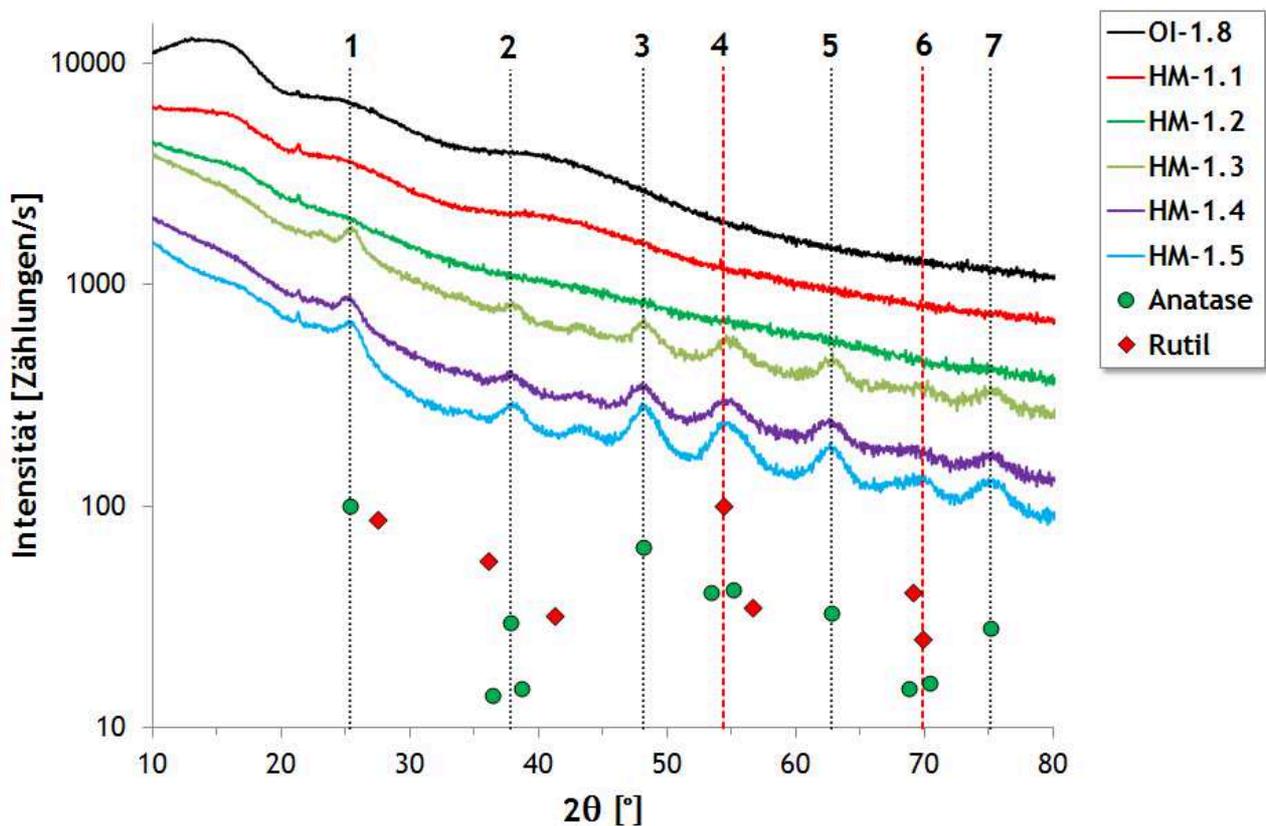


Abb. 4.19: Zuordnung der Rutil und Anatase Peaks zu den Peaks der aufgenommenen Spektren der Hybridmaterialgruppe HM-1 zur Bestimmung der TiO₂ Modifikation.

Wie man anhand obiger Abbildung erkennen kann, können die Peaks der Hybridmaterialien generell denen von Titandioxid zugeordnet werden. Es scheint allerdings so zu sein, dass sich kristalline Bereiche unterschiedlicher Modifikation ausgebildet haben. Die Peaks 1-3, 5 und 7 entsprechen hierbei der Anatase-Modifikation und die Peaks 4 und 6 der Rutil-Modifikation.

Eine Übersicht über die Lage der Peaks und deren Zuordnung zu den jeweiligen Modifikationen gibt Tab. 4.10.

Tab. 4.10: Lage der Peaks der Hybridmaterialien HM-1.3, HM-1.4 und HM-1.5. Die 2θ gemessenen Werte wurden für die Bestimmung der Abstände der Gitterebenen und der Größe der kristallinen Bereiche von Grad in Radiant umgerechnet.

Peak	2θ [°]	θ [°]	θ [Radiant]	2θ _{Theorie} [°]
1 (Anatase)	25,3	12,65	0,221	25,3
2 (Anatase)	37,95	18,975	0,331	37,83
3 (Anatase)	48,05	24,025	0,419	48,09
4 (Rutil)	54,65	27,325	0,477	54,37
5 (Anatase)	62,65	31,325	0,547	62,74
6 (Rutil)	70,05	35,025	0,611	70,05
7 (Anatase)	75	37,5	0,654	75,1

Anhand der Lage der Peaks können nun mittels der Bragg'schen Gleichung (Gl. 4.3) die Abstände d der Kristallgitterebenen berechnet werden.^[72]

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \theta \Leftrightarrow d = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad \text{Gl. 4.3}$$

n : natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d : Abstand zwischen parallelen Gitterebenen

θ : Braggwinkel (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene) in Radiant

Setzt man die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung (0,154 nm), die gefundenen Braggwinkel aus Tab. 4.10 und eine Beugungsordnung von $n = 1$ in Gl. 4.3 ein, so erhält man die Abstände der direkt benachbarten parallelen Gitterebenen. Die Ergebnisse für alle Peaks finden sich in Tab. 4.11.

Tab. 4.11: Die Abstände (Angström) der Gitterebenen für die gefundenen Peaks der Hybridmaterialien HM-1.3, HM-1.4 und HM-1.5 sowie für die entsprechenden Rutil und Anatase Peaks der Theorie.

Peak	$d_{\text{Experimentell}}$ [Å]	d_{Theorie} [Å]
1	3,52	3,52
2	2,37	2,38
3	1,89	1,89
4	1,68	1,69
5	1,48	1,48
6	1,34	1,34
7	1,26	1,26

Die gefundenen experimentellen Abstände der Gitterebenen entsprechen im Rahmen der Ablesegenauigkeit bis auf 0,01 Angström genau den Literaturdaten für die jeweiligen Peaks, was die graphische Zuordnung aus Abb. 4.19 nochmals verifiziert.

Zusätzlich zu den Abständen der Gitterebenen lässt sich aus den aufgenommenen Röntgenspektren außerdem die Größe der kristallinen Bereiche bestimmen. Die Scherrer-Gleichung bietet hierfür den passenden Ansatz (Gl. 4.4)^[73]. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Größe eines Kristalls und der Breite des jeweiligen Peaks im Röntgenspektrum. Da beide Werte negativ korreliert sind, führt ein kleiner kristalliner Bereich zu einer Zunahme der Peakbreite und ein großer kristalliner Bereich zu einer Abnahme der Peakbreite.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Gl. 4.4

D : Durchmesser der kristallinen Bereiche

K : Scherrer-Formfaktor $\approx 0,9$

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

B : Halbwertsbreite des zu untersuchenden Peaks in Radiant

θ : Braggwinkel (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene) in Radiant

Setzt man in diese Gleichung nun den gemessenen Braggwinkel und die gemessene Halbwertsbreite (die Breite des Peaks auf halber Höhe des Maximums) ein, so erhält man die Größe des kristallinen Bereiches. **Tab. 4.12** gibt Auskunft über die berechneten Durchmesser der kristallinen Bereiche der jeweiligen Hybridmaterialien sowie über deren Mittelwerte.

Tab. 4.12: Übersicht über die Durchmesser der kristallinen Bereiche sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen.

Hybridmaterial	Peak	Durchmesser [nm]	Mittelwert [nm]	Standardabweichung [nm]
HM-1.3	1	10,2	7,3	2,0
	2	7,6		
	3	9,7		
	4	5,2		
	5	7,2		
	6	5,3		
	7	5,8		
HM-1.4	1	11,2	8,0	2,0
	2	8,8		
	3	9,4		
	4	6,2		
	5	8,3		
	6	6,0		
	7	6,3		
HM-1.5	1	14,2	10,6	2,2
	2	8,6		
	3	10,9		
	4	8,3		
	5	12,4		
	6	11,1		
	7	8,7		

Die berechneten Durchmesser liegen im Mittel zwischen 5 nm und 14 nm, was auf den ersten Blick nicht mit den Ergebnissen der Transmissions-Elektronenmikroskopie übereinstimmt. Die hier gefundenen Größen der kristallinen Bereiche sind im Durchschnitt wesentlich kleiner als die sichtbaren anorganischen Bereiche in den mikroskopischen Aufnahmen. Die Ergebnisse sind allerdings damit erklärbar, dass die anorganischen Bereiche nicht über ihre gesamte Größe kristallin sind, sondern es innerhalb eines größeren amorphen anorganischen Bereiches kristalline Zentren der hier berechneten Größe gibt.

Des Weiteren ist eine Zunahme der Ausdehnung der kristallinen Bereiche mit steigendem Metalloxidanteil erkennbar. Diese Beobachtung in Kombination mit den Ergebnissen der anderen vollständig amorphen Hybridmaterialgruppen legen den Schluss nahe, dass kristalline Bereiche anscheinend bevorzugt dann auftreten, wenn das Oligoimid über eine zu geringe Konzentration an funktionellen Gruppen verfügt. Die anorganischen Bereiche wachsen dann im Verlauf der Synthese immer stärker an, da keine reaktiven Stellen am Oligomer mehr frei sind

und bilden dann kristalline Bereiche höherer Ordnung aus. Bei der Hybridmaterialgruppe **HM-1** scheint dieser Punkt also zwischen 30 und 50 Gew.-% TiO_2 erreicht zu sein.

Die Tatsache, dass die übrigen Hybridmaterialgruppen keine kristallinen Bereiche ausbilden, scheint wohl an der höheren Zahl an verfügbaren funktionellen Gruppen zu liegen. Die Oligoimide in den zirkondioxidhaltigen Hybridmaterialien (**HM-3** & **HM-4**) verfügen, wie in **Kapitel 4.5.2** gezeigt, durch die Öffnung des Imidringes wohl über mindestens eine zusätzliche Säuregruppe pro Wiederholungseinheit mehr als die Oligoimide in den titandioxidhaltigen Hybridmaterialien, was zur Ausprägung kleinerer anorganischer Bereiche führt. Ein ähnlicher Effekt könnte bei den Hybridmaterialien der Gruppe **HM-2** der Fall sein, nur dass dort die Sulfongruppen des 6FDA-3,3'-DDS Oligoimids zusätzlich zu den endständigen Säuregruppen als funktionelle Gruppen für die Sol-Gel Reaktion zur Verfügung stehen.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) zur quantitativen Bestimmung des realen Metalloxidanteils vorgestellt.

4.5.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile der Hybridmaterialien war für die spätere Interpretation der erreichten Brechungsindizes von elementarer Bedeutung. In dieser Arbeit wurde hierfür die TGA verwendet. Alle Messungen erfolgten an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke auf einem TGA7 der Firma Perkin Elmer.

Bei diesem Verfahren wird eine zu untersuchende Probe auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und deren Masseverlust mittels einer Waage dokumentiert. Um eine verlässliche Aussage über die thermische Stabilität eines Materials zu erhalten, werden die Temperaturen, bei denen sich 5 Gew.-% ($T_{5\%}$) bzw. 10 Gew.-% ($T_{10\%}$) des Materials zersetzt haben, bestimmt. Je höher die besagten Temperaturen, desto größer ist die thermische Stabilität eines Materials. **Abb. 4.20** verdeutlicht diesen Sachverhalt an einer TGA-Messung des 6FDA-3MPD Oligoimids **OI-1.8**.

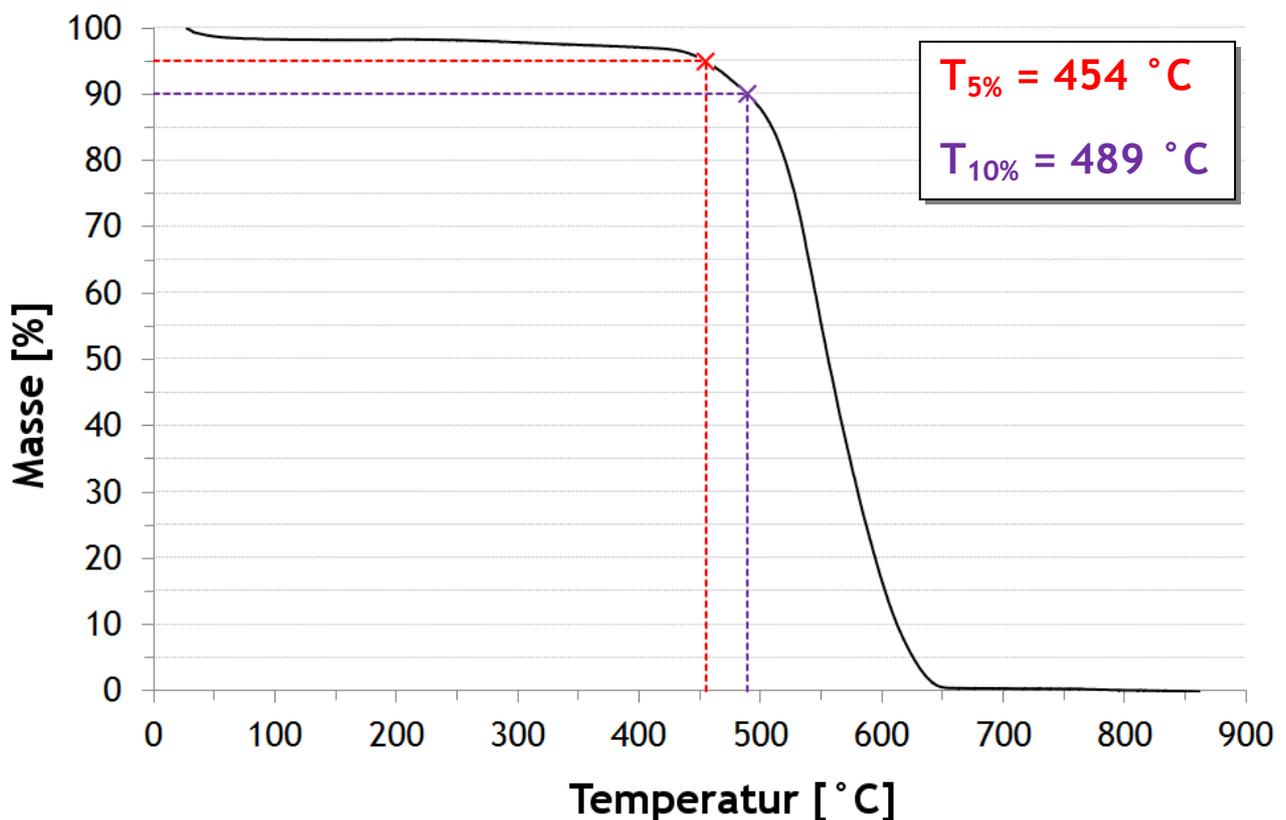


Abb. 4.20: TGA-Messung des 6FDA-3MPD Oligoimids **OI-1.8** mit markierten $T_{5\%}$ und $T_{10\%}$ Werten.

Während die hier eingesetzten Oligoimide bei Temperaturen von über 700 °C unter Luftsauerstoff nahezu vollständig zersetzt werden, sind anorganische Verbindungen wie TiO_2 (Siedepunkt: 2900 °C) und ZrO_2 (Siedepunkt: 5000 °C) bis weit darüber hinaus stabil. Erhitzt man nun ein Hybridmaterial auf über 700 °C, so zersetzen sich die organischen Bestandteile, verflüchtigen sich und werden als Masseverlust registriert. Die anorganische Komponente hingegen verbleibt aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität im Probenhalter und deren Masse kann bestimmt werden. Um einen korrekten Wert zu erhalten, muss von der zuvor bestimmten Masse noch die Zersetzungsrestmasse des Oligoimids abgezogen werden.

Tab. 4.13 gibt eine Übersicht über die thermische Stabilität und die Restmasse der in der Hybridmaterialsynthese eingesetzten Oligoimide. Die grafische Auswertung sowohl der

Oligoimid- als auch sämtlicher Hybridmaterialmessreihen kann im Anhang gefunden werden. Alle Proben wurden stets unter Luftsauerstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 20 °C/min bis 900 °C erhitzt.

Tab. 4.13: Übersicht über $T_{5\%}$ und $T_{10\%}$ Werte sowie die Restmasse der verwendeten Oligoimide.

Oligoimid	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$m_{\text{Zersetzungsrst}}$ [%]
OI-1.8 (6FDA-3MPD)	454	489	0,010
OI-2.1 (6FDA-3,3'-DDS)	490	528	0,003

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, sind beide Oligoimide über einen großen Temperaturbereich ausgesprochen hitzebeständig. Das sulfonhaltige Oligoimid wies aufgrund der sich erst spät zersetzenden Sulfongruppe^[74] um ca. 40 °C höhere $T_{5\%}$ und $T_{10\%}$ Werte auf. Obwohl beide Oligomere nahezu vollständig zersetzt wurden, blieben geringe Mengen an organischen Rückständen übrig, die dann von den jeweiligen anorganischen Rückständen subtrahiert wurden.

Tab. 4.14 zeigt die Ergebnisse der TGA-Messungen für die 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterialien der Gruppe HM-1.

Tab. 4.14: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hybridmaterialgruppe HM-1.

HM-1 (6FDA-3MPD/TiO ₂)					
Hybridmaterial	m_{TiO_2} (Einwaage) [%]	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	m_{TiO_2} (gemessen) [%]	$m_{\text{Abweichung}}$ [%]
HM-1.1	10	145	211	10,03	0,03
HM-1.2	30	450	500	32,45	2,45
HM-1.3	50	265	474	47,89	2,11
HM-1.4	70	87	360	77,28	7,28
HM-1.5	90	691	-	94,36	4,36

„-“: Kann nicht angegeben werden, da der gemessene anorganische Anteil über 90 Gew.-% liegt.

Die gemessenen Titandioxidanteile der Hybridmaterialgruppe HM-1 stimmen mit den eingewogenen Anteilen sehr gut überein. Die größte Abweichung ($m_{\text{Abweichung}}$) zeigt das 70 Gew.-%ige Hybridmaterial HM-1.4 mit einer relativen Abweichung von 7,28 %. Abweichungen in dieser Größenordnung sind für eine TGA Messung durchaus im normalen Bereich, da die Messung durch eine Vielzahl von Faktoren positiv oder negativ beeinflusst werden kann. So kann es

durchaus passieren, dass bei der Zersetzung der organischen Komponente angrenzende anorganische Bereiche mitgerissen werden, was zu einer Verminderung des resultierenden Rückstandes führt. Liegt der gemessene Anteil deutlich über der theoretischen Einwaage, sind die Vermessung ungleich verteilter Hybridmaterialbereiche, die spontane Bildung von Titancarbid oder Fehler bei der Einwaage die wahrscheinlichsten Ursachen.

Die thermische Beständigkeit in Form der $T_{5\%}$ -Werte variieren sehr stark. Bei Werten unter 100 °C sind Lösungsmittelrückstände (n-Butanol, Siedepunkt: 118 °C), die trotz intensiver Trocknung nicht eliminiert werden konnten wahrscheinlich die Hauptursache. Da die anorganischen 3D-Netzwerke bei der Sol-Gel Reaktion sehr rapide gebildet werden, kommt es zur unvermeidbaren Einschließung von Lösungsmittelmolekülen im Netzwerk. Die standardmäßige Trocknung für 24 h bei 150 °C und 80 mbar reichte offenbar nicht aus, um eine vollständige Lösungsmittelfreiheit zu gewährleisten. Da der überwiegende Teil der $T_{5\%}$ -Werte sowie sämtliche $T_{10\%}$ -Werte in einem bedeutend höheren Bereich (265 °C - 691 °C) liegen, ist anzunehmen, dass die Hybridmaterialien selber sehr temperaturstabil sind. Im Vorfeld der Untersuchungen wurde allerdings erwartet, dass zumindest die $T_{10\%}$ -Werte im Bereich der Referenzoligoimide liegen. Da dies insbesondere im Fall von **HM-1.1** und **HM-1.4** nicht der Fall war, wird vermutet, dass während der Sol-Gel Reaktion kein ausreichender Hydrolysegrad erreicht wurde um alle n-Butoxylgruppen des TiO_2 -Netzwerkes abzuspalten, was dann während der TGA-Messung zur Zersetzung dieser Gruppen und zur thermischen Destabilisierung des Hybridmaterials führt.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung der Hybridmaterialgruppe **HM-2** können in **Tab. 4.15** gefunden werden.

Tab. 4.15: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hybridmaterialgruppe **HM-2**.

HM-2 (6FDA-3,3'-DDS/TiO_2)					
Hybridmaterial	m_{TiO_2} (Einwaage) [%]	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	m_{TiO_2} (gemessen) [%]	$m_{Abweichung}$ [%]
HM-2.1	10	322	481	8,14	1,86
HM-2.2	30	175	495	37,32	7,32
HM-2.3	50	169	306	56,07	6,07
HM-2.4	70	457	500	73,52	3,52
HM-2.5	90	-	-	95,19	5,19

„-“: Kann nicht angegeben werden, da der gemessene anorganische Anteil über 95 Gew.-% liegt.

Die Ergebnisse der gemessenen TiO_2 -Anteile der 6FDA-3,3'-DDS Hybridmaterialien liegen auch bei dieser Messung im Rahmen der Messgenauigkeit. Die $T_{5\%}$ -Werte liegen höher als bei den 6FDA-3MPD/ TiO_2 Hybridmaterialien. Dies kann allerdings auch an dem hier vorhandenen höher siedenden Lösungsmittel NMP liegen (Siedepunkt: 203 °C), welches erst später verdampft und somit die $T_{5\%}$ -Werte nach oben treibt. Alle $T_{10\%}$ -Werte, mit Ausnahme von **HM-2.3**, liegen mit 481-500 °C im erwarteten Bereich der Oligoimide. Bei **HM-2.3** scheint, analog zu **HM-1.1**, ebenfalls kein ausreichender Hydrolysegrad erreicht worden zu sein.

Die TGA Ergebnisse der 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterialgruppe **HM-3** können in **Tab. 4.16** gefunden werden.

Tab. 4.16: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hybridmaterialgruppe **HM-3**.

HM-3 (6FDA-3MPD/ZrO₂)					
Hybridmaterial	m_{ZrO2} (Einwaage) [%]	T_{5%} [°C]	T_{10%} [°C]	m_{ZrO2} (gemessen) [%]	m_{Abweichung} [%]
HM-3.1	10	297	389	10,31	0,31
HM-3.2	30	144	283	19,82	10,18
HM-3.3	50	453	511	52,16	2,16
HM-3.4	70	94	400	61,35	8,65
HM-3.5	90	485	589	88,57	1,43

Die gemessenen ZrO₂ Anteile liegen im Gegensatz zu den TiO₂ haltigen Hybridmaterialien tendenziell eher unter den eingewogenen Anteilen. Insbesondere die Hybridmaterialien **HM-3.2** und **HM-3.4** fallen mit einer Abweichung von 10,18 bzw. 8,65 Gew.-% auf. Allerdings lassen sich aufgrund der T_{5%} und T_{10%}-Werte unterschiedliche Ursachen annehmen.

Da bei **HM-3.2** sowohl der T_{5%} als auch der T_{10%} Wert niedrig ist, aber beide deutlich über dem Siedepunkt von n-Butanol liegen, ist anzunehmen, dass während der Synthese kein ausreichender Hydrolysegrad für die vollständige Abspaltung der n-Butoxylgruppen erreicht wurde. Dieser Umstand senkt dann natürlich den realen ZrO₂ Anteil, weil weniger Zirkondioxid gebildet wurde als erwartet.

Bei **HM-3.4** hingegen befindet sich der T_{5%}-Wert mit 94 °C unterhalb des Siedepunktes von n-Butanol und der T_{10%}-Wert mit 400 °C im erwarteten Bereich für vollständig hydrolysierte ZrO₂-Netzwerke. Ursächlich für ein solches Verhalten ist daher wohl eine größere Menge an n-Butanol im Hybridmaterial. Große Mengen an eingeschlossenem Lösungsmittel führen aufgrund der verfälschten Ausgangsmasse ebenfalls zu einer Verminderung des gemessenen Metalloxidanteils, da der Messwert nicht mehr den Anteil von Metalloxid zu Oligoimid, sondern von Metalloxid zur Summe aus Oligoimid und Lösungsmittel angibt.

Die TGA Ergebnisse der 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterialgruppe **HM-4** können in **Tab. 4.17** gefunden werden.

Tab. 4.17: Ergebnisse der TGA-Messungen der Hybridmaterialgruppe **HM-4**.

HM-4 (6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂)					
Hybridmaterial	m_{ZrO2} (Einwaage) [%]	T_{5%} [° C]	T_{10%} [° C]	m_{ZrO2} (gemessen) [%]	m_{Abweichung} [%]
HM-4.1	10	309	342	6,55	3,45
HM-4.2	30	252	331	27,80	2,20
HM-4.3	50	361	422	49,14	0,86
HM-4.4	70	108	265	68,99	1,01
HM-4.5	90	457	533	86,83	3,17

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, stimmen die gemessenen Zirkondioxidanteile sehr gut mit den Einwaagen überein. Allerdings liegen die thermischen Messwerte mit Ausnahme des 90 Gew.-%igen Hybridmaterials **HM-4.5** unter den erwarteten Werten, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf unzureichende Hydrolysegrade zurückzuführen ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die angestrebten Massenanteile der anorganischen Komponenten im Hybridmaterial im Rahmen der Fehlergenauigkeit erreicht wurden. In Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung der Hybridmaterialien lassen sich nun Korrelationen zu den im kommenden Kapitel vorgestellten Brechungsindizes herstellen.

Die thermische Beständigkeit der Hybridmaterialien im angestrebten Temperaturbereich (>200 °C) konnte ebenfalls bestätigt werden. Allerdings beeinflussen eingeschlossene Lösungsmittel und eine unvollständige Kondensation der Metalloxidnetzwerke die thermischen Eigenschaften negativ. Daher sollte die Entwicklung einer geeigneten Trocknungsmethode und die detailliertere Erforschung der Sol-Gel Reaktion im Mittelpunkt nachfolgender Forschung auf diesem Gebiet sein.

Im folgenden Teil werden die optischen Eigenschaften der Hybridmaterialien detailliert untersucht und die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

4.6 Optische Eigenschaften der Hybridmaterialien

In diesem Kapitel werden zunächst Transparenz und Farbigkeit der Hybridmaterialien mit Hilfe der UV/Vis Spektroskopie untersucht. Im Anschluss daran folgt die Bestimmung des Brechungsindex und der optischen Dispersion mittels spektraler Reflektion. Abschließend wird dann ein Vergleich mit den aus dem Stand der Forschung bekannten Polymere und Hybridmaterialien gezogen.

4.6.1 Transparenz und Farbigkeit

Die Transparenz ist zusammen mit dem Brechungsindex das wichtigste Qualitätsmerkmal eines jeden optischen Materials. Je höher die Transparenz ist, desto weniger Licht wird bei der Transmission absorbiert und desto hochwertiger ist das Material. Die synthetisierten Hybridmaterialien sollten daher Transparenzwerte von wenigstens 85 % erreichen, um für optische Anwendungen attraktiv zu sein. Darüber hinaus sollten die Hybridmaterialien eine Cut-Off Wellenlänge unter 400 nm aufweisen, um eine vollständige Farblosigkeit zu gewährleisten.

Der Vergleich zwischen TiO₂- und ZrO₂-haltigen Hybridmaterialgruppen war hierbei von besonderem Interesse, da sich durch die Verwendung von Letzterem eine Steigerung der Transparenz und eine Verminderung der Cut-Off Wellenlänge versprochen wurde. Denn wie aktuelle Studien belegen, absorbieren amorphe Zirkondioxidfilme ausschließlich Licht bis zu einer Wellenlänge von 200 nm und weisen eine Transparenz von über 91 % auf^[75]. Amorphe TiO₂-Filme absorbieren hingegen Licht bis zu einer Wellenlänge von 400 nm und weisen eine Transparenz von 90 % auf^[76].

Zur Bestimmung der Transparenz und der Farbigkeit der synthetisierten Hybridmaterialien wurden von allen in **Kapitel 4.4.2** beschriebenen beschichteten Objektträgern UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Messungen wurden eigenständig auf einem Lambda2S der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Schichtdicke der untersuchten Hybridmaterialbeschichtungen war dabei stets größer als 2 µm. Vor jeder Messung wurde ein Hintergrundspektrum bestehend aus der Umgebungsluft und einem unbeschichteten Objektträger aufgenommen und vom Hybridmaterialspektrum abgezogen. Die so erhaltenen Absorptionsspektren wurden zur Auswertung der Transparenz und der Farbigkeit, wie in **Kapitel 3.2** beschrieben, über die Lambert-Beersche Gleichung (Gl. 3.7) in Transmissionsspektren umgerechnet.

In den Transmissionsspektren wurden dann die Transmission an der Natrium-D-Linie (~589 nm) (Transparenz) und die Cut-Off Wellenlänge bei 50 % Transmission bestimmt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie tabellarisch vorgestellt. Die dazugehörigen Spektren können im Anhang gefunden werden. **Tab 4.18** zeigt die Ergebnisse der 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterialien der Gruppe **HM-1**.

Tab. 4.18: Transparenz und Cut-Off Wellenlänge der Hybridmaterialien der Gruppe HM-1.

HM-1 (6FDA-3MPD/TiO ₂)		
Hybridmaterial	Transparenz [%]	Cut-Off Wellenlänge [nm]
HM-1.1	84	316
HM-1.2	83	313
HM-1.3	82	352
HM-1.4	76	337
HM-1.5	74	334

Die gemessenen Transparenzwerte der Hybridmaterialgruppe HM-1 liegen für alle Proben unterhalb der Zielvorgabe von 85 %. Weiterhin ist festzustellen, dass die Transparenz der Hybridmaterialien mit steigendem TiO₂ Anteil abnimmt. Stellt man eine Verbindung zu den Ergebnissen der Transmissions-Elektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie her, so lässt sich dieser Trend mit der zunehmenden Größe der Titandioxidbereiche erklären. Auch wenn diese noch klein genug sind, um die generelle Transparenz des Materials sicherzustellen, scheint es dort bereits zu Absorptions- und Streueffekten zu kommen, die durch die Kristallinität der Hybridmaterialien HM-1.3 - HM-1.5 noch verstärkt werden.

Die Cut-Off Wellenlängen liegen mit 313 nm - 352 nm deutlich unter der 400 nm Marke und bestätigen damit das farblose Erscheinungsbild der Proben. Es fällt auf, dass die Werte der nicht-kristallinen Materialien HM-1.1 und HM-1.2 unter denen der kristallinen Proben liegen, was vermutlich ebenfalls an der Größe und somit an der erhöhten Absorptionsfähigkeit im UV-Bereich liegt. Ein Trend innerhalb der kristallinen Proben ist hierbei allerdings nicht erkennbar.

Die Ergebnisse der 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterialien der Gruppe HM-2 sind in Tab. 4.19 aufgelistet.

Tab. 4.19: Transparenz und Cut-Off Wellenlänge der Hybridmaterialien der Gruppe HM-2.

HM-2 (6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂)		
Hybridmaterial	Transparenz [%]	Cut-Off Wellenlänge [nm]
HM-2.1	89	338
HM-2.2	89	336
HM-2.3	88	335
HM-2.4	89	327
HM-2.5	88	338

Die Transparenzen der sulfonhaltigen Hybridmaterialien liegen mit 88 % und 89 % deutlich über denen der vorher beschriebenen 3MPD haltigen Hybridmaterialien und ebenfalls über der Zielvorgabe von 85 %. Die Röntgenergebnisse dieser Materialien zeigten ausschließlich amorphe Strukturen, was die Wahrscheinlichkeit streuungsbedingter Transmissionsverluste offenbar deutlich reduziert.

Die Cut-Off Wellenlängen liegen wie auch bei 3MPD Hybridmaterialien unter 400 nm und sind entsprechend ihres Erscheinungsbildes farblos. Die Werte liegen nah beieinander, was für eine homogene Größenverteilung der anorganischen amorphen Bereiche spricht. Vergleicht man diese Werte mit den amorphen 3MPD Hybridmaterialien **HM-1.1** und **HM-1.2** so fällt auf, dass diese niedriger sind als die der sulfonhaltigen Hybridmaterialien. Verantwortlich hierfür ist das 3,3'-DDS Monomer, welches aufgrund der Sulfongruppe bei höheren Wellenlängen absorbiert.^[14]

Tab. 4.20 zeigt die Ergebnisse der 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterialien.

Tab. 4.20: Transparenz und Cut-Off Wellenlänge der Hybridmaterialien der Gruppe **HM-3**.

HM-3 (6FDA-3MPD/ZrO₂)		
Hybridmaterial	Transparenz (589 nm) [%]	Cut-Off Wellenlänge (50 %) [nm]
HM-3.1	91	312
HM-3.2	91	314
HM-3.3	91	316
HM-3.4	85	317
HM-3.5	89	309

Wie man anhand obiger Tabelle sehen kann, liegen die Transparenzwerte bei exzellenten 89-91%. Lediglich **HM-3.4** fällt mit 85 % ein wenig ab, befindet sich damit aber immer noch oberhalb der gewünschten Grenze. Im Vergleich mit den analogen 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterialien (**HM-1**) fällt, wie erwartet, eine deutliche Steigerung der Transparenzwerte und eine homogenere Verteilung der Cut-Off Wellenlängen auf. Wobei die Wellenlängen der **HM-3** Hybridmaterialien nahezu identisch mit den zwei amorphen Hybridmaterialien der **HM-1** Reihe sind. Die kristallinen Proben der **HM-1** Gruppe sind hingegen deutlich höher.

Die Ergebnisse der 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterialien der Gruppe **HM-4** können in **Tab.4.21** gefunden werden.

Tab. 4.21: Transparenz und Cut-Off Wellenlänge der Hybridmaterialien der Gruppe **HM-4**.

HM-4 (6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂)		
Hybridmaterial	Transparenz (589 nm) [%]	Cut-Off Wellenlänge (50 %) [nm]
HM-4.1	89	327
HM-4.2	90	326
HM-4.3	90	326
HM-4.4	90	326
HM-4.5	88	327

Wie man aus obiger Tabelle entnehmen kann, erreichen die **HM-4** Hybridmaterialien exzellente Transparenzwerte von 88 %- 90 % und liegen damit deutlich über der Zielvorgabe. Die Cut-Off Wellenlängen liegen ebenfalls alle im gleichen Bereich und durchgängig unter der 400 nm Marke. Im Vergleich mit den analogen TiO₂ Hybridmaterialien **HM-2** kann eine geringe Steigerung der Transparenz und eine deutliche Verbesserung der Cut-Off Wellenlänge festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Transparenz der amorphen Hybridmaterialgruppen **HM-2**, **HM-3** und **HM-4** wesentlich höher liegen als die der teilweise kristallinen Hybridmaterialgruppe **HM-1**. Dies ist auf die erhöhten Streueffekte der größeren und teilweise kristallinen anorganischen Bereiche zurückzuführen. Innerhalb der amorphen Hybridmaterialgruppen liegen die Transparenzen der 3MPD haltigen Hybridmaterialien geringfügig höher als die der 3,3'-DDS haltigen Hybridmaterialien. Dieser Effekt ist nur bei den ZrO₂-Hybridmaterialien **HM-3** und **HM-4** erkennbar, da die kristalline Beschaffenheit der 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterialien **HM-1** einen Vergleich zu den analogen ZrO₂-Hybridmaterialien **HM-2** unmöglich machen. Außerdem ist festzuhalten, dass die ZrO₂ haltigen Hybridmaterialien geringfügig höhere Transparenzen erreichen als die analogen TiO₂ Verbindungen.

In Bezug auf die Cut-Off Wellenlängen ist eine eindeutige Korrelation zu den eingesetzten Diaminen zu erkennen. Die 3MPD Hybridmaterialien **HM-1** und **HM-3** weisen hierbei deutlich geringere Cut-Off Wellenlängen auf als die 3,3'-DDS haltigen Hybridmaterialien **HM-2** und **HM-4**. Ebenfalls erkennbar ist eine deutlich geringere Cut-Off Wellenlänge bei den Hybridmaterialien **HM-4** im Vergleich zu denen von **HM-2**. Dies kann auf den vorher erwähnten positiven Einfluss von ZrO₂ zurückgeführt werden. Aufgrund des kristallinen Charakters der **HM-1** Reihe wird dieser Einfluss bei den 3MPD haltigen Hybridmaterialien ausschließlich bei den amorphen Proben bestätigt.

Eine Korrelation zwischen dem Metalloxidanteil und der Transparenz bzw. der Cut-Off Wellenlänge ist nur bei der Hybridmaterialgruppe **HM-1** erkennbar. Auch dies ist auf die mit steigendem Anteil zunehmende Größe und Kristallinität der anorganischen Bereiche

zurückzuführen. Bei homogen-amorphen Materialien wie den restlichen Hybridmaterialgruppen konnte dieses Verhalten nicht bestätigt werden.

Nachdem in diesem Kapitel mit der Transparenz und der Farbigkeit bereits zwei wichtige optische Eigenschaften der Hybridmaterialien untersucht und analysiert wurden, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse zu Brechungsindex und optischer Dispersion vorgestellt und besprochen.

4.6.2 Brechungsindex und optische Dispersion

In diesem Abschnitt wird zunächst die Methode vorgestellt, mit welcher die optischen Dispersionsspektren zur Bestimmung der Brechungsindizes und der Abbé-Zahlen aufgenommen wurden. Im Folgenden werden die erhaltenen Messwerte eingehend besprochen und mit besonderem Fokus auf sich ergebende Korrelationen analysiert. Abschließend werden die Ergebnisse mit bekannten Werten aus der aktuellen Forschung verglichen.

4.6.2.1 Spektrale Reflexion

Alle Dispersionsspektren wurden auf einem F20 thin-film analyzer der Firma Filmetrics durchgeführt (Abb. 4.21), welches auf Basis der spektralen Reflexion arbeitet. Als Proben dienten die in Kapitel 4.4.1 vorgestellten beschichteten Si-Wafer.

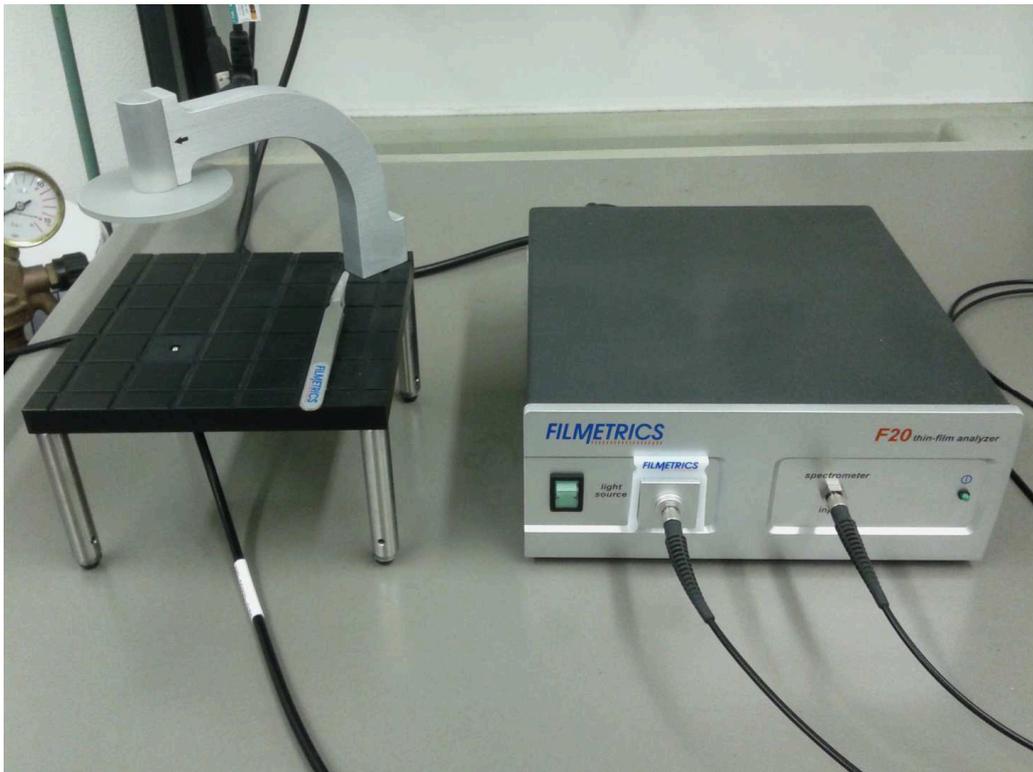


Abb. 4.21: F20 thin-film analyzer der Firma Filmetrics.

Bei der spektralen Reflexion wird ein spiegelnder Silizium-Wafer, welcher mit dem zu untersuchenden Material dünn beschichtet ist, mit elektromagnetischen Wellen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes senkrecht zur Substratoberfläche bestrahlt. Hierbei wird das Licht jeweils an den Grenzflächen Luft/Material und Material/Substrat genau im Einfallswinkel reflektiert und die Intensität des reflektierten Lichtes detektiert. Der Brechungsindex des zu untersuchenden Materials hängt über die Fresnelschen Gleichungen (Gl. 4.5) mit dem Verhältnis aus eingestrahlttem- zu reflektiertem Licht zusammen. Die Fresnelschen Gleichungen beschreiben hierbei die parallelen und senkrechten Anteile der reflektierten Intensität der winkelabhängigen Reflexion.

$$r_s = \left(\frac{I_r}{I_0}\right)_s = \frac{n_1 \cdot \cos \alpha - n_2 \cdot \cos \beta}{n_1 \cdot \cos \alpha + n_2 \cdot \cos \beta}$$

Gl. 4.5

$$r_p = \left(\frac{I_r}{I_0}\right)_p = \frac{n_2 \cdot \cos \alpha - n_1 \cdot \cos \beta}{n_2 \cdot \cos \alpha + n_1 \cdot \cos \beta}$$

$n_{1,2}$: Brechungsindizes der beteiligten Materialien

α : Einfallswinkel des Lichtstrahls

β : Ausfallswinkel des reflektierten Lichtstrahls

$r_{s,p}$: Verhältnis der reflektierten (I_r) und eingestrahlten (I_0) Intensitäten der senkrechten und parallelen Anteile

Aufgrund des speziellen Messarrangements des F20, bei dem die Lichtquelle ausschließlich senkrecht auf die Probe strahlt, ist der Einfallswinkel α gleich dem Ausfallswinkel β . Daher können diese aus obiger Gleichung eliminiert werden und senkrechte und parallele Anteile gleichgesetzt werden, was zu folgender Vereinfachung führt (Gl. 4.6).

$$R = r^2 = \left(\frac{I_r}{I_0}\right)^2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

Gl. 4.6

R : Verhältnis der eingestrahlten und reflektierten Intensitäten

Bei Kenntnis des Brechungsindex des Substrats kann nun aus der reflektierten Intensität der Brechungsindex des zu untersuchenden Materials generiert werden. Abb. 4.22 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

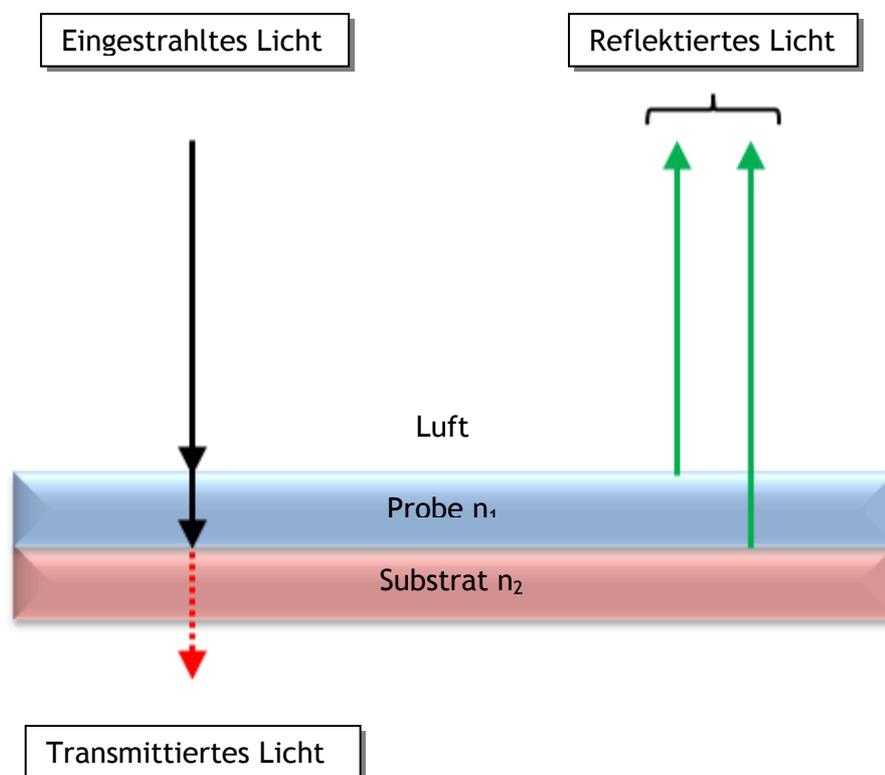


Abb. 4.22: Schema der spektralen Reflexion.

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit des Gerätes wurden jeweils drei Wafer mit einer Lösung aus PMMA und Polycarbonat beschichtet und vermessen. Hierbei wurden auf jedem Wafer Messungen an drei verschiedenen Positionen durchgeführt. Da die Spektren der Messungen innerhalb der Wafer jeweils identisch waren, wurden für die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen nur die Messungen der verschiedenen Wafer berücksichtigt. Die Ergebnisse gibt Tab. 4.22 wieder. Die Dispersionsspektren dieser und aller anderen Messungen können im Anhang gefunden werden.

Tab. 4.22: Ergebnisse der Referenzmessungen an PMMA und Polycarbonat. Die Messwerte sind Mittelwerte der Messungen an drei verschiedenen Wafern, die jeweils mit einer Stammlösung aus PMMA und PC beschichtet wurden. (n_D : Brechungsindex an der Natrium-D-Linie, V_e : Abbé-Zahl)

Polymer	n_D (Gemessen)	V_e (Gemessen)	n_D (Literatur) ^[6]	V_e (Literatur) ^[6]
PMMA	1,49 (0,02 %)	50 (13 %)	1,49	58
Polycarbonat	1,59 (0,22 %)	27 (21 %)	1,59	30

„()“: relative Standardabweichung der Messwerte.

Wie man sehen kann, stimmen die gemessenen Brechungsindizes bei minimalem Fehler genau mit den Literaturwerten überein. Die gemessenen Abbé-Zahlen befinden sich im Rahmen der Fehlergenauigkeit ebenfalls im Bereich der Literaturdaten.

Als weitere Referenz wurden die Dispersionsspektren der verwendeten Oligoimide aufgenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.23.

Tab. 4.23: Ergebnisse der Messungen der Oligoimide. Die Messwerte sind Mittelwerte der Messungen an zwei verschiedenen Wafern, die jeweils mit einer Stammlösung der jeweiligen Oligoimide beschichtet wurden. (n_D : Brechungsindex an der Natrium-D-Linie, V_e : Abbé-Zahl)

Oligoimid	Zusammensetzung	n_D	V_e
OI-1.8	6FDA-3MPD	1,55 (0,38 %)	30 (23 %)
OI-2.1	6FDA-3,3'-DDS	1,61 (0,04 %)	14 (3 %)

„()“: relative Standardabweichung der Messwerte.

Die Brechungsindizes und Abbé-Zahlen der Oligoimide befinden sich im erwarteten Bereich. Der Brechungsindex von Oligoimid OI-2.1 entspricht exakt den Messergebnissen vorheriger Arbeiten^[30, 65]. Für Oligoimid OI-1.8 konnten keine Literaturdaten gefunden werden, aber die Ergebnisse sind in Bezug auf ihre chemische Struktur plausibel. Da das Oligoimid keinerlei Heteroatome großer Dichte besitzt, erwartet man einen geringeren Brechungsindex und eine höhere Abbé-Zahl im Vergleich zum sulfonhaltigen Oligoimid OI-2.1.

Nachdem die Messmethode vorgestellt und anhand von Referenzmessungen verifiziert wurde, konnten nun die Hybridmaterialien vermessen werden.

4.6.2.2 Ergebnisse der Hybridmaterialien

Der Brechungsindex und die optische Dispersion sind neben der Transparenz und der Farbigkeit eines Materials seine wichtigsten optischen Eigenschaften. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung möglichst hochbrechender Materialien lag, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Dispersionsmessungen und die Einflüsse der verschiedenen beteiligten Komponenten auf den Brechungsindex der Hybridmaterialien vorgestellt und analysiert.

Aufgrund des höheren Brechungsindex von Titandioxid ($n_D = 2,4 - 2,7$) im Vergleich zu Zirkondioxid ($n_D = 2,2$) wurden bei den TiO_2 -haltigen Hybridmaterialien ebenfalls höhere Brechungsindizes erwartet als bei den ZrO_2 -haltigen Hybridmaterialien. Analog dazu wurde ein höherer Brechungsindex für die Materialien mit schwefelhaltigem Oligoimid **OI-2.1** erwartet, da dieses ebenfalls einen höheren Brechungsindex besitzt ($n_D = 1,61$) als das 3MPD haltige Oligoimid **OI-1.8** ($n_D = 1,55$). Kombiniert man beide Annahmen, so sollten die 6FDA-3,3'-DDS/ TiO_2 Hybridmaterialien **HM-2** die höchsten- und die 6FDA-3MPD/ ZrO_2 Hybridmaterialien **HM-3** die niedrigsten Brechungsindizes aufweisen. Generell wurde erwartet, dass der Einfluss der anorganischen Komponente auf den Brechungsindex stärker sein würde als der der organischen Komponente. Deswegen wurde vermutet, dass die 6FDA-3MPD/ TiO_2 Hybridmaterialien **HM-1** höhere Brechungsindizes aufweisen würden als die 6FDA-3,3'-DDS/ ZrO_2 Hybridmaterialien **HM-4**.

Für die Abbé-Zahlen wurde aufgrund der positiven Korrelation zwischen Brechungsindex und optischer Dispersion der genau gegenteilige Verlauf erwartet.

Von jedem Hybridmaterial wurden jeweils zwei Wafer beschichtet und an drei verschiedenen Positionen auf dem Wafer Messungen vorgenommen. Wie bei den Referenzmessungen auch, waren die Messungen innerhalb eines Wafers jeweils identisch, weswegen nur jeweils eine Messung pro Wafer in die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen einbezogen wurde. Aufgrund des besonders hohen Brechungsindex von Hybridmaterial **HM-2.5** wurde dieses Ergebnis anhand von Messungen an 6 beschichteten Wafern überprüft.

Tab. 4.24 gibt die Ergebnisse sämtlicher Messungen der in dieser Arbeit synthetisierten Hybridmaterialien wieder und setzt sie in Bezug zu ihrem theoretischen und dem experimentell bestimmten Massenanteil an Metalloxid (vgl. **Kapitel 4.5.4**).

Tab. 4.24: Ergebnisse der Messungen der Hybridmaterialien. Die Messwerte sind Mittelwerte der Messungen an zwei verschiedenen Wafern, die jeweils mit der Reaktionslösung der jeweiligen Hybridmaterialien beschichtet wurden. (m_{MO} (Einwaage): Eingewogene relative Masse an Metalloxid, m_{MO} (Real): Experimentell bestimmte relative Masse an Metalloxid, n_D : Brechungsindex an der Natrium-D-Linie, V_e : Abbé-Zahl)

Hybridmaterial	Zusammensetzung	m_{MO} (Einwaage) [%]	m_{MO} (Real) [%]	n_D	V_e
HM-1.1	6FDA-3MPD/TiO ₂	10	10,03	1,60 (0,13 %)	15 (6 %)
HM-1.2	6FDA-3MPD/TiO ₂	30	32,45	1,67 (0,17 %)	18 (10 %)
HM-1.3	6FDA-3MPD/TiO ₂	50	47,89	1,71 (0,21 %)	20 (13 %)
HM-1.4	6FDA-3MPD/TiO ₂	70	77,28	1,76 (0,37 %)	13 (10 %)
HM-1.5	6FDA-3MPD/TiO ₂	90	94,36	1,93 (0,23 %)	19 (12 %)
HM-2.1	6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂	10	8,14	1,68 (0,21%)	9 (29 %)
HM-2.2	6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂	30	37,32	1,74 (0,44 %)	8 (3 %)
HM-2.3	6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂	50	56,07	1,79 (0,26 %)	13 (14 %)
HM-2.4	6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂	70	73,52	1,91 (0,11 %)	13 (4 %)
HM-2.5	6FDA-3,3'-DDS/TiO ₂	90	95,19	2,02 (0,19 %)*	27 (21 %)
HM-3.1	6FDA-3MPD/ZrO ₂	10	10,31	1,58 (0,11 %)	28 (2 %)
HM-3.2	6FDA-3MPD/ZrO ₂	30	19,82	1,63 (0,10 %)	20 (9 %)
HM-3.3	6FDA-3MPD/ZrO ₂	50	52,16	1,67 (0,07 %)	23 (21 %)
HM-3.4	6FDA-3MPD/ZrO ₂	70	61,35	1,70 (0,29 %)	35 (7 %)
HM-3.5	6FDA-3MPD/ZrO ₂	90	88,57	1,75 (0,69 %)	31 (17 %)
HM-4.1	6FDA-3,3'-DDS/ZrO ₂	10	6,55	1,64 (0,18 %)	26 (0 %)
HM-4.2	6FDA-3,3'-DDS/ZrO ₂	30	27,80	1,66 (0,05 %)	24 (5 %)
HM-4.3	6FDA-3,3'-DDS/ZrO ₂	50	49,14	1,70 (0,13 %)	22 (4 %)
HM-4.4	6FDA-3,3'-DDS/ZrO ₂	70	68,99	1,73 (0,11 %)	39 (4 %)
HM-4.5	6FDA-3,3'-DDS/ZrO ₂	90	86,83	1,78 (0,15 %)	24 (16 %)

„*“: Mittelwert und Standardabweichung aus sechs Messungen an sechs verschiedenen Wafern beschichtet mit einer Charge.

„()“: Relative Standardabweichung der Messwerte.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, stimmen die Messungen der verschiedenen Wafer in Bezug auf den Brechungsindex exzellent überein. Die Abbé-Zahlen der Hybridmaterialien sind größeren Schwankungen unterworfen, wobei die Abweichungen im Bereich der Referenzmessungen liegen.

Um die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf den Brechungsindex zu verdeutlichen folgt nun eine graphische Auswertung der obigen Messergebnisse.

4.6.2.3 Einfluss der Metalloxide auf den Brechungsindex

Um den Einfluss der Metalloxide auf den Brechungsindex zu verdeutlichen, wurden in **Abb. 4.23** die Brechungsindizes der Hybridmaterialreihen gegen die experimentell ermittelten Massenanteile der jeweiligen Diamine aufgetragen.

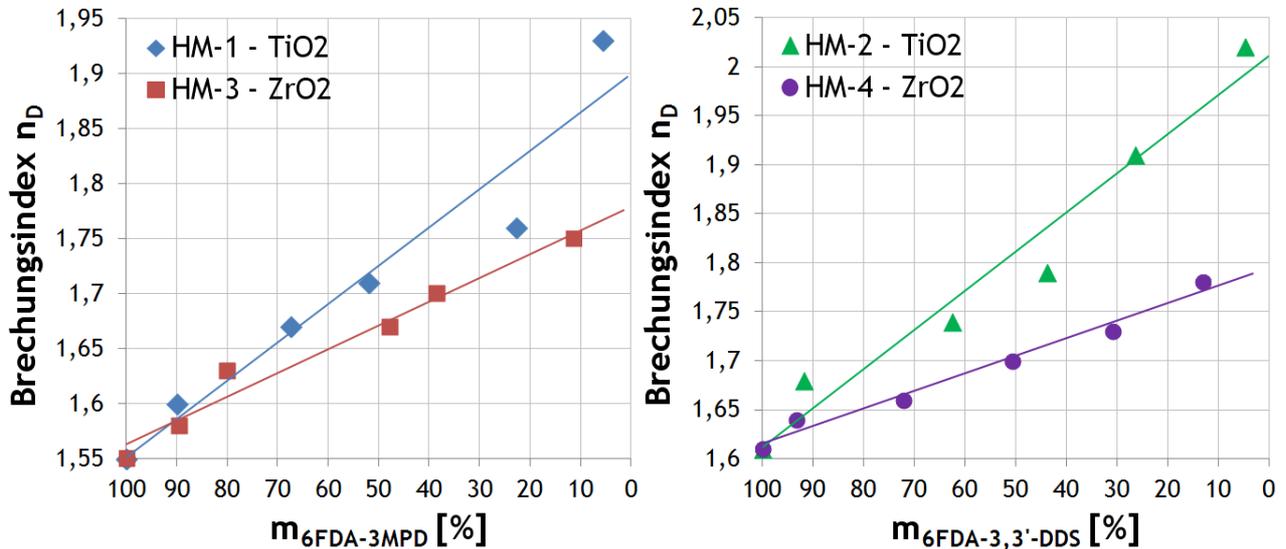


Abb. 4.23: Graphische Auswertung zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Metalloxide auf den Brechungsindex.

Im linken Diagramm sieht man die Messreihen der 6FDA-3MPD/TiO₂ **HM-1** und 6FDA-3MPD/ZrO₂ **HM-3** Hybridmaterialien und im rechten Diagramm die der 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ **HM-2** und 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ **HM-4** Hybridmaterialien. Die experimentellen Ergebnisse legen aufgrund der linearen Verläufe sämtlicher Messreihen einen linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Massenanteil der anorganischen Komponente nahe. Wie man sehen kann, steigen die Brechungsindizes aller Messreihen mit steigendem Anteil an anorganischer Komponente an. Während der Anstieg des Brechungsindex bei den TiO₂-haltigen Hybridmaterialien sehr stark ausfällt, ist er bei den ZrO₂-haltigen Hybridmaterialien deutlich schwächer ausgeprägt. Dies spiegelt sich dann auch in den Anfangs- und Endwerten wieder. Lagen die Brechungsindizes der 10 Gew.-%igen Messpunkte **HM-1.1** ($n_D = 1,60$) und **HM-3.1** ($n_D = 1,58$) sowie **HM-2.1** ($n_D = 1,68$) und **HM-4.1** ($n_D = 1,64$) der Hybridmaterialien noch relativ nah beieinander, so unterschieden sich die 90 Gew.-%igen Messpunkte **HM-1.5** ($n_D = 1,93$) und **HM-3.5** ($n_D = 1,75$) sowie **HM-2.5** ($n_D = 2,02$) und **HM-4.5** ($n_D = 1,78$) schon deutlicher voneinander. Somit liegen die Brechzahlen der TiO₂-haltigen Hybridmaterialien der jeweils gleichen Massenzusammensetzung eindeutig über denen der ZrO₂-haltigen Hybridmaterialien. Dieses Ergebnis entspricht voll und ganz den vorher formulierten Erwartungen, wobei die Brechungsindizes der 70 & 90 Gew.-%igen ZrO₂-haltigen Hybridmaterialien bedingt durch den leicht erniedrigten realen Massenanteil im Vergleich mit denen der TiO₂-haltigen Hybridmaterialien gleichen Massenanteils ein wenig zu tief liegen.

Ergänzend hierzu beschäftigt sich der nächste Abschnitt mit Untersuchungen zum Einfluss der verwendeten Diamine auf den Brechungsindex.

4.6.2.4 Einfluss der Diamine auf den Brechungsindex

Um den Einfluss der in der Oligoimidsynthese verwendeten Diamine auf den Brechungsindex der Hybridmaterialien zu untersuchen, wurden die Brechungsindizes sowohl der TiO_2 -haltigen Hybridmaterialien **HM-1** & **HM-2**, als auch die der ZrO_2 -haltigen Hybridmaterialien **HM-3** & **HM-4** gegen den experimentell bestimmten Massenanteil des jeweiligen Metalloxids aufgetragen (Abb. 4.24).

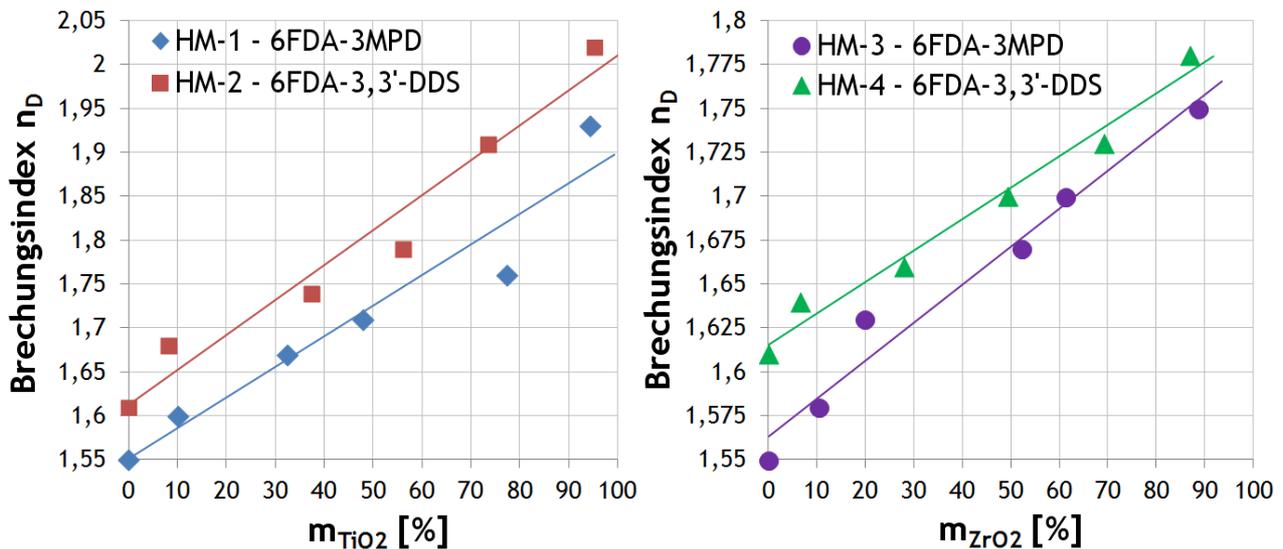


Abb. 4.24: Graphische Auswertung zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Diamine auf den Brechungsindex.

Aus obiger Abbildung ist sehr gut ersichtlich, dass die 3,3'-DDS-haltigen Hybridmaterialien **HM-2** & **HM-4** wie erwartet höhere Brechzahlen aufweisen als die analogen 3MPD-haltigen Hybridmaterialien. Ebenfalls gut ersichtlich ist die Wirkweise der organischen und der anorganischen Komponente auf den Brechungsindex. Während die organische Komponente den Basisbrechungsindex des Materials vorgibt ($n_{D(6\text{FDA-3MPD})} = 1,55$; $n_{D(6\text{FDA-3,3'-DDS})} = 1,61$) steigert die anorganische Komponente den Brechungsindex linear mit steigendem Massenanteil. Bemerkenswert ist, dass die Ausgleichsgeraden der Hybridmaterialien mit Titandioxid nahezu parallel verlaufen bzw. im späteren Verlauf leicht divergieren. Eigentlich würde man mit abnehmendem Anteil an Oligoimid eine Angleichung beider Geraden erwarten, da aufgrund des schwindenden Anteils an Oligoimid auch dessen Einfluss abnehmen sollte. Ein Grund dafür kann der höhere Brechungsindex von TiO_2 gegenüber ZrO_2 sein, infolgedessen ein konvergierender Verlauf erst bei deutlich höheren Brechzahlen gefunden werden kann. Bei ZrO_2 tritt besagter Effekt bereits bei niedrigeren Brechungsindizes auf, ist allerdings bei den ZrO_2 -haltigen Hybridmaterialien auch nur schwach vorhanden. Dies könnte der Tatsache geschuldet sein, dass anorganische und organische Phasen bei den hier vorgestellten Hybridmaterialien nicht einfach gemischt-, sondern durch die Sol-Gel Reaktion zu einem neuen, einzigartigen Material verbunden wurden, welche dadurch neuartige Eigenschaften besitzen. Dieser synergetische Effekt führt dazu, dass die 6FDA-3,3'-DDS/ TiO_2 Hybridmaterialien wirklich außergewöhnlich hohe Brechungsindizes, bezogen auf den jeweiligen Massenanteil an Metalloxid, aufweisen.

Die Abbé-Zahlen verhalten sich genau entgegengesetzt zu den Brechungsindizes. Wie erwartet zeigen die 6FDA-3MPD/ ZrO_2 Hybridmaterialien **HM-3** die höchsten Abbé-Zahlen und die 6FDA-3,3'-DDS/ TiO_2 Hybridmaterialien **HM-2** die niedrigsten.

Um eine objektive Bewertung der Ergebnisse vornehmen zu können folgt im nächsten Kapitel ein Vergleich mit Polymeren und Hybridmaterialien aus dem „Stand der Forschung“ (**Kapitel 2.3**).

4.6.2.5 Vergleich mit dem „Stand der Forschung“

Um die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Hybridmaterialien mit den kommerziellen Kunststoffen und den Materialien aus der neuesten Forschung miteinander vergleichen zu können, wurde ein Abbé-Diagramm erstellt (Abb. 4.25). Ein Abbé-Diagramm stellt den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Abbé-Zahl dar. Hierzu wurden alle 90 Gew.-%igen Hybridmaterialien der Messreihen HM-1-HM-4 und alle in Kapitel 2.3 vorgestellten Materialien, für die eine Abbé-Zahl verfügbar war, in dieses Diagramm integriert.

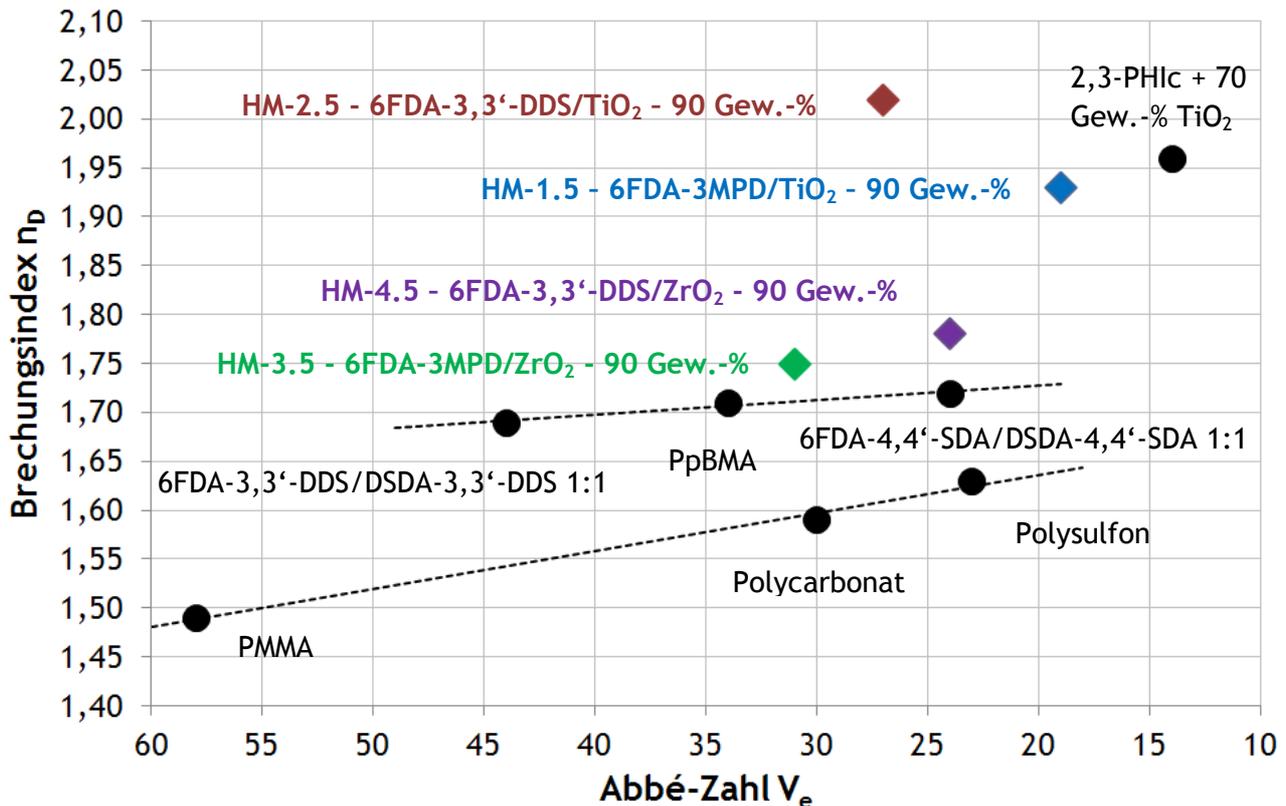


Abb. 4.25: Abbé-Diagramm zum Vergleich der optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Hybridmaterialien und der Materialien aus Kapitel 2.3.

Das Abbé-Diagramm zeigt, bezogen auf den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Abbé-Zahl, drei verschiedene Gruppen. Kommerzielle Polymere (Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polysulfon), neuartige speziell hochbrechende Polymere (6FDA-3,3'-DDS/DSDA-3,3'-DDS 1:1, Polypentabromophenylmethacrylat, 6FDA-4,4'-SDA/DSDA-4,4'-SDA 1:1) und die hochbrechenden Hybridmaterialien aus dieser Arbeit sowie der neuesten Forschung (2,3-PHlc + 70 Gew.-% TiO₂). Wie man sehr gut erkennen kann, besteht bei den ersten beiden Materialgruppen ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Abbé-Zahl, welcher erst durch die jeweils nächste Generation überwunden werden konnte. Stellen die neuartigen hochbrechenden Polymere eine deutliche Verbesserung gegenüber den kommerziellen dar, konnten deren Eigenschaften erst durch die Entwicklung von Hybridmaterialien übertroffen werden.

Wie man sehen kann, haben sämtliche in dieser Arbeit hergestellten 90 Gew.-%igen Hybridmaterialien höhere Brechungsindizes als sowohl die kommerziellen- als auch die hochbrechenden Polymere. Die ZrO₂-haltigen Hybridmaterialien liegen mit Brechungsindizes von $n_D = 1,75$ (HM-3.5) und $n_D = 1,78$ (HM-4.5) nicht im angestrebten Bereich oberhalb von $n_D = 1,85$. Bezieht man allerdings die exzellenten Transparenzwerte, die vollkommene Farblosigkeit

und die geringe optische Dispersion mit ein, so erweisen sich auch diese Materialien als den kommerziellen und hochbrechenden Kunststoffen überlegen.

Die TiO₂-haltigen Hybridmaterialien weisen hingegen exzellente Brechungsindizes auf. Liegt das 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterial **HM-1.5** mit einem Brechungsindex von $n_D = 1,93$ noch um 0,3 niedriger als das bis dato am höchsten brechende Hybridmaterial „2,3-PHlc +70 Gew.-%“, so weist das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial **HM-2.5** mit einem Brechungsindex von $n_D = 2,02$ den nach aktuellem Stand der Forschung höchsten jemals gemessenen Brechungsindex für Polymere und Hybridmaterialien auf. Die Abbé-Zahl von Hybridmaterial **HM-1.5** liegt mit einem Wert von $V_e = 19$ im erwarteten Bereich und ist damit besser als bei vergleichbaren Hybridmaterialien aus dem „Stand der Forschung“. Hybridmaterial **HM-2.5** hingegen weist für seinen hohen Brechungsindex mit einem Wert von $V_e = 27$ eine bemerkenswert hohe Abbé-Zahl auf.

Zur Überprüfung der außergewöhnlichen Eigenschaften von Hybridmaterial **HM-2.5** wurde daher, wie vorher erwähnt, eine größere Probenanzahl vermessen. Die Ergebnisse dazu finden sich im kommenden Kapitel.

4.6.2.6 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von Hybridmaterial **HM-2.5** zu verifizieren, wurden sechs Wafer mit ein und derselben in **Kapitel 4.3** beschriebenen Reaktionslösung beschichtet. Hierzu wurde das unter **Kapitel 4.4.1** beschriebene Verfahren zur Beschichtung von Si-Wafern verwendet. Die verwendete Rotationsgeschwindigkeit lag dabei stets bei 400 rpm, die Rotationsbeschleunigung bei 100 rpm/s, die Rotationsdauer bei 40 Sekunden und das aufgebrauchte Volumen bei 0,5 mL. Die Schichtdicken der einzelnen Proben sind in **Tab. 4.25** aufgelistet.

Tab. 4.25: Schichtdicken der 90 Gew.-%igen **HM-2.5** Hybridmaterialbeschichtungen. Das Probenvolumen lag stets bei 0,5 mL. Die Mittelwerte der Schichtdicken wurden anhand von fünf gleichmäßig über den Wafer verteilten Stellen berechnet.

Probenbezeichnung	Ø Schichtdicke [nm]
HM-2.5a	103,6 (3,9 %)
HM-2.5b	104,8 (2,4 %)
HM-2.5c	103,7 (1,3 %)
HM-2.5d	102,2 (3,2 %)
HM-2.5e	103,1 (1,8 %)
HM-2.5f	104,2 (3,6 %)

Wie man sehen kann unterscheiden sich die Schichtdicken der einzelnen Proben nur marginal von einander und können daher als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit wurden mittels spektraler Reflexion Dispersionspektren aller Proben aufgenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse der Messungen befinden sich im folgenden Abbé-Diagramm (Abb. 4.26).

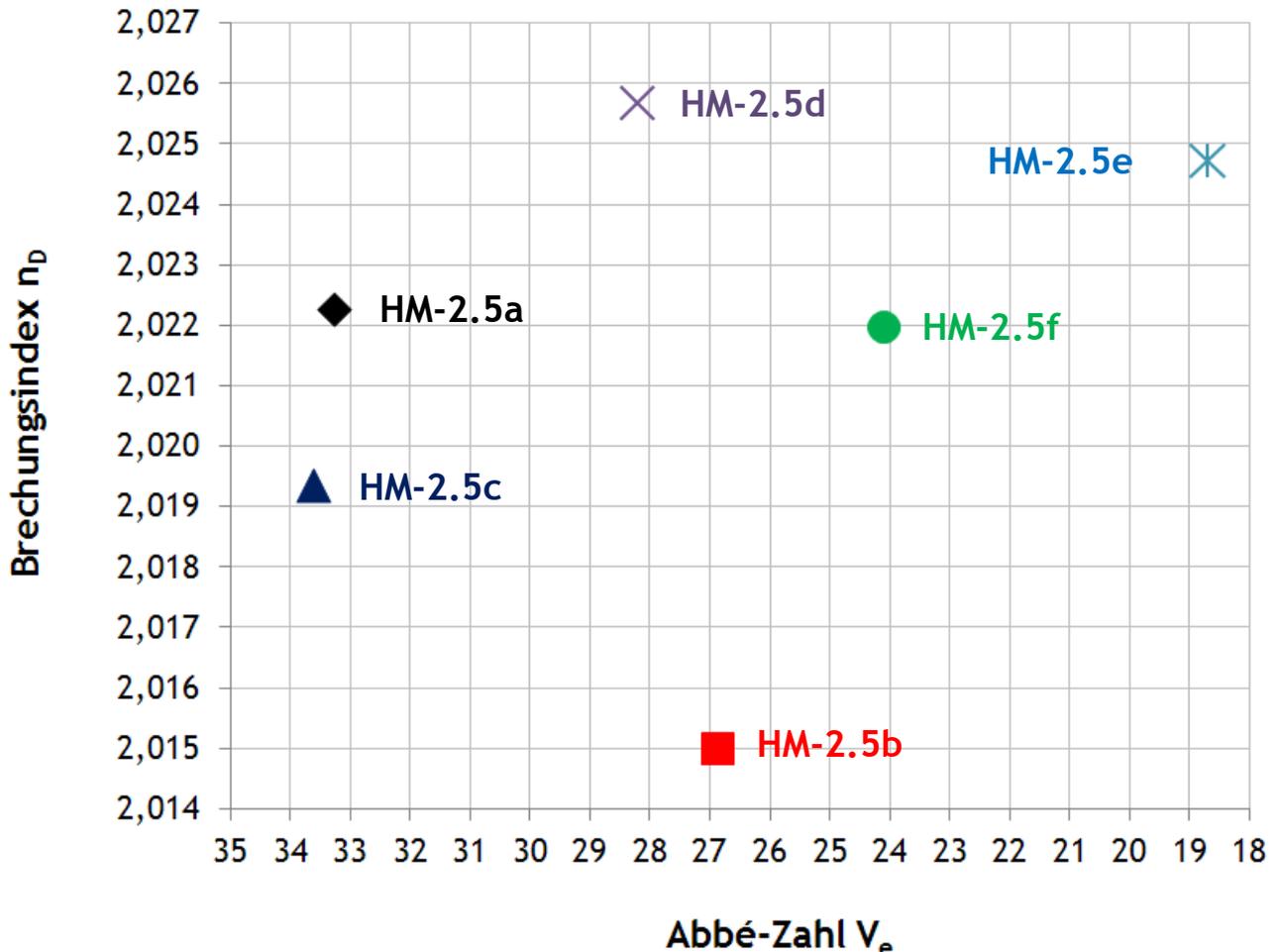


Abb. 4.26: Abbé-Diagramm der 90 Gew.-%igen 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterialproben HM-2.5a - HM-2.5f zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Wie man in obiger Abbildung erkennen kann sind die gemessenen Brechungsindizes der verschiedenen Proben nahezu identisch. Die relative Standardabweichung beträgt lediglich 0,19 %. Dieses Ergebnis bestätigt den außerordentlichen Brechungsindex von $n_D = 2,02$ und scheint somit glaubhaft. Die Abweichung der Abbé-Zahlen hingegen ist, wie auch bei den Messungen der anderen Hybridmaterialien, deutlich größer. Die Spannweite geht von maximal $V_e = 34$ bis zu einem Minimalwert von $V_e = 19$. Die relative Standardabweichung ist mit einem Wert von 21 % dementsprechend hoch. In Anbetracht der Ergebnisse anderer TiO₂-Hybridmaterialien und insbesondere der der HM-2 Messreihe, die Werte von $V_e = 8-13$ aufweisen, erscheint der Mittelwert von $V_e = 27$ des HM-2.5 Hybridmaterials als nicht realistisch. Daher stellt der Minimalwert von $V_e = 19$ für HM-2.5e wohl den plausibelsten Wert dar.

Die Abweichungen der Abbé-Zahlen wurden auch schon bei anderen Messmethoden, wie der Ellipsometrie beobachtet und scheinen daher präparativer Natur zu sein^[77]. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür liegt in der nicht automatisierten Aufbringung der

Reaktionslösung auf den Wafer. Durch die manuelle Handhabung entstehen immer wieder unterschiedliche Rotationsmuster, die offenbar den Verlauf der Dispersionskurve beeinflussen. Es ist daher anzunehmen, dass die Abweichung bei einem automatisierten Verfahren abnehmen würde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Abbé-Zahlen aufgrund von präparativen Unwägbarkeiten nicht sehr aussagekräftig sind. Weitaus wichtiger ist allerdings, dass der sehr hohe Brechungsindex von $n_D = 2,02$ des Hybridmaterials **HM-2.5** durch die Reproduzierbarkeitsmessungen zweifelsfrei verifiziert werden konnte. Hybridmaterial **HM-2.5** besitzt damit den, nach aktuellem Stand der Forschung, höchsten Brechungsindex im Bereich der Polymere und Hybridmaterialien.

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten hochbrechende Hybridmaterialien mit exzellenten optischen und thermischen Eigenschaften erfolgreich synthetisiert- und deren Morphologie eingehend untersucht werden. Hierbei wiesen insbesondere die TiO_2 -haltigen Hybridmaterialien sehr hohe Brechungsindizes ($n_D \gg 1,9$) auf. Die ZrO_2 -haltigen Hybridmaterialien blieben dagegen hinter den Erwartungen zurück und konnten die erhoffte Marke von $n_D = 1,85$ nicht erreichen. Da diese Materialien aber in allen anderen Bereichen, wie z.B. Filmbildungseigenschaften, Transparenz und optische Dispersion den TiO_2 -haltigen Hybridmaterialien überlegen sind, sind sie weiterhin von höchstem Interesse.

Die Steigerung des Brechungsindex von ZrO_2 -haltigen Hybridmaterialien sollte daher im Vordergrund nachfolgender Forschung auf diesem Gebiet stehen. Eine genauere Kenntnis der Vorgänge während der Sol-Gel Reaktion wäre dabei wünschenswert, da sie sich, wie die FT-IR Messungen belegen, gerade im Verbund mit Oligoimiden deutlich von denen der Titandioxid Sol-Gel Reaktion unterscheiden.

Zum besseren Verständnis der Morphologie von Zirkondioxid-Hybridmaterialien wären High-Resolution Transmissions-Elektronenmikroskopische (HRTEM) Aufnahmen sehr hilfreich. Diese Mikroskope erlauben die Auflösung von Strukturelementen bis zu einer Größe von 2 nm. Da die anorganischen Bereiche der Hybridmaterialien im Bereich von 2-6 nm lagen, könnten mit dieser Analysemethode tiefergehende Einblicke in die chemische Struktur gewonnen werden.

Die TGA Messungen haben gezeigt, dass die Hydrolyse der Zirkondioxidbereiche nicht vollständig verläuft, was in der Konsequenz zu geringeren Brechungsindizes führt. Die Kontrolle der Hydrolysereaktion ist daher von signifikanter Bedeutung, um das Potential dieser Materialien voll auszuschöpfen. Zusätzlich zu der nicht vollständig ablaufenden Hydrolyse, ist die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Trocknung der Hybridmaterialien von großem Interesse. Denn wie die TGA-Messungen ebenfalls gezeigt haben, können die Lösungsmittelrückstände bei der derzeitigen Trocknung nicht vollständig entfernt werden.

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Brechungsindizes sowohl der Titandioxid-, als auch der Zirkondioxid-Hybridmaterialien liegt in der Synthese neuer hochbrechender Oligoimide. Durch die Integration größerer Mengen von Sulfongruppen kann der Brechungsindex der Oligoimide, und in Folge dessen auch der Hybridmaterialien, weiter erhöht werden, ohne deren exzellente Farbeigenschaften zu verändern.

Darüber hinaus ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Hybridmaterialien von großer Wichtigkeit. Ein Ansatz wäre die Synthese von hochbrechenden Polyimiden mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen. Wie in **Kapitel 2.3.3** gezeigt, griffen Chen et al diesen Ansatz erfolgreich auf^[34]. Allerdings konnten auf diesem Wege nur 70 Gew.-% TiO_2 in das Hybridmaterial integriert werden und die Materialien waren aufgrund der vielen Ethergruppen im Polyimid allesamt gelb. Die Synthese eines sulfonhaltigen Polyimids mit einer noch weiter erhöhten Anzahl an funktionellen Gruppen könnte in diesem Bereich sehr gute Ergebnisse liefern.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Dislich, *Kunststoffe in der Optik*, Angewandte Chemie, **1979**, 91, 52-61.
- [2] Evonik, *Ein Pionier der Methacrylatchemie*, **2012**, <http://www.plexiglas.de/>.
- [3] F. Johannaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, Carl Hanser Verlag, München, **2004**.
- [4] J. Schaeffer, J. Beiting, *The Early History of Contact Lenses*, Review of Optometry, **2008**, 1-6.
- [5] Bayer, *Go for Makrolon®!*, **2012**, <http://www.makrolon.com/>.
- [6] S. Bäumer, R. De Schipper, *Kunststoffoptik*, Optik & Photonik, **2006**, 2, 46-49.
- [7] C. Lü, B. Yang, *High refractive index organic-inorganic nanocomposites: design, synthesis and application*, Journal of Materials Chemistry, **2009**, 19, 2884-2901.
- [8] V. Mittal, *High Performance Polymers and Engineering Plastics*, Scrivener Publishing, Salem, **2011**.
- [9] H.-W. Chen, W.-C. Chen, *High refractive index polyimide-nanocrystalline-titania hybrid optical materials*, Journal of Materials Chemistry, **2008**, 18, 1139-1145.
- [10] *Blu-Ray Disc*, Wikipedia, **2012**, http://de.wikipedia.org/wiki/Blu-ray_Disc.
- [11] H. Dislich, *Neue Wege zu Mehrkomponentengläsern*, Angewandte Chemie **1971**, 83, 428-435.
- [12] CIPA, *Production, Shipment of Digital Still Cameras*, Camera & Imaging Products Association, **2012**, <http://www.cipa.jp/english/data/dizital.html>.
- [13] G. Jundt, *Personal Communication*, Örtli Instruments, **2011**.
- [14] D. Düsselberg, D. Verreault, P. Koelsch, C. Staudt, *Synthesis and characterization of novel, soluble sulfur-containing copolyimides with high refractive indices*, Journal of Material Science, **2011**, 46, 4872-4879.
- [15] S. Bäumer, *Handbook of plastic optics*, 1 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, **2005**.
- [16] Y. Liu, P. H. Daum, *Relationship of refractive index to mass density*, Aerosol Science, **2008**, 39, 974 - 986.
- [17] MSDS, *Poly(2-vinylnaphthalen)*, Scientific Polymer Products Inc., **2007**, <http://www.scientificpolymer.com/msds/Polymer/100?/163.pdf>.
- [18] Mitsui, *MR Series*, Mitsui Chemicals, Inc, **2012**, <http://www.mitsuichemicals.com/MRSeries.pdf>.
- [19] M. K. Gosh, K. L. Mittal, *Polyimides: fundamentals and applications*, Dekker, New York, **1996**.

- [20] E. Weiser, T. Johnson, T. S. Clair, *Polyimide foams for aerospace vehicles*, High Performance Polymers, **2000**, 12, 1-12.
- [21] N. Venkat, T. D. Dang, Z. Bai, V. K. McNier, J. N. DeCerbo, B.-H. Tsao, J. T. Stricker, *High temperature polymer film dielectrics for aerospace power conditioning capacitor applications*, Materials Science and Engineering: B, **2010**, 168, 16-21.
- [22] UBE, *Aerospace Materials*, UBE America Inc., **2009**, [Http://www.ube.com/content.php?pageid=137](http://www.ube.com/content.php?pageid=137).
- [23] S. Ando, M. Ueda, J.-g. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, *Synthesis and Characterization of Highly Refractive Polyimides from 4,4'-Thiobis[(p-phenylenesulfanyl)aniline] and Various Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides*, Journal of Polymer Science: Part A, **2007**, 45, 5606-5617.
- [24] S. Ando, M. Ueda, Y. Nakamura, Y. Suzuki, *Synthesis of Highly Refractive Polyimides Derived from 2,5-Bis(4-aminophenyl)-1,4-dithiane and Dianhydrides*, Journal of Photopolymer Science and Technology, **2008**, 21, 131-136.
- [25] S. Ando, M. Ueda, B. Y. Suzuki, J.-g. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, *Synthesis of Highly Refractive and Transparent Polyimides Derived from 4,4'-[p-Sulfonylbis(phenylenesulfanyl)]diphthalic Anhydride and Various Sulfur-containing Aromatic Diamines*, Polymer Journal, **2008**, 40, 414-420.
- [26] S. Ando, M. Ueda, N. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, *Synthesis and characterization of highly refractive polyimides derived from 2,7-bis(4'-aminophenylenesulfanyl)thianthrene-5,5,10,10-tetraoxide and aromatic dianhydrides*, Polymer, **2009**, 50, 789-795.
- [27] S. Ando, M. Ueda, N. Fukuzaki, T. Higashihara, *Synthesis and Characterization of Highly Refractive Polyimides Derived from Thiophene-Containing Aromatic Diamines and Aromatic Dianhydrides*, Macromolecules, **2010**, 43, 1836-1843.
- [28] M. Yoshida, M. Lal, N. D. Kumar, P. N. Prasad, *TiO₂ nano-particle-dispersed polyimide composite optical waveguide materials through reverse micelles*, Journal of Material Science, **1997**, 32, 4047-4051.
- [29] H. Ukuda, Vol. US 6,912,092 B2, Canon Kabushiki Kaisha, United States Patent, **2005**.
- [30] M. Mrsevic, *Nanopartikel-Komposite aus Titandioxid-Nanopartikeln und schwefelhaltigen Polyimiden für optische Anwendungen*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2009**, Inaugural-Dissertation.
- [31] M. Mrsevic, D. Düsselberg, C. Staudt, *Synthesis and characterization of a novel carboxyl group containing (co)polyimide with sulfur in the polymer backbone*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, **2012**, 8, 776-786.
- [32] S. Ando, M. Ueda, J.-g. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, *Optically Transparent Sulfur-Containing Polyimide-TiO₂ Nanocomposite Films with High Refractive Index and Negative Pattern Formation from Poly(amic acid)-TiO₂ Nanocomposite Film*, Chemistry of Materials, **2008**, 20, 273-281.
- [33] W.-C. Chen, G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu, *Flexible Nanocrystalline-Titania/Polyimide Hybrids with High refractive Index and Excellent Thermal Dimensional Stability*, Journal of Polymer Science: Part A, **2010**, 48, 1433-1440.

- [34] W.-C. Chen, G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu, T.-W. Tsai, *Highly flexible and optical transparent 6F-PI/TiO₂ optical hybrid films with tunable refractive index and excellent thermal stability*, Journal of Materials Chemistry, **2010**, *20*, 531-536.
- [35] Materion, *Zirconium Oxide ZrO₂ For Optical Coating*, Materion Cooperation, **2012**, <http://materion.com/ResourceCenter/ProductData/InorganicChemicals/Fluorides/BrochuresAndDataSheets/ZirconiumOxideZrO2.aspx>.
- [36] S. Venkatarai, O. Kappertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, M. Wuttig, *Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering*, Journal of Applied Physics, **2002**, *92*, 3599-3607.
- [37] W. Z. Li, L. Kumari, G. H. Du, R. Selva-Vennila, S. K. Saxena, D. Z. Wang, *Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconiumoxide nanostructures*, Ceramics International, **2009**, *35*, 2401-2408.
- [38] M. Tomikawa, M. Suwa, H. Niwa, K. Minamihashi, *Novel high refractive index positive-tone photosensitive polyimide for microlens of image sensors*, High Performance Polymers, **2011**, *23*, 66-73.
- [39] U. Paik, J.-Y. Choi, D. K. Yi, S.-M. Yoon, S. Lee, *Refractive index engineering of transparent ZrO₂-polydimethylsiloxane nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, **2008**, *18*.
- [40] MSDS, *Poly(N-vinyl-carbazol)*, Polysciences Inc., **2007**, <http://www.polysciences.com/SiteData/poly/Assets/DataSheets/263.pdf>.
- [41] PolymerDatabase, *Polyetheretherketon*, Kern GmbH, **2010**, <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1701&lng=2>.
- [42] W. Hoffmüller, M. Dichtl, *Vol. US 2010/0109317 A1*, Giesecke & Devrient GmbH, United States Patent, **2008**, p. 10.
- [43] L. Bergmann, C. Schaefer, H. Niedrig, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik*, 10 ed., Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2004**.
- [44] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2005**.
- [45] R. Ulrich, R. Torge, *Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler*, Applied Optics, **1973**, *12*, 2901-2908.
- [46] J. A. Wollam, *Spectroscopic Ellipsometry*, J.A. Wollam Co., Inc, **2012**, http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html.
- [47] T. Thöniß, *Abbildungsfehler und Abbildungsleistung optischer Systeme*, Seminar "Technische Optik in der Praxis", **2004**, http://www.winlens.de/fileadmin/user_upload/Dateien/Technical_papers/Abbildungsfehler.pdf.
- [48] M. Gilmore, *AN OVERVIEW OF SINGLEMODE OPTICAL FIBRE SPECIFICATIONS*, FIA - The Fibreoptic Industry Association, **2010**.
- [49] G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.

- [50] M. Suding, *Separatoren für Li-Ionen Batterien Aus Zwillingscopolymeren: Von der Idee bis zum funktionsfähigen Produkt*, Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, Saarbrücken, **2012**.
- [51] D. Xu, L. S. Loo, K. Wang, *Pervaporation performance of novel chitosan-poss hybrid membranes: Effects of POSS and operating conditions*, Journal of Polymer Science, **2010**, *48*, 2185-2192.
- [52] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer Verlag, **2004**.
- [53] H. Ohya, *Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties*, 1 ed., Gordon & Breach, Amsterdam, **1996**.
- [54] P. Rölling, M. Lamers, C. Staudt, *Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethylene glycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation*, Journal of Membrane Science, **2010**, *362*, 154-163.
- [55] R. Konietzny, I. Bettermann, C. Staudt, *Membrane based removal of sulfur aromatic compounds from jet fuel*, Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, **2010**, 61.
- [56] M. Suding, C. Staudt, *Sulfur containing polyimide membranes in aromatic/aliphatic separation*, Macromolecules Rapid Communications, **2010**, *31*, F27-F28.
- [57] T. M. Bogert, R. R. Renshaw, *4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivates*, Journal of the American Chemical Society, **1908**, *30*, 1135.
- [58] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, *Aromatic polypyromellitimides from aromatic Polyamic acids*, Journal of Polymer Science Part A, **1965**, *3*, 1373.
- [59] N. Yamada, S. Nishi, Y. Hasuda, T. Matsuura, *Polyimide derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and characterization of polyimides prepared with 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride or pyromellitic dianhydride*, Macromolecules, **1991**, *24*, 5001-5005.
- [60] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2 ed., WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [61] W.-C. Chen, H.-W. Su, *Vol. US 7,803,896 B2*, National Taiwan University, United States Patent, **2009**.
- [62] I. Bettermann, C. Staudt, *Desulphurization of kerosene: pervaporation of benzothiophene/n-dodecane mixtures*, Journal of Membrane Science, **2009**, *343*, 119-127.
- [63] S. C. Shit, S. Maiti, *Application of NMR spectroscopy in molecular weight determination of polymers*, European Polymer Journal, **1986**, *22*, 1001-1008.
- [64] J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *Polymer Molecular Weight Analysis by ¹H NMR Spectroscopy*, Journal of Chemical Education, **2011**, *88*, 1098-1104.
- [65] D. Düsselberg, *Synthese und Charakterisierung von Polyimid-Titandioxid Nanocompositen*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2009**, *Diplomarbeit*.

- [66] I. Bettermann, *Entschwefelung von Kerosin: Untersuchungen zur Permeation mehrkerniger, schwefelhaltiger Aromaten*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2009, *Inaugural Dissertation*, 80-82.
- [67] J. Thomas, *Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung*, Leibnitz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2008, http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-31/tem/tem/tem_eine_einfuehrung.pdf.
- [68] M. Gruji-Brojcin, M. J. Scepanovic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B. Matovic, G. Stanisc, Z. V. Popovic, *Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38, 1415-1420.
- [69] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Z. Nenova, *Investigation of sol-gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 76, 591-598.
- [70] J. D. Ferguson, A. R. Yoder, A. W. Weimer, S. M. George, *TiO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ particles using alternating exposures of TiCl₄ and H₂O*, Applied Surface Science, 2004, 226, 393-404.
- [71] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, 2005, Stuttgart - New York.
- [72] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VILEY-VCH Verlag GmbH, 2004, Weinheim.
- [73] A. Guinier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, 1994, New York.
- [74] C. L. Beyler, M. M. Hirschler, *Thermal Decomposition of Polymers*, <http://chemical-composition-of-wood.liskaco.com/pdf/thermal-decomposition-of-polymers/>.
- [75] K. Geethalakshmi, T. Prabhakaran, J. Hemalatha, *Dielectric Studies on Nano Zirconium Dioxide Synthesized through Co-Precipitation Process*, Engineering and Technology, 2012, 64, 179-182.
- [76] H. Yang, S. Zhu, N. Pan, *Studying the Mechanisms of Titanium Dioxide as Ultraviolet-Blocking Additive for Films and Fabrics by an Improved Scheme*, Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92, 3201-3210.
- [77] C. Suhrbier, *Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten aromatisch/alicyclischen Oligoimiden für Hybridmaterialien*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2011, *Bachelorarbeit*.

7 Abkürzungsverzeichnis

Gew.-%: Gewichtsprozent

HM: Hybridmaterial

n_D : Brechungsindex an der Natrium-D-Linie (589,29 nm)

OI: Oligoimid

$T_{5\%}$: Temperatur bei der sich 5 Gew.-% eines Materials zersetzt haben

$T_{10\%}$: Temperatur bei der sich 10 Gew.-% eines Materials zersetzt haben

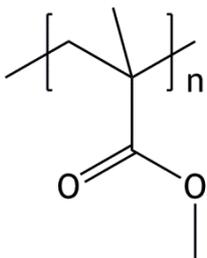
T_g : Glasübergangstemperatur

V_e : Abbé-Zahl, ein Maß für die optische Dispersion

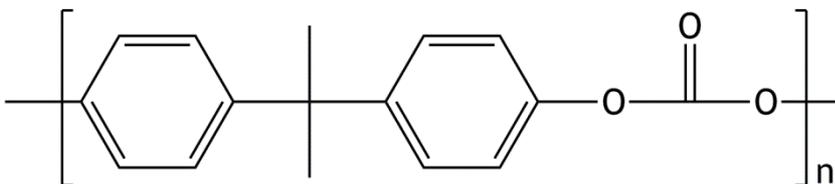
Vol.-%: Volumenprozent

8 Strukturverzeichnis

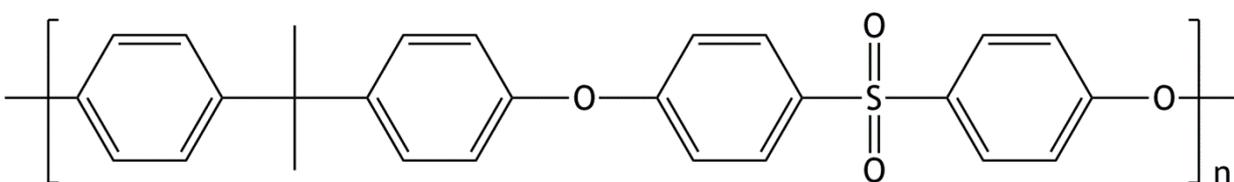
Polymethylmethacrylat (PMMA)



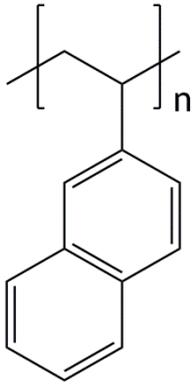
Polycarbonat (PC)



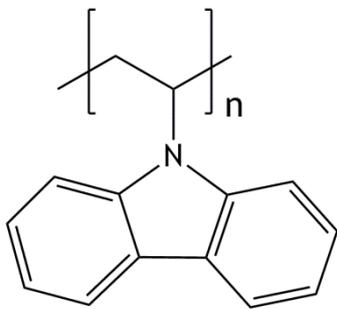
Polysulfon (PSU)



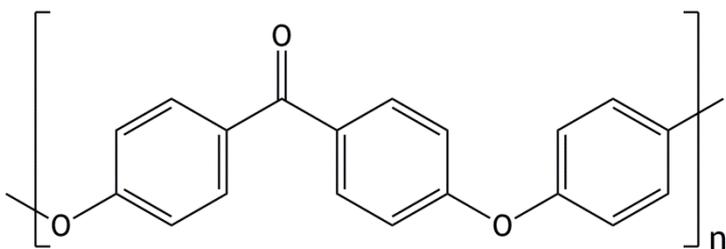
Poly(2-Vinylnaphthalen) (P2VN)



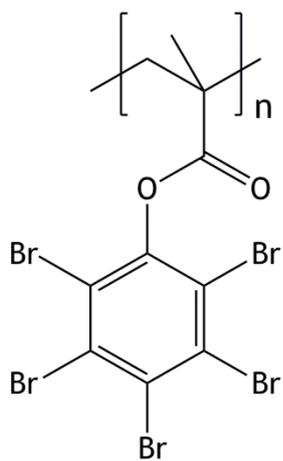
Poly(N-Vinylcarbazol) (PVK)



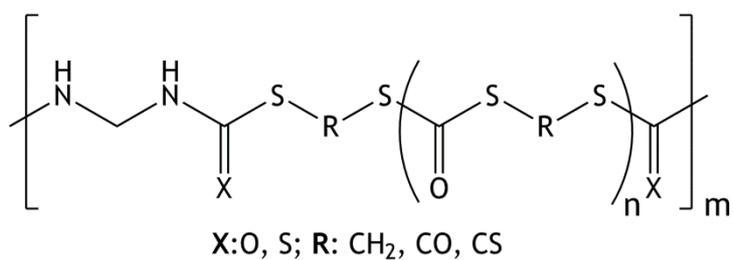
Polyetheretherketon (PEEK)



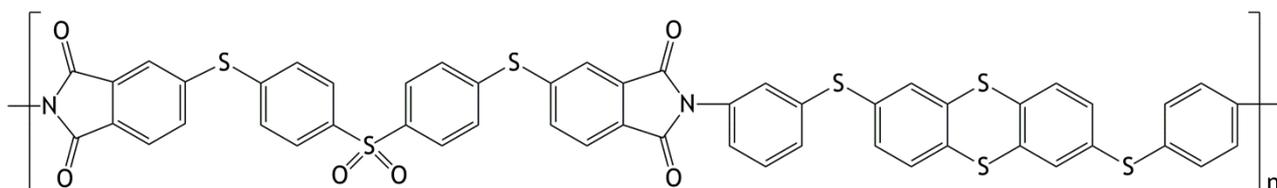
Polypentabromophenylmethacrylat (PpBMA)



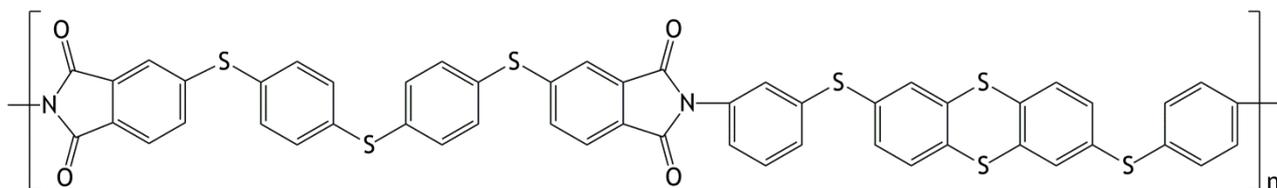
Polythiourethan



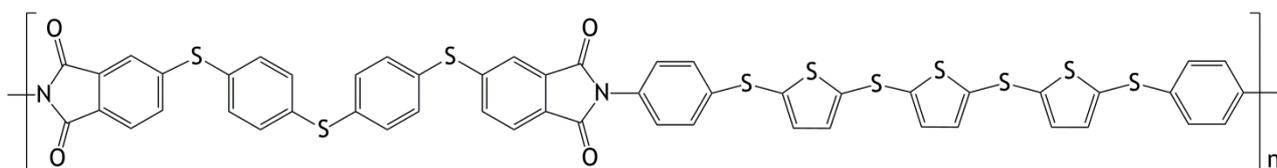
pDPSDA-APTT



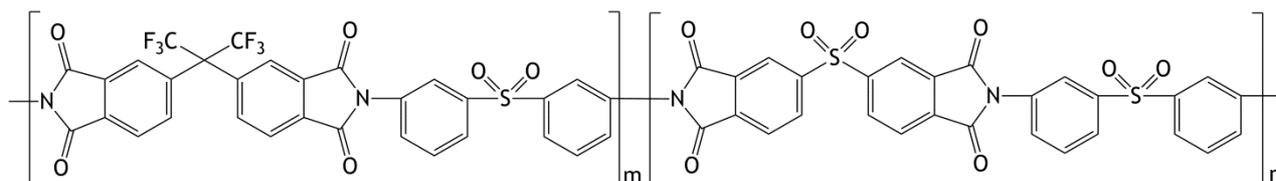
3SDEA-APTT



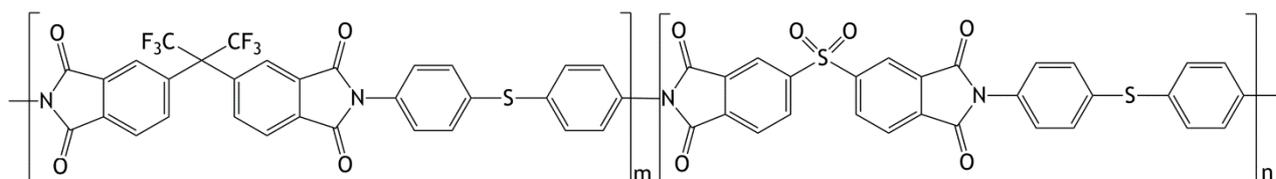
3SDEA-APSTT



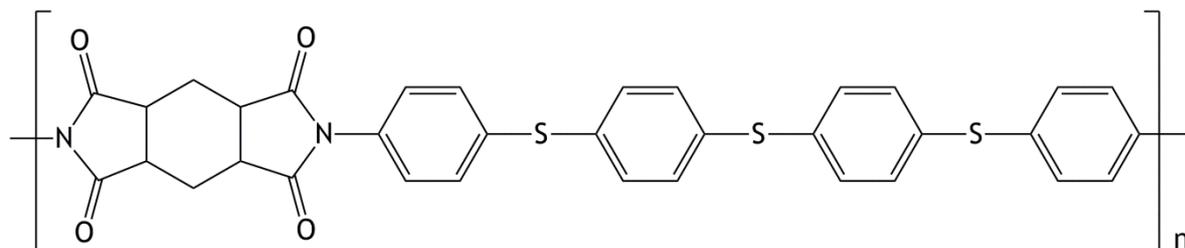
6FDA-3,3'-DDS/DSDA-3,3'-DDS m:n = 1:1



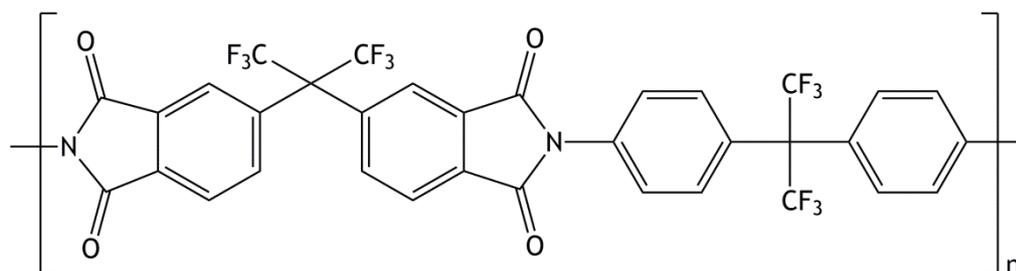
6FDA-4,4'-SDA/DSDA-4,4'-SDA m:n = 1:1



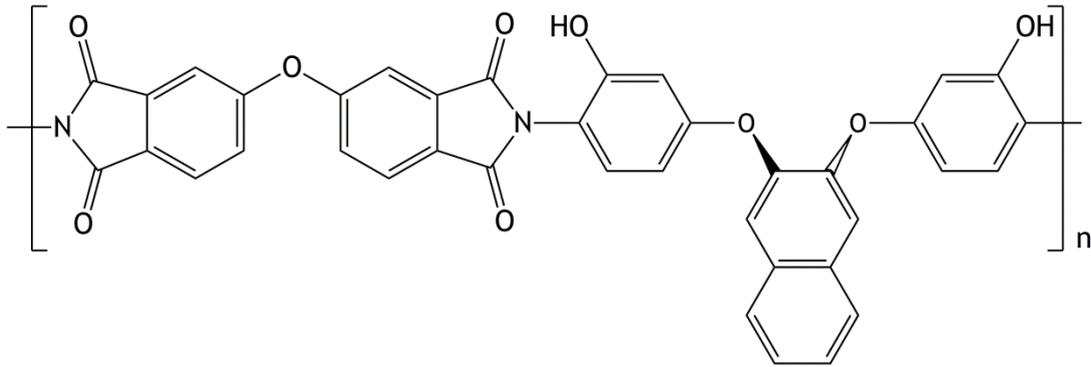
CHDA-3SDA



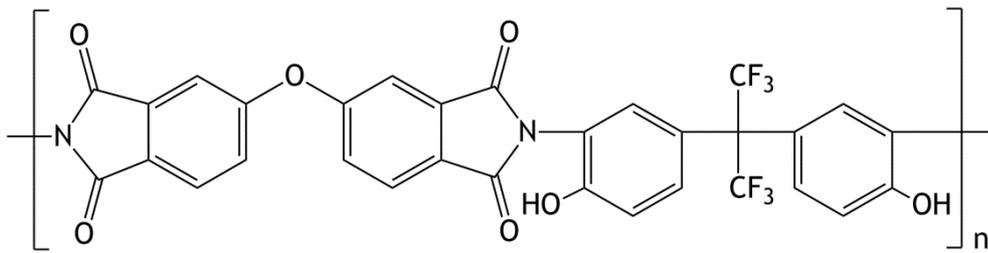
6FDA-6FpDA



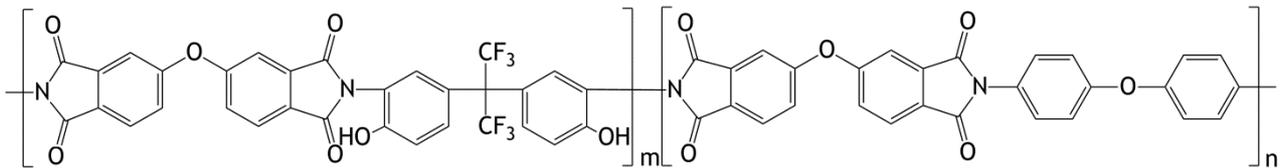
2,3-PHlc



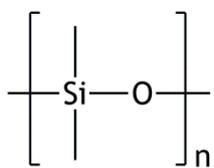
6FPI



ODPA-4,4'-ODA/ODPA-6FAP m:n = 1:1



Polydimethylsilan (PDMS)



9 Anhang

9.1 Oligoimide

9.1.1 Ansatz Tabellen

1 mmol Ansatz 6FDA-3MPD

Tab. 9.1: Ansatz tabelle für einen 1 mmol Ansatz eines 6FDA-3MPD Oligoimids.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]	ρ [g/mL]	V [mL]
6FDA	444,24	1	0,4442	-	-
6FDA Überschuss	444,24	0,2	0,0888	-	-
3MPD	150,22	1	0,1502	-	-
4-Aminobenzoesäure	137,14	0,4	0,0549	-	-
Triethylamin	101,1915	4,2	0,4250	0,73	0,58
Essigsäureanhydrid	102,0884	4,2	0,4288	1,08	0,40
DMAc	-	-	-	-	10

4 mmol Ansatz 6FDA-3MPD

Tab. 9.2: Ansatz tabelle für einen 4 mmol Ansatz eines 6FDA-3MPD Oligoimids.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]	ρ [g/ml]	V [mL]
6FDA	444,24	4	1,7770	-	-
6FDA Überschuss	444,24	0,8	0,3554	-	-
3MPD	150,22	4	0,6009	-	-
4-Aminobenzoesäure	137,14	1,6	0,2194	-	-
Triethylamin	101,1915	16,8	1,70	0,73	2,32
Essigsäureanhydrid	102,0884	16,8	1,72	1,08	1,60
DMAc	-	-	-	-	20

4 mmol Ansatz 6FDA-3,3'-DDS

Tab. 9.3: Ansatz-tabelle für einen 4 mmol Ansatz eines 6FDA-3,3'-DDS Oligoimids.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]	ρ [g/ml]	V [mL]
6FDA	444,24	4	1,7770	-	-
6FDA Überschuss	444,24	0,8	0,3554	-	-
3,3'-DDS	248,30	4	0,9932	-	-
4-Aminobenzoesäure	137,14	1,6	0,2194	-	-
Triethylamin	101,1915	16,8	1,70	0,73	2,32
Essigsäureanhydrid	102,0884	16,8	1,72	1,08	1,60
DMAc	-	-	-	-	20

6 mmol Ansatz 6FDA-3MPD

Tab. 9.4: Ansatz-tabelle für einen 6 mmol Ansatz eines 6FDA-3MPD Oligoimids.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]	ρ [g/ml]	V [mL]
6FDA	444,24	6	2,6652	-	-
6FDA Überschuss	444,24	1,2	0,5328	-	-
3MPD	150,22	6	0,9012	-	-
4-Aminobenzoesäure	137,14	2,4	0,3294	-	-
Triethylamin	101,1915	25,2	2,5500	0,73	3,49
Essigsäureanhydrid	102,0884	25,2	2,5926	1,08	2,40
DMAc	-	-	-	-	25

9.1.2 Ausbeuten

Die errechneten Anteile der Theorie beziehen sich auf die Gesamtheit der eingewogenen Monomere. Dabei wird allerdings außer Acht gelassen, dass die Überschüsse nicht vollständig reagieren, sondern nur in dem Maße, in dem freie Kettenenden vorhanden sind. Die nicht reagierten Überschüsse werden dann bei der Aufarbeitung entfernt. Dies ist der Grund, warum die realen Ausbeuten unter denen der Theorie liegen.

Tab. 9.5: Übersicht über die erzielten Ausbeuten der Oligoimidsynthesen.

Oligoimid	Ansatzgröße [mmol]	Ausbeute [g]	Anteil der Theorie [%]
OI-1.1	□	0,4024	54,7
OI-1.2	1	0,3973	54,0
OI-1.3	1	0,4526	61,5
OI-1.4	6	2,4562	55,8
OI-1.5	6	2,6565	60,3
OI-1.6	6	3,0750	69,8
OI-1.7	4	1,9732	67,1
OI-1.8	4	1,9146	65,1
OI-1.9	4	2,2208	75,5
OI-1.10	4	2,0661	70,3
OI-2.1	4	2,5578	76,7
OI-2.2	4	2,0163	60,5

9.1.3 FT-IR Spektren

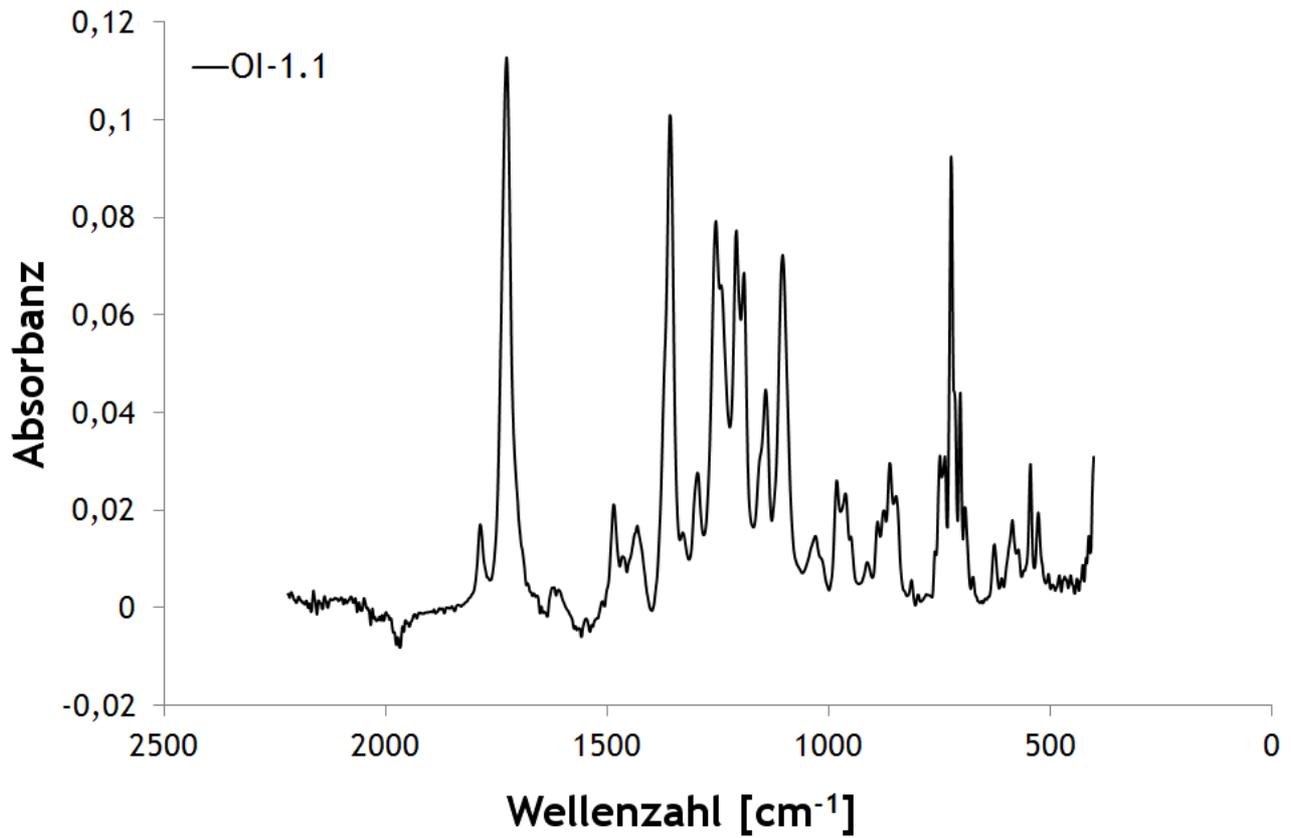


Abb. 9.1: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.1.

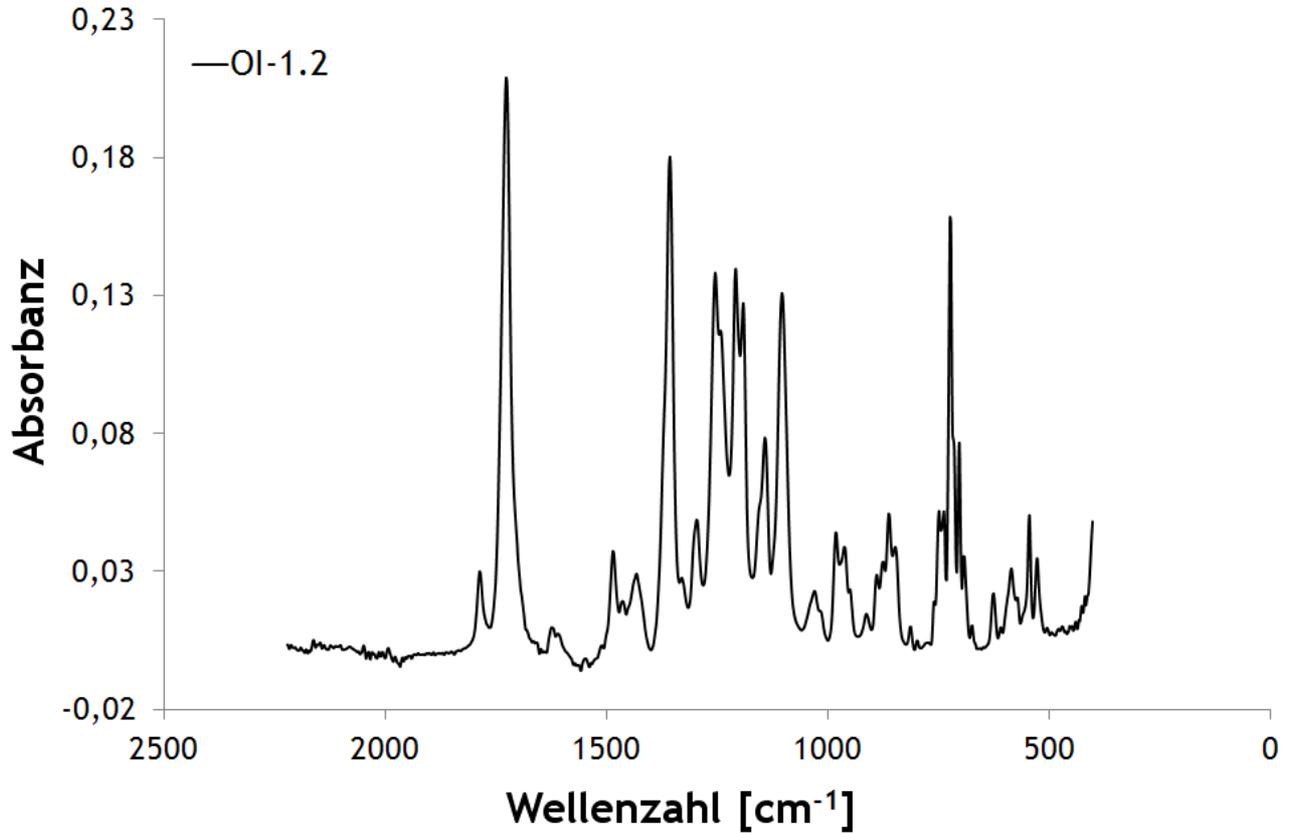


Abb. 9.2: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.2.

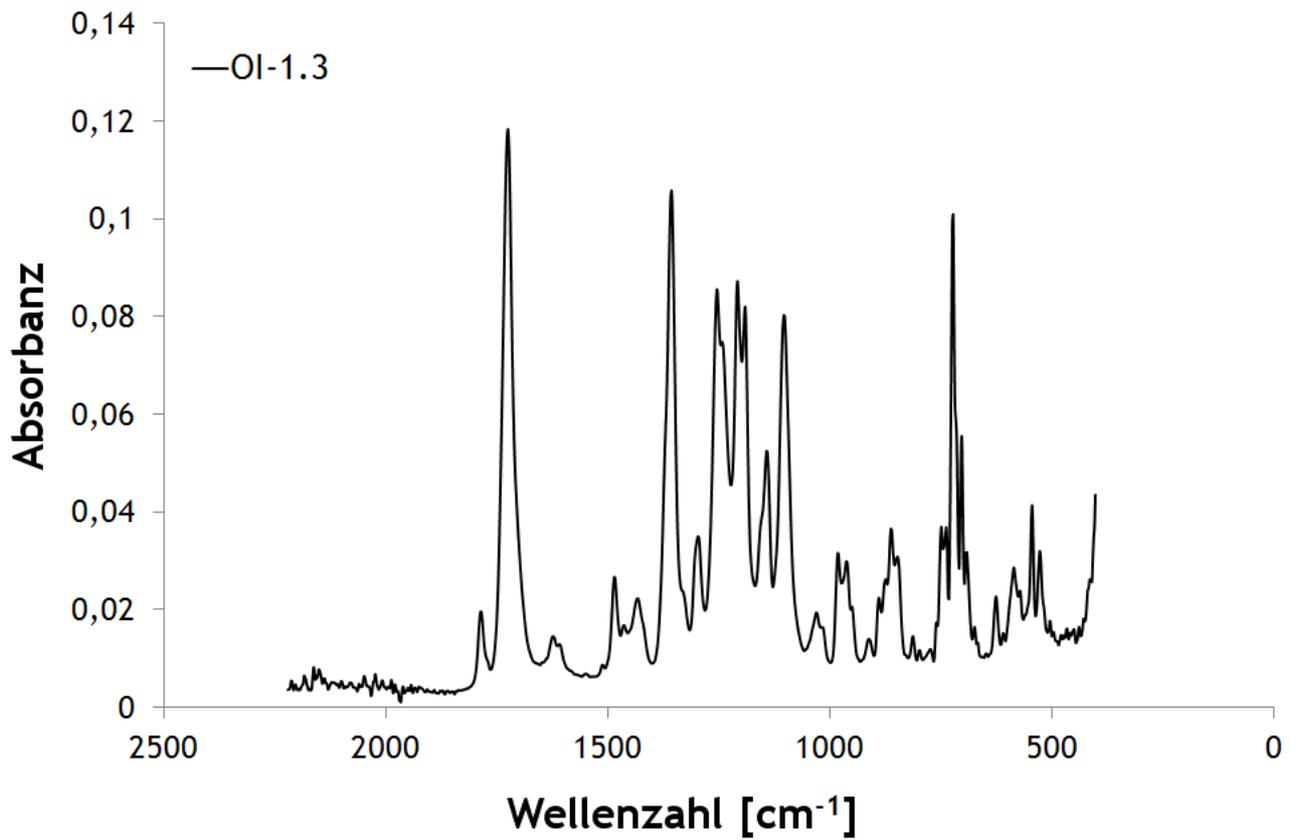


Abb. 9.3: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.3.

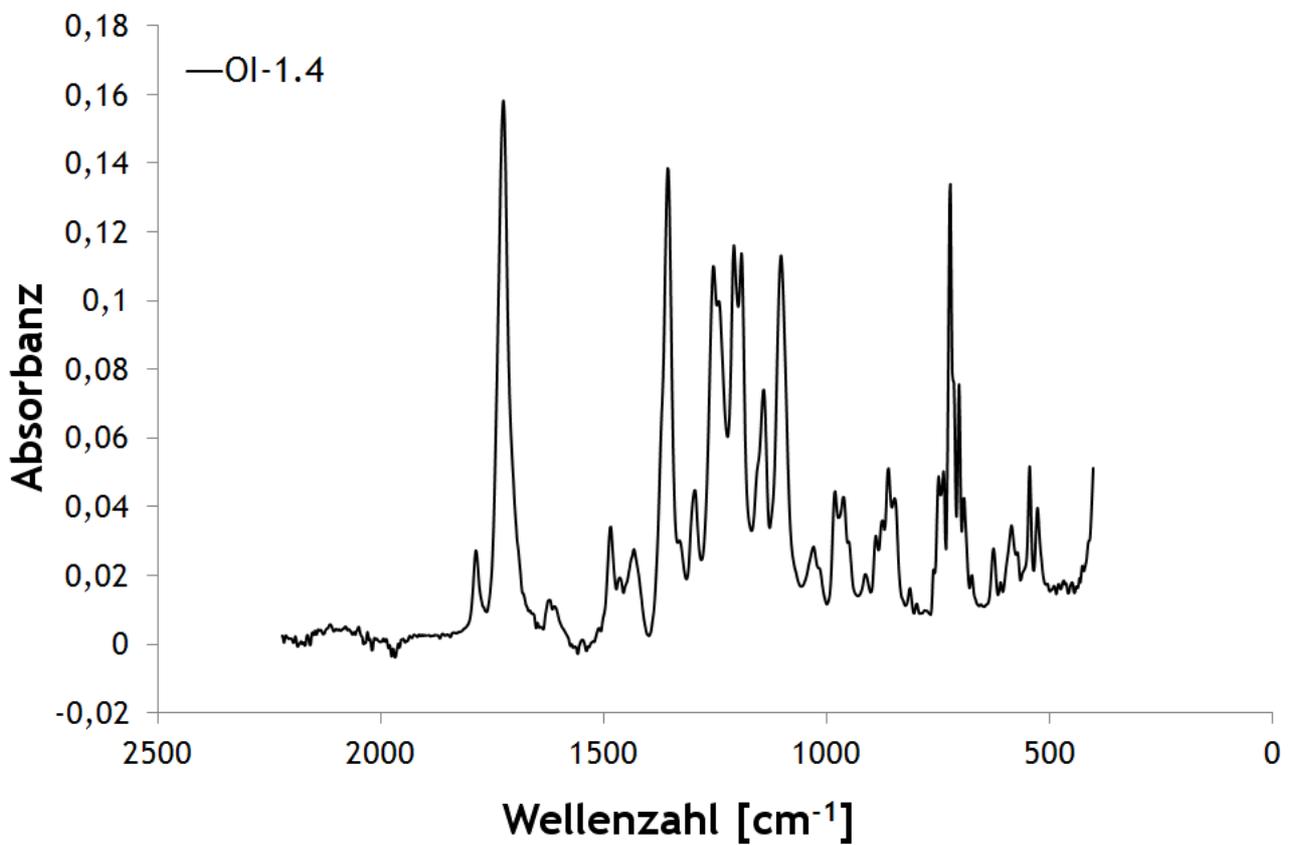


Abb. 9.4: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.4.

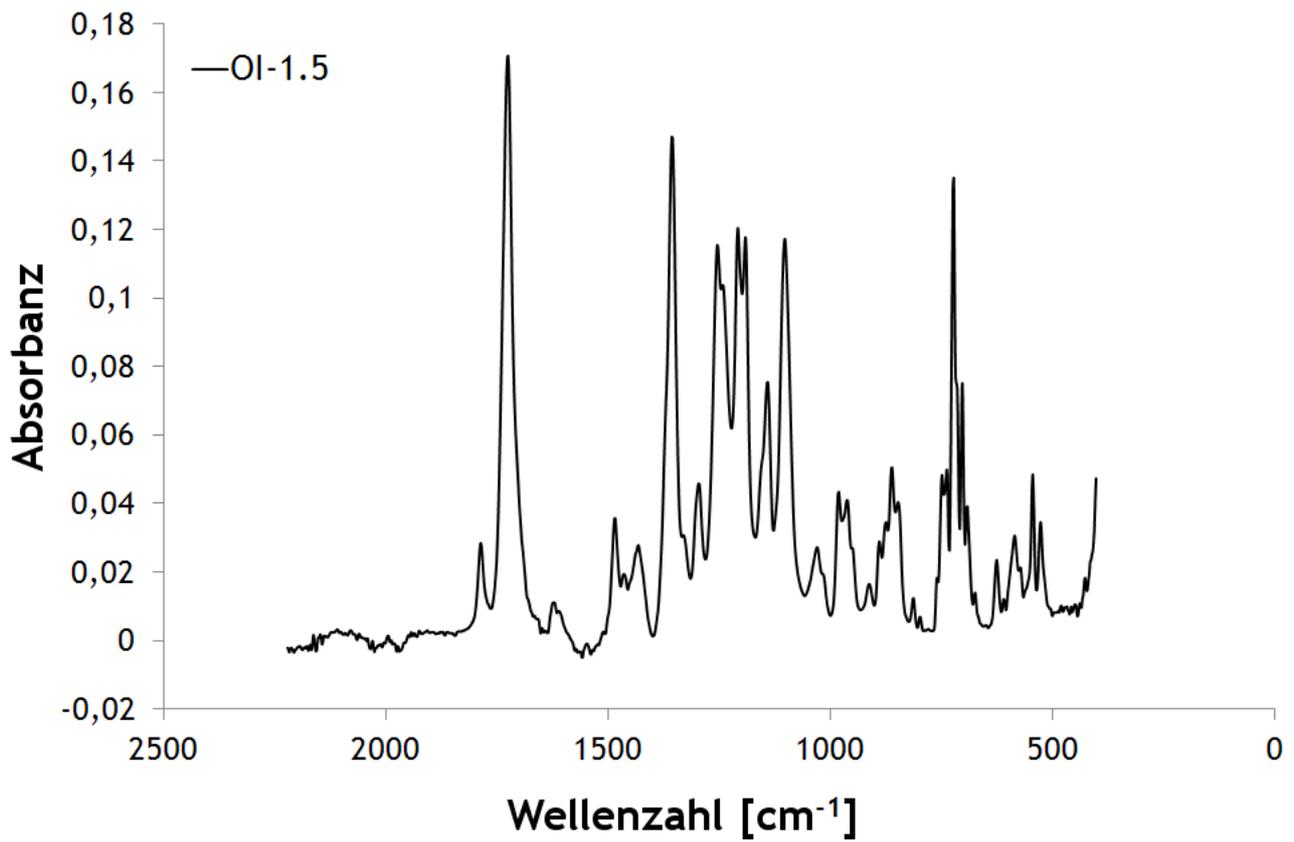


Abb. 9.5: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.5.

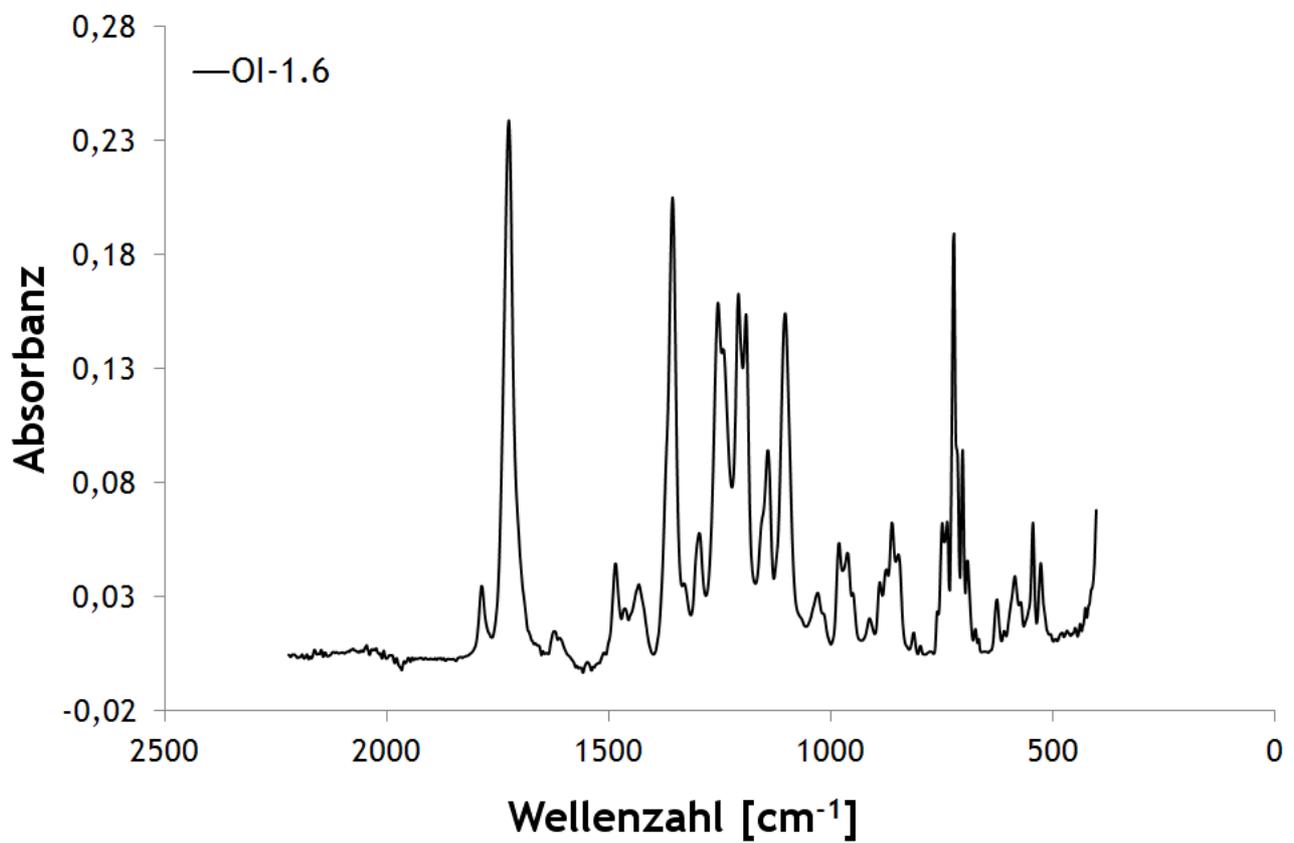


Abb. 9.6: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.6.

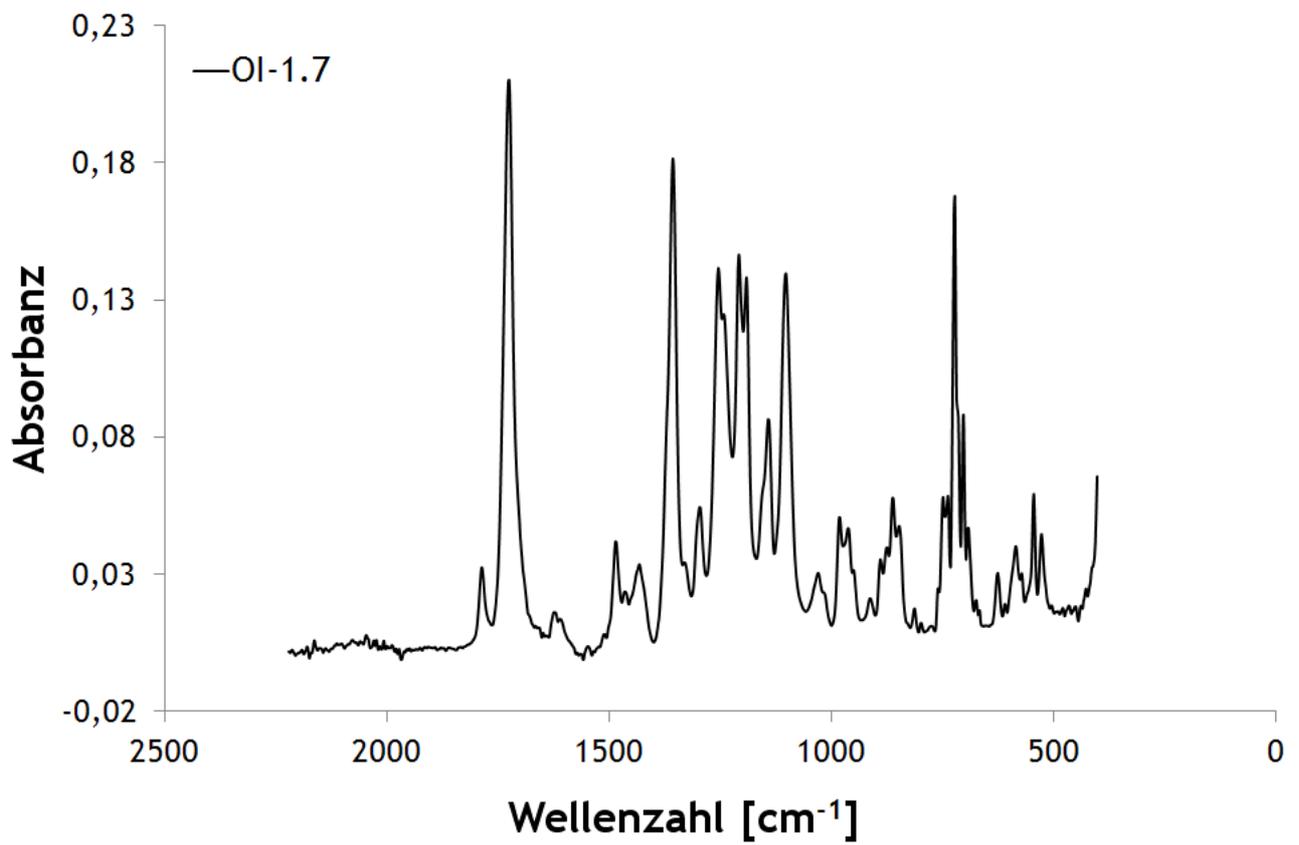


Abb. 9.7: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.7.

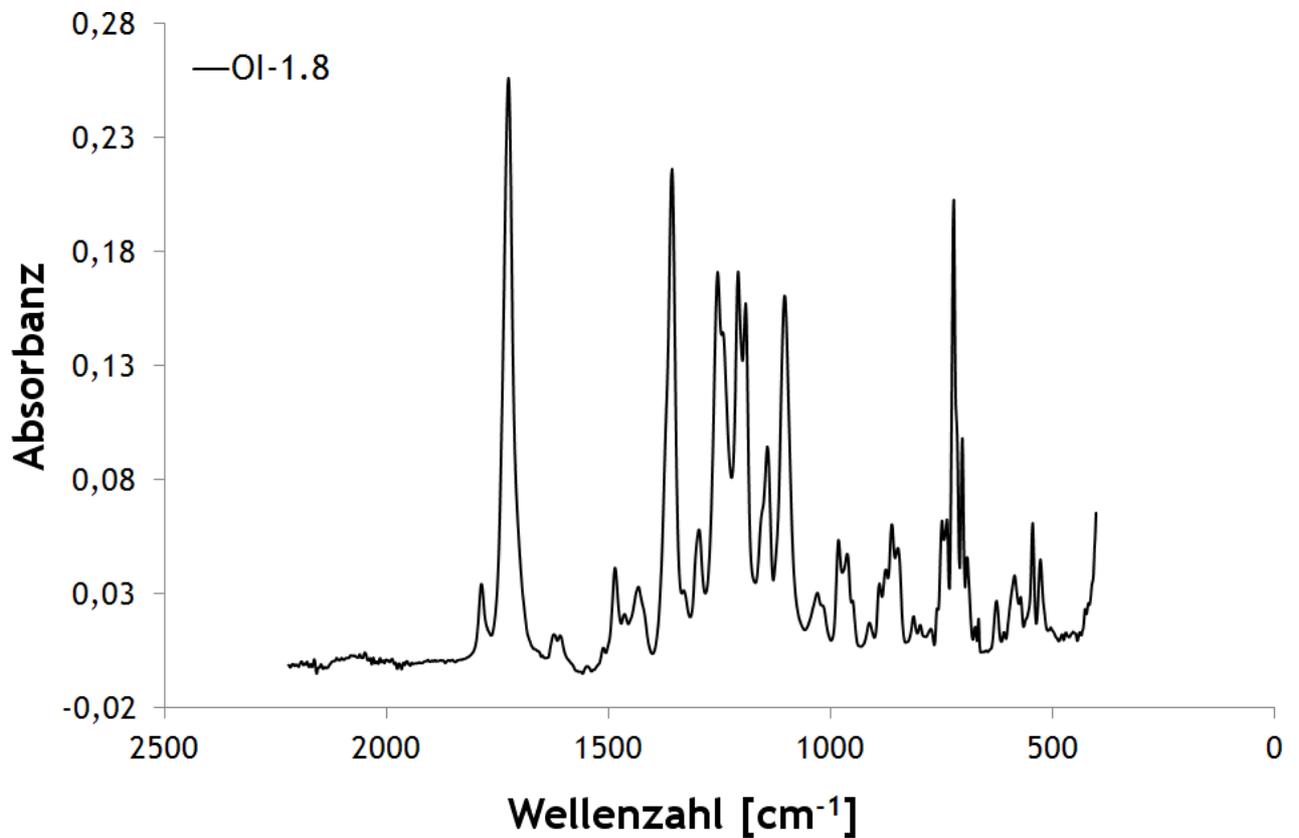


Abb. 9.8: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.8.

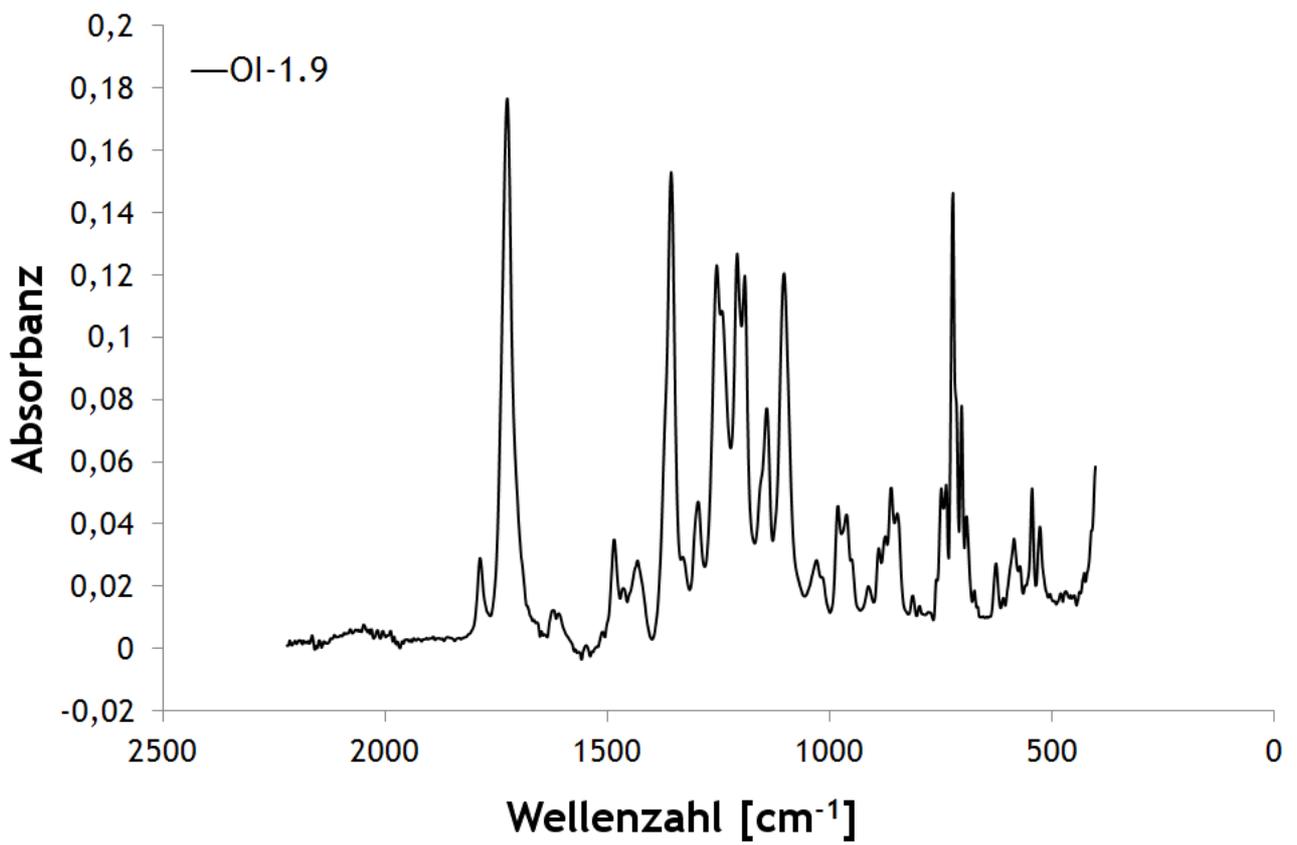


Abb. 9.9: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.9.

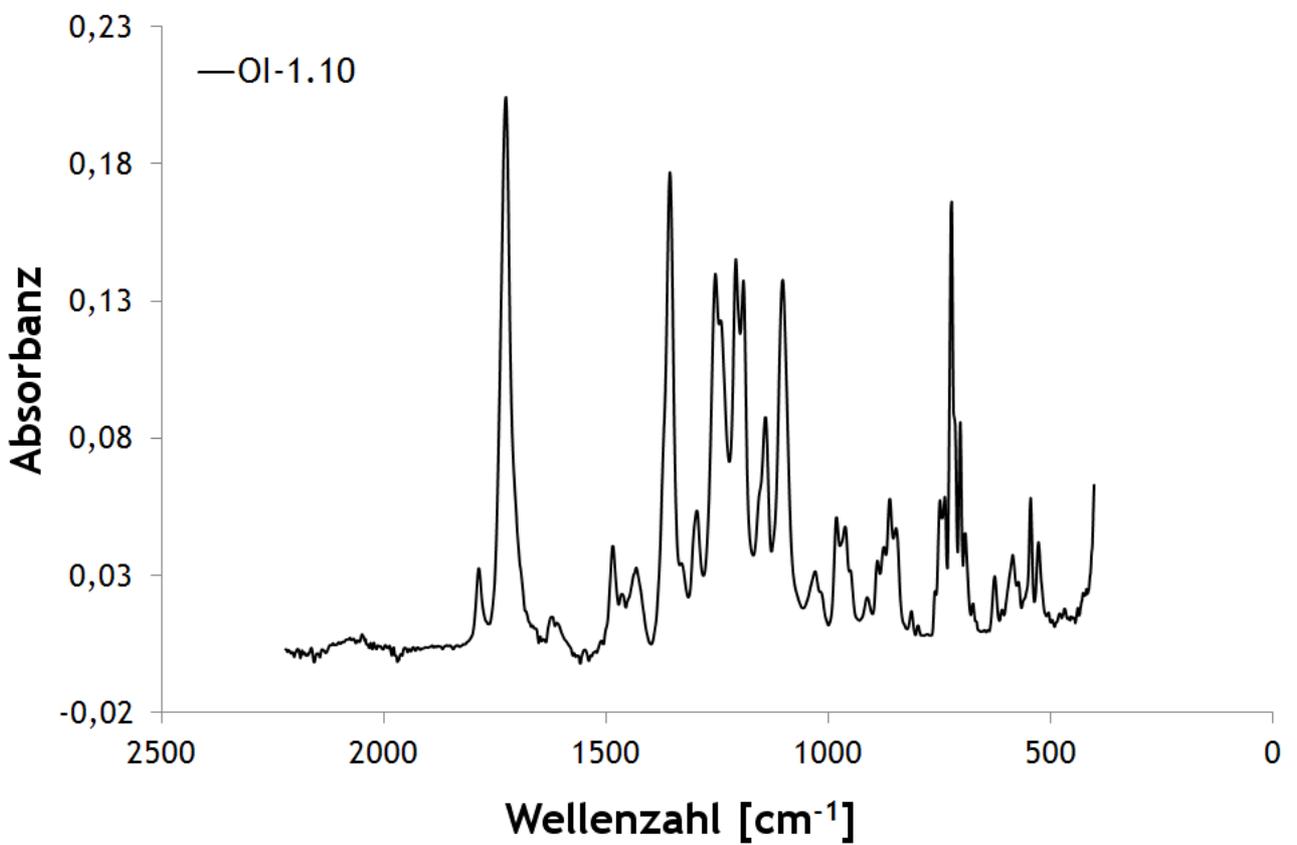


Abb. 9.10: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-1.10.

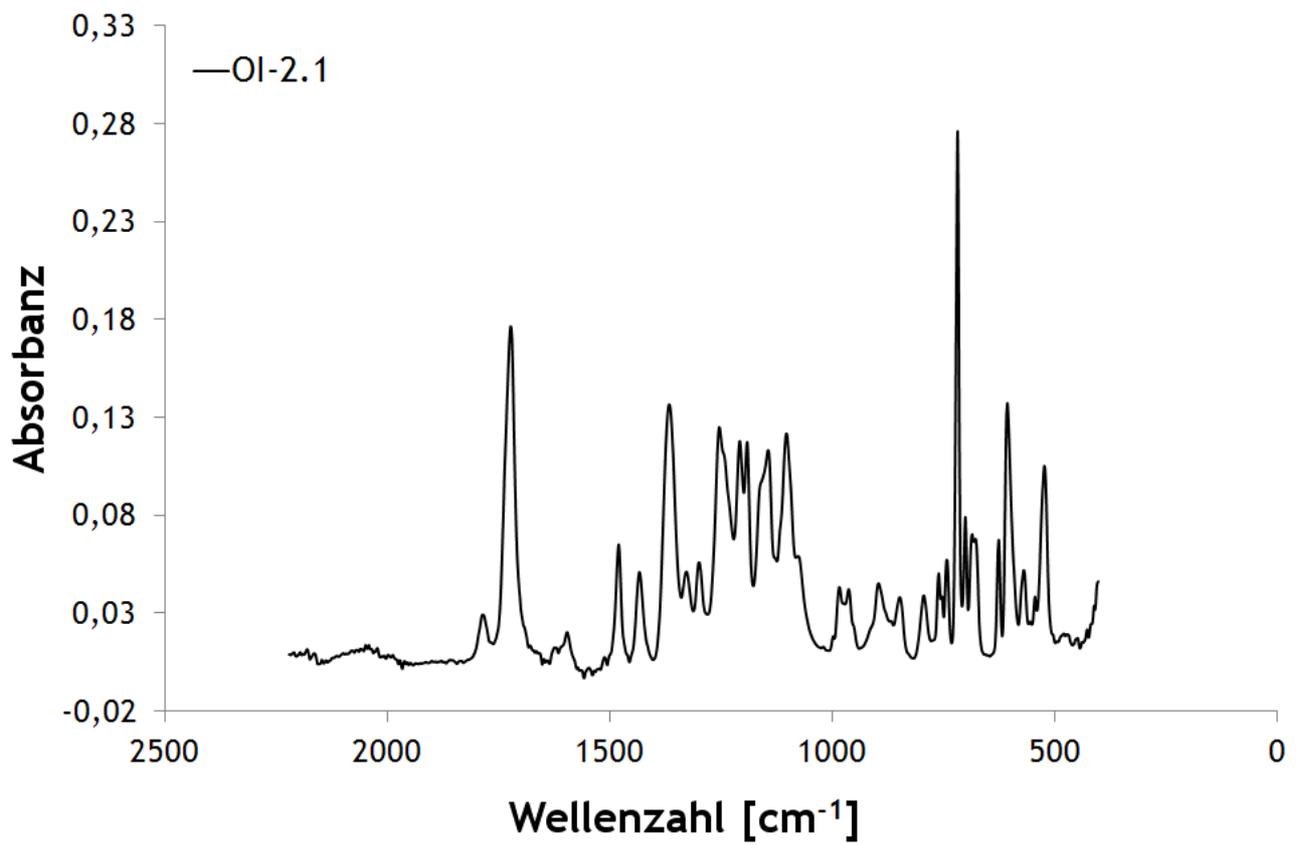


Abb. 9.11: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-2.1.

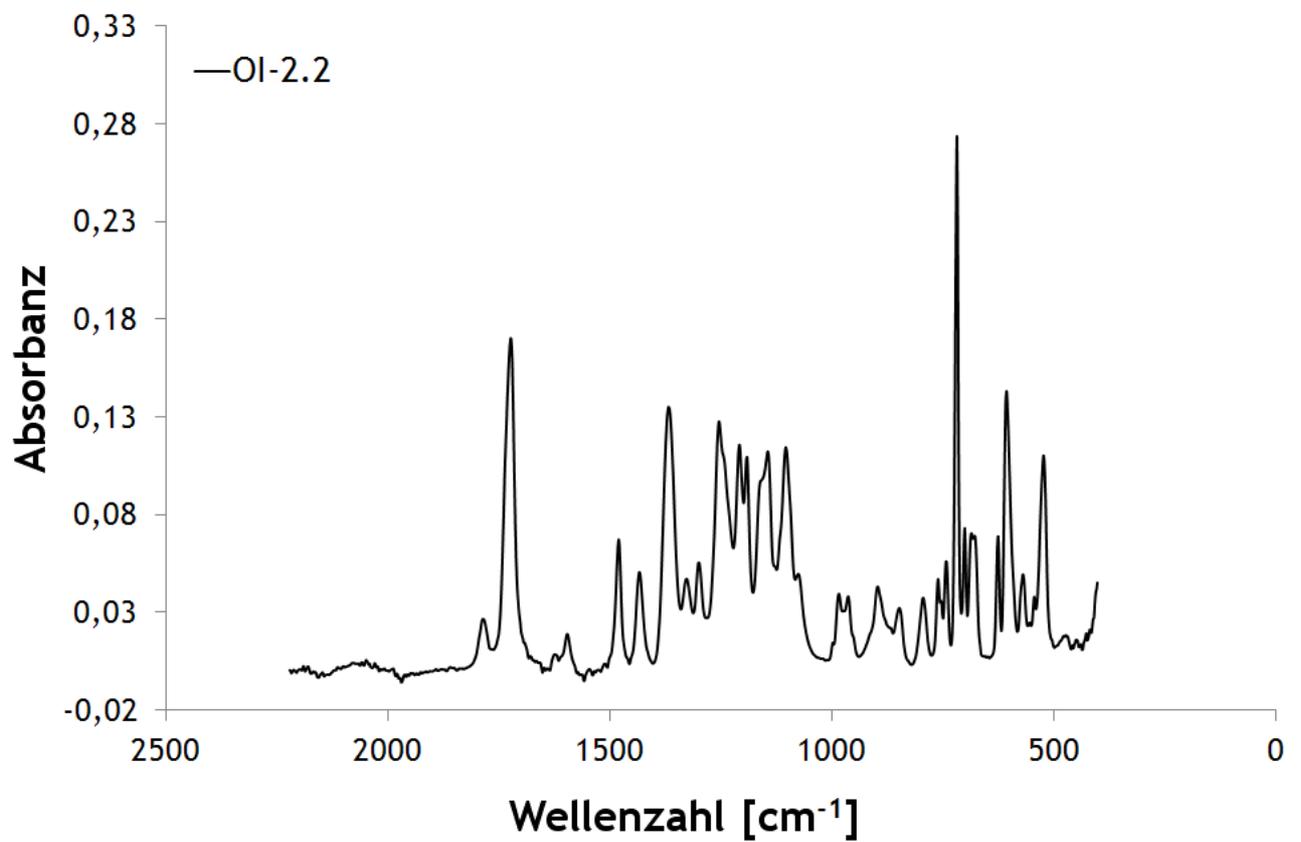


Abb. 9.12: FT-IR Spektrum des Oligoimids OI-2.2.

9.1.4 ^1H -NMR Spektren

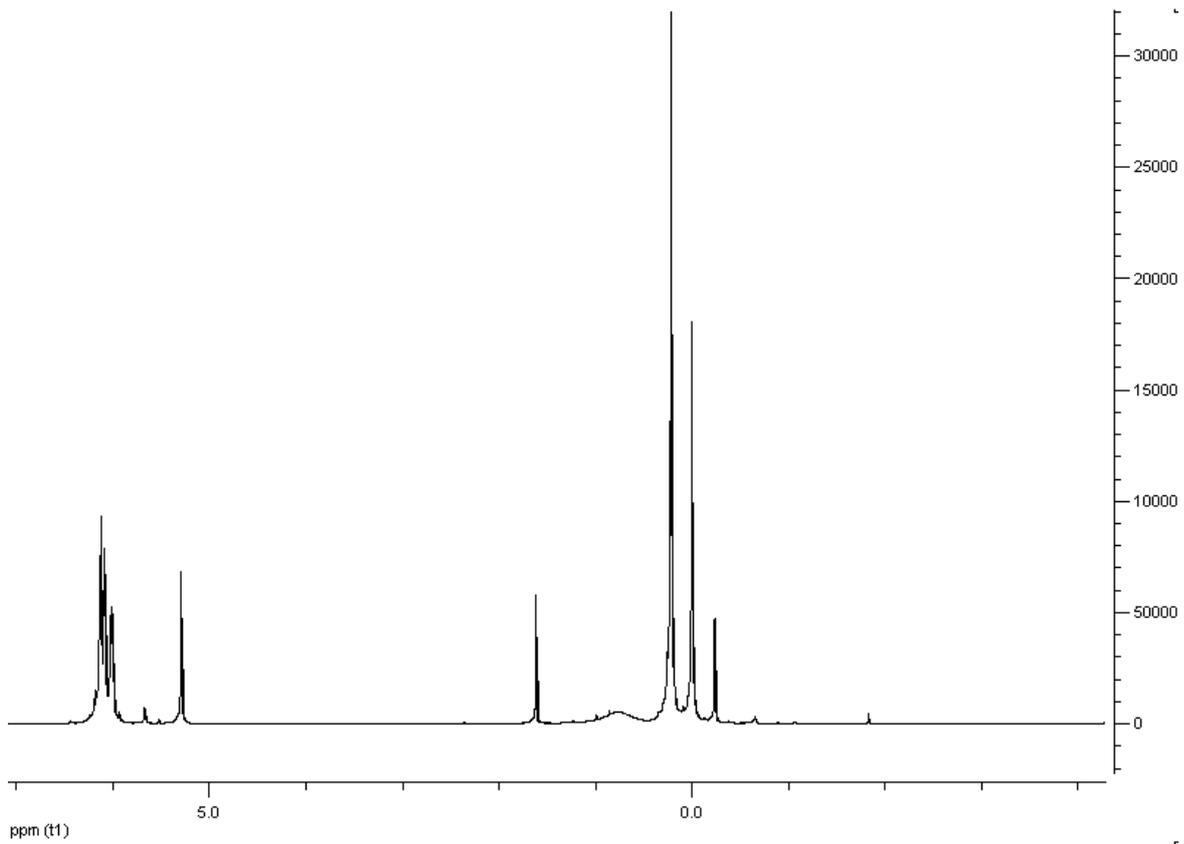


Abb. 9.13: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.1.

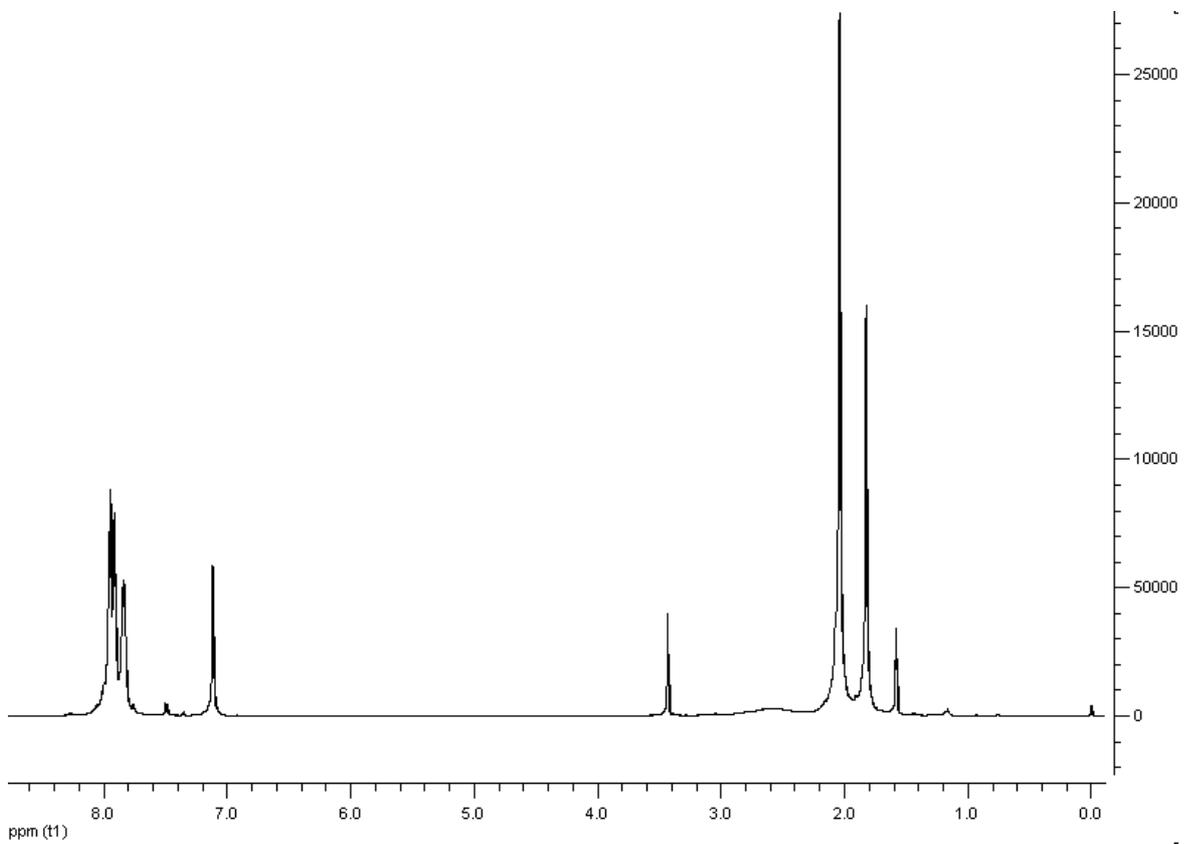


Abb. 9.14: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.2.

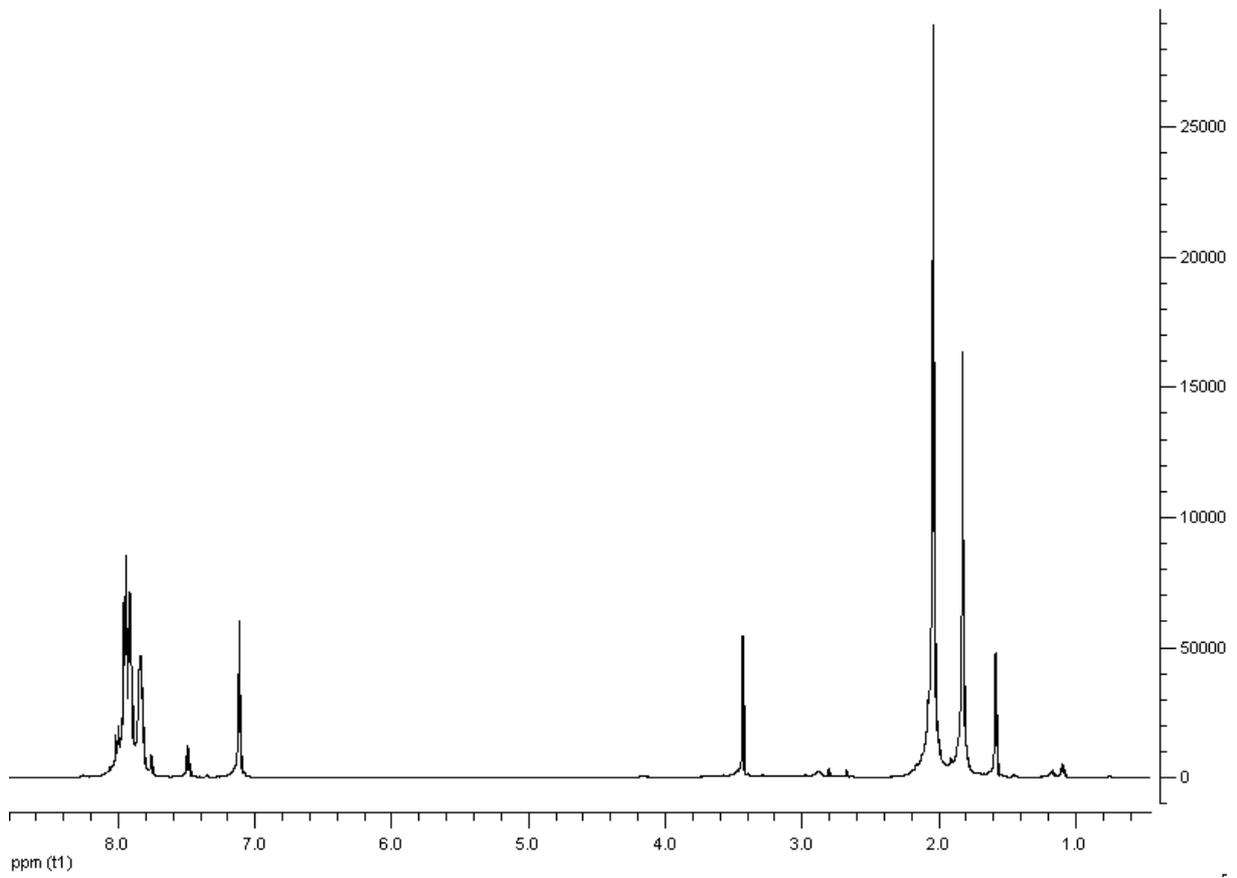


Abb. 9.15: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.3.

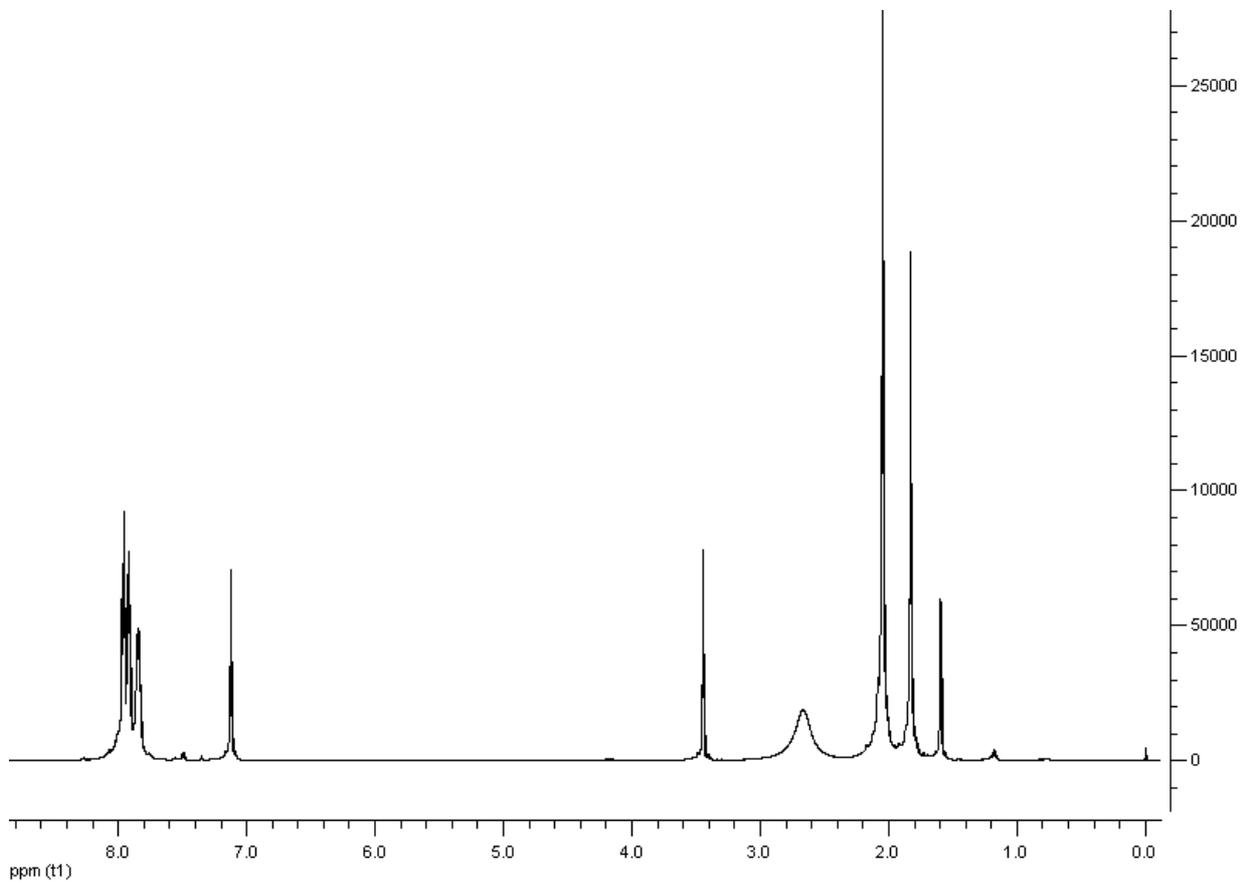


Abb. 9.16: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.4.

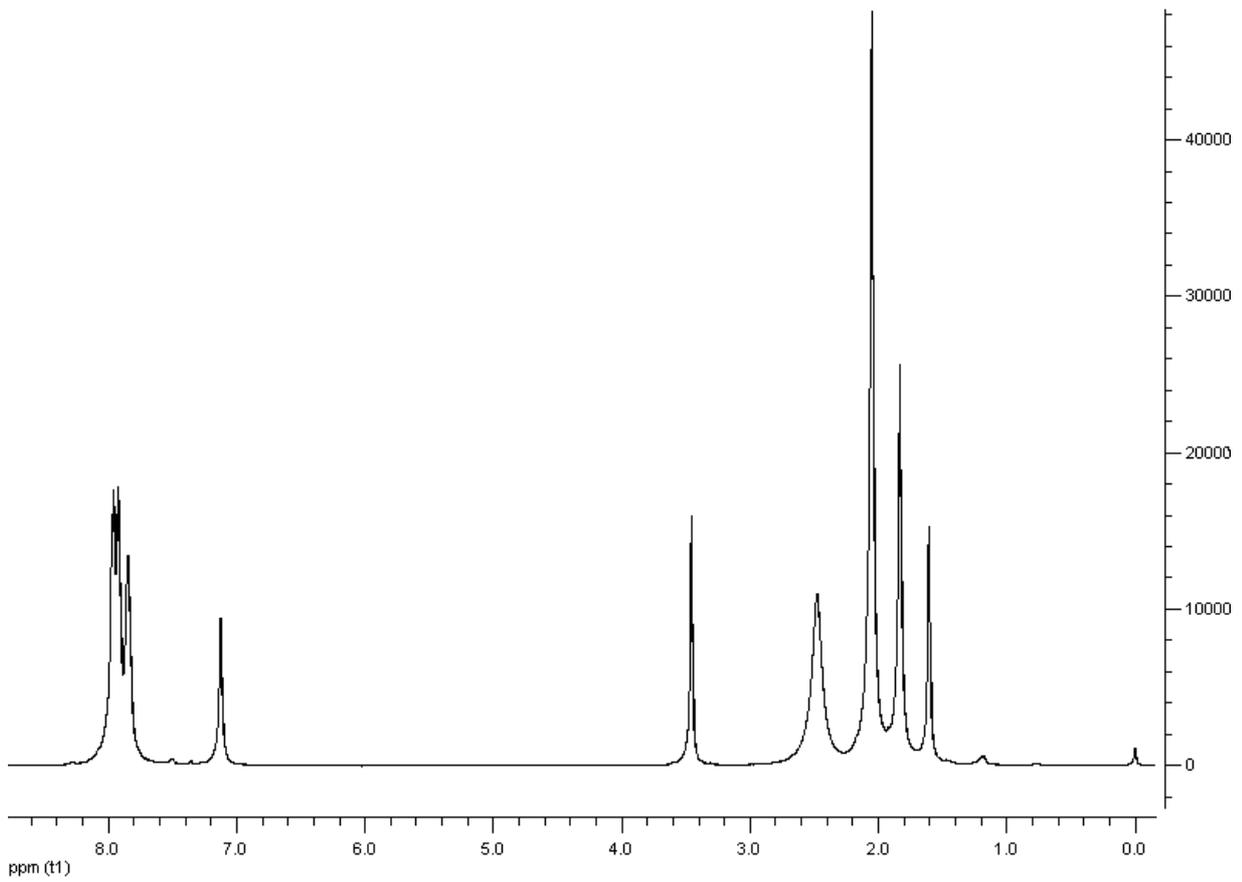


Abb. 9.17: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.5.

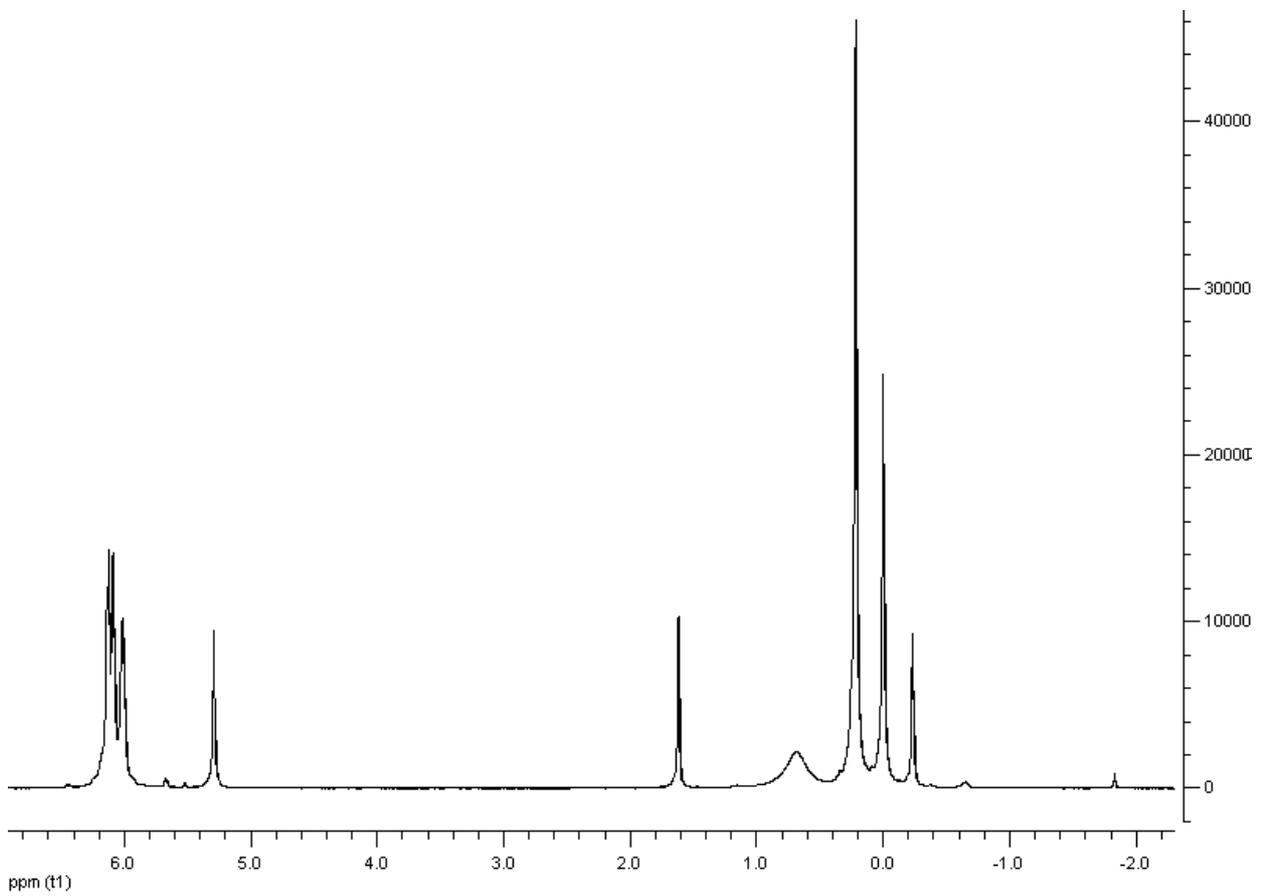


Abb. 9.18: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.6.

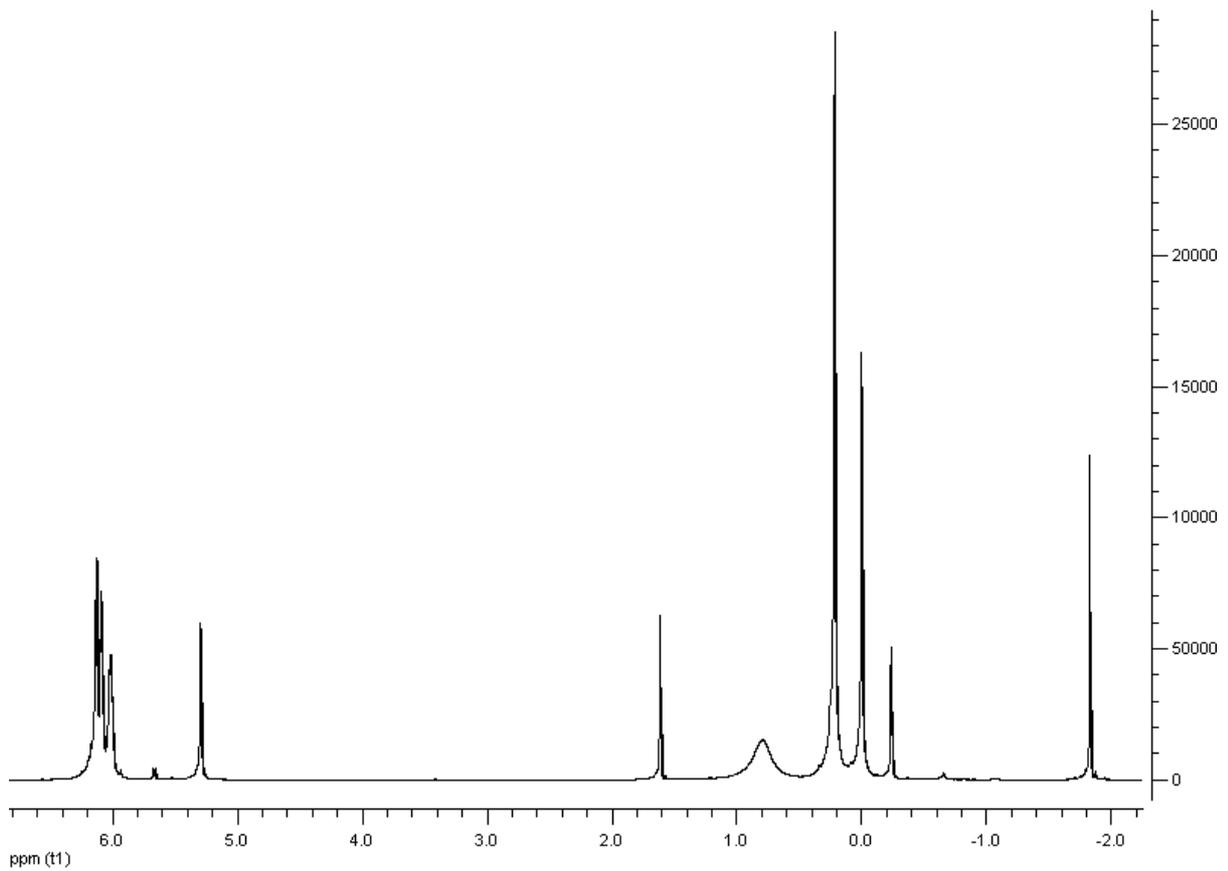


Abb. 9.19: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.7.

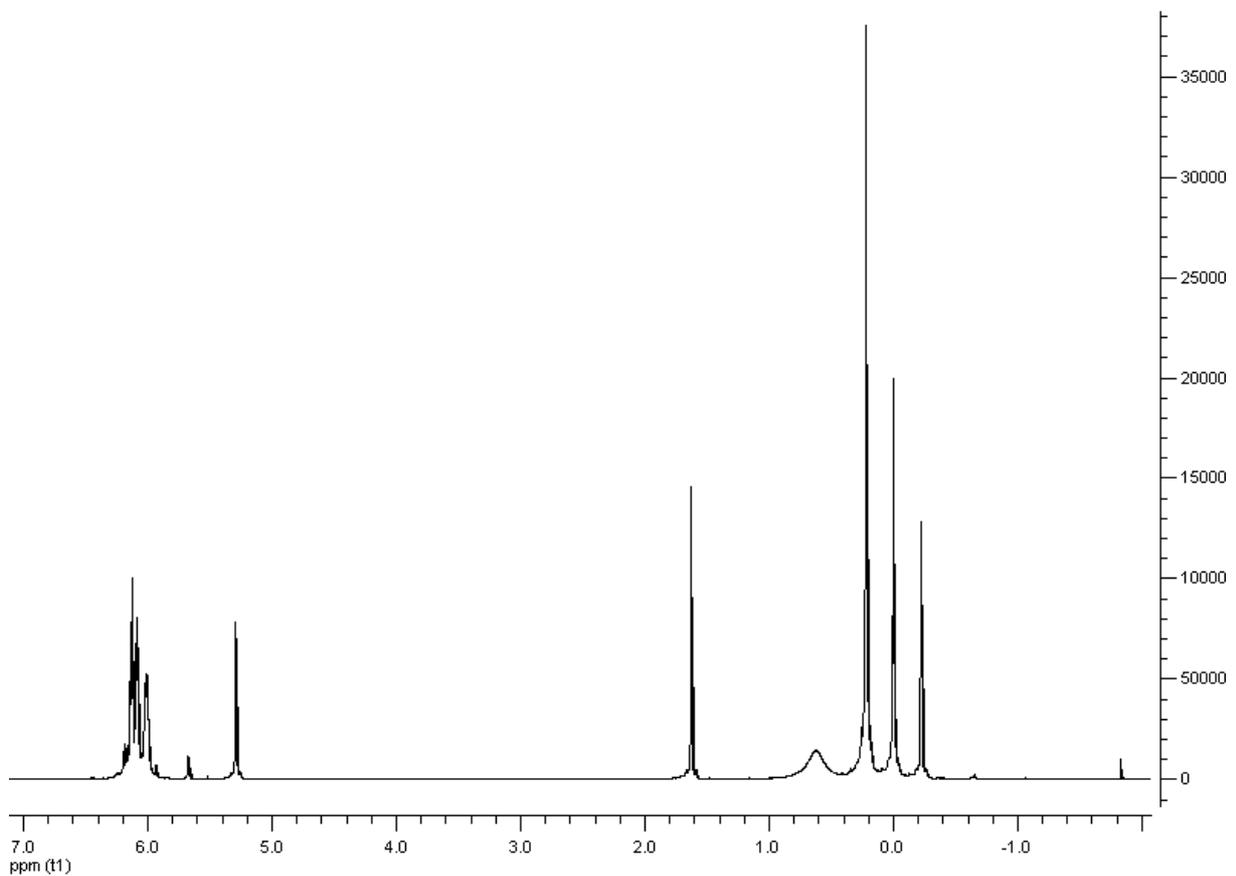


Abb. 9.20: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.8.

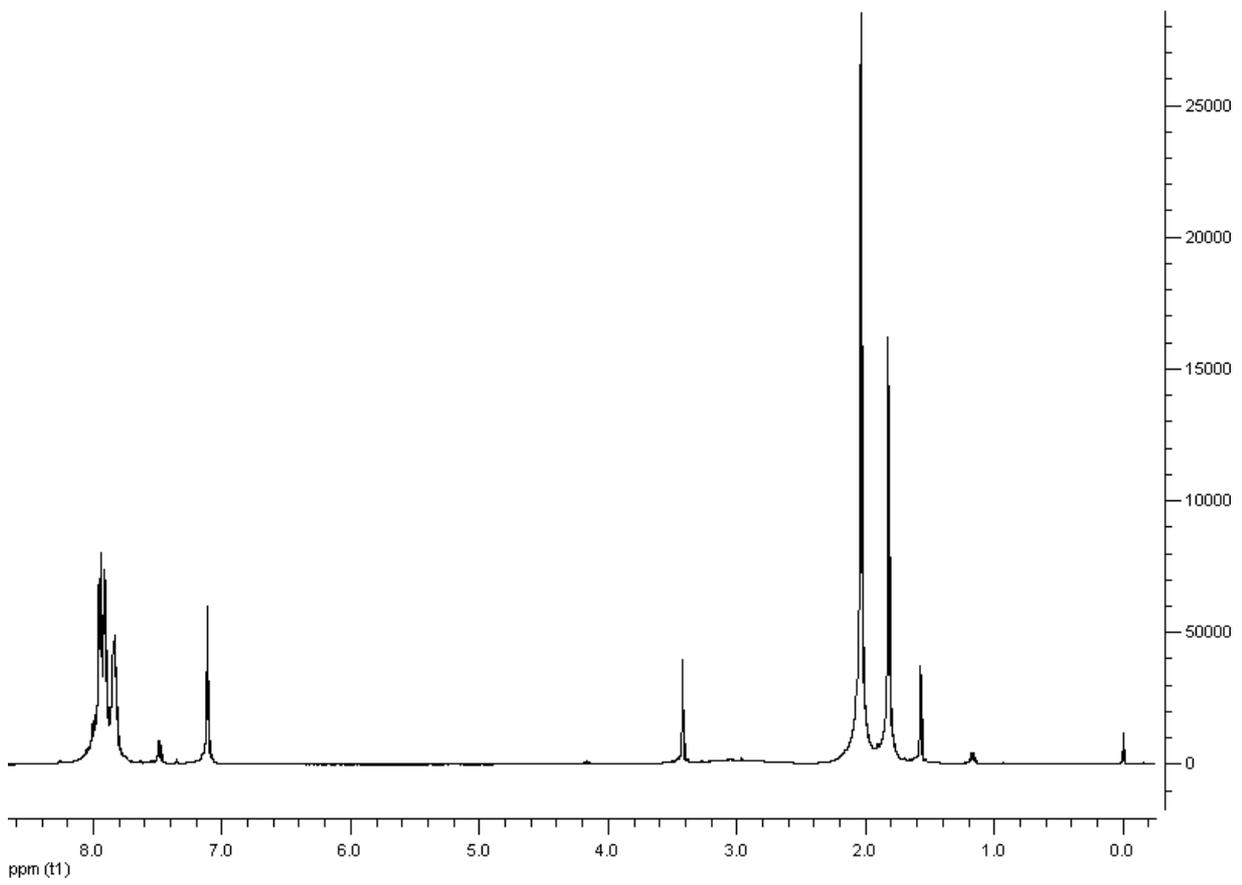


Abb. 9.21: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.9.

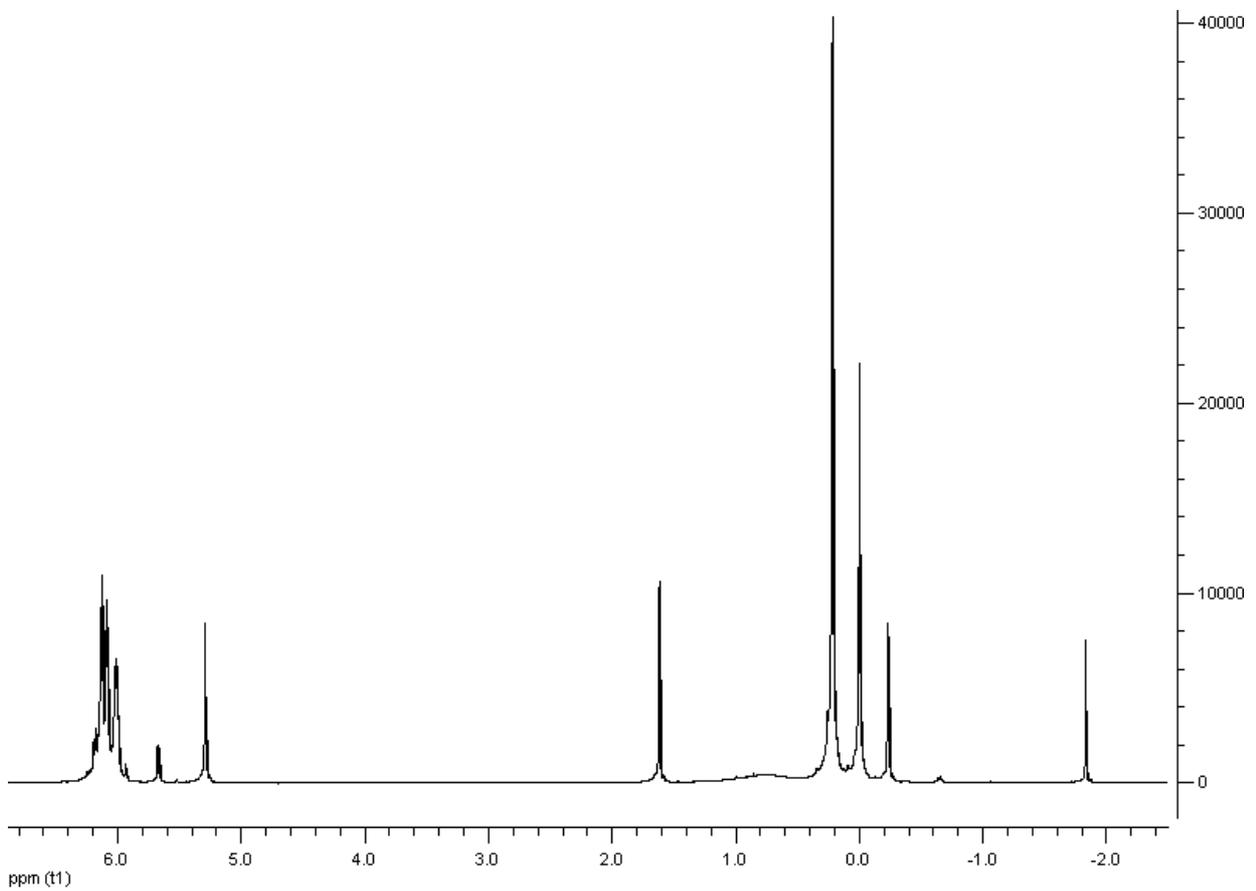


Abb. 9.22: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-1.10.

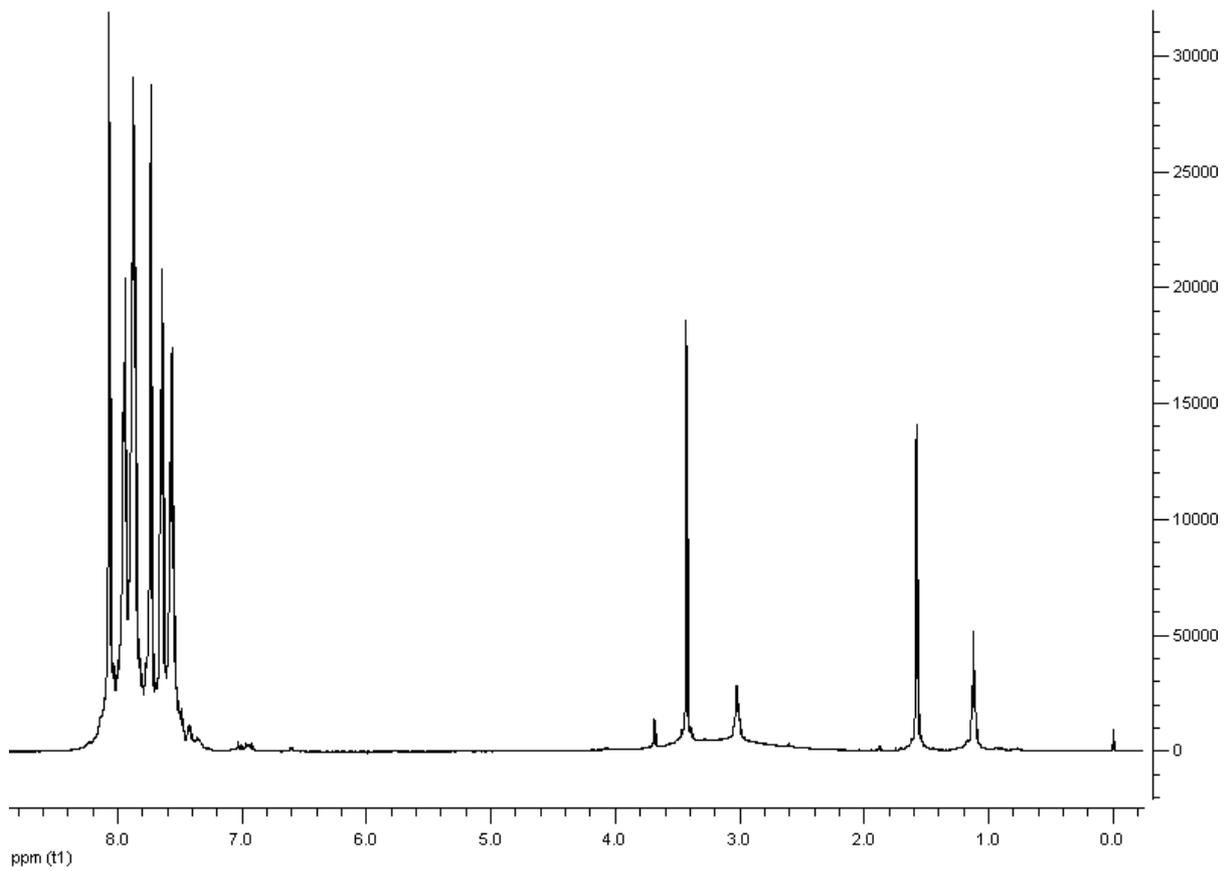


Abb. 9.23: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-2.1.

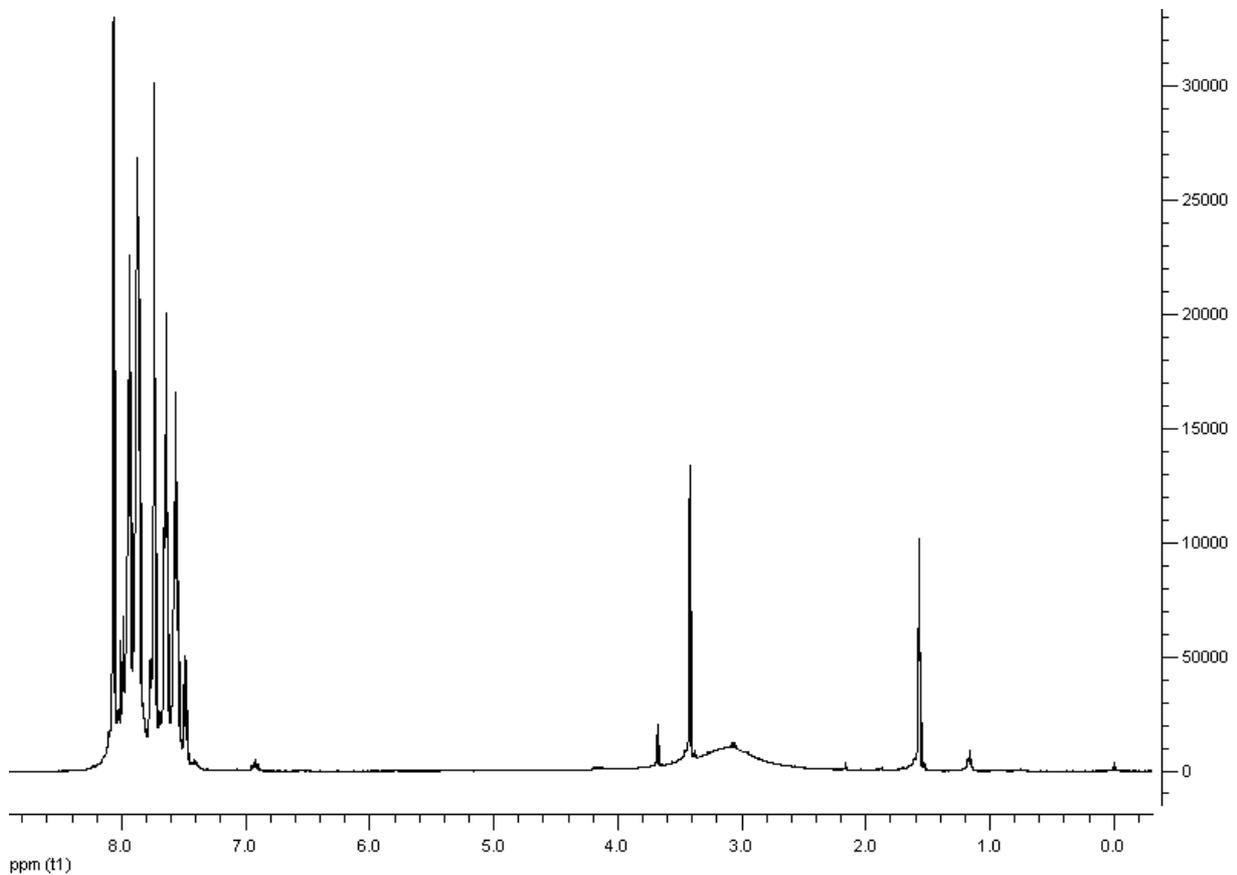


Abb. 9.24: ^1H -NMR Spektrum des Oligoimids OI-2.2.

9.1.5 DSC-Spektren

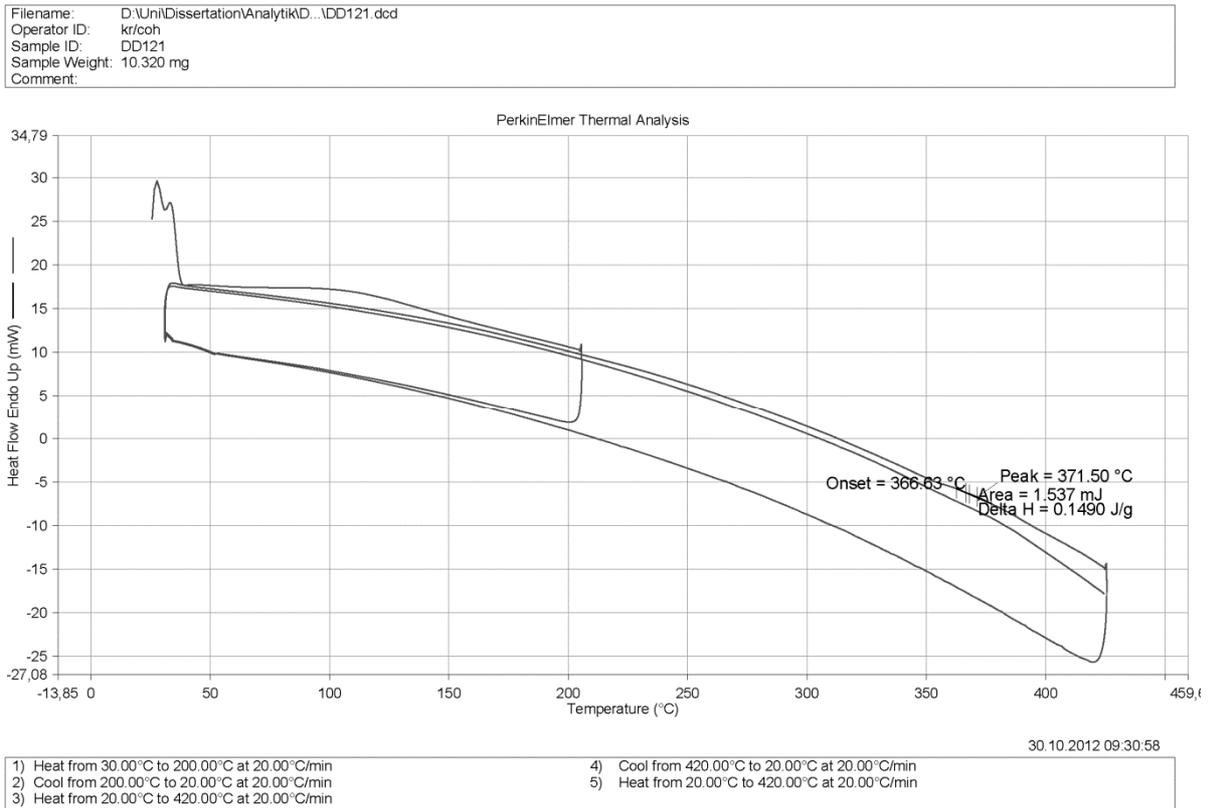


Abb. 9.25: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.1.

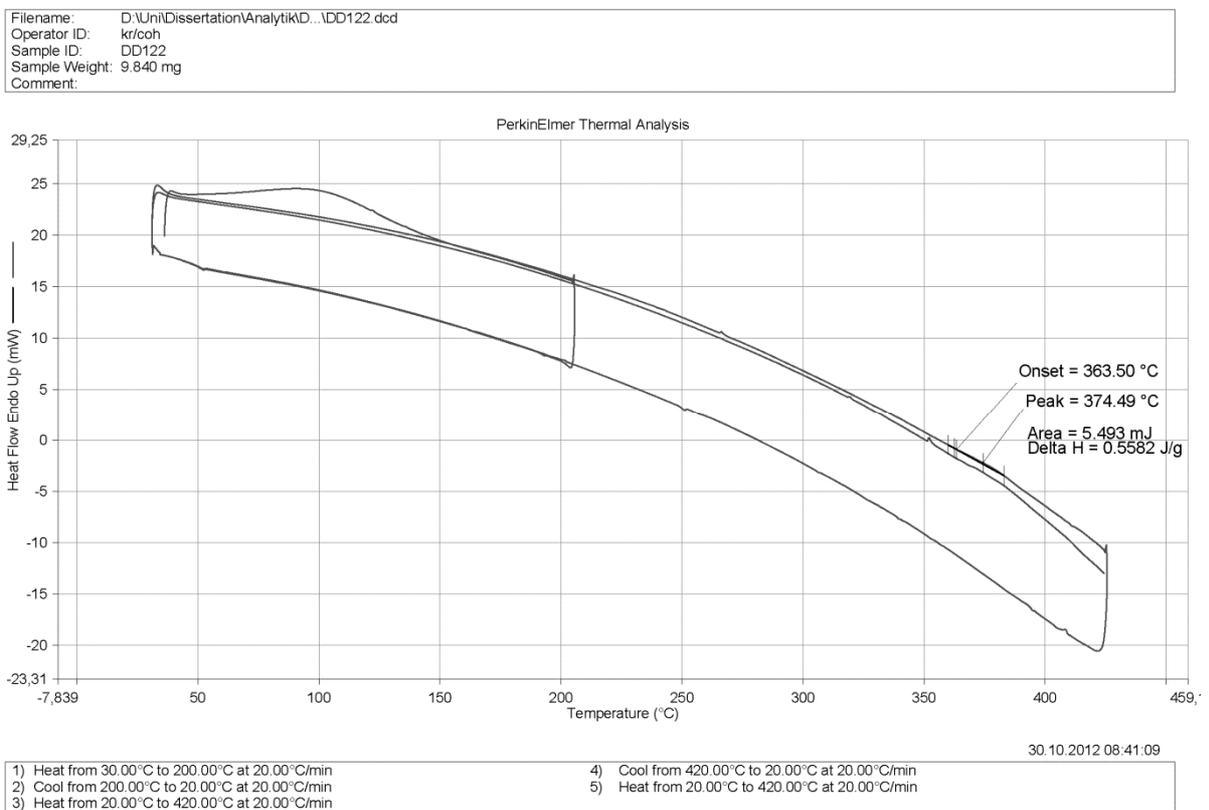
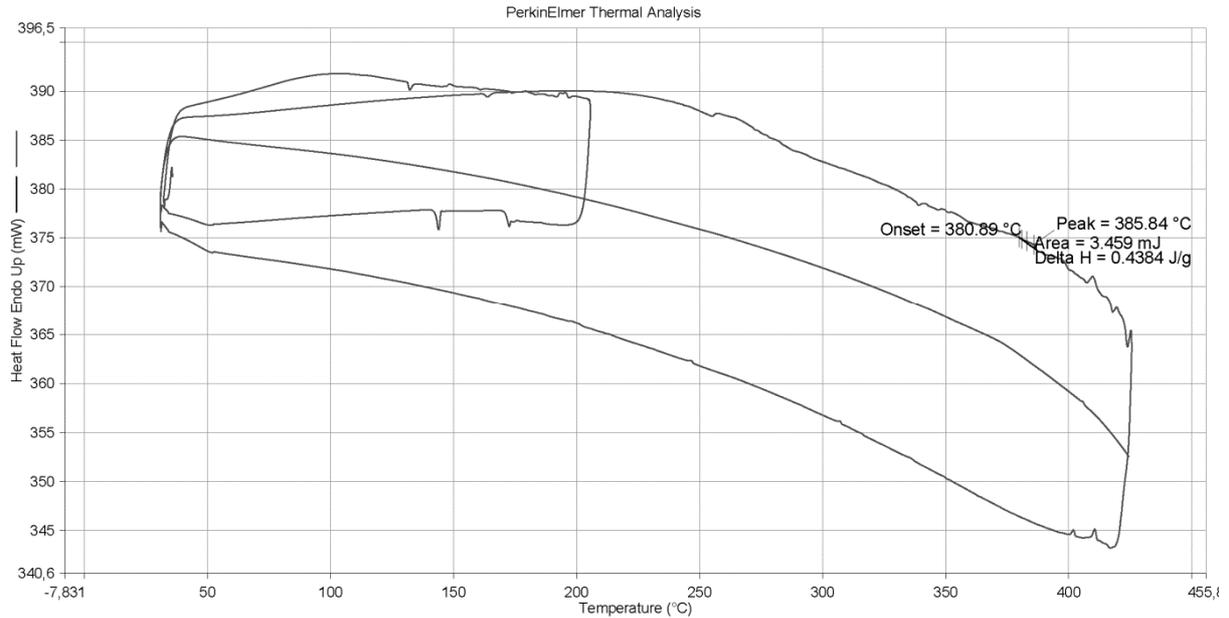


Abb. 9.26: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.2.

Filename: D:\UniDissertation\AnalytikID...DD118.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD118
 Sample Weight: 7.890 mg
 Comment:

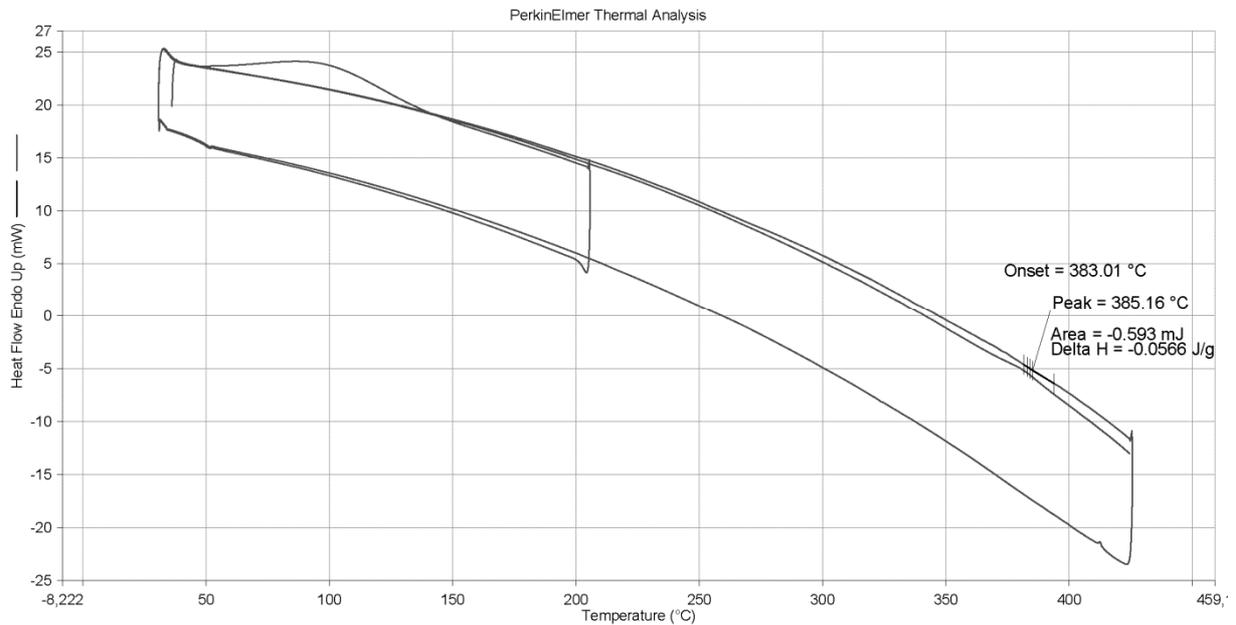


30.10.2012 09:29:02

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 20.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.27: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.3.

Filename: D:\UniDissertation\AnalytikID...DD123.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD123
 Sample Weight: 10.480 mg
 Comment:

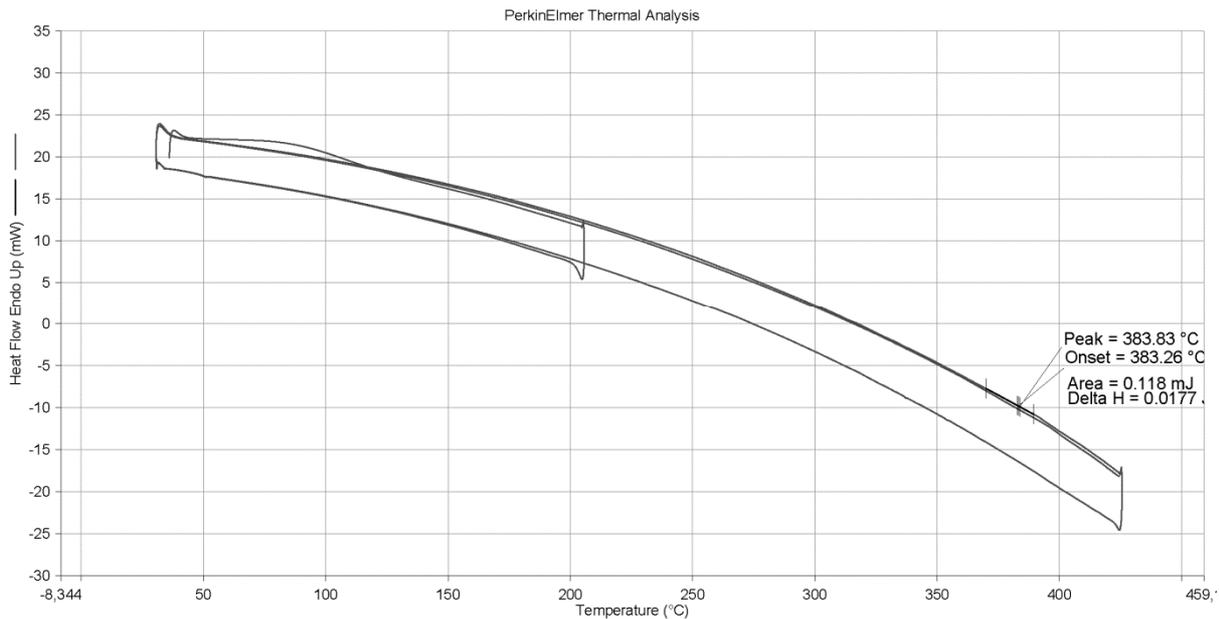


30.10.2012 08:55:06

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.28: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.4.

Filename: D:\Uni\Dissertation\AnalytikID...\DD124.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD124
 Sample Weight: 6.620 mg
 Comment:

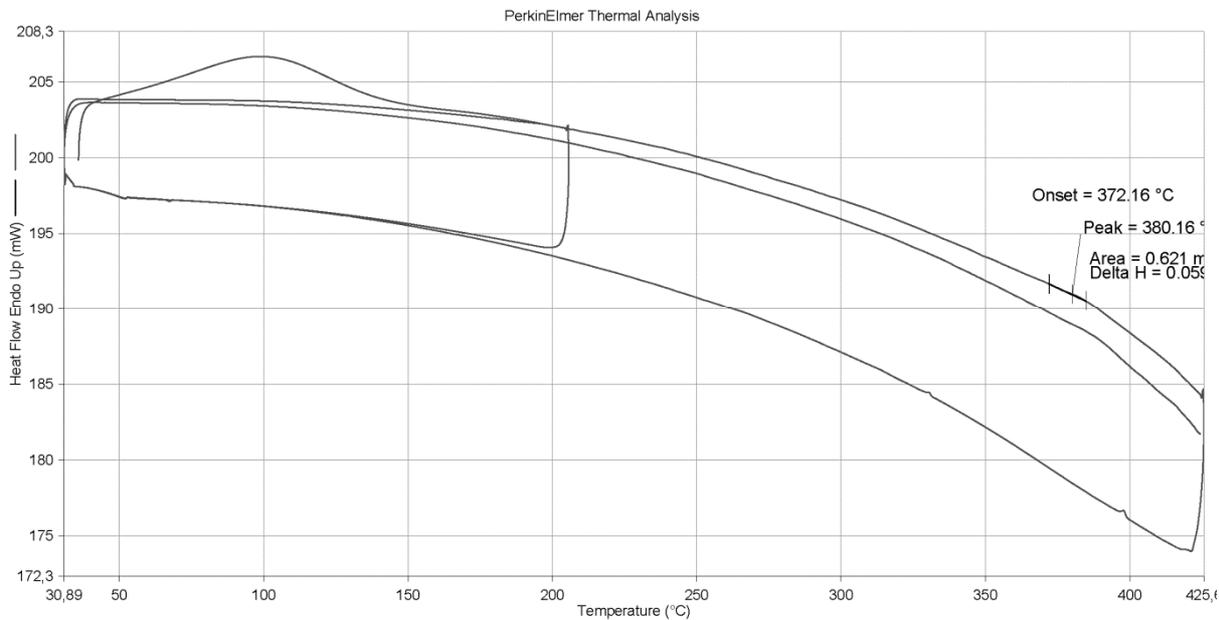


30.10.2012 08:50:21

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.29: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.5.

Filename: D:\Uni\Dissertation\AnalytikID...\DD125.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD125
 Sample Weight: 10.440 mg
 Comment:

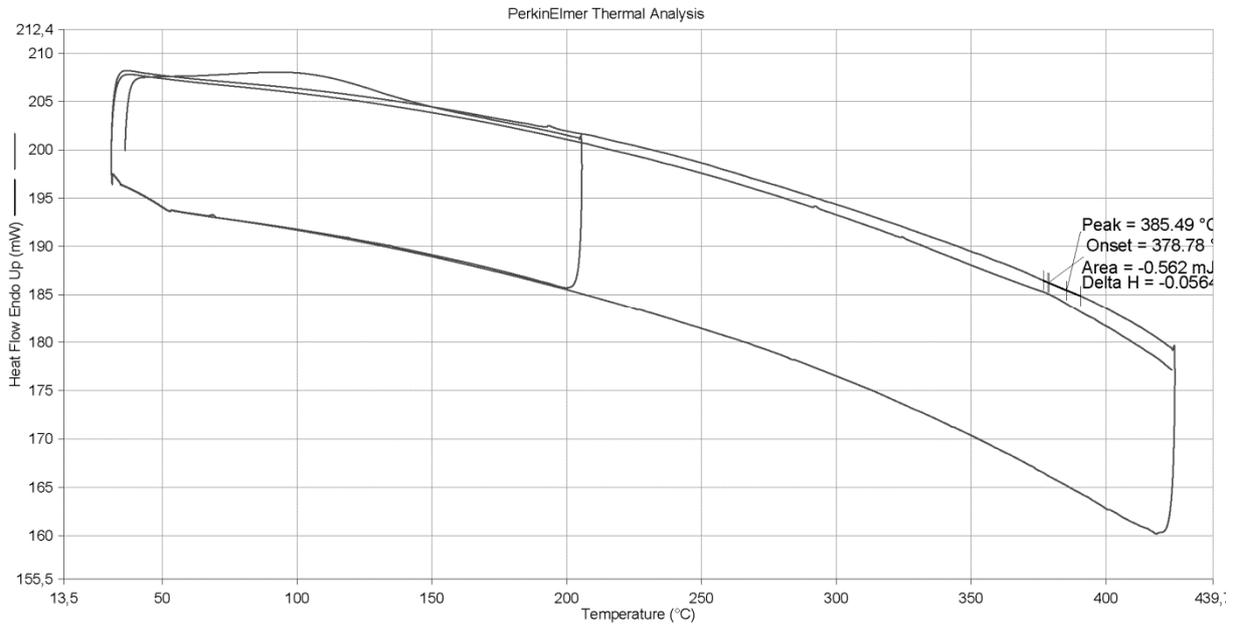


30.10.2012 08:52:44

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.30: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.6.

Filename: D:\Uni\Dissertation\Analytik\DD133.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD13
 Sample Weight: 9.980 mg
 Comment:



30.10.2012 09:03:53

- 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min
- 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min
- 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min
- 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min
- 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min

Abb. 9.31: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.7.

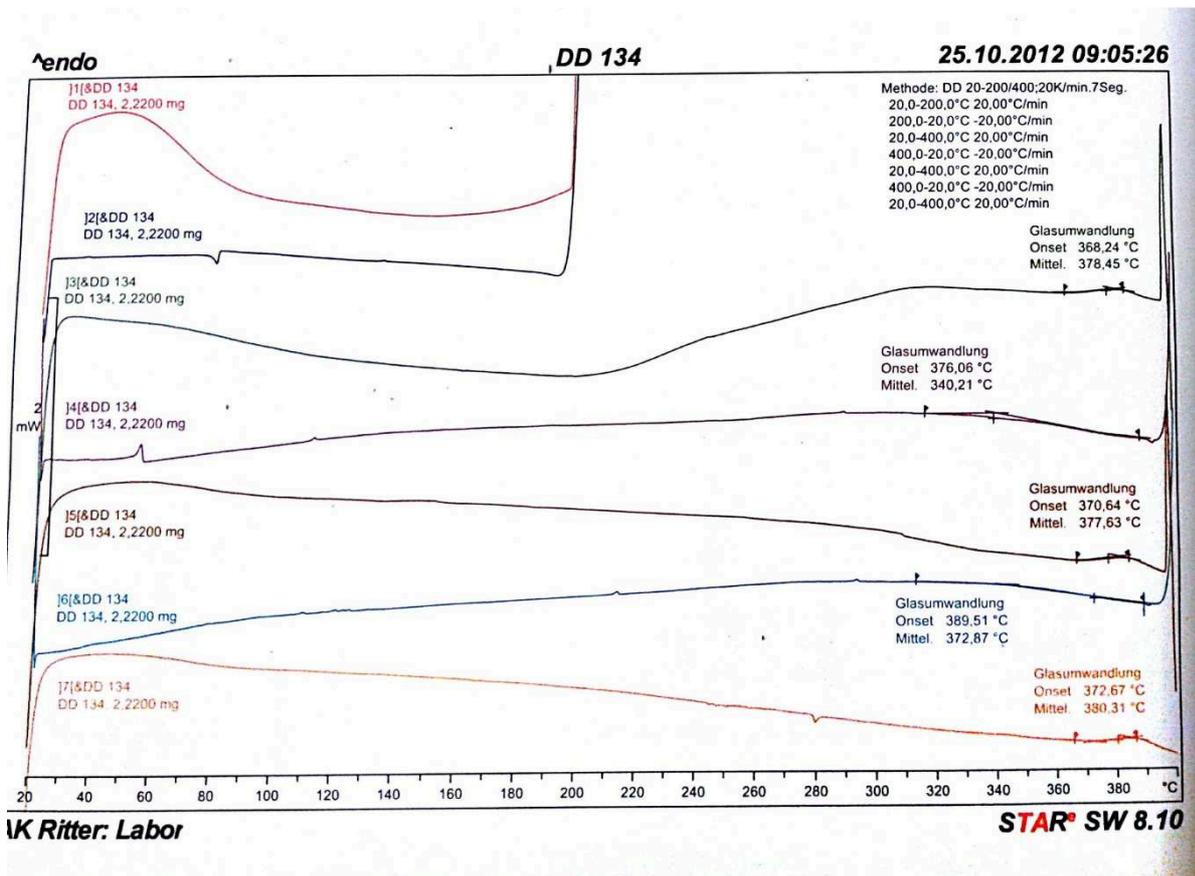
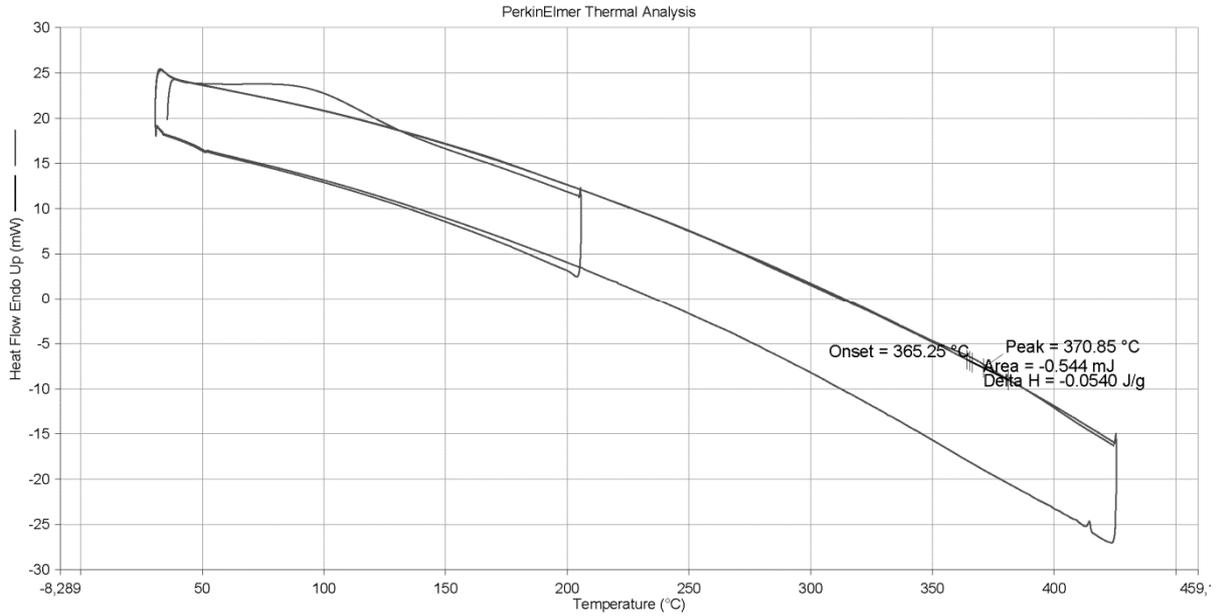


Abb. 9.32: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.8.

Filename: D:\UniDissertationAnalytikID...\DD135.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD135
 Sample Weight: 10.080 mg
 Comment:

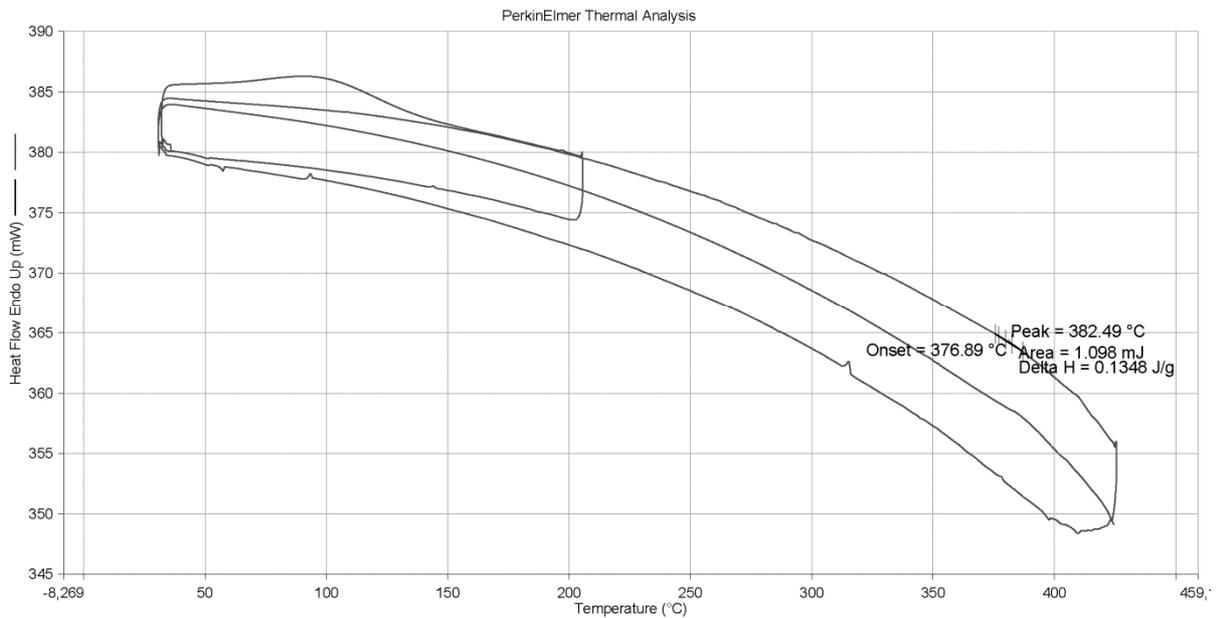


30.10.2012 09:20:52

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.33: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.9.

Filename: D:\UniDissertationAnalytikID...\DD136.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD118
 Sample Weight: 8.140 mg
 Comment:



30.10.2012 09:15:44

- | | |
|---|---|
| 1) Heat from 20.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min | 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min |
| 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min | 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min |
| 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min | |

Abb. 9.34: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-1.10.

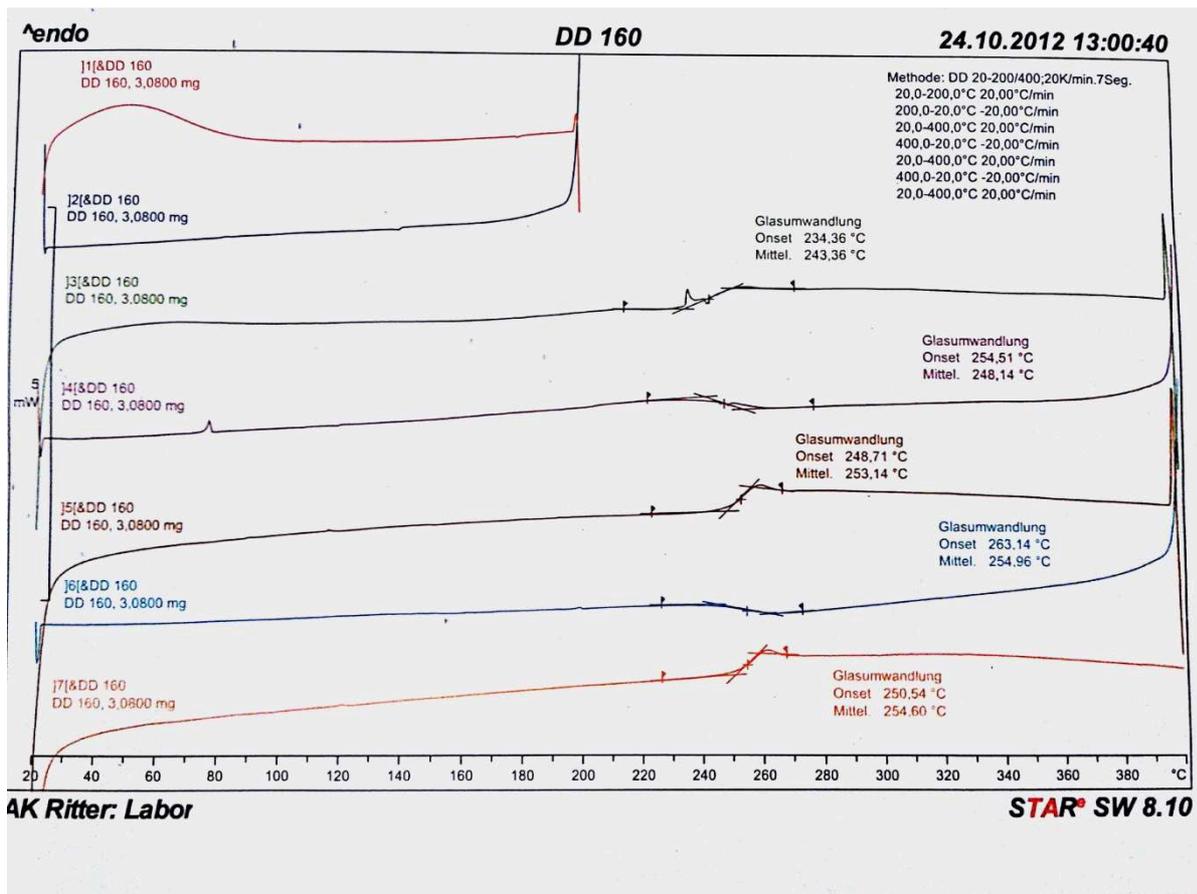
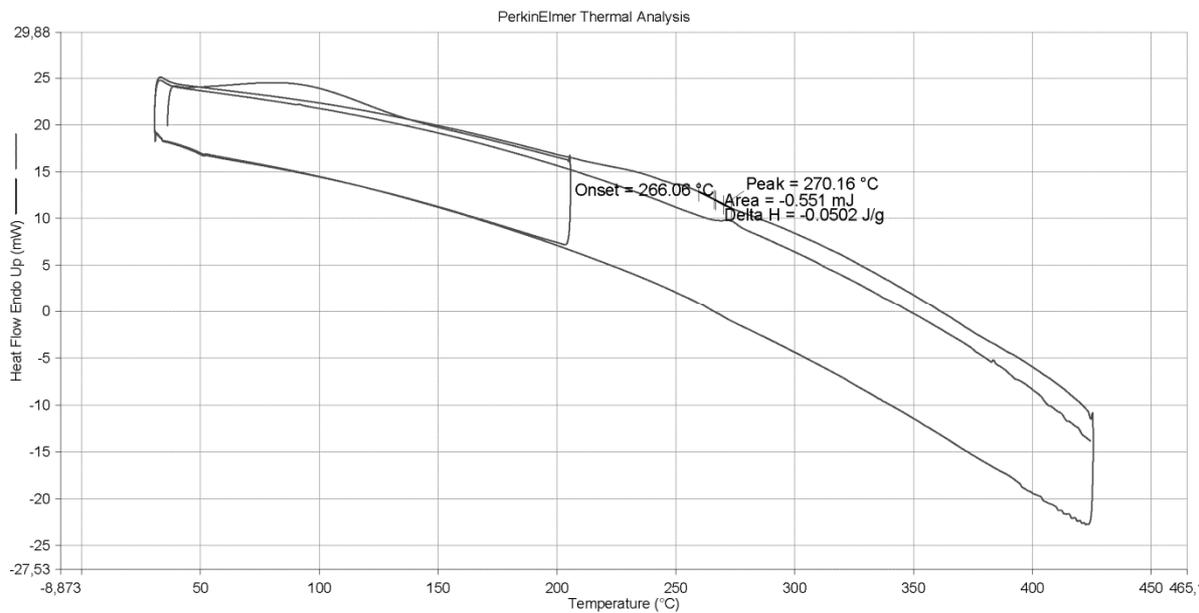


Abb. 9.35: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-2.1.

Filename: D:\Uni\Dissertation\Analytik\DD143.dcd
 Operator ID: kr/coh
 Sample ID: DD143
 Sample Weight: 10.980 mg
 Comment:



30.10.2012 09:18:58

- 1) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min
- 2) Cool from 200.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min
- 3) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min
- 4) Cool from 420.00°C to 20.00°C at 20.00°C/min
- 5) Heat from 20.00°C to 420.00°C at 20.00°C/min

Abb. 9.36: DSC-Spektrum des Oligoimids OI-2.2.

9.2 Hybridmaterialien

9.2.1 Synthesevorschrift

Im Folgenden wird exemplarisch die Synthese von **HM-1.2** (6FDA-3MPD/30 Gew.-% TiO₂) detailliert beschrieben.

Es werden 100 mg des Oligoimids **OI-1.8** in einem 20 mL Schnappdeckelglas vorgelegt, in 1,8 mL Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur und Luftatmosphäre gelöst. Parallel dazu werden 1,8 mL n-Butanol in einem zweiten 20 mL Schnappdeckelglas vorgelegt und unter ständigem Rühren 183 µL Ti(OⁿBu)₄ tropfenweise hinzugegeben. Sobald sich das Oligoimid vollständig aufgelöst hat, wird die Oligoimidlösung tropfenweise unter starkem Rühren in die Metallorganyllösung überführt. Hierbei fällt zunächst ein farbloser Konzentrationsniederschlag an Oligoimid aus, welcher nach vollständiger Überführung wieder in Lösung geht. Nach der Zugabe wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen wird in einem dritten 20 mL Schnappdeckelglas eine Lösung aus 0,9 mL THF, 29 µL (3 Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge an Metallorganyl) destilliertem Wasser und 22 µL (0,5 Äquivalente bezogen auf die Stoffmenge an Metallorganyl) konz. HCl vorbereitet. Nach Beendigung des 30 minütigen Rührvorganges wird die THF/H₂O/HCl Mischung tropfenweise unter starkem Rühren in die Reaktionslösung aus Oligoimid und Metallorganyl überführt. Ist die Zugabe abgeschlossen, wird noch für 1 h gerührt und die entstandene Hybridmateriallösung kann dann direkt im Anschluss weiterverarbeitet werden.

9.2.2 Berechnung der Einwaage an Metallorganyl

Die Berechnung der Einwaage des Metallorganyls erfolgte folgendermaßen: Zunächst wurde die Masse des späteren gewünschten Gewichtsanteils an Metalloxid auf Basis der Oligoimideinwaage bestimmt (Gl. 9.1).

$$m_{MO} = \frac{m_{OI}}{A} - m_{OI} \quad (\text{Gl. 9.1})$$

m_{MO} : Masse an Metalloxid

m_{OI} : Masse an Oligoimid

A : Gewichtsanteil an Oligoimid

Setzt man in obige Gleichung z.B. die Werte für **HM-1.2** (6FDA-3MPD/30 Gew.-% TiO₂) ein, so erhält man folgendes Ergebnis.

$$m_{MO} = \frac{100 \text{ mg}}{0,7} - 100 \text{ mg} = 42,85 \text{ mg}$$

Dieses Ergebnis entspricht der Masse an Titandioxid, dass sich während der Sol-Gel Reaktion bilden muss um einem Anteil von 30 Gew.-% zu erreichen. Da allerdings kein Titandioxid eingewogen wird, sondern das flüssige Titanorganyl Ti(OⁿBu)₄, muss die erhaltene Masse an Titandioxid in das Volumen an Titanorganyl umgerechnet werden. Hierzu wird zunächst die Stoffmenge von TiO₂ bestimmt und mit der Stoffmenge des Titanorganyls gleichgesetzt (Gl. 9.2).

$$n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} = n_{Ti(OBu)_4} = \frac{42,85 \text{ mg}}{79,8658 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 0,537 \text{ mmol} \quad (\text{Gl. 9.2})$$

n_{TiO_2} : Stoffmenge von Titandioxid

$n_{Ti(OBu)_4}$: Stoffmenge des Titanorganyls

m_{TiO_2} : Masse von Titandioxid

M_{TiO_2} : Molare Masse von Titandioxid (79,8658 g/mol)

Nach Gleichsetzung der Stoffmengen kann nun, durch Umstellung von Gl. 9.2, Einsetzen der Werte für $Ti(OBu)_4$ und unter Einbeziehung von dessen Dichte, das zuzugebende Volumen berechnet werden (Gl. 9.3).

$$V_{Ti(OBu)_4} = \frac{n_{Ti(OBu)_4} \cdot M_{Ti(OBu)_4}}{\rho_{Ti(OBu)_4}} = \frac{0,537 \text{ mmol} \cdot 340,325 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{1,0 \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}} = 182,6 \mu\text{L} \quad (\text{Gl. 9.3})$$

$V_{Ti(OBu)_4}$: Volumen des Titanorganyls

$n_{Ti(OBu)_4}$: Stoffmenge des Titanorganyls

$M_{Ti(OBu)_4}$: Molare Masse des Titanorganyls (340,325 g/mol)

$\rho_{Ti(OBu)_4}$: Dichte des Titanorganyls (1,0 g/mL)

Das auf diesem Wege bestimmte Volumen des Titanorganyls wird dann in der „Synthsevorschrift“ verwendet. Das Volumen des Zirkonorganyls berechnet sich nach der gleichen Methode, wobei beachtet werden muss, dass das verwendete Organyl lediglich 80 Gew.-%ig in n-Butanol vorliegt.

9.2.3 Ansatz Tabellen

HM-1.1 (6FDA-3MPD/10 Gew.-% TiO_2)

Tab. 9.6: Ansatz tabelle für das 6FDA-3MPD/ TiO_2 Hybridmaterial HM-1.1.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
$Ti(O^iBu)_4$	340,325	0,139	47,3	1,00	47
H_2O	18,0152	0,417	7,5	1,00	8
HCl (37 %ig)	36,4606	0,070	6,8	1,19	6
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF (H_2O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-1.2 (6FDA-3MPD/30 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.7: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterial HM-1.2.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	0,537	182,6	1,00	183
H ₂ O	18,0152	1,610	29,0	1,00	29
HCl (37 %ig)	36,4606	0,268	26,4	1,19	22
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-1.3 (6FDA-3MPD/50 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.8: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterial HM-1.3.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	1,252	426,1	1,00	426
H ₂ O	18,0152	3,756	67,7	1,00	68
HCl (37 %ig)	36,4606	0,626	61,6	1,19	52
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	4200
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	4200

HM-1.4 (6FDA-3MPD/70 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.9: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterial HM-1.4.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	2,922	994,3	1,00	994
H ₂ O	18,0152	8,765	157,9	1,00	158
HCl (37 %ig)	36,4606	1,461	143,8	1,19	121
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	5000
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	5000

HM-1.5 (6FDA-3MPD/90 Gew.-% TiO₂)Tab. 9.10: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/TiO₂ Hybridmaterial HM-1.5.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	20	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	2,254	767,0	1,00	767
H ₂ O	18,0152	6,761	121,8	1,00	122
HCl (37 %ig)	36,4606	1,127	110,9	1,19	93
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	2500
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	1250
n-Butanol	-	-	-	-	2500

HM-2.1 (6FDA-3,3'-DDS/10 Gew.-% TiO₂)Tab. 9.11: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial HM-2.1.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	0,139	47,3	1,00	47
H ₂ O	18,0152	0,417	7,5	1,00	8
HCl (37 %ig)	36,4606	0,070	6,8	1,19	6
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-2.2 (6FDA-3,3'-DDS/30 Gew.-% TiO₂)Tab. 9.12: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial HM-2.2.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	0,537	182,6	1,00	183
H ₂ O	18,0152	1,610	29,0	1,00	29
HCl (37 %ig)	36,4606	0,268	26,4	1,19	22
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-2.3 (6FDA-3,3'-DDS/50 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.13: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial HM-2.3.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-2.1	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	1,252	426,1	1,00	426
H ₂ O	18,0152	3,756	67,7	1,00	68
HCl (37 %ig)	36,4606	0,626	61,6	1,19	52
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	4200
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	4200

HM-2.4 (6FDA-3,3'-DDS/70 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.14: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial HM-2.4.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-2.1	-	-	100	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	2,922	994,3	1,00	994
H ₂ O	18,0152	8,765	157,9	1,00	158
HCl (37 %ig)	36,4606	1,461	143,8	1,19	121
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	5000
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	5000

HM-2.5 (6FDA-3,3'-DDS/90 Gew.-% TiO₂)

Tab. 9.15: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/TiO₂ Hybridmaterial HM-2.5.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-2.1	-	□	20	-	-
Ti(O ⁿ Bu) ₄	340,325	2,254	767,0	1,00	767
H ₂ O	18,0152	6,761	121,8	1,00	122
HCl (37 %ig)	36,4606	1,127	110,9	1,19	93
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	2500
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	1250
n-Butanol	-	-	-	-	2500

HM-3.1 (6FDA-3MPD/10 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.16: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterial HM-3.1.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,090	41,5	1,07	39
H ₂ O	18,0152	0,271	4,9	1,00	5
HCl (37 %ig)	36,4606	0,045	4,4	1,19	4
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-3.2 (6FDA-3MPD/30 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.17: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterial HM-3.2.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,348	160,1	1,07	150
H ₂ O	18,0152	1,043	18,8	1,00	19
HCl (37 %ig)	36,4606	0,174	17,1	1,19	14
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-3.3 (6FDA-3MPD/50 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.18: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterial HM-3.3.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-1.8	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,812	373,6	1,07	349
H ₂ O	18,0152	2,435	43,9	1,00	44
HCl (37 %ig)	36,4606	0,406	39,9	1,19	34
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	4200
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	4200

HM-3.4 (6FDA-3MPD/70 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.19: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterial HM-3.4.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-1.8	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	1,894	871,8	1,07	815
H ₂ O	18,0152	5,681	102,3	1,00	102
HCl (37 %ig)	36,4606	0,947	93,2	1,19	78
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	5000
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	5000

HM-3.5 (6FDA-3MPD/90 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.20: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3MPD/ZrO₂ Hybridmaterial HM-3.5.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-1.8	-	-	20	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	1,461	672,6	1,07	629
H ₂ O	18,0152	4,382	78,9	1,00	79
HCl (37 %ig)	36,4606	0,730	71,9	1,19	60
THF (Oligoimid)	-	-	-	-	2500
THF (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	1250
n-Butanol	-	-	-	-	2500

HM-4.1 (6FDA-3,3'-DDS/10 Gew.-% ZrO₂)

Tab. 9.21: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterial HM-4.1.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
OI-2.1	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,090	41,5	1,07	39
H ₂ O	18,0152	0,271	4,9	1,00	5
HCl (37 %ig)	36,4606	0,045	4,4	1,19	4
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-4.2 (6FDA-3,3'-DDS/30 Gew.-% ZrO₂)Tab. 9.22: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterial HM-4.2.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,348	160,1	1,07	150
H ₂ O	18,0152	1,043	18,8	1,00	19
HCl (37 %ig)	36,4606	0,174	17,1	1,19	14
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	1800
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	900
n-Butanol	-	-	-	-	1800

HM-4.3 (6FDA-3,3'-DDS/50 Gew.-% ZrO₂)Tab. 9.23: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterial HM-4.3.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	0,812	373,6	1,07	349
H ₂ O	18,0152	2,435	43,9	1,00	44
HCl (37 %ig)	36,4606	0,406	39,9	1,19	34
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	4200
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	4200

HM-4.4 (6FDA-3,3'-DDS/70 Gew.-% ZrO₂)Tab. 9.24: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterial HM-4.4.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	100	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	1,894	871,8	1,07	815
H ₂ O	18,0152	5,681	102,3	1,00	102
HCl (37 %ig)	36,4606	0,947	93,2	1,19	78
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	5000
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	2100
n-Butanol	-	-	-	-	5000

HM-4.5 (6FDA-3,3'-DDS/90 Gew.-% ZrO₂)Tab. 9.25: Ansatz-tabelle für das 6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂ Hybridmaterial HM-4.5.

Bezeichnung	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	ρ [g/ml]	V [μL]
Ol-2.1	-	-	20	-	-
Zr(O ⁿ Bu) ₄ (80 %ig)	383,68	1,461	672,6	1,07	629
H ₂ O	18,0152	4,382	78,9	1,00	79
HCl (37 %ig)	36,4606	0,730	71,9	1,19	60
THF/NMP 3:1 (Oligoimid)	-	-	-	-	2500
THF/NMP 3:1 (H ₂ O/HCl)	-	-	-	-	1250
n-Butanol	-	-	-	-	2500

9.2.4 FT-IR Spektren

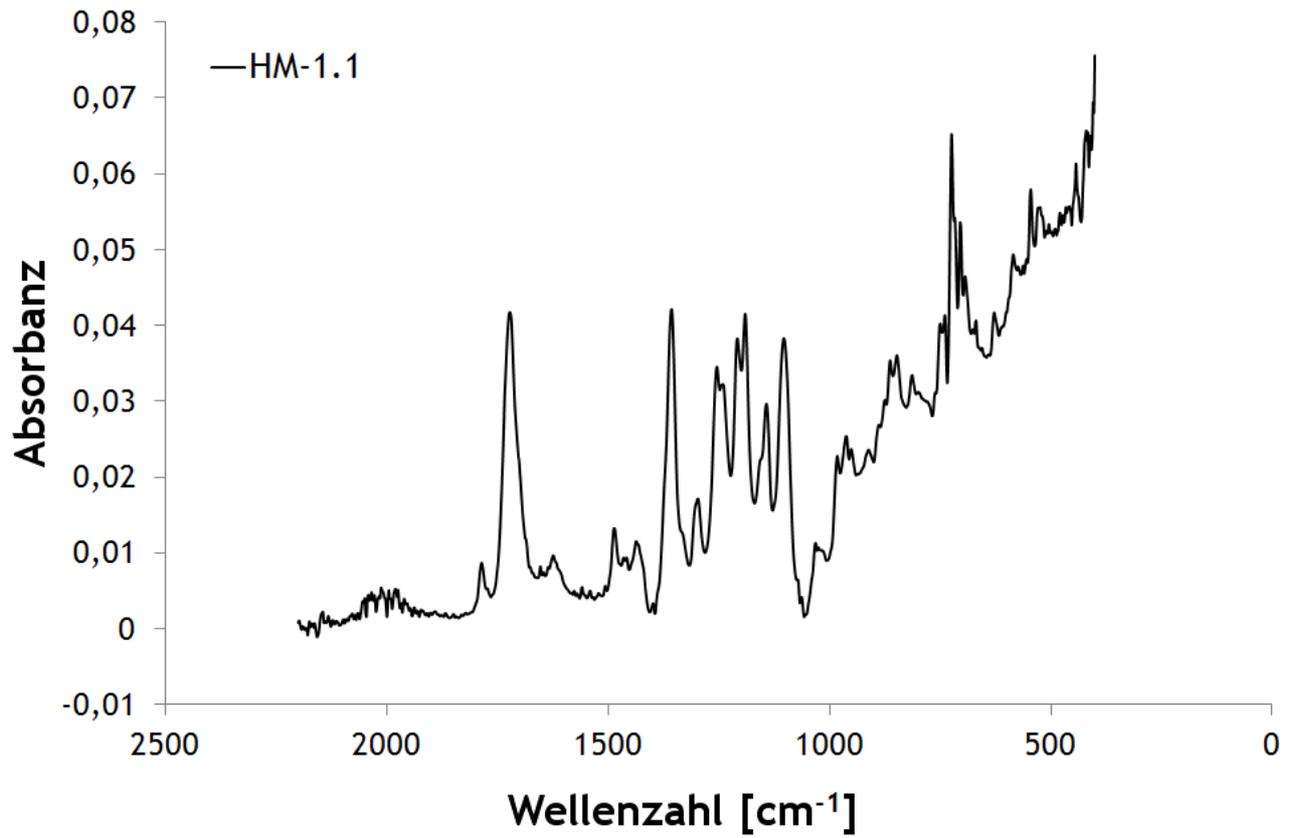


Abb. 9.37: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-1.1.

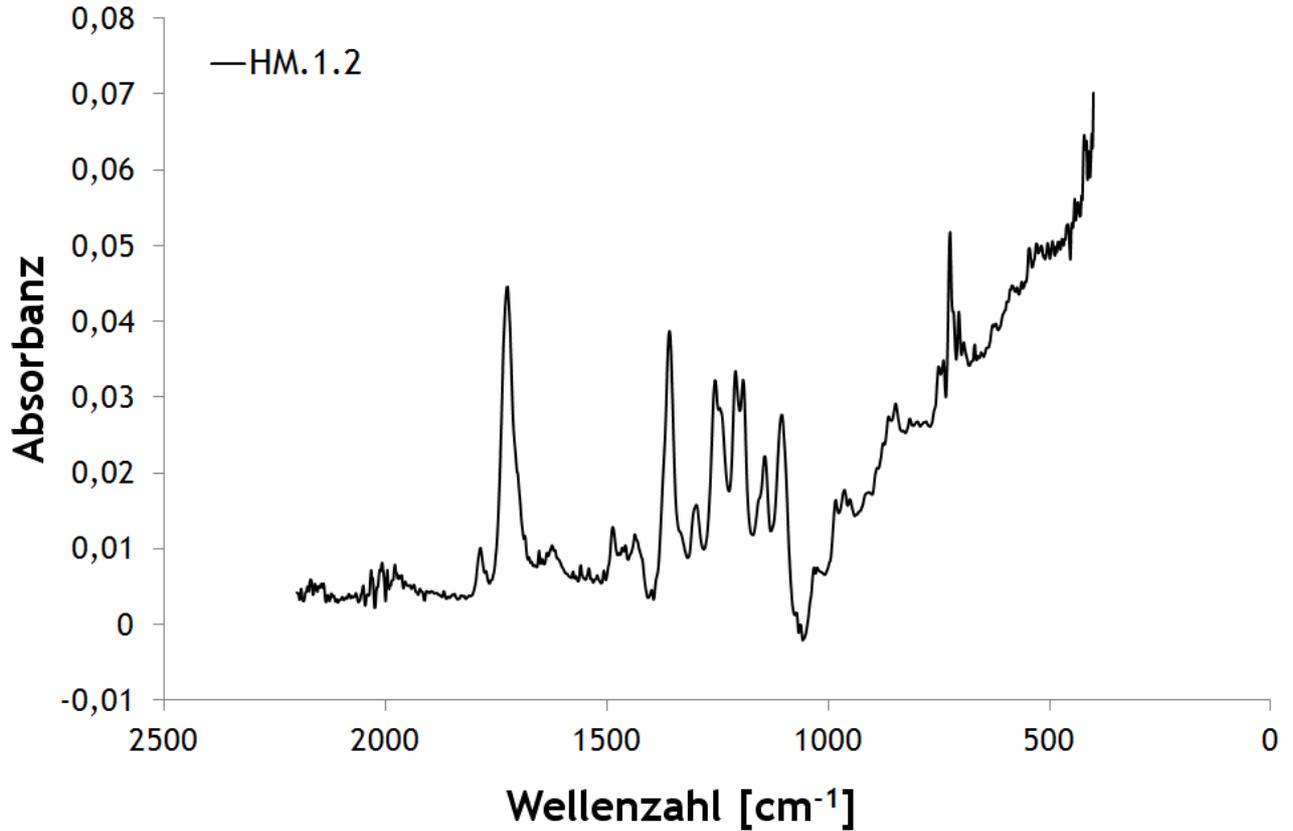


Abb. 9.38: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-1.2.

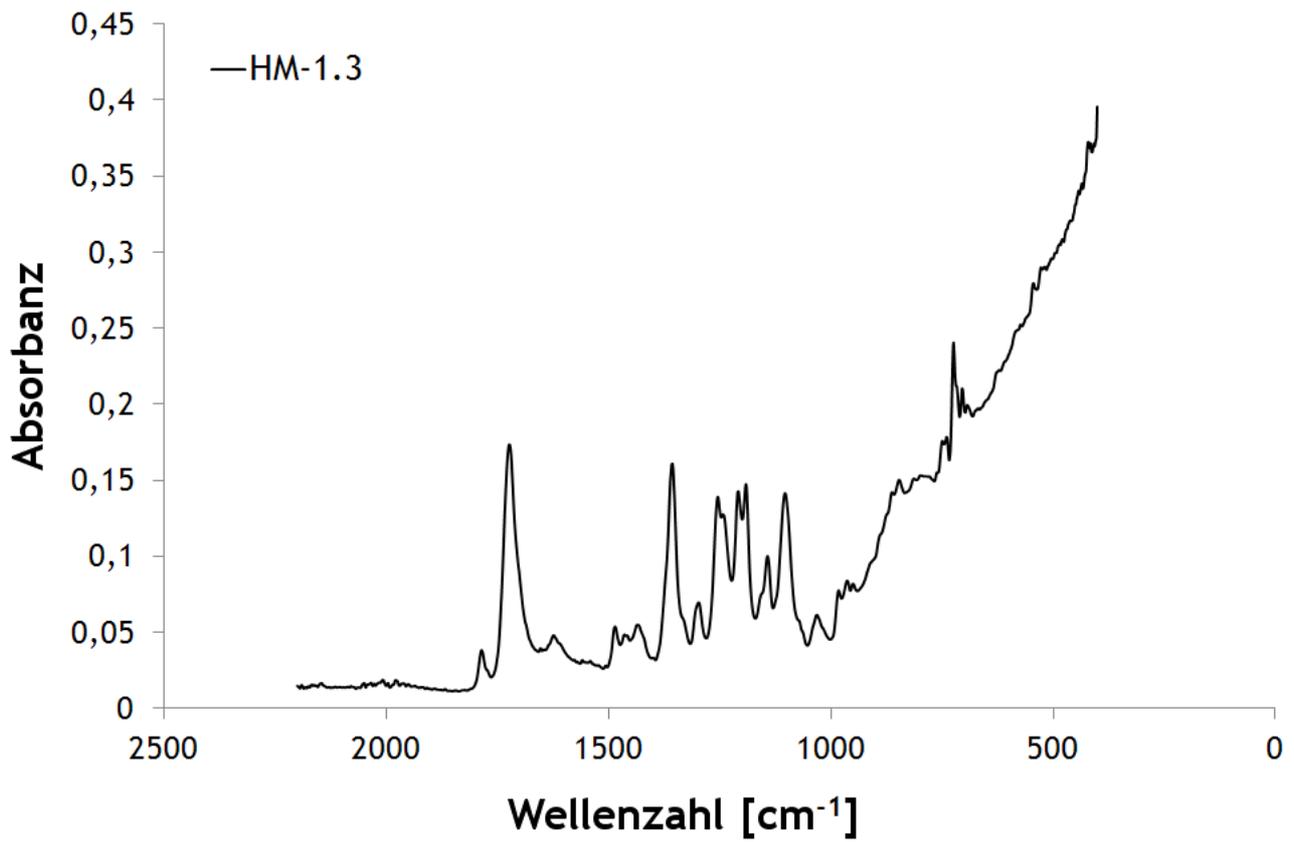


Abb. 9.39: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-1.3.

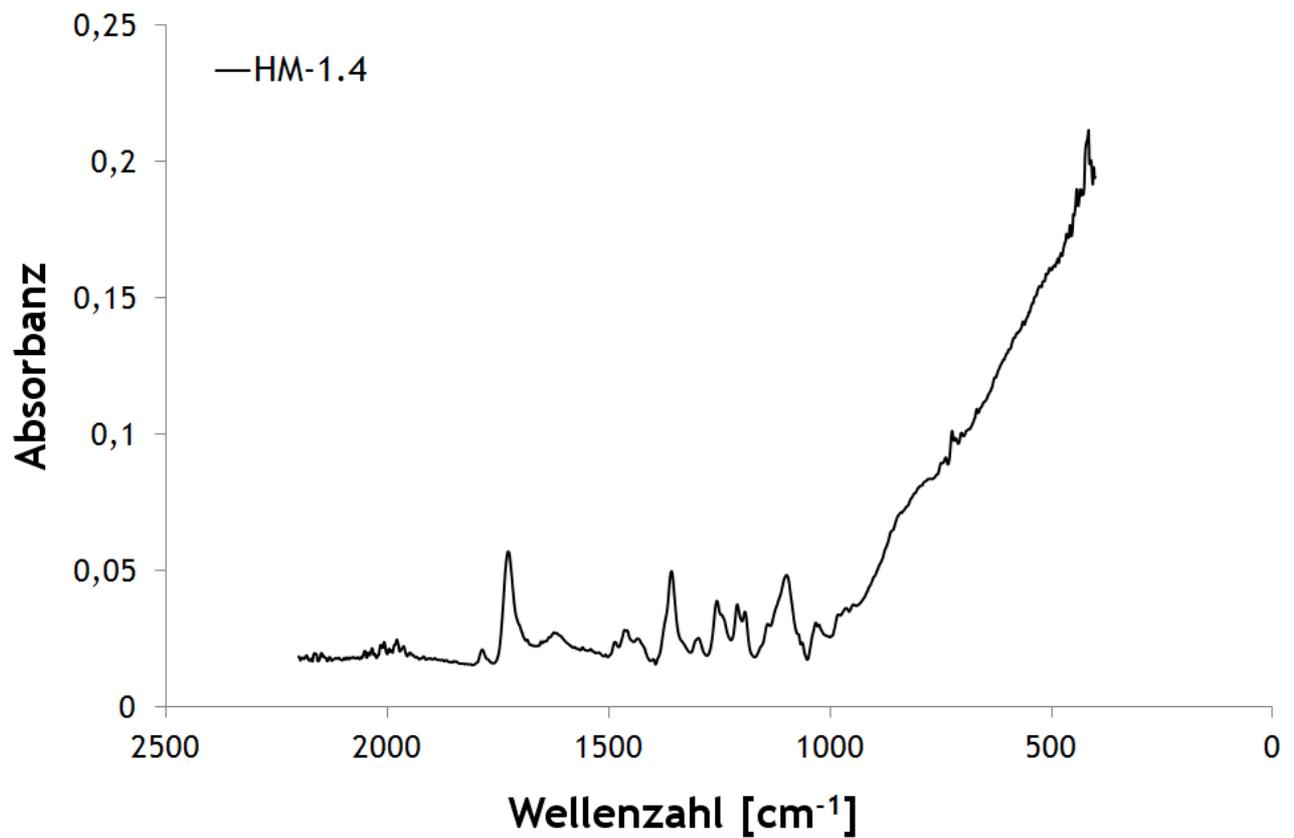


Abb. 9.40: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-1.4.

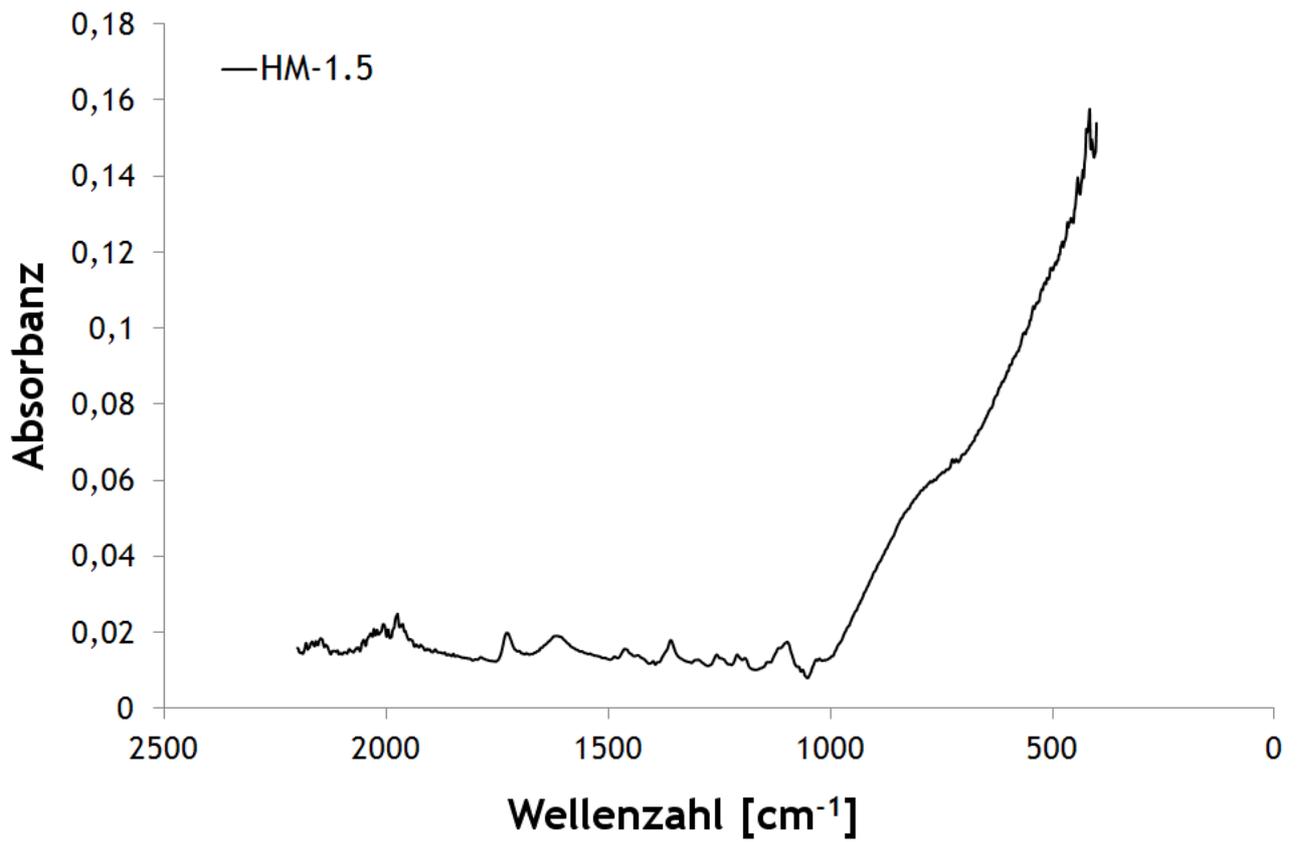


Abb. 9.41: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-1.5.

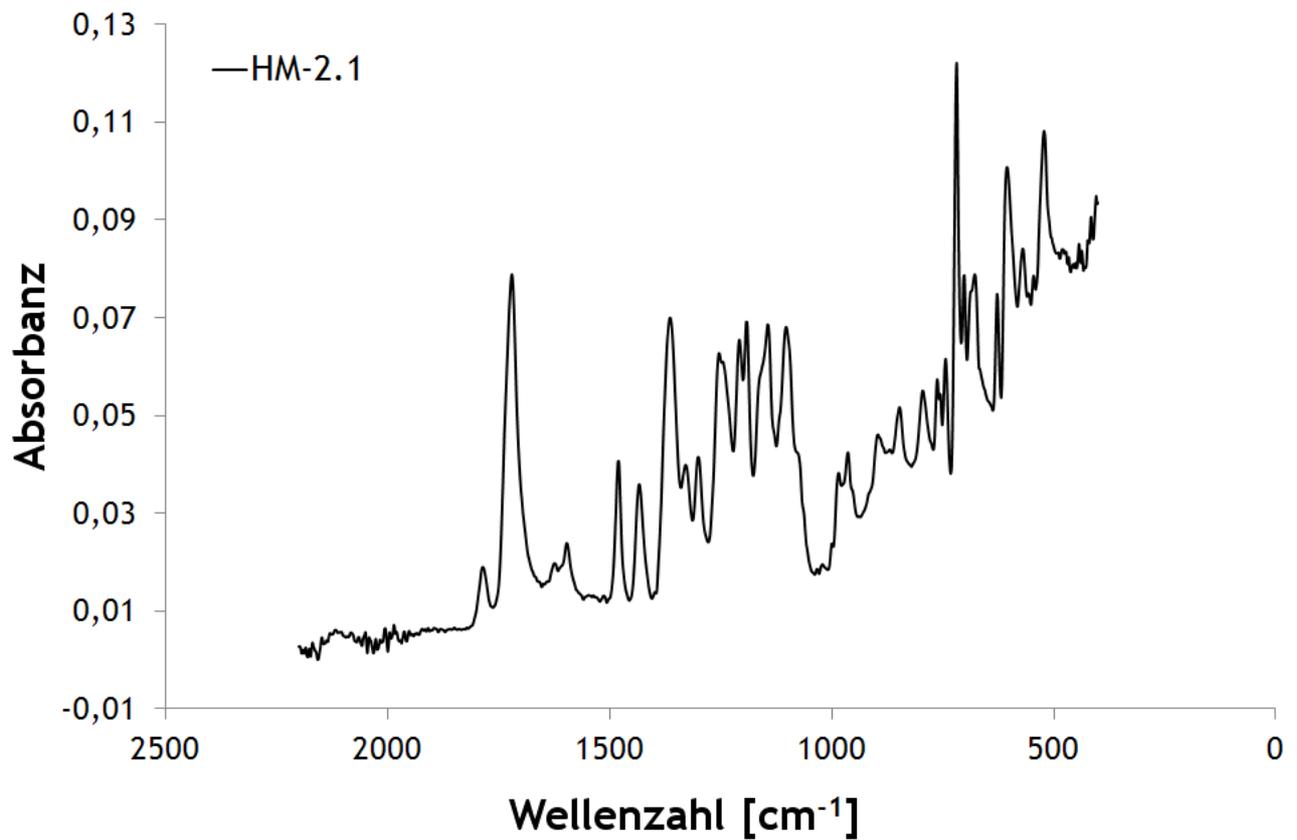


Abb. 9.42: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-2.1.

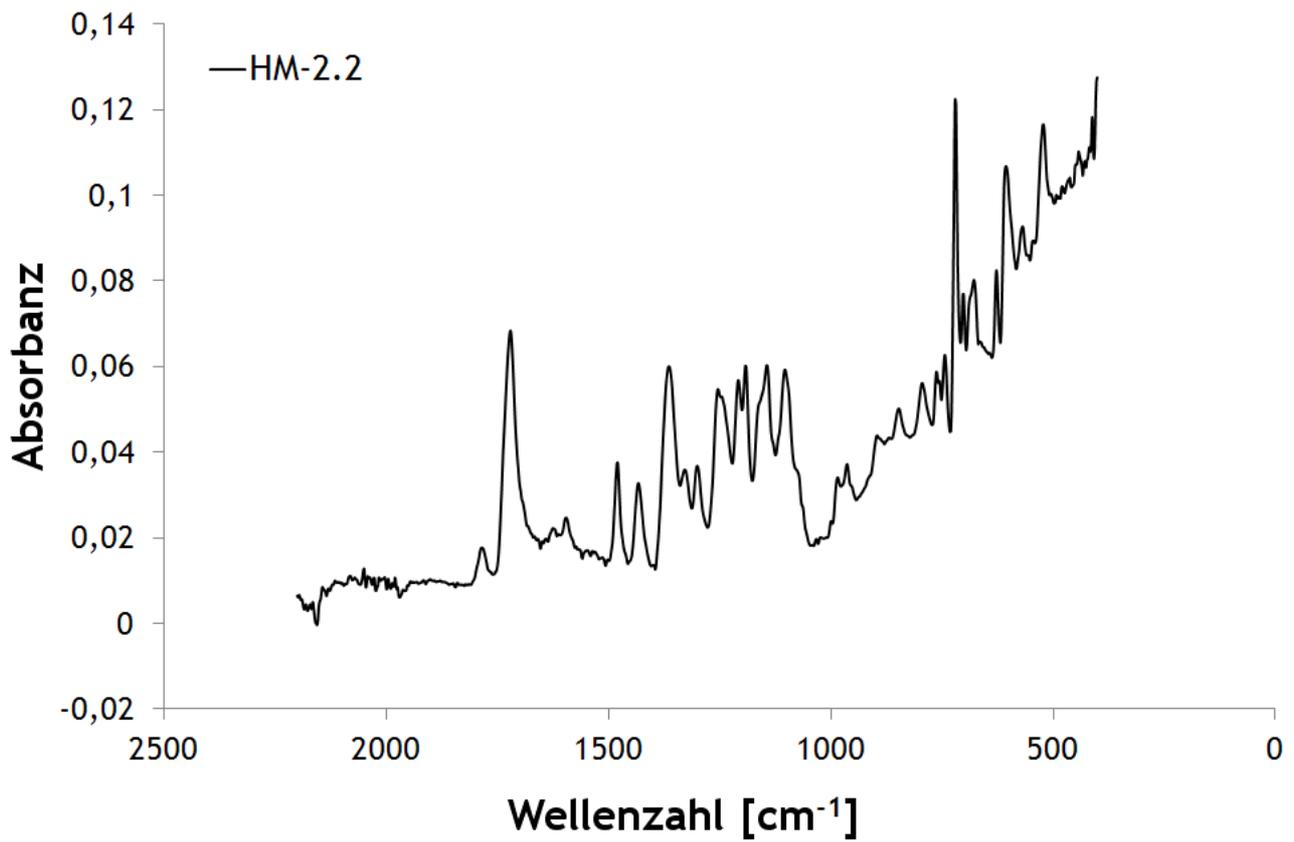


Abb. 9.43: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-2.2

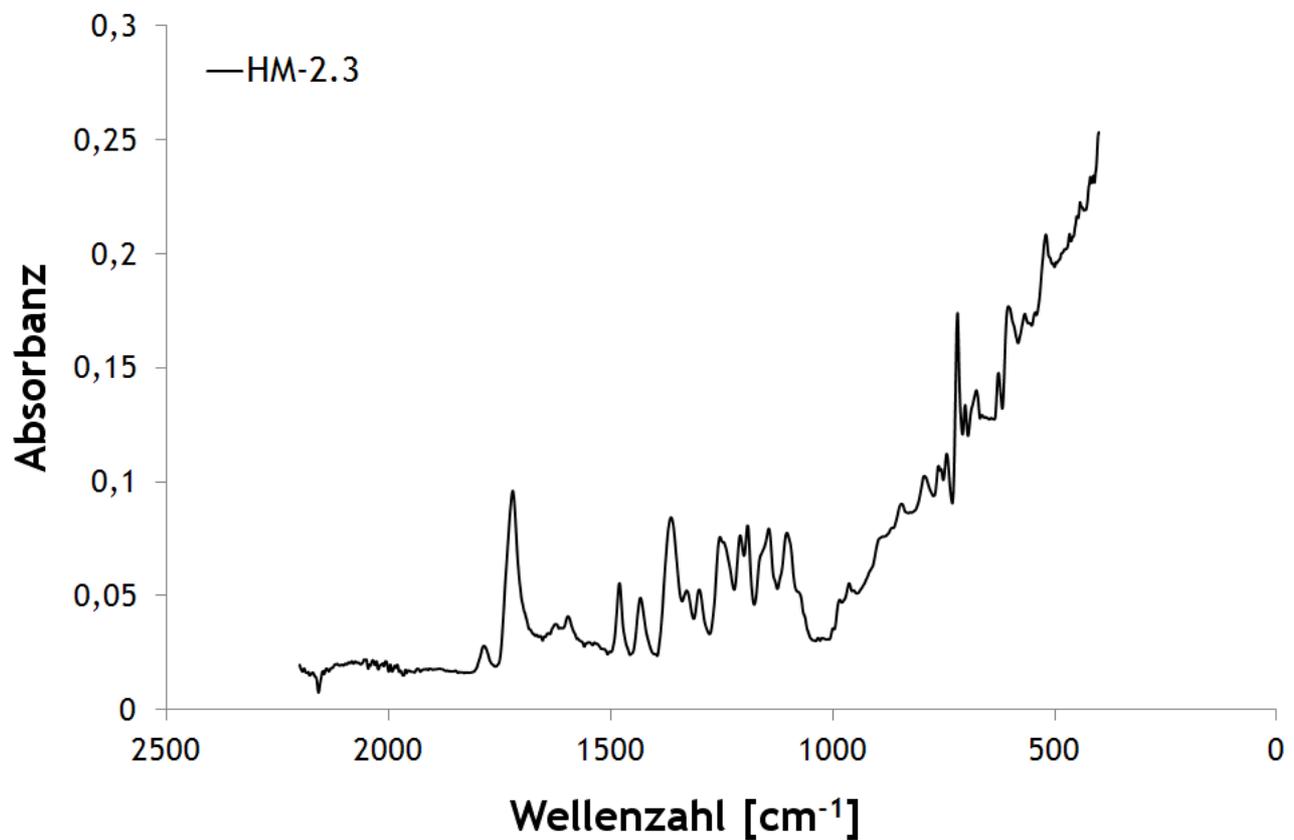


Abb. 9.44: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-2.3.

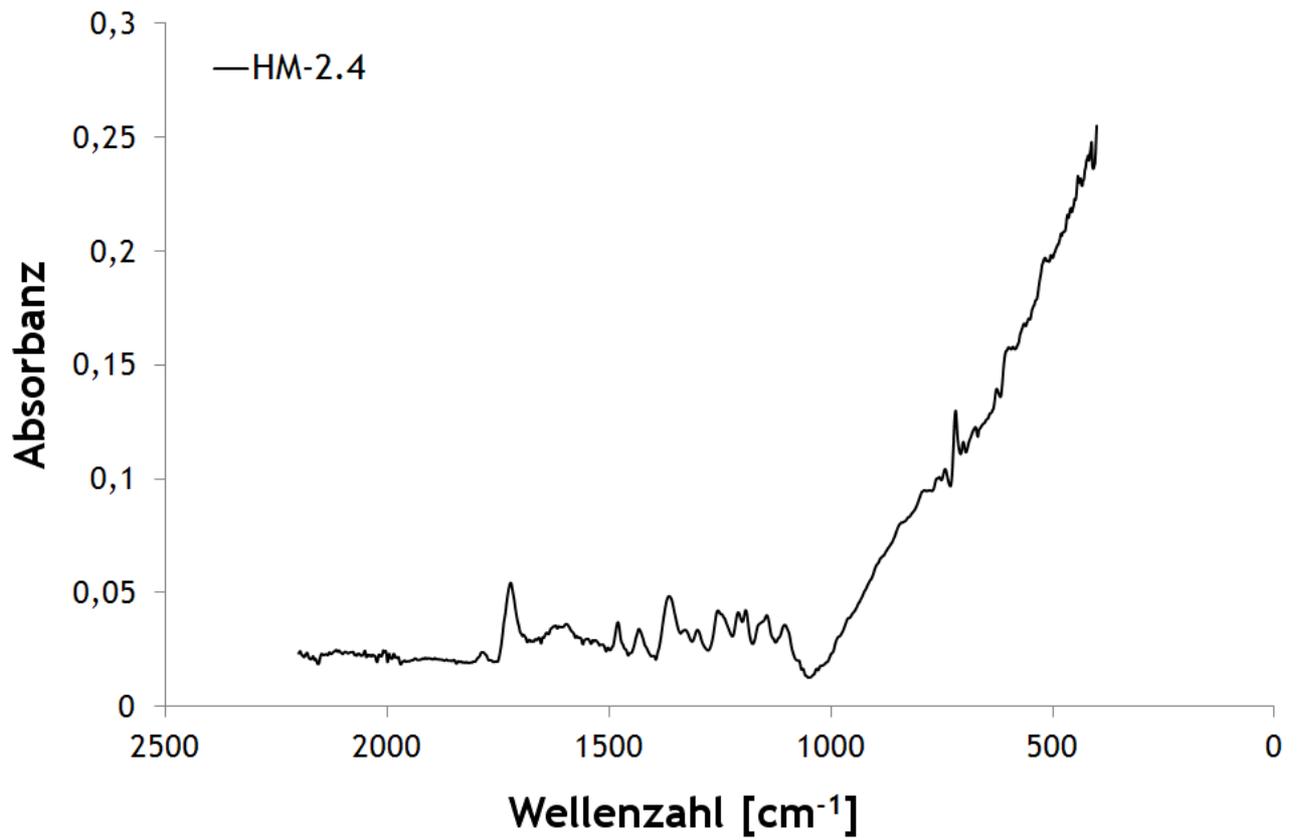


Abb. 9.45: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-2.4.

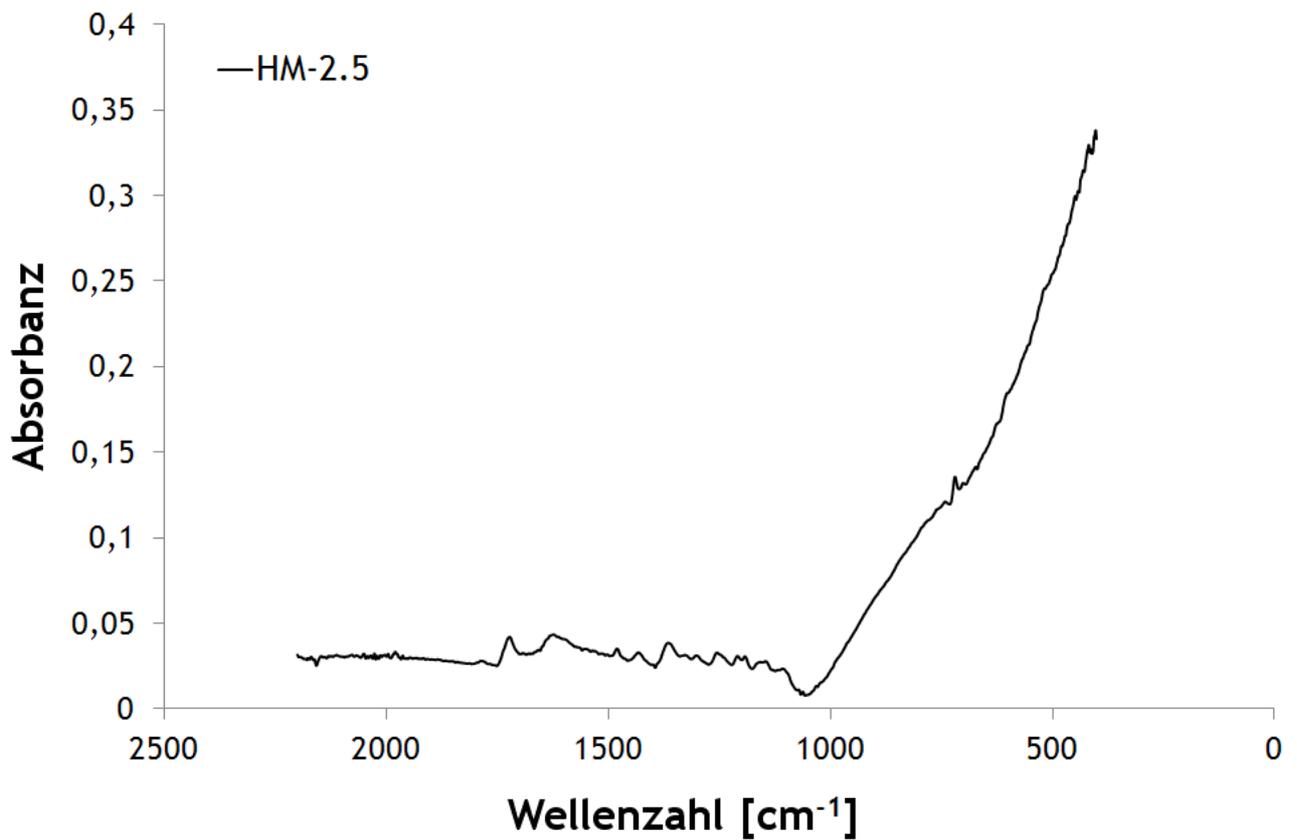


Abb. 9.46: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-2.5.

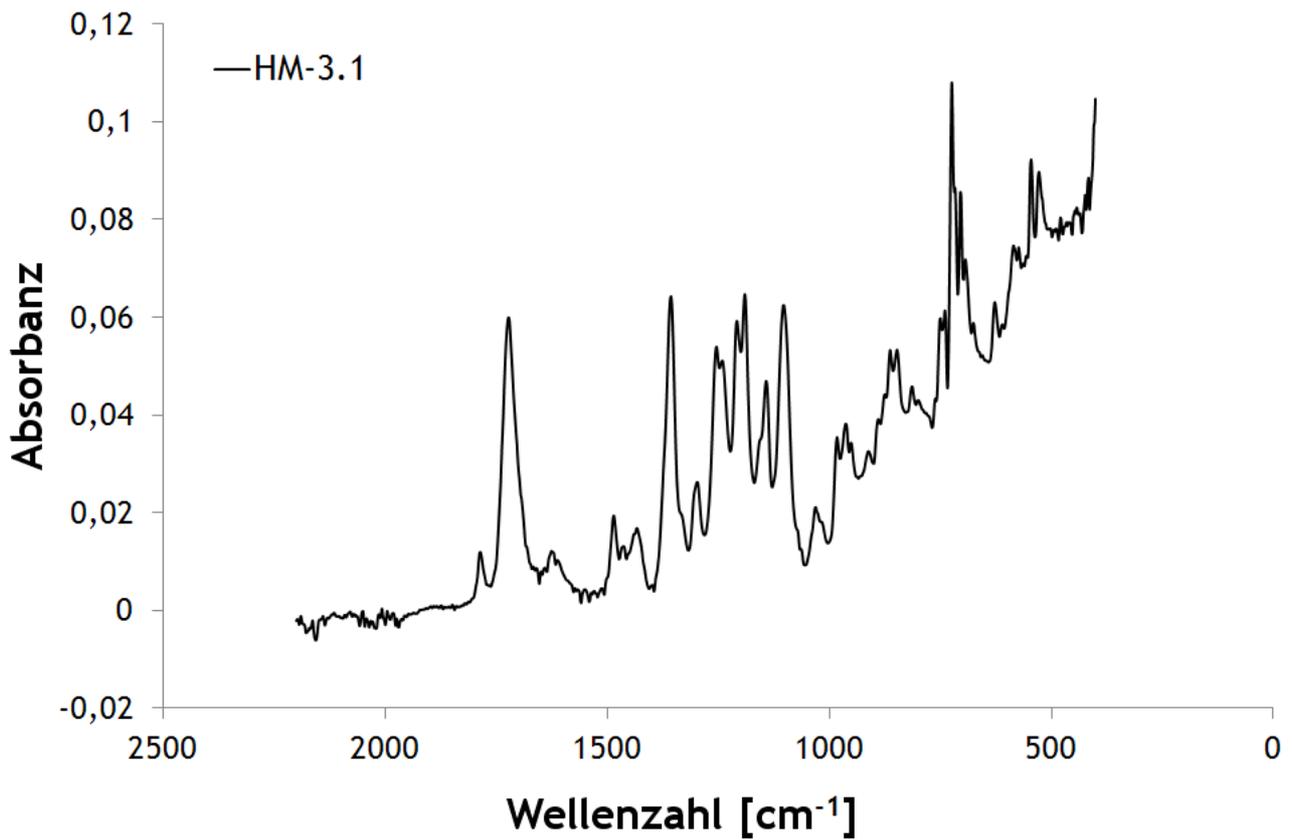


Abb. 9.47: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-3.1.

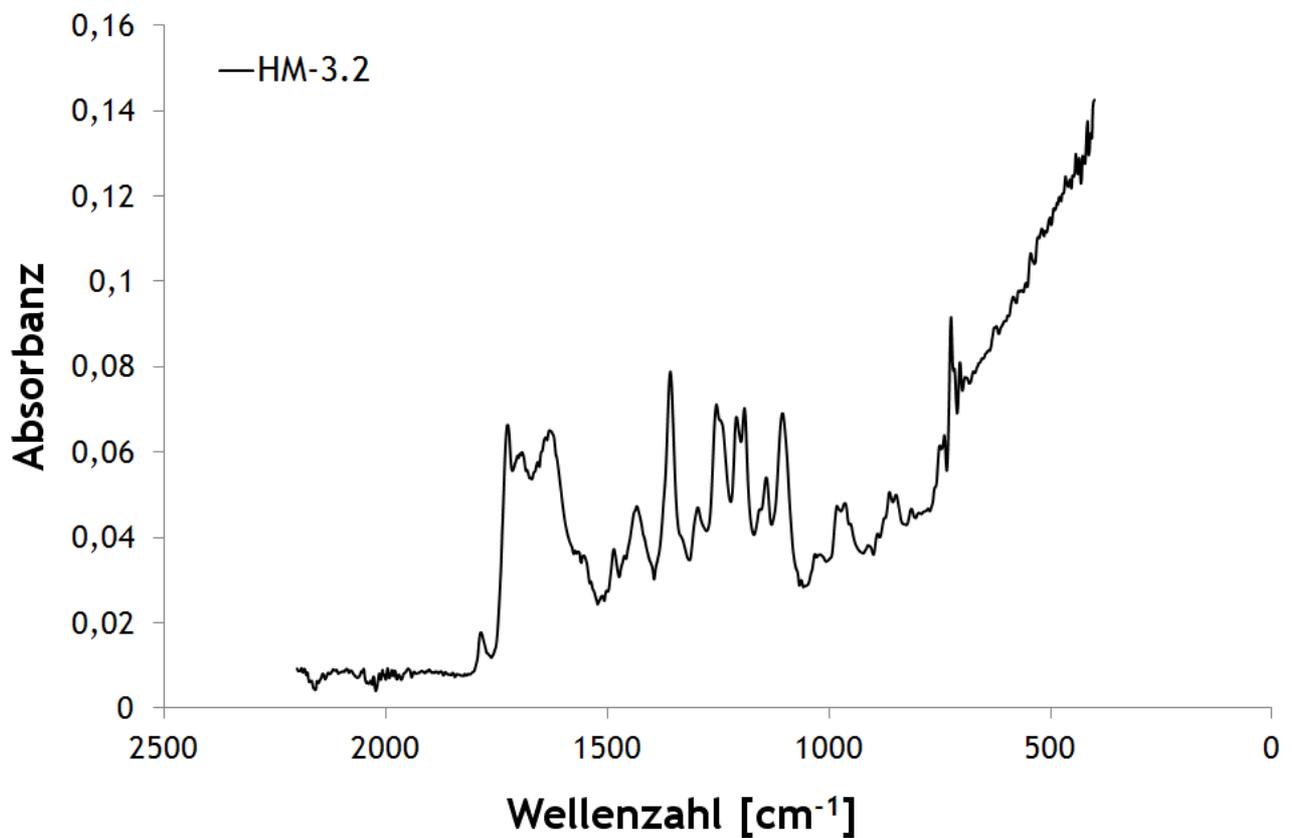


Abb. 9.48: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-3.2.

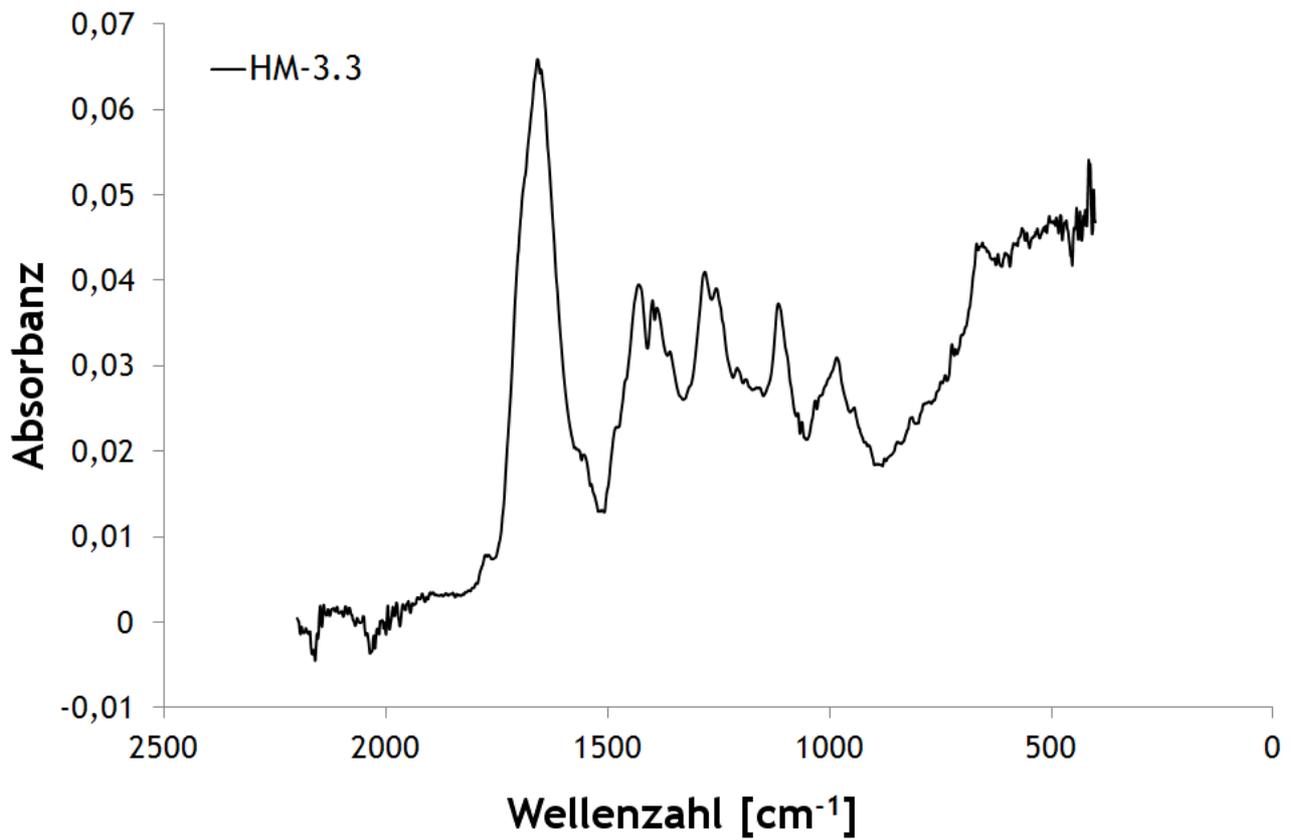


Abb. 9.49: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-3.3.

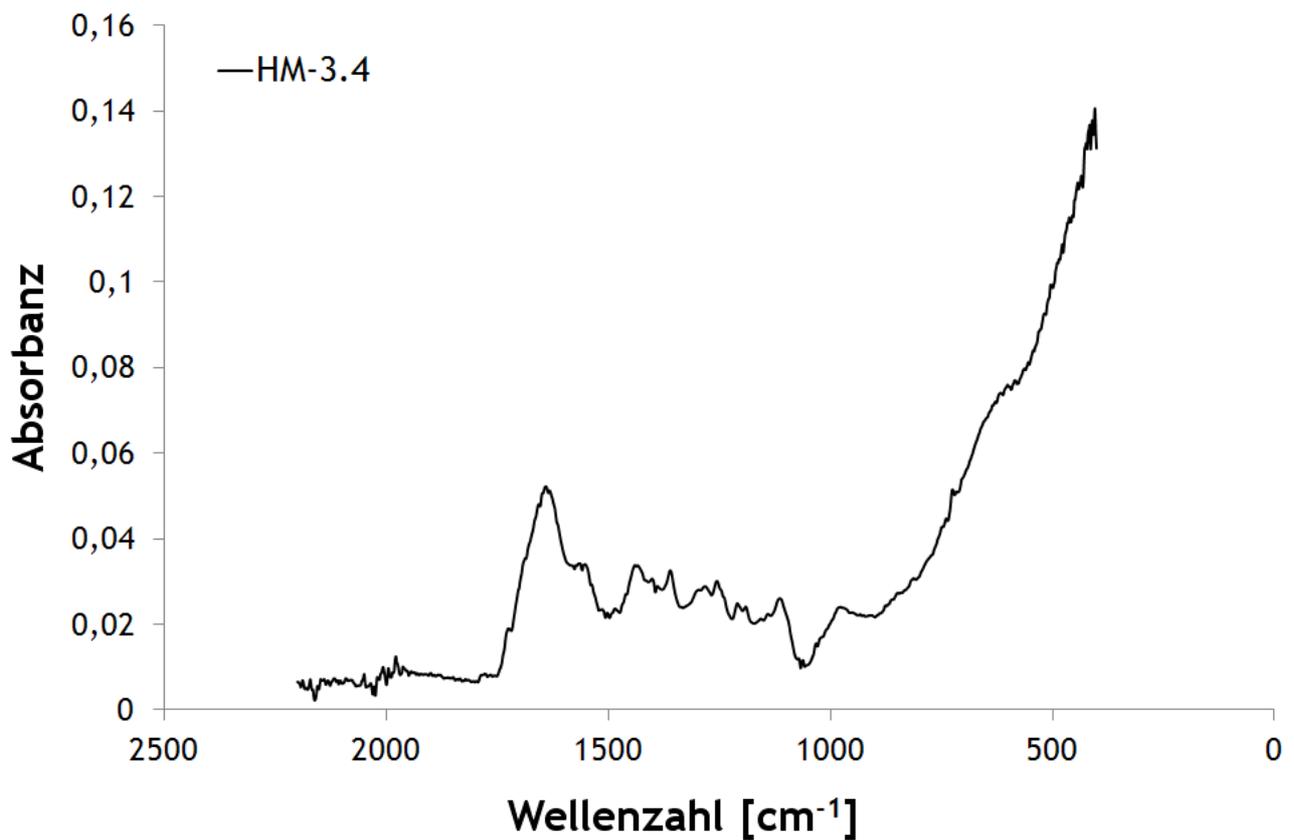


Abb. 9.50: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-3.4.

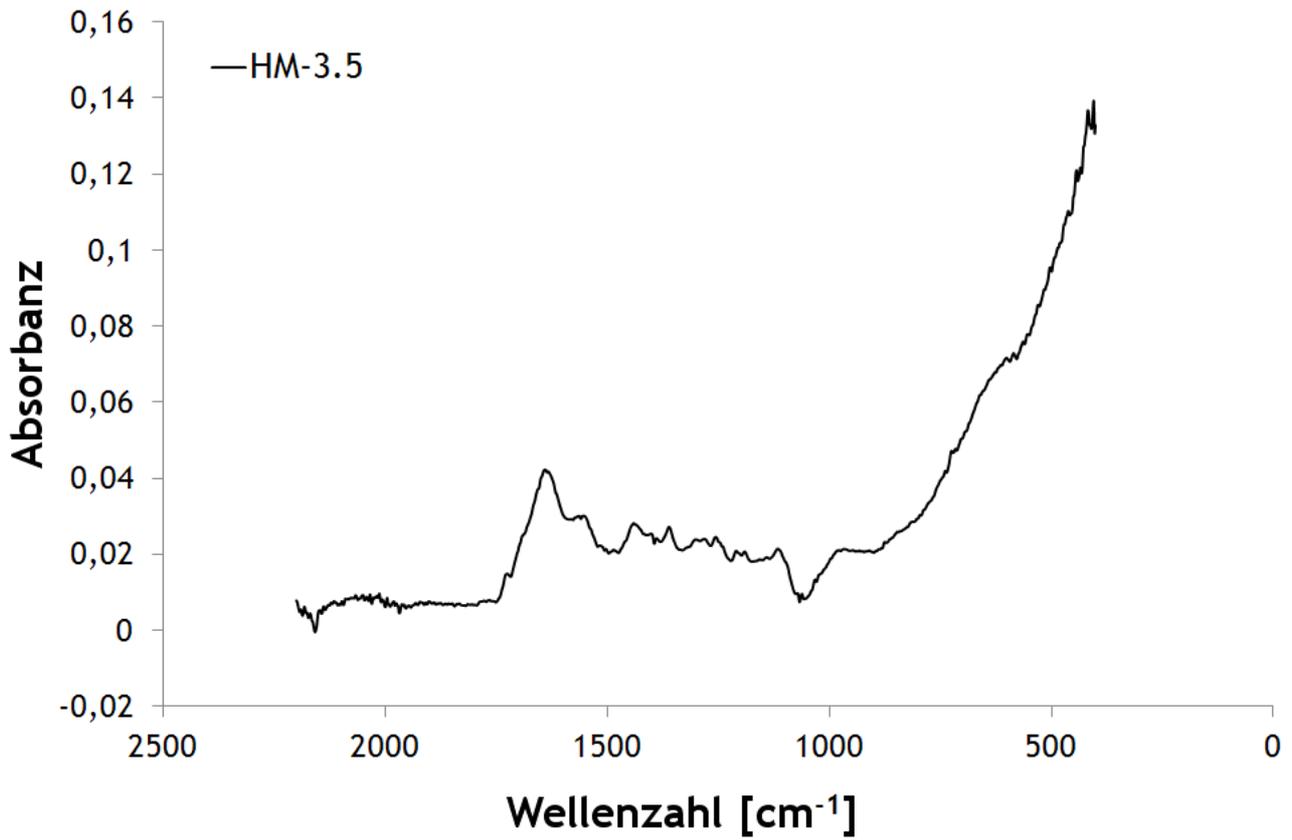


Abb. 9.51: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-3.5.

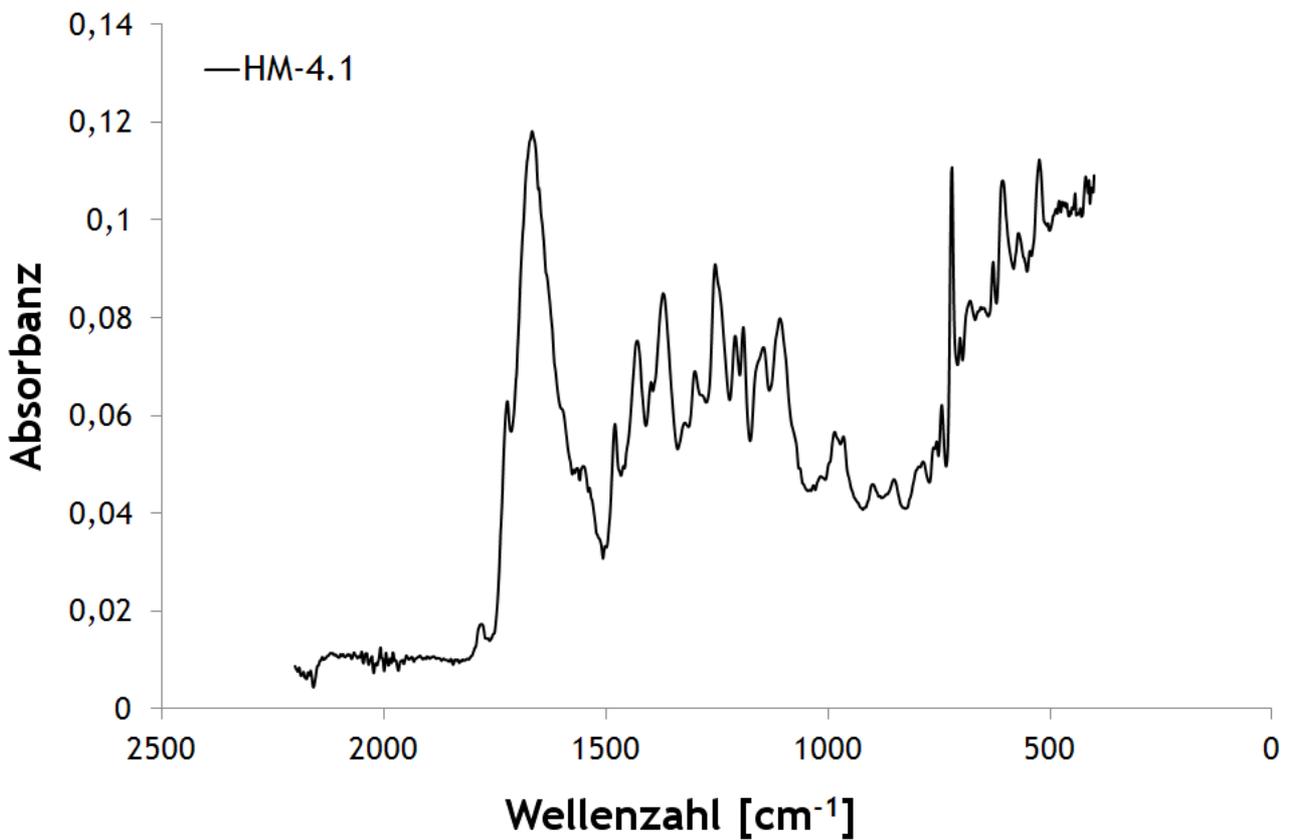


Abb. 9.52: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-4.1.

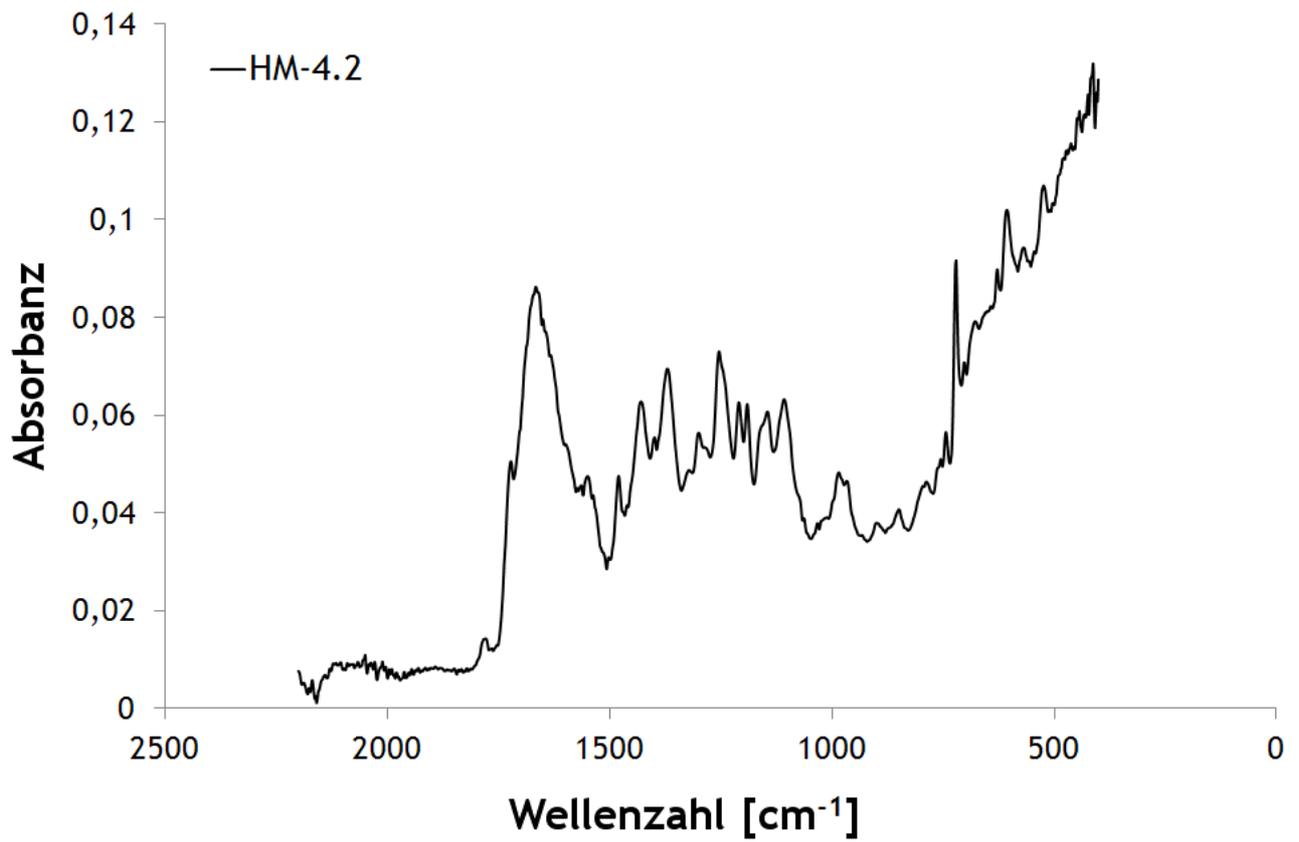


Abb. 9.53: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-4.2.

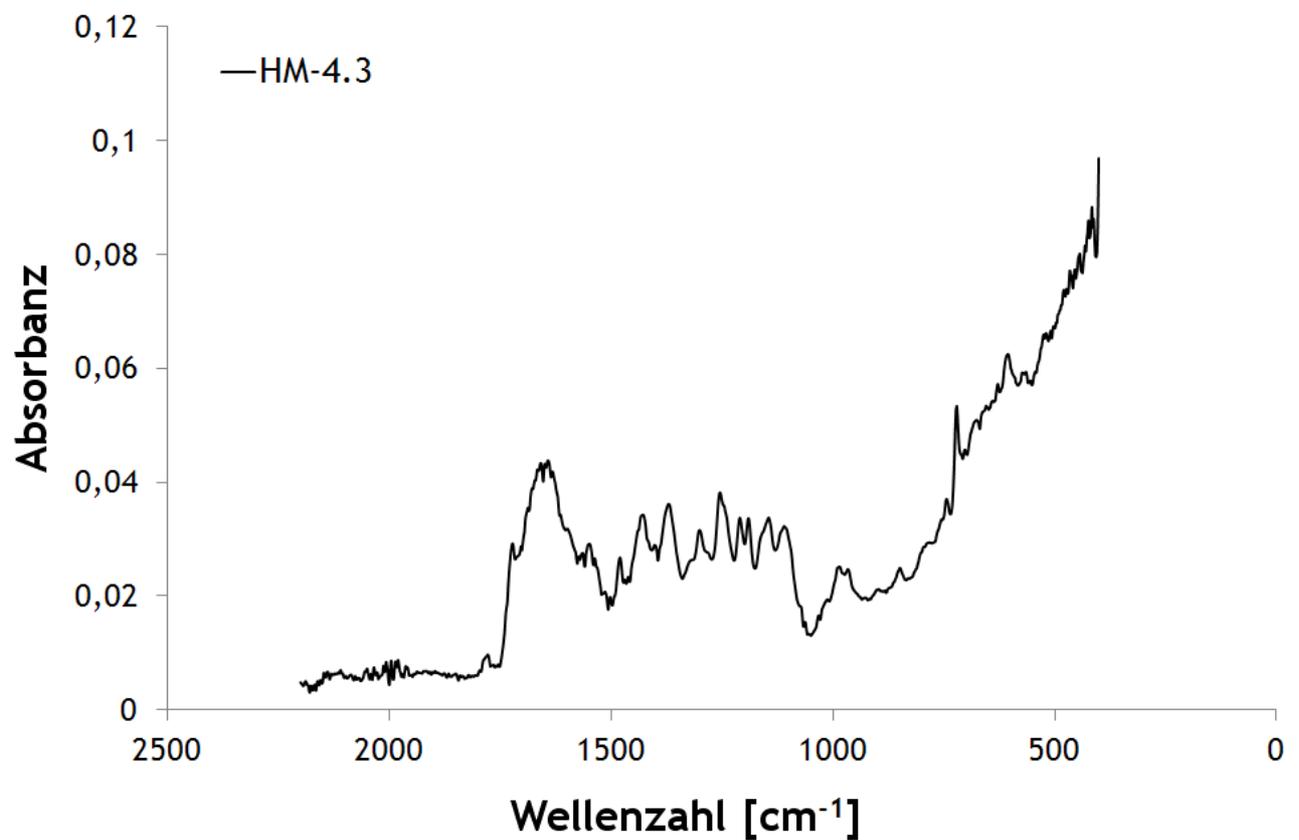


Abb. 9.54: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-4.3.

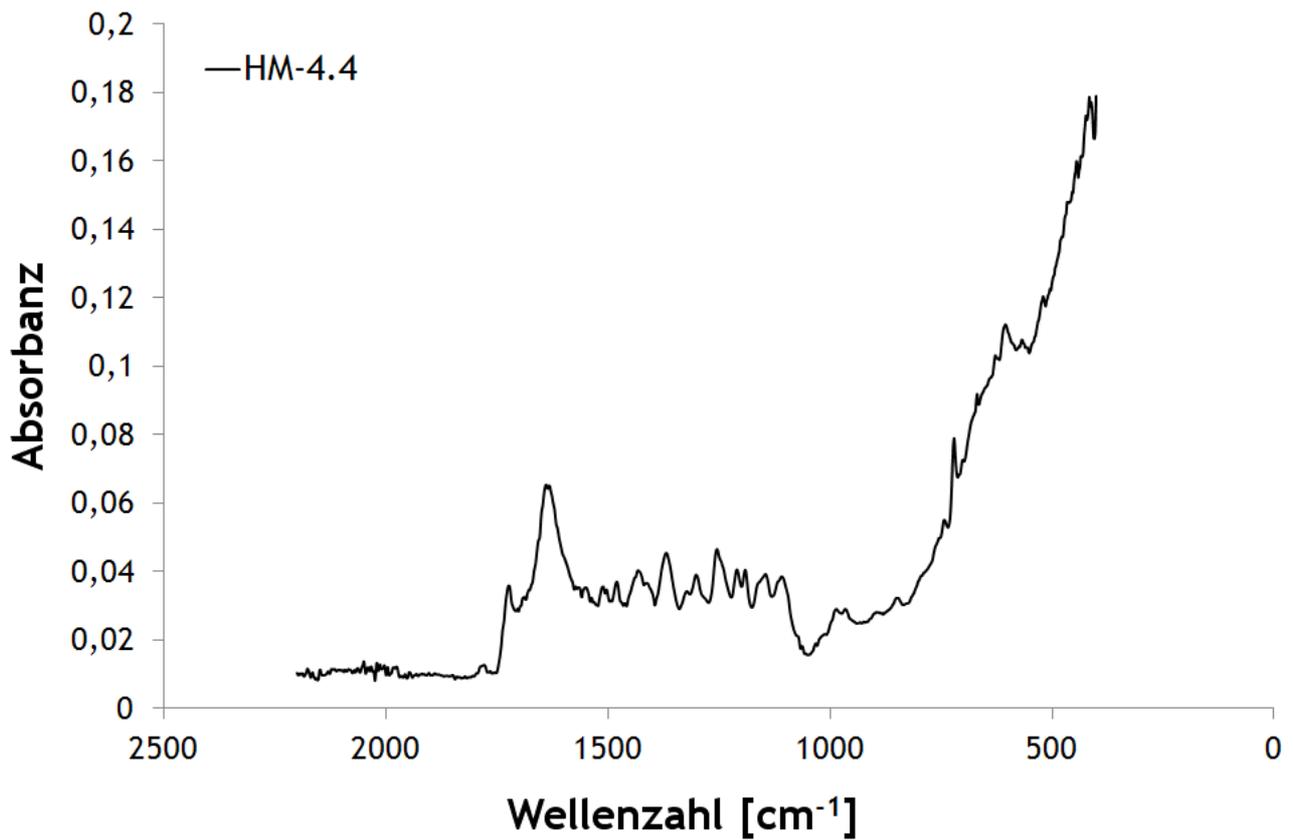


Abb. 9.55: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-4.4.

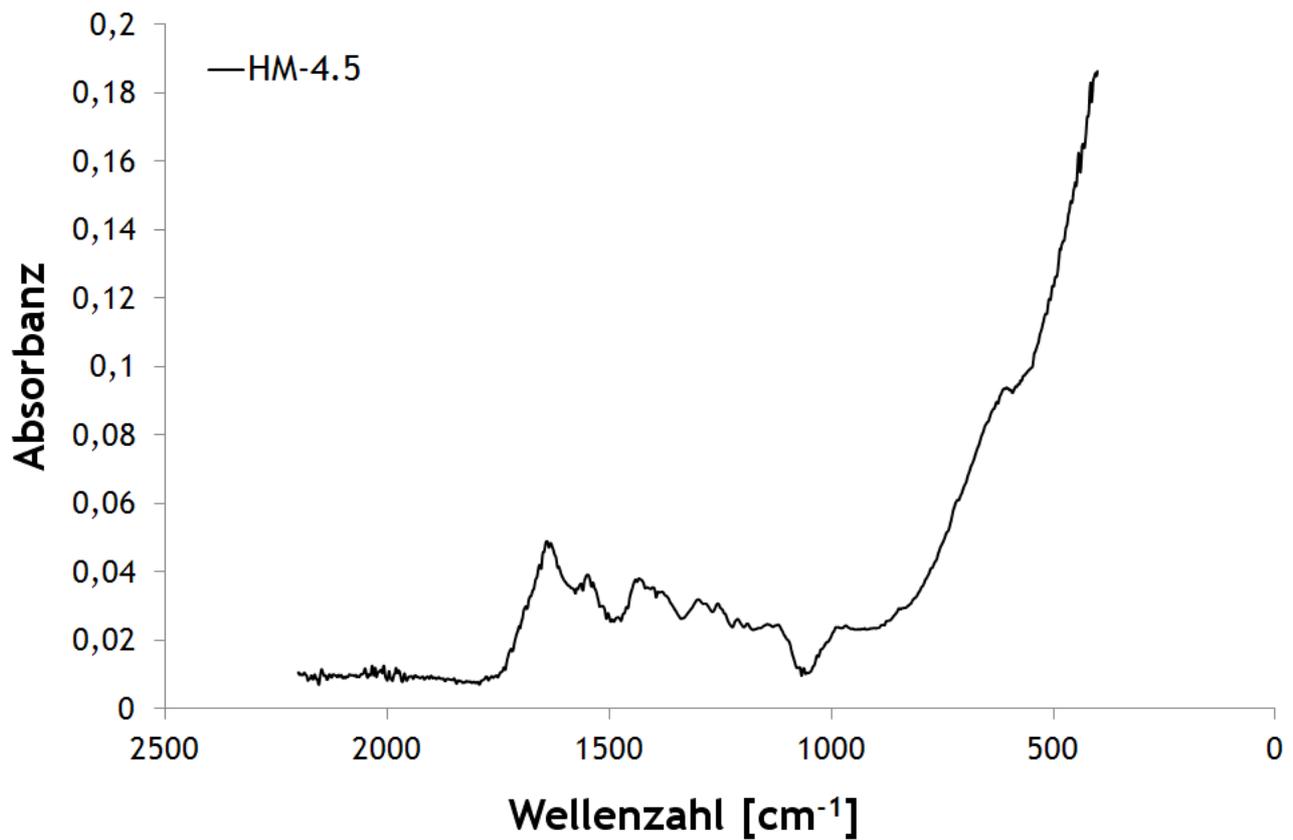


Abb. 9.56: FT-IR Spektrum des Hybridmaterials HM-4.5.

9.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie Spektren

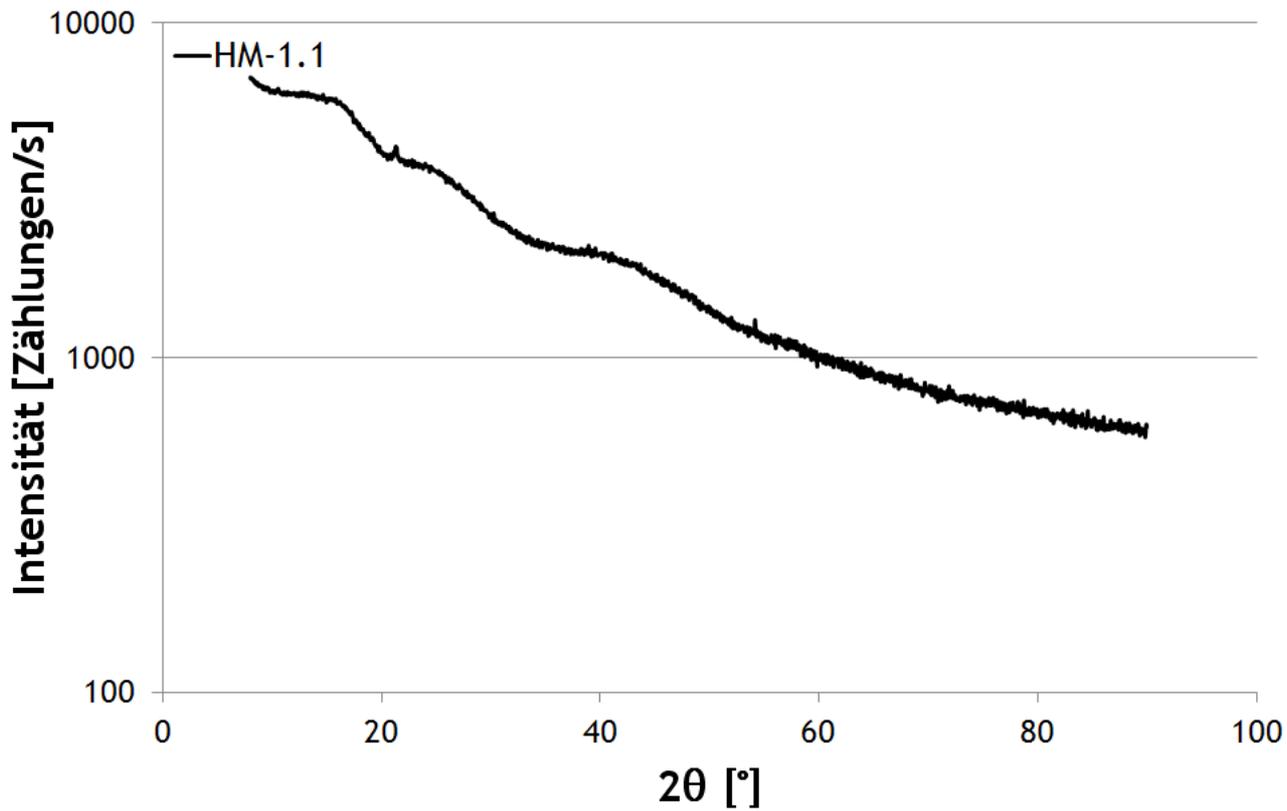


Abb. 9.57: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-1.1.

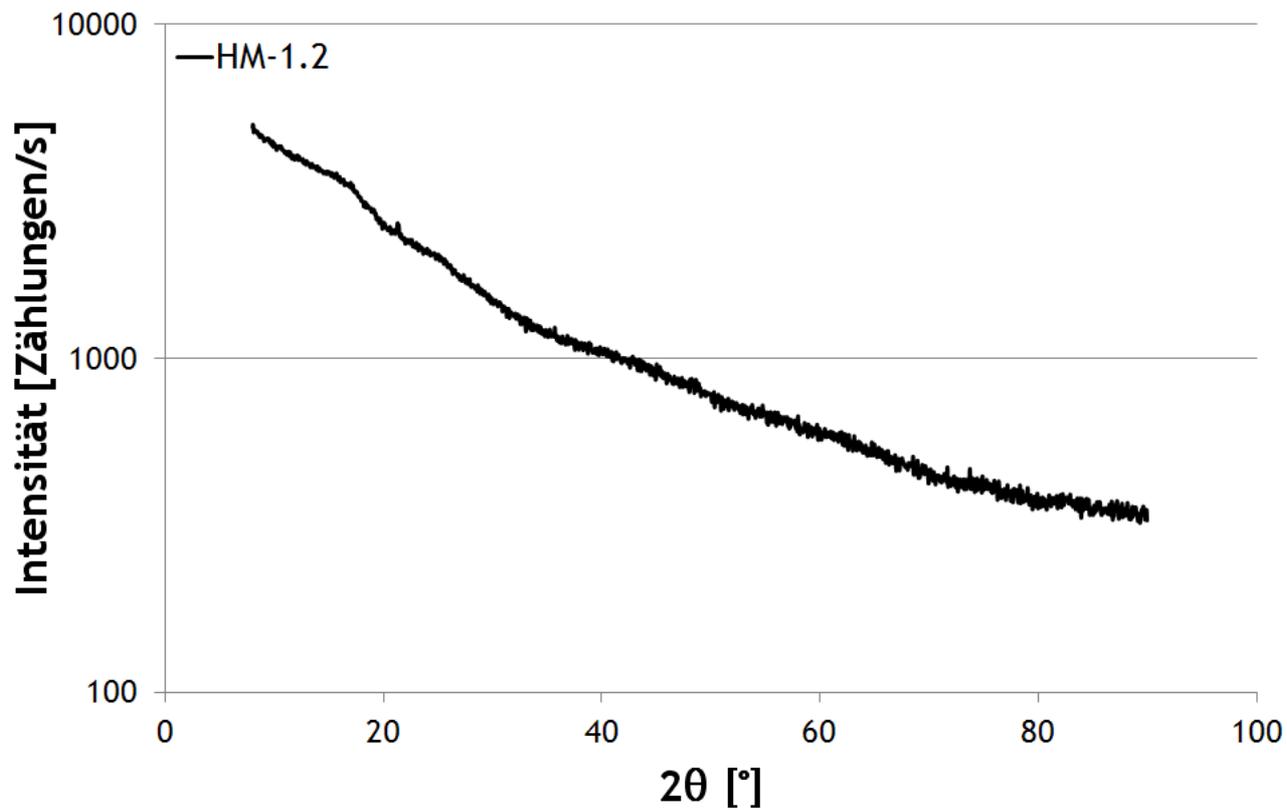


Abb. 9.58: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-1.2.

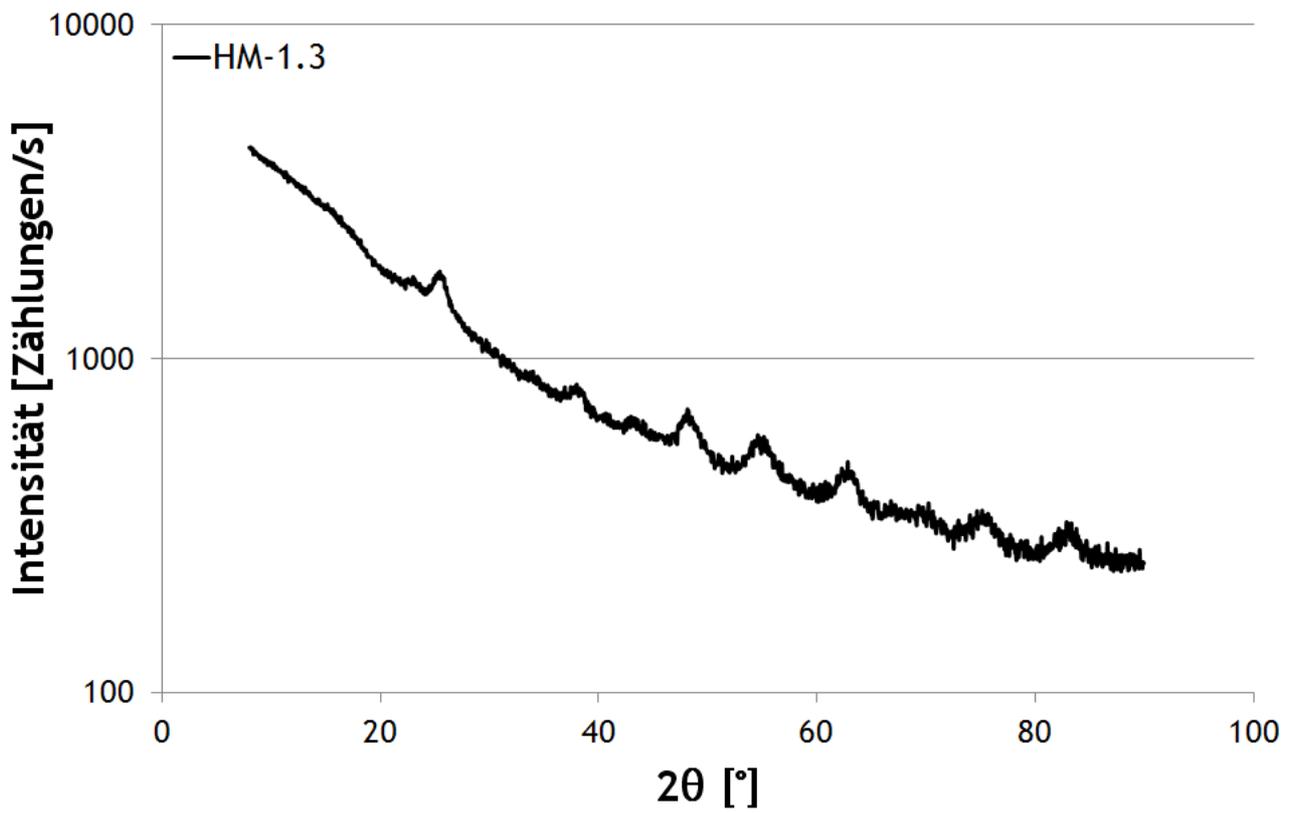


Abb. 9.59: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-1.3.

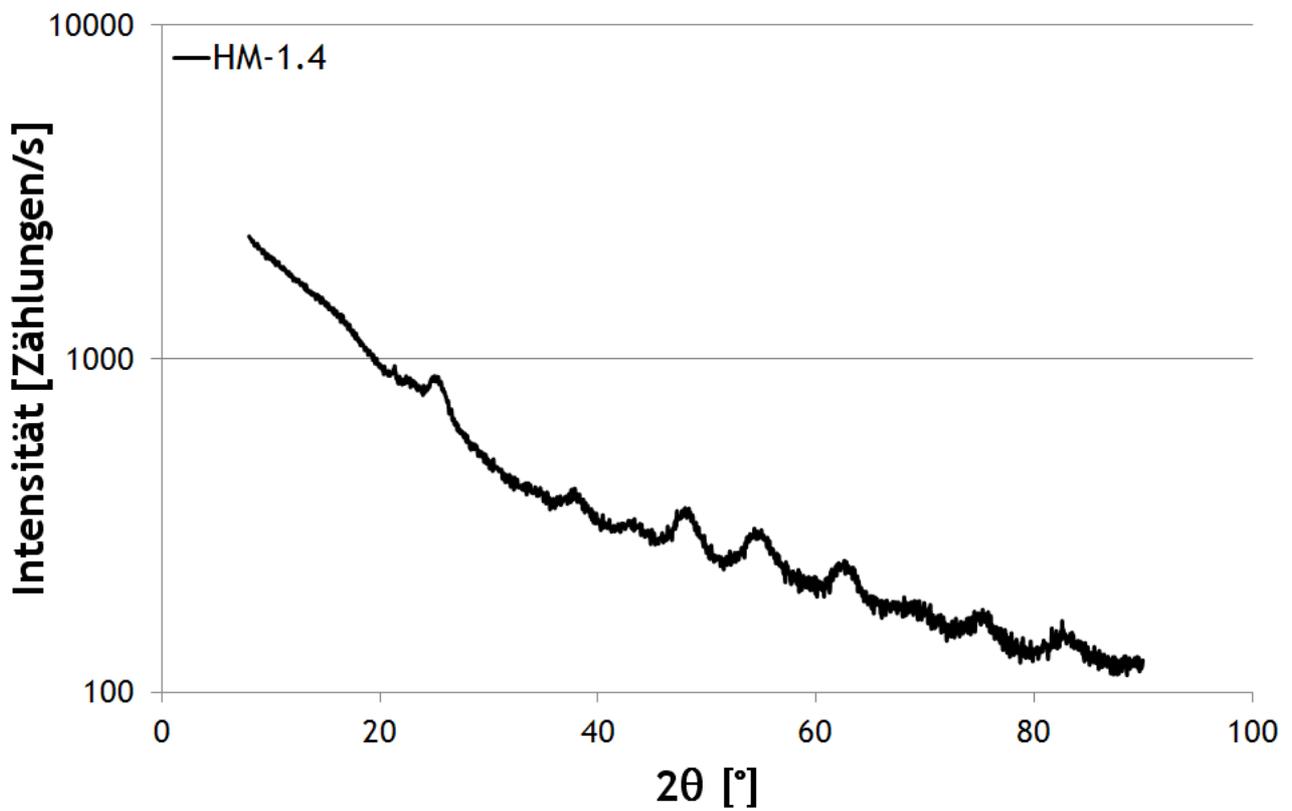


Abb. 9.60: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-1.4.

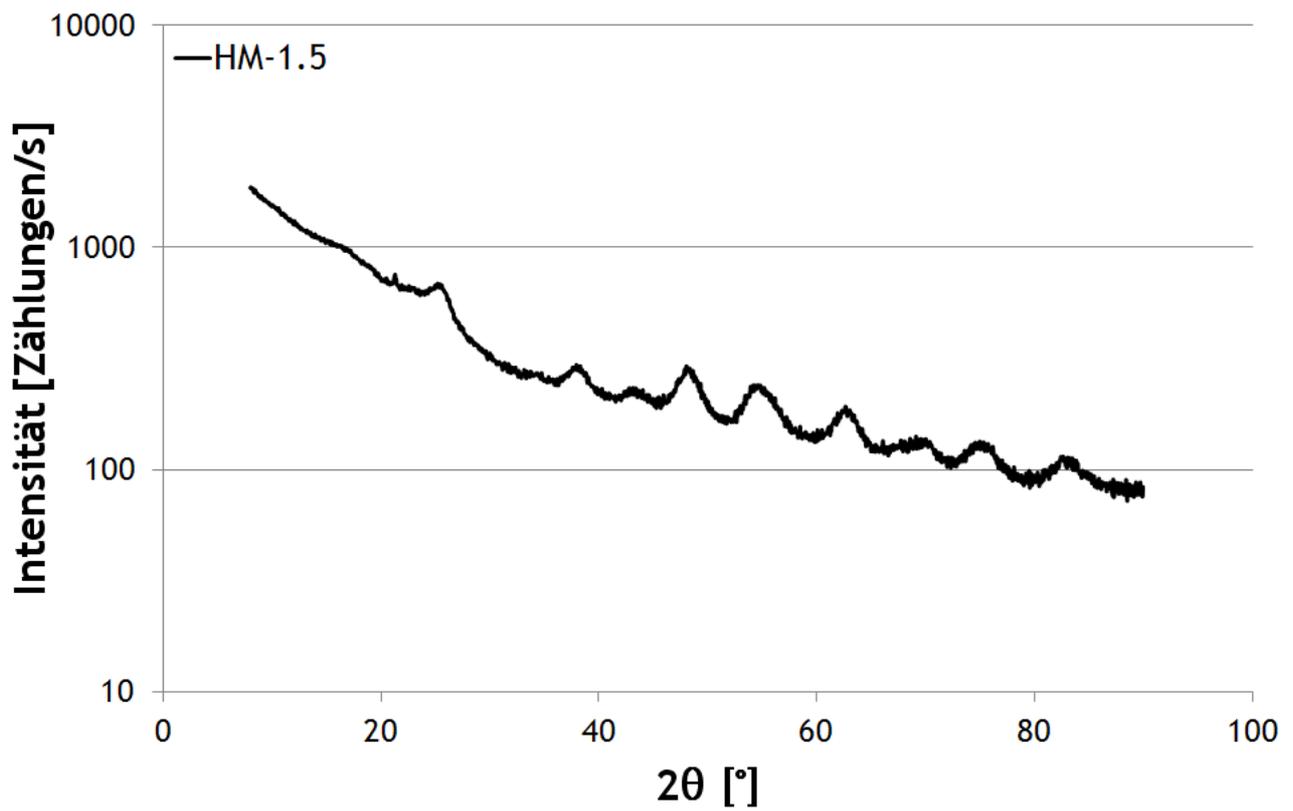


Abb. 9.61: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-1.5.

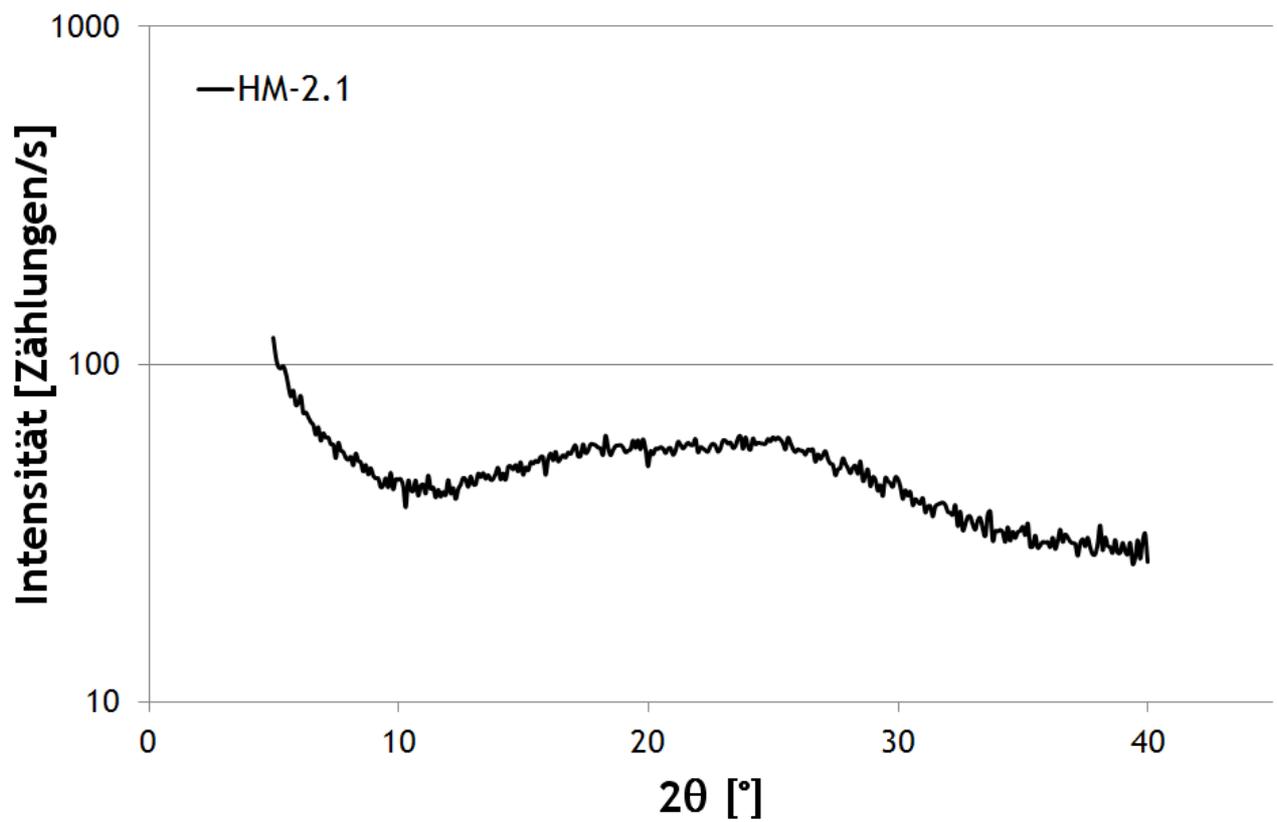


Abb. 9.62: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-2.1.

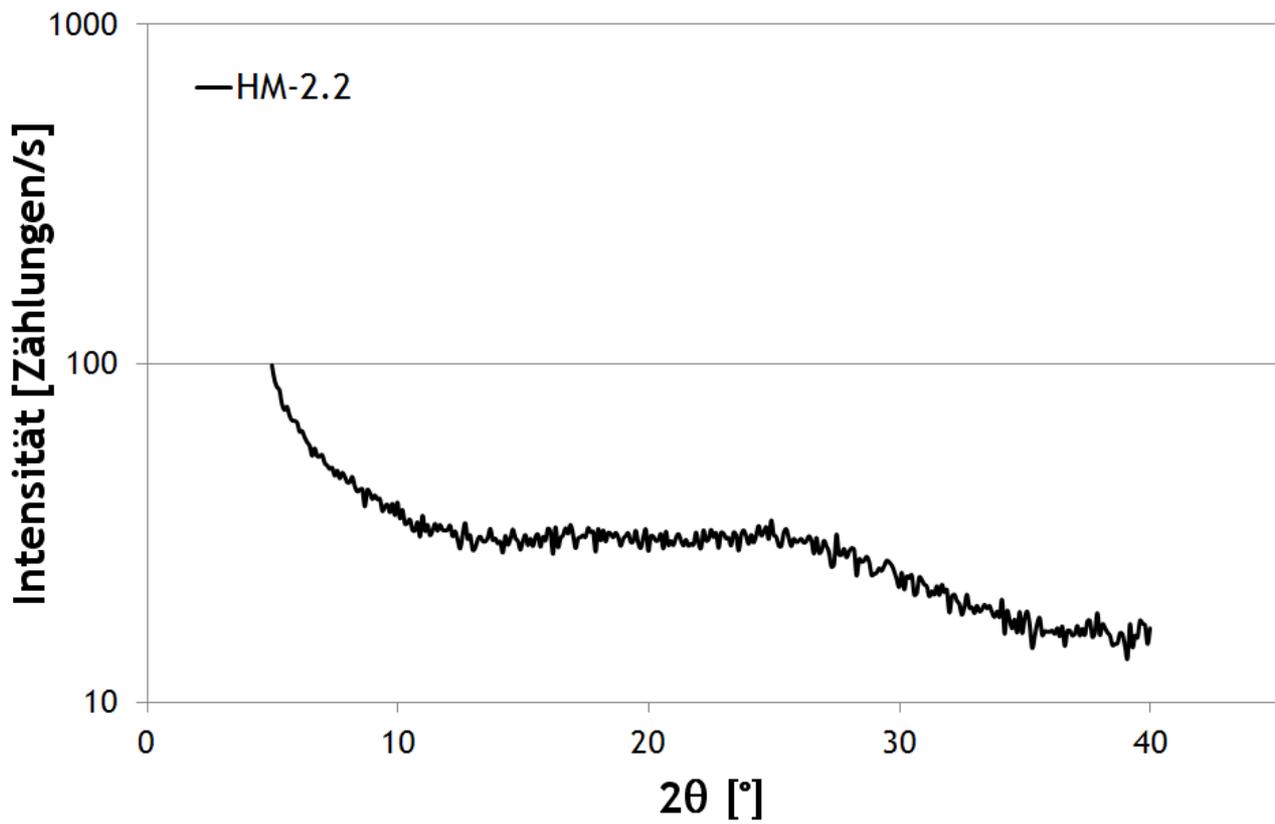


Abb. 9.63: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-2.2.

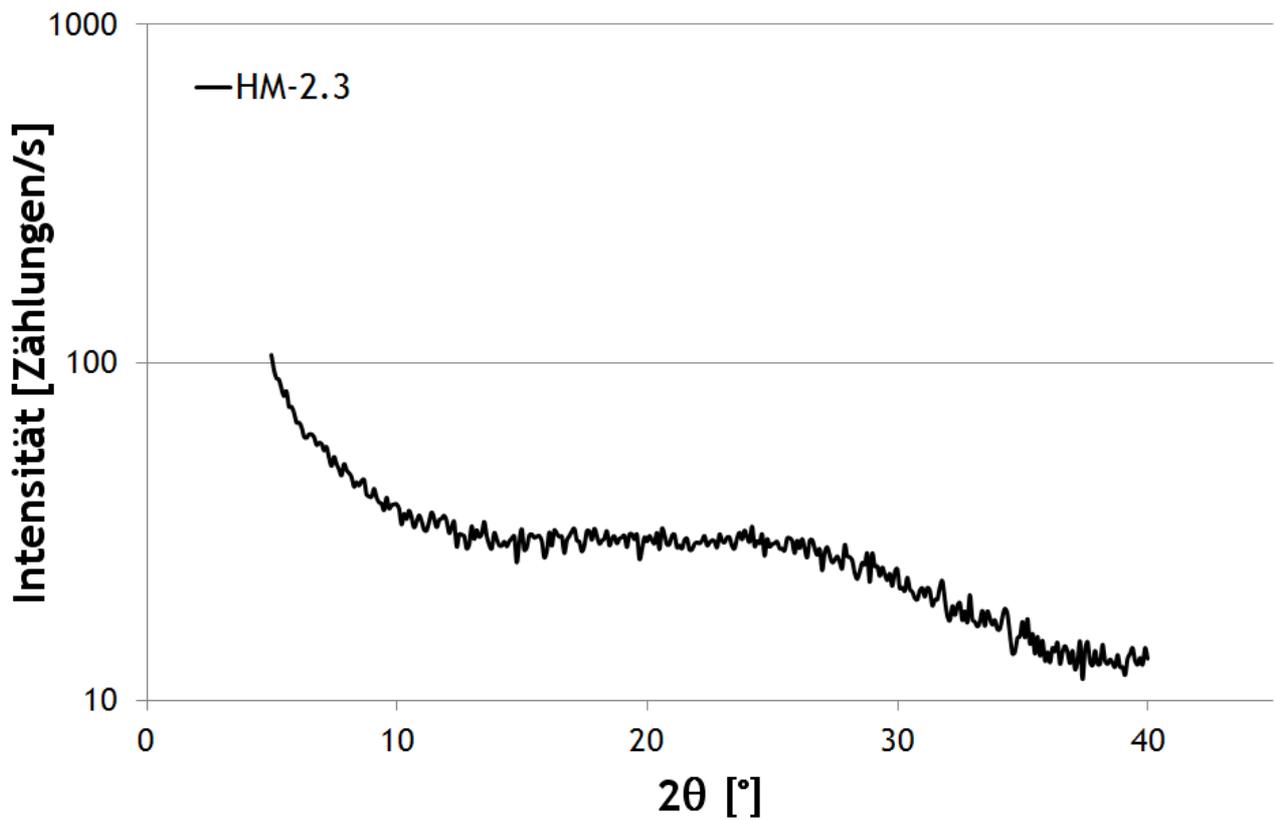


Abb. 9.64: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-2.3.

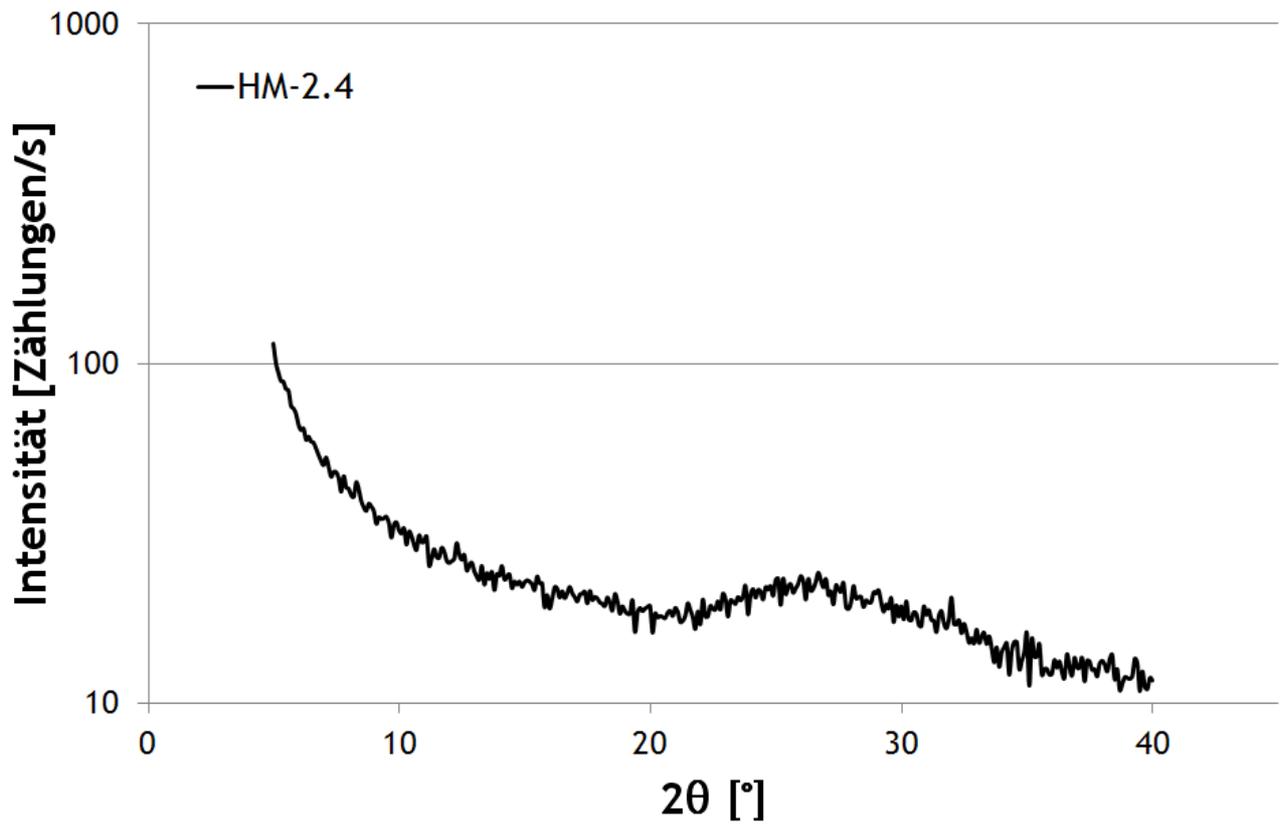


Abb. 9.65: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-2.4.

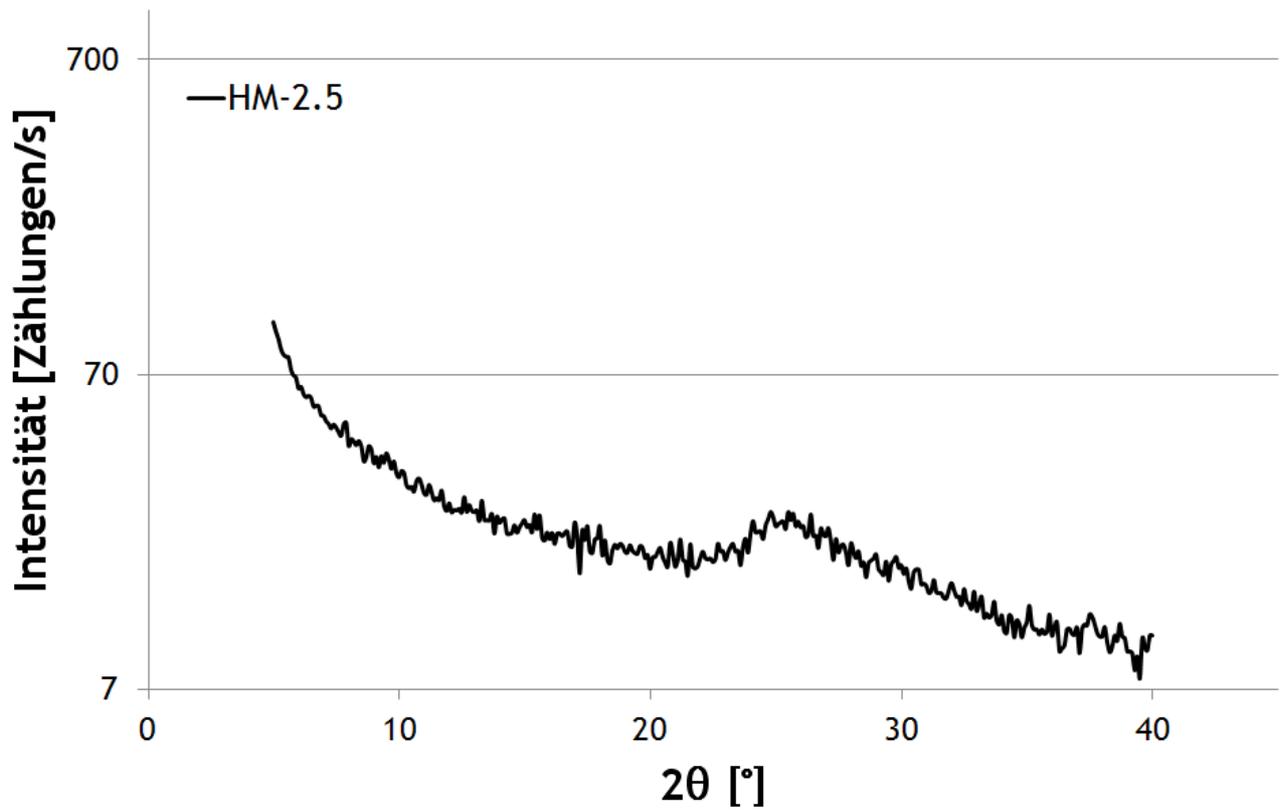


Abb. 9.66: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-2.5.

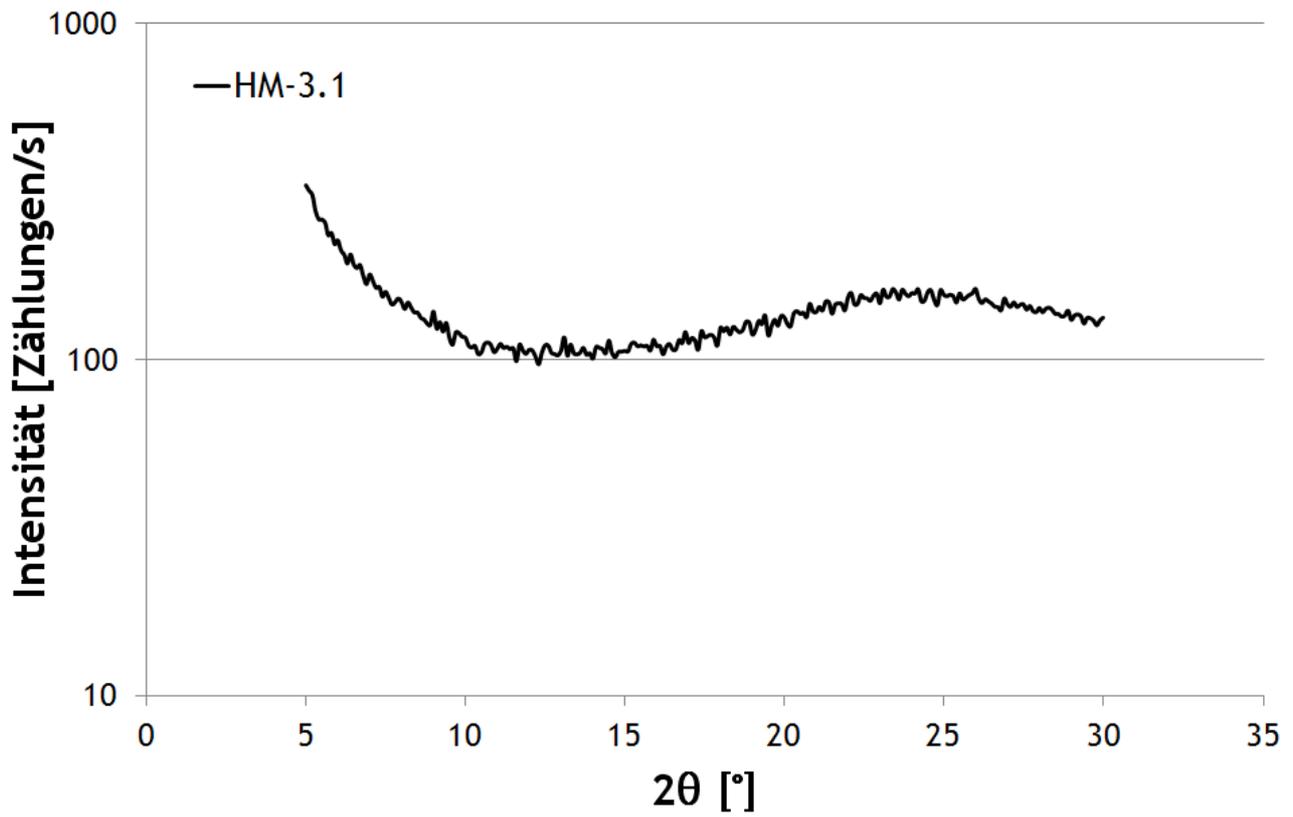


Abb. 9.67: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-3.1.

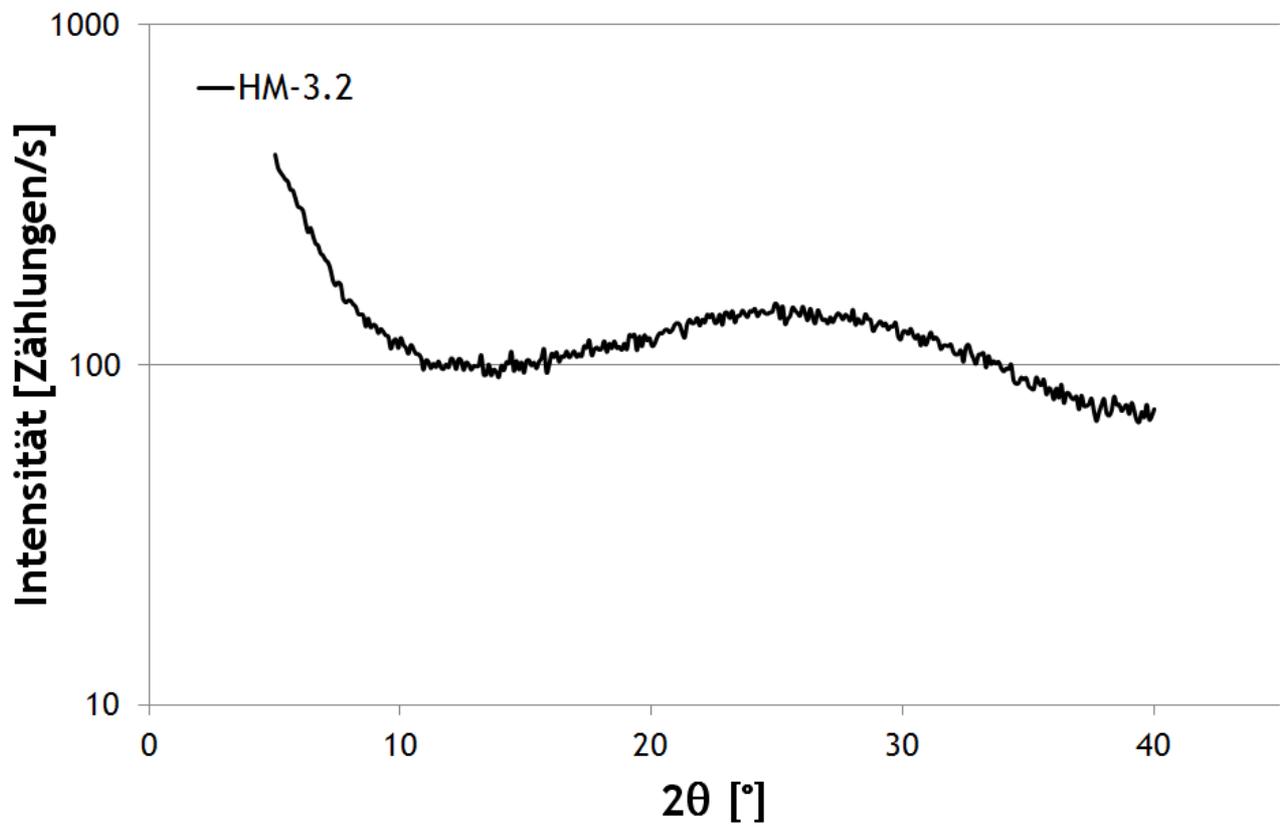


Abb. 9.68: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-3.2.

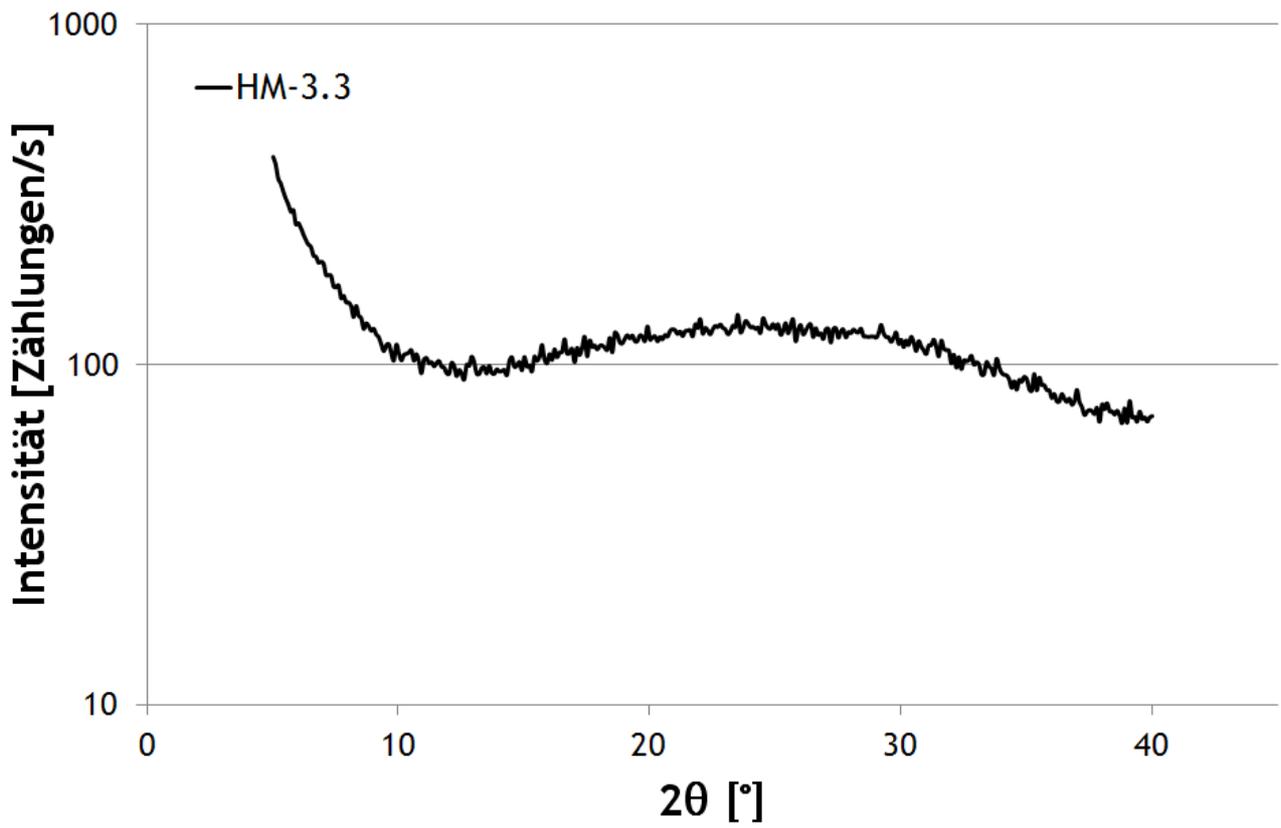


Abb. 9.69: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-3.3.

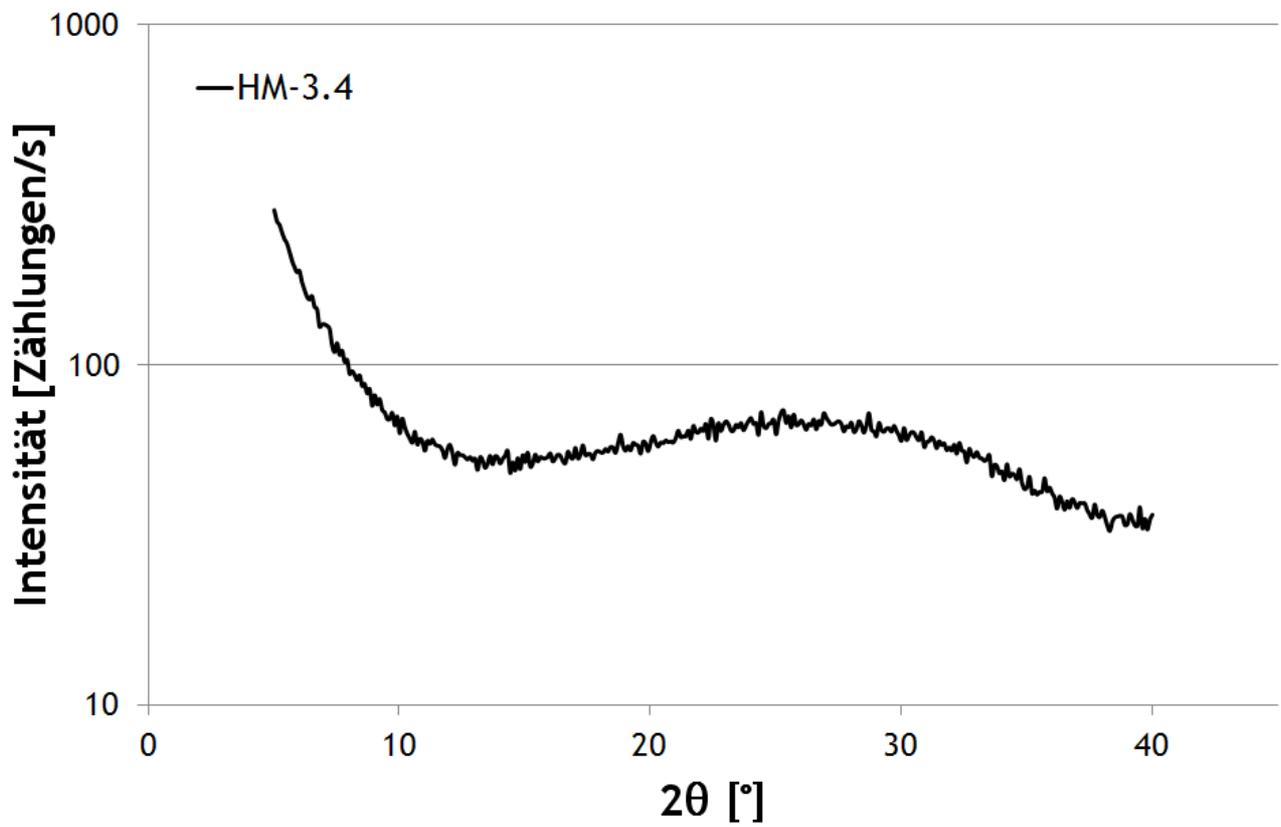


Abb. 9.70: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-3.4.

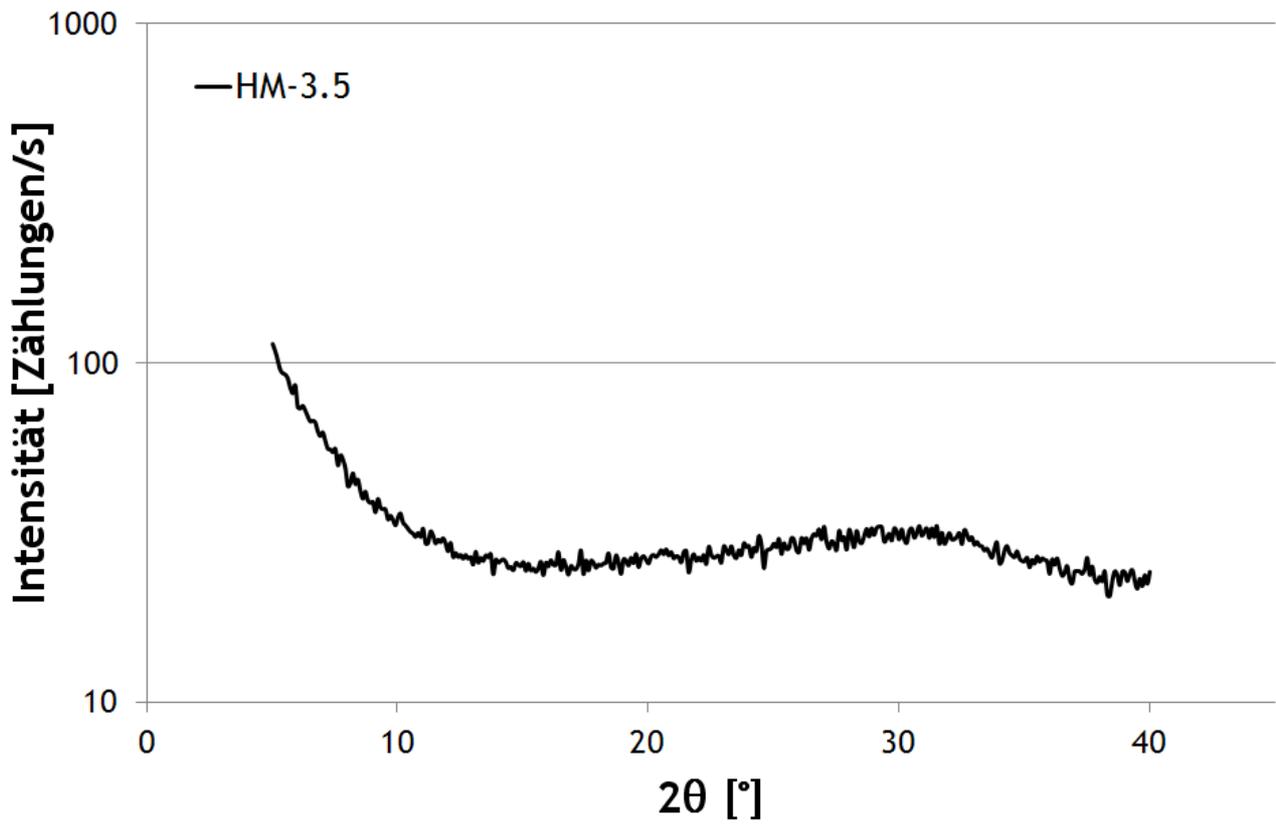


Abb. 9.71: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-3.5.

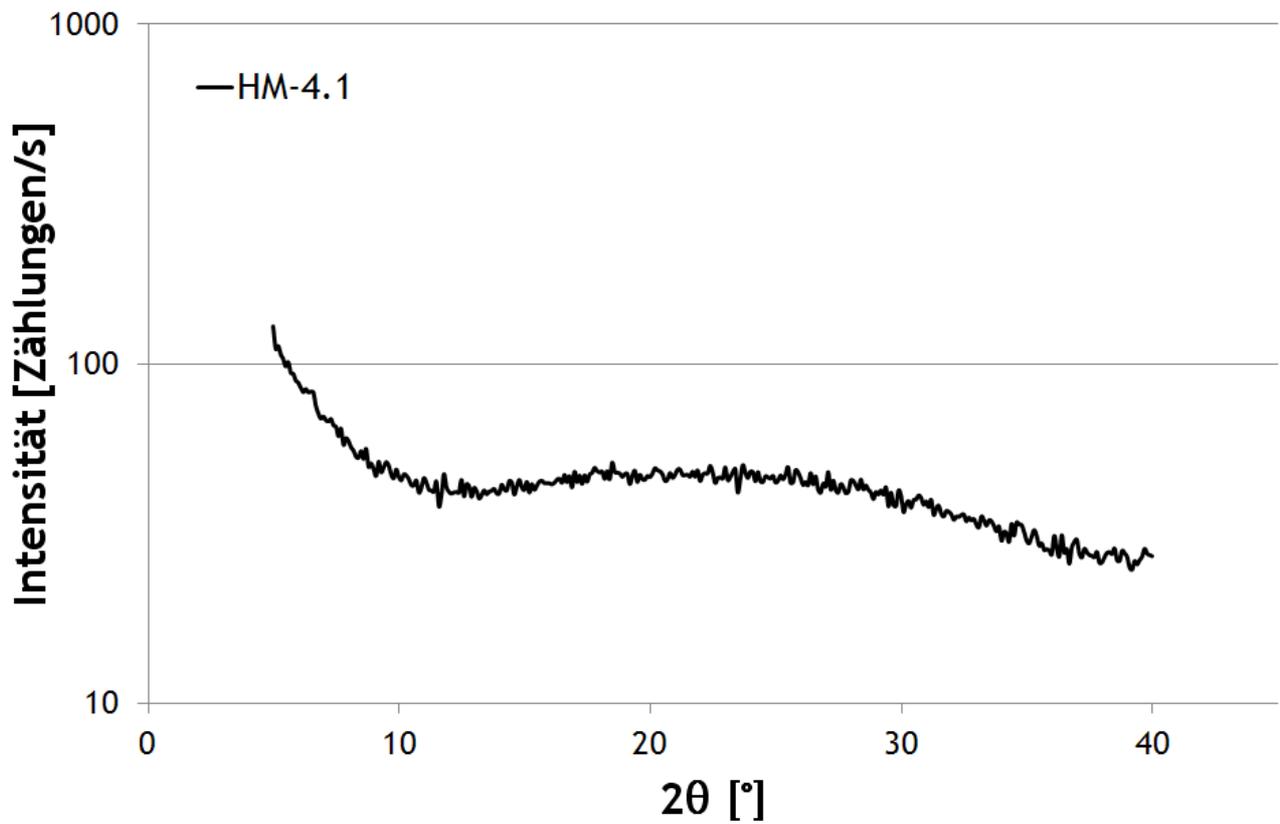


Abb. 9.72: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-4.1.

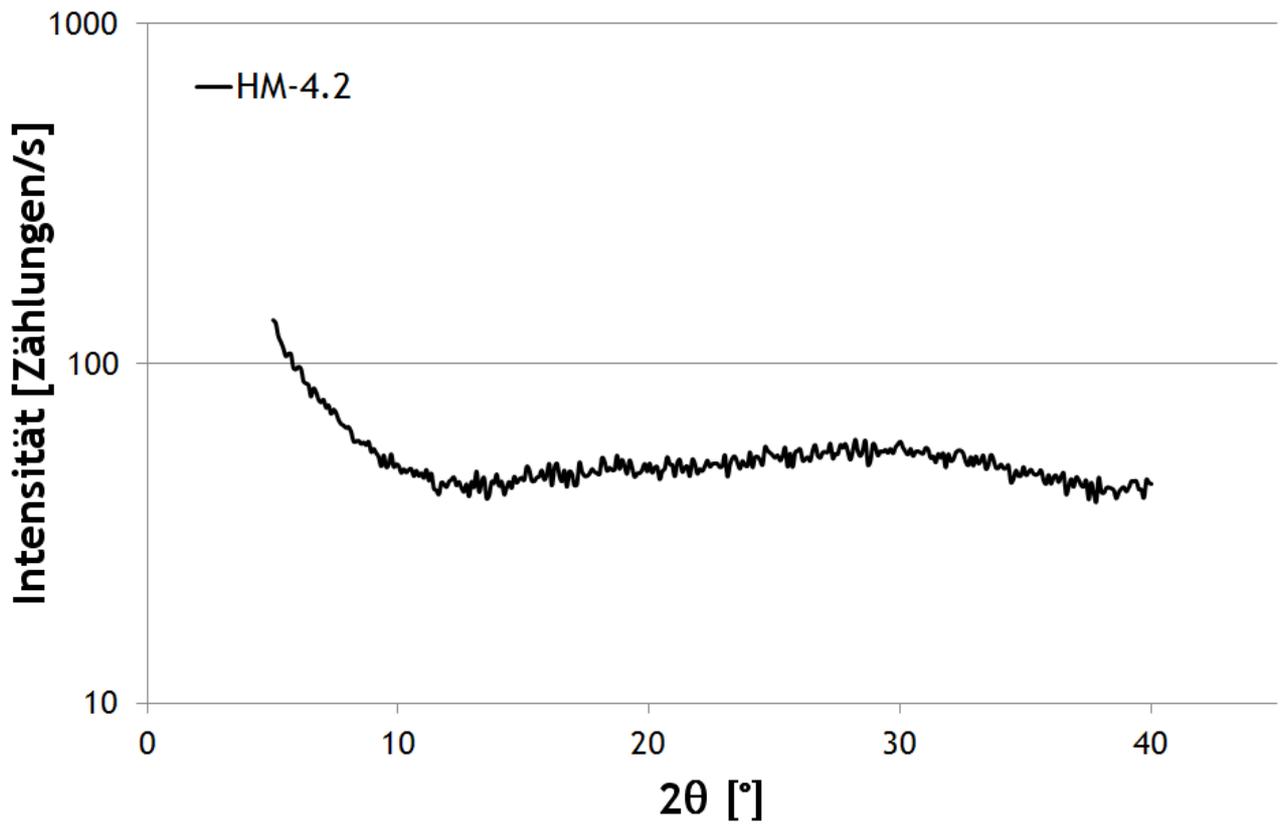


Abb. 9.73: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-4.2.

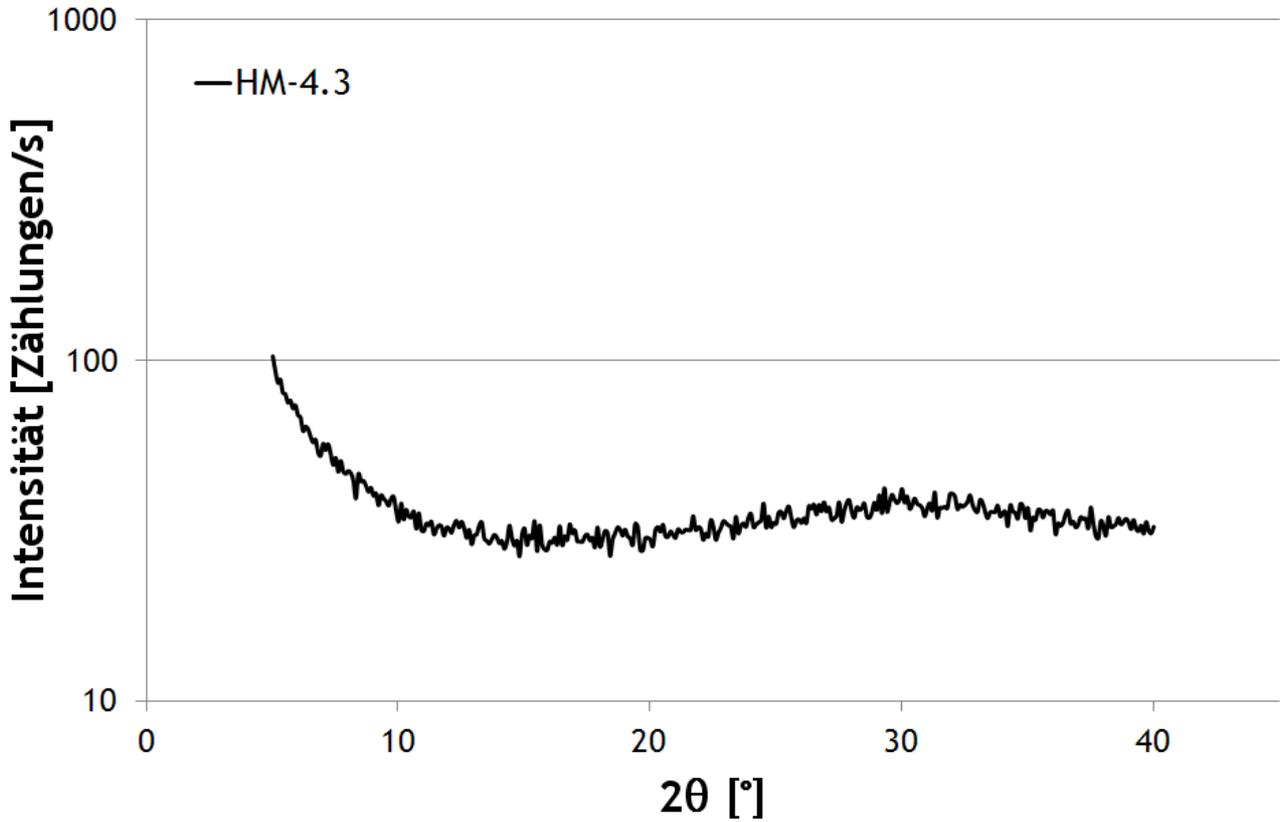


Abb. 9.74: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-4.3.

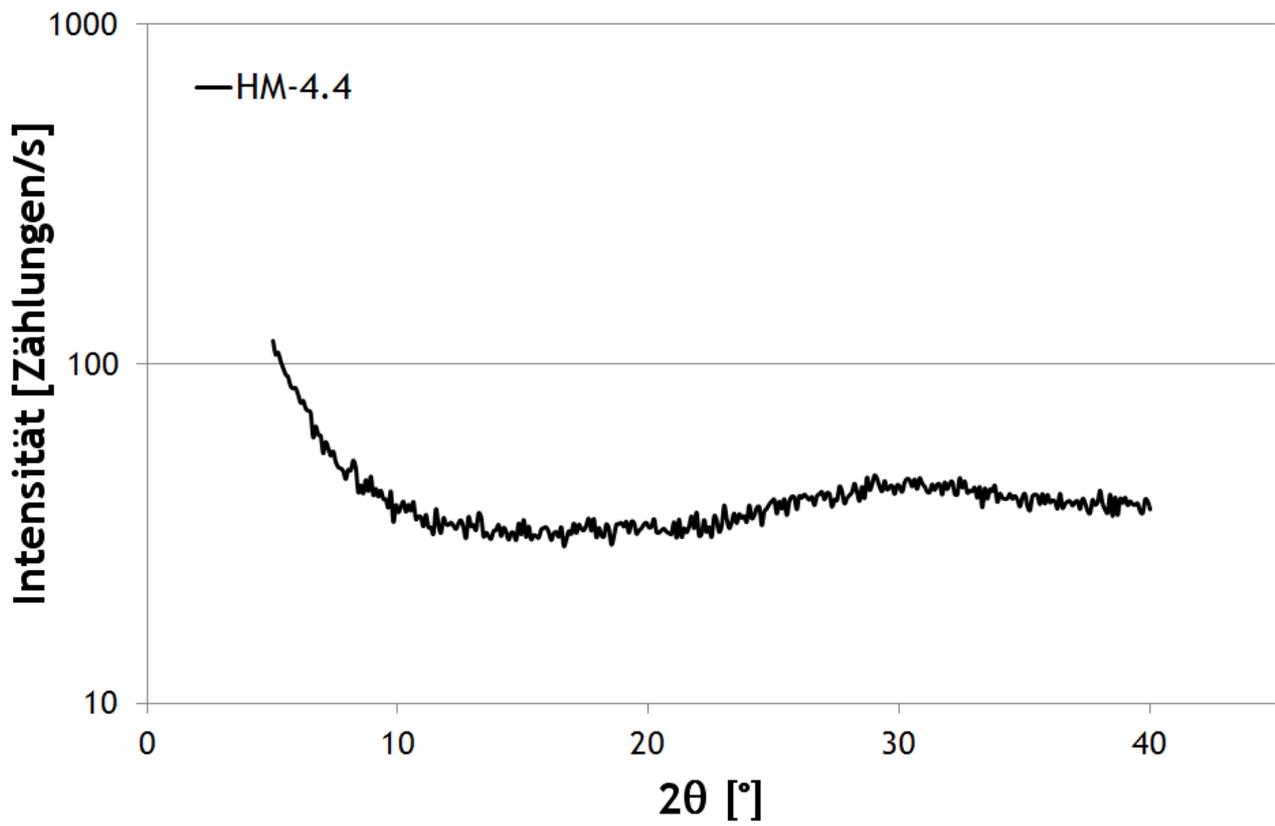


Abb. 9.75: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-4.4.

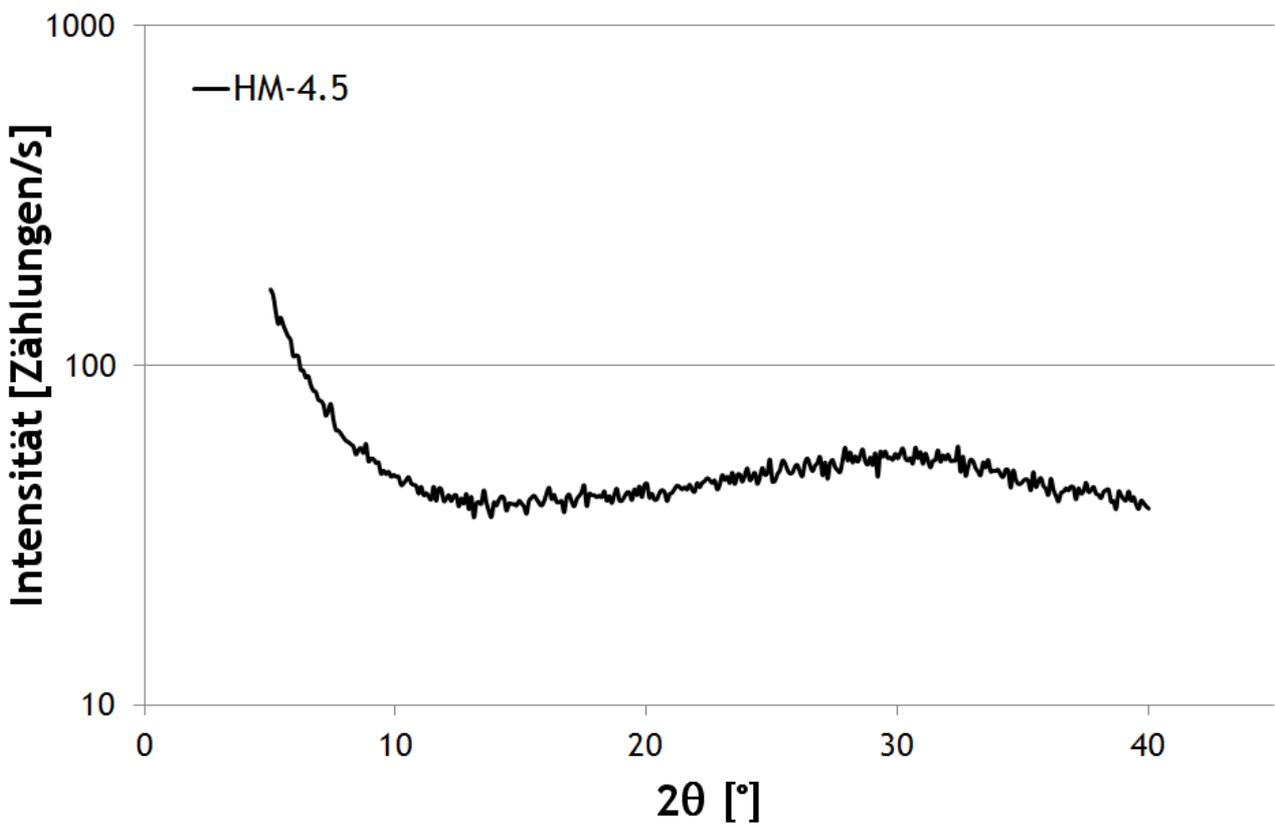


Abb. 9.76: XRD Spektrum des Hybridmaterials HM-4.5.

9.2.6 TGA Spektren

HM-1 (6FDA-3MPD/TiO₂)

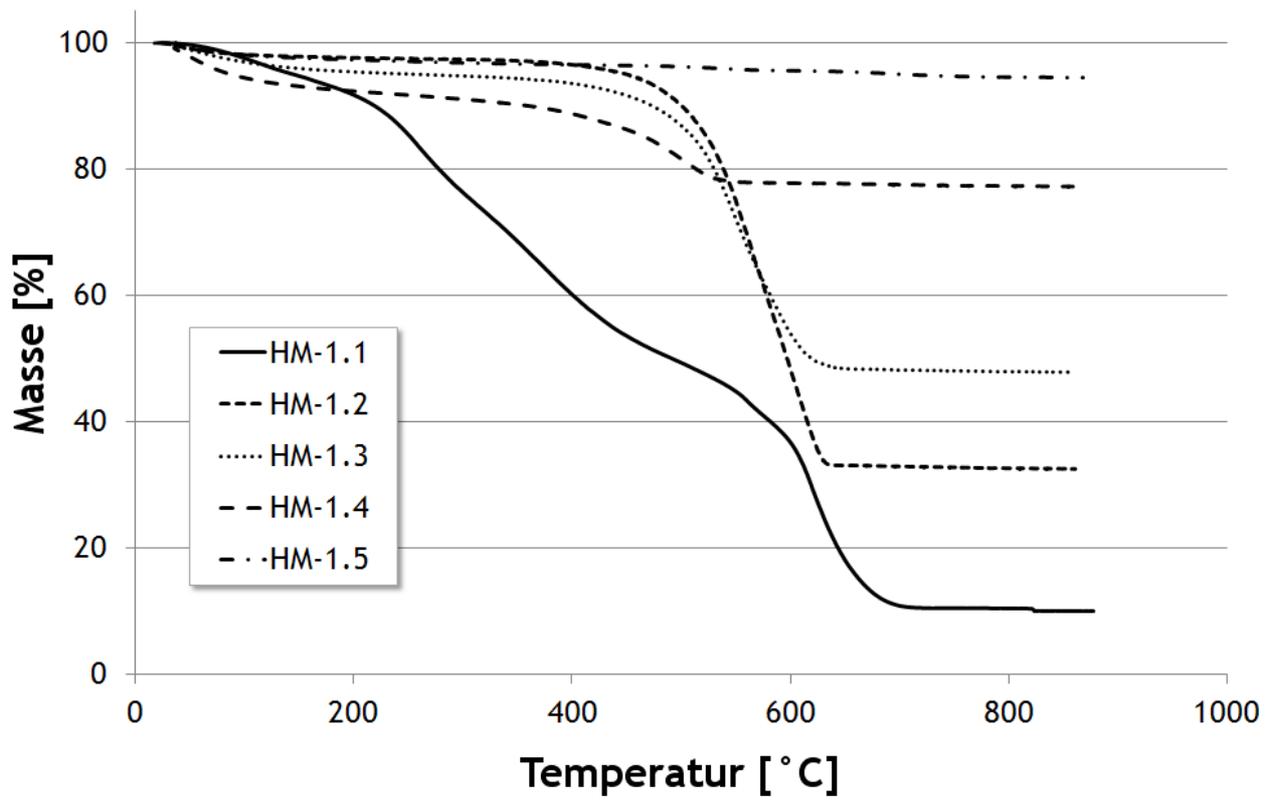


Abb. 9.77: TGA Spektren der Hybridmaterialgruppe HM-1.

HM-2 (6FDA-3,3'-DDS/TiO₂)

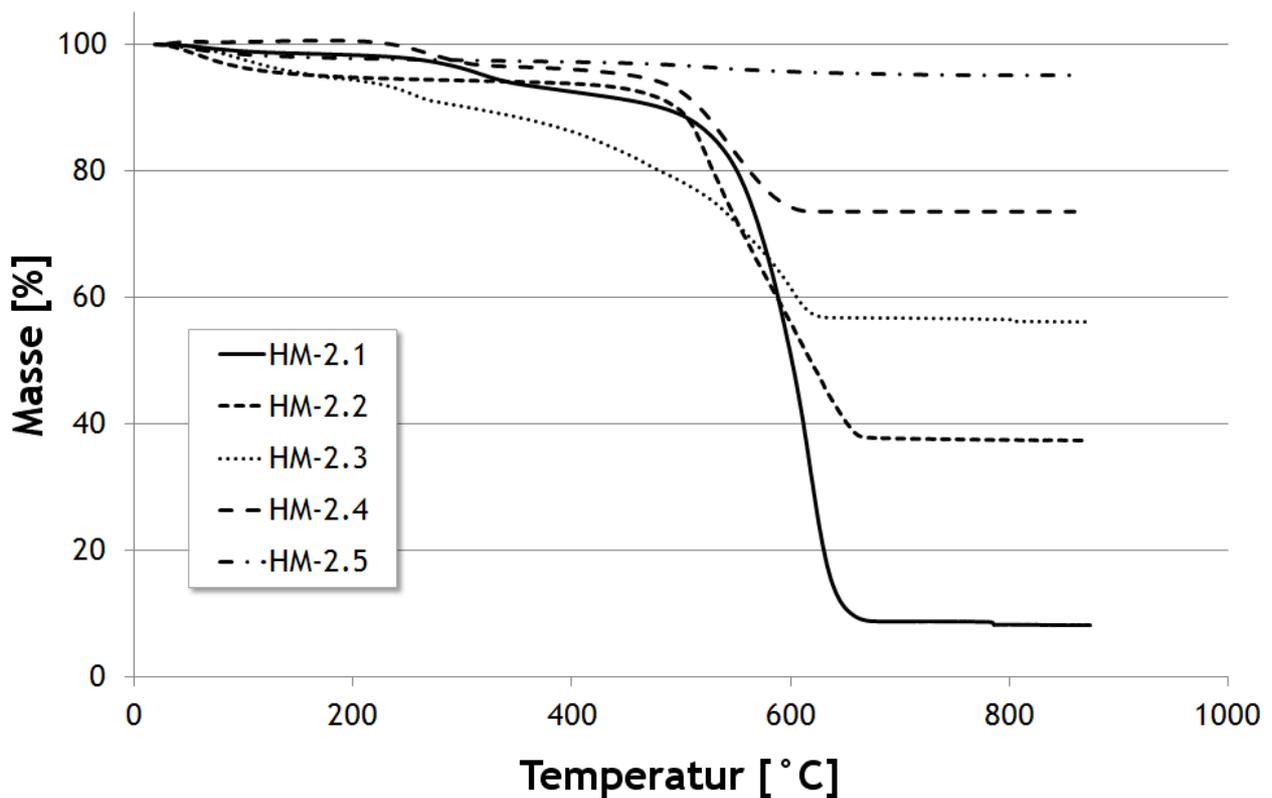


Abb. 9.78: TGA Spektren der Hybridmaterialgruppe HM-2.

HM-3 (6FDA-3MPD/ZrO₂)

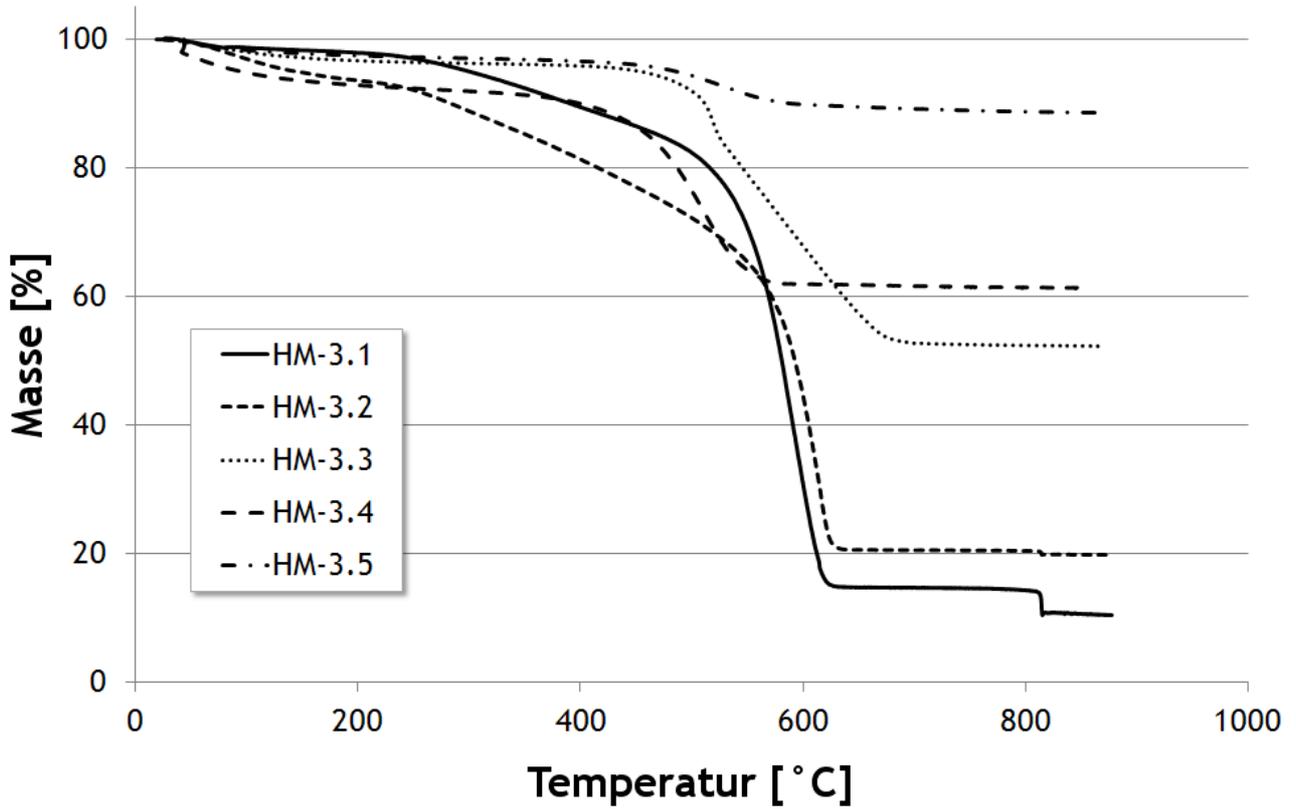


Abb. 9.79: TGA Spektren der Hybridmaterialgruppe HM-3.

HM-4 (6FDA-3,3'-DDS/ZrO₂)

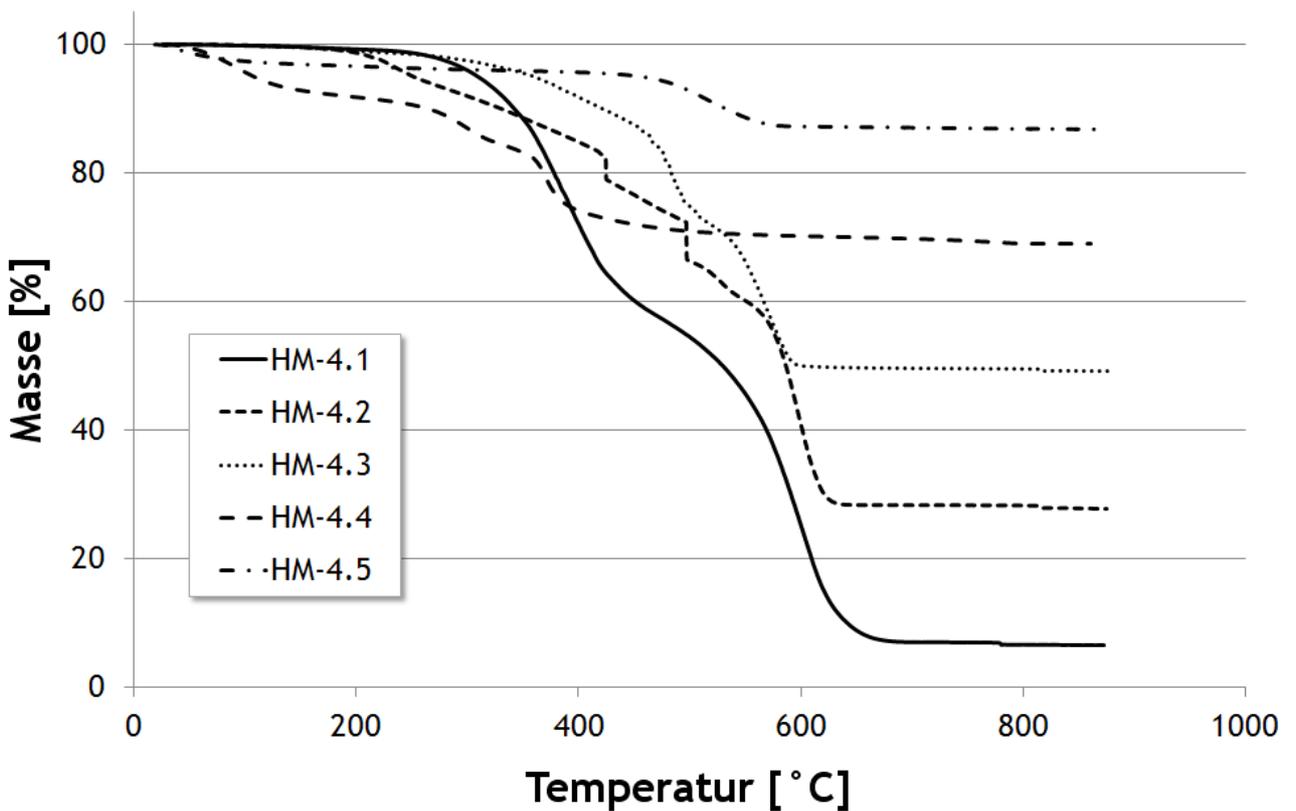


Abb. 9.80: TGA Spektren der Hybridmaterialgruppe HM-4.

9.2.7 UV/Vis-Spektren

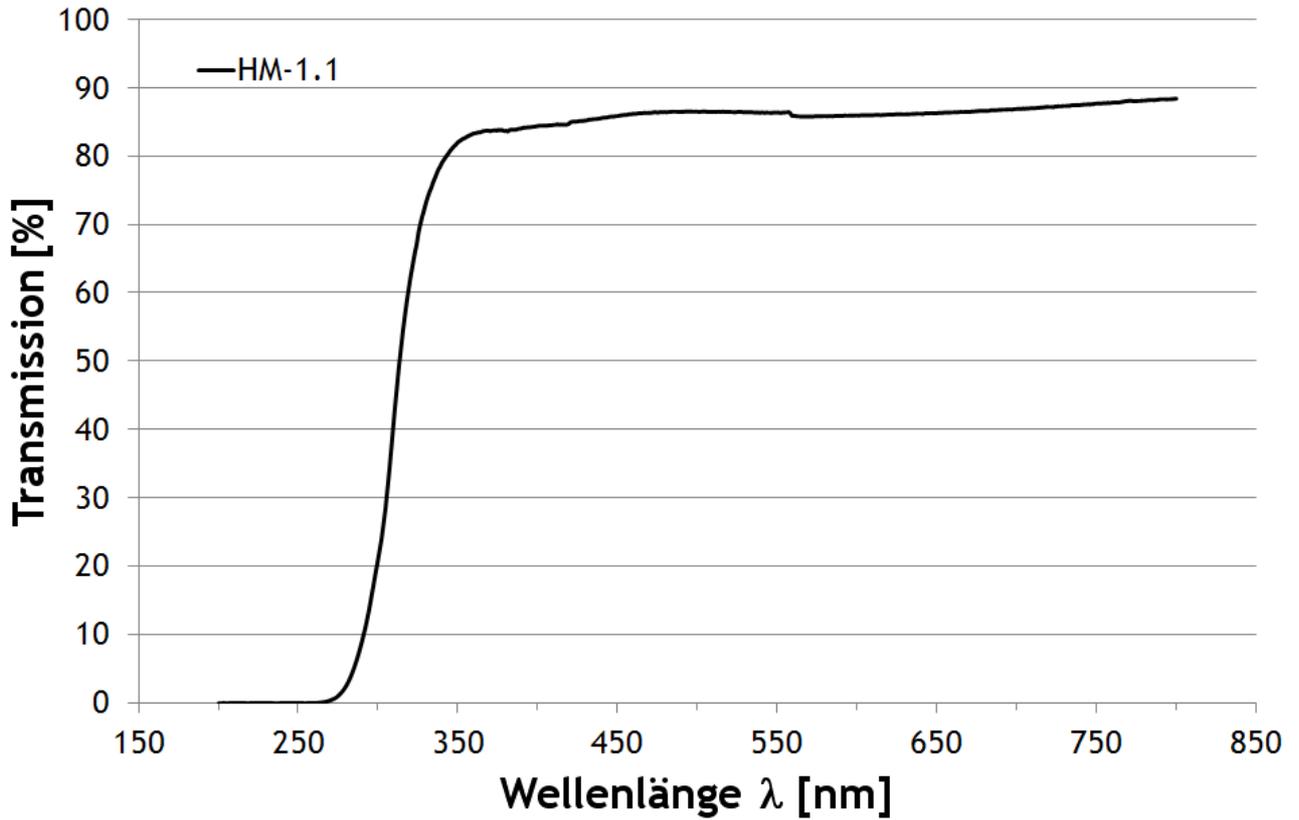


Abb. 9.81: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-1.1.

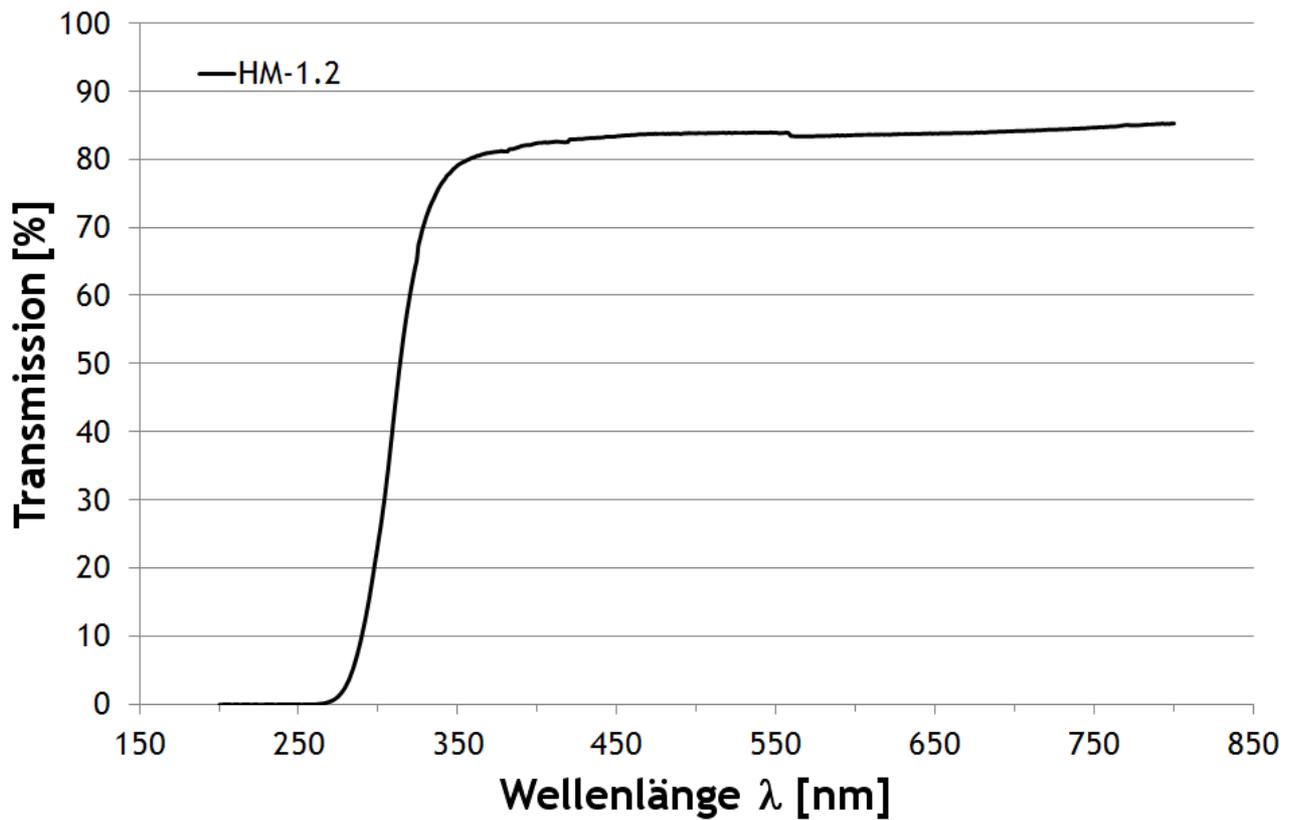


Abb. 9.82: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-1.2.

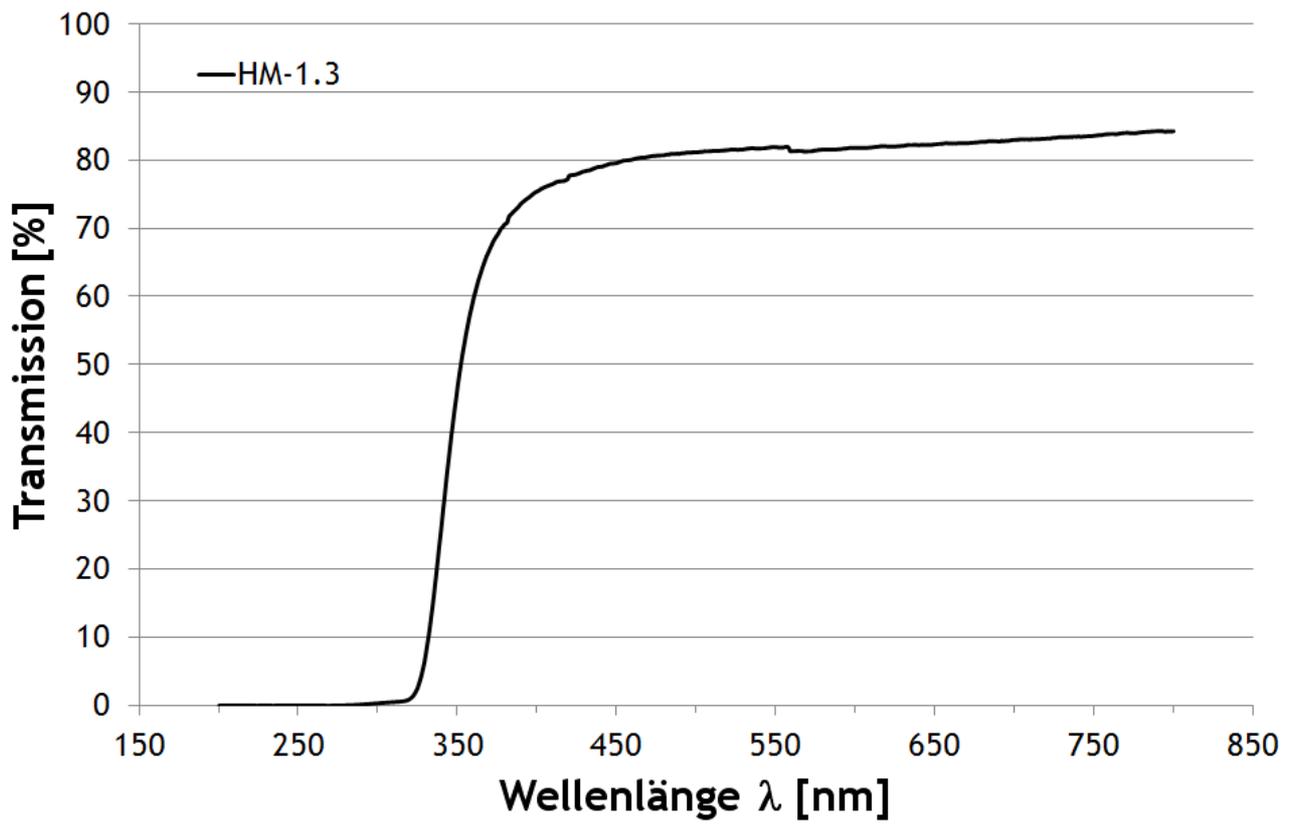


Abb. 9.83: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-1.3.

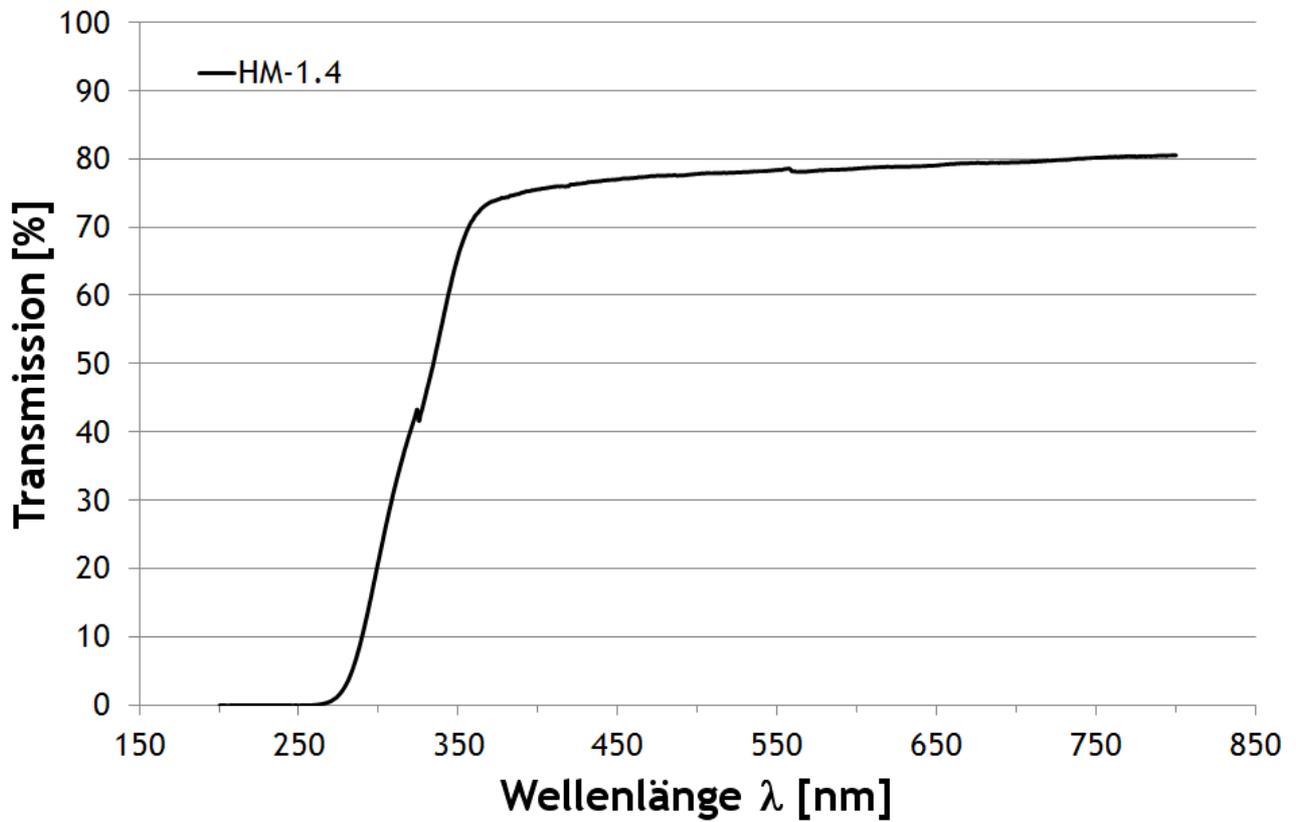


Abb. 9.84: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-1.4.

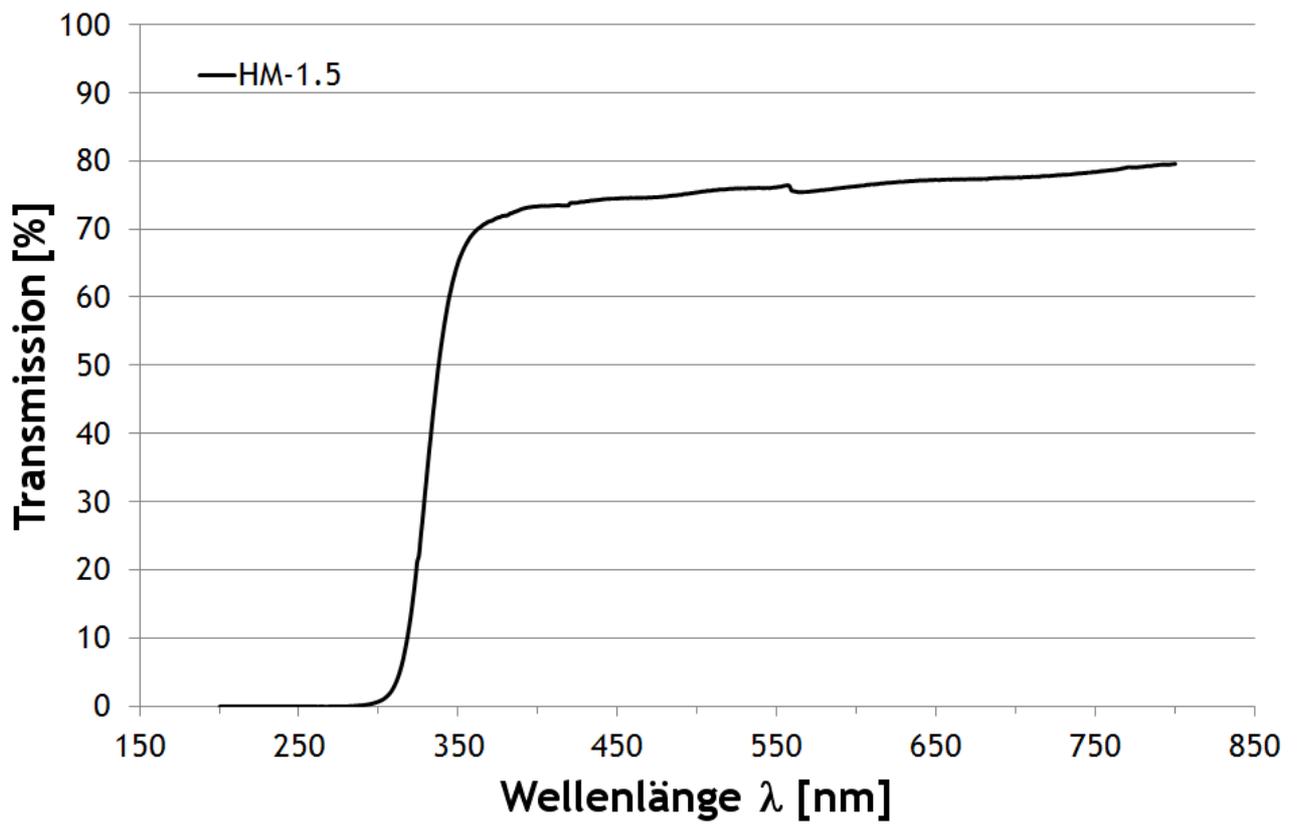


Abb. 9.85: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-1.5.

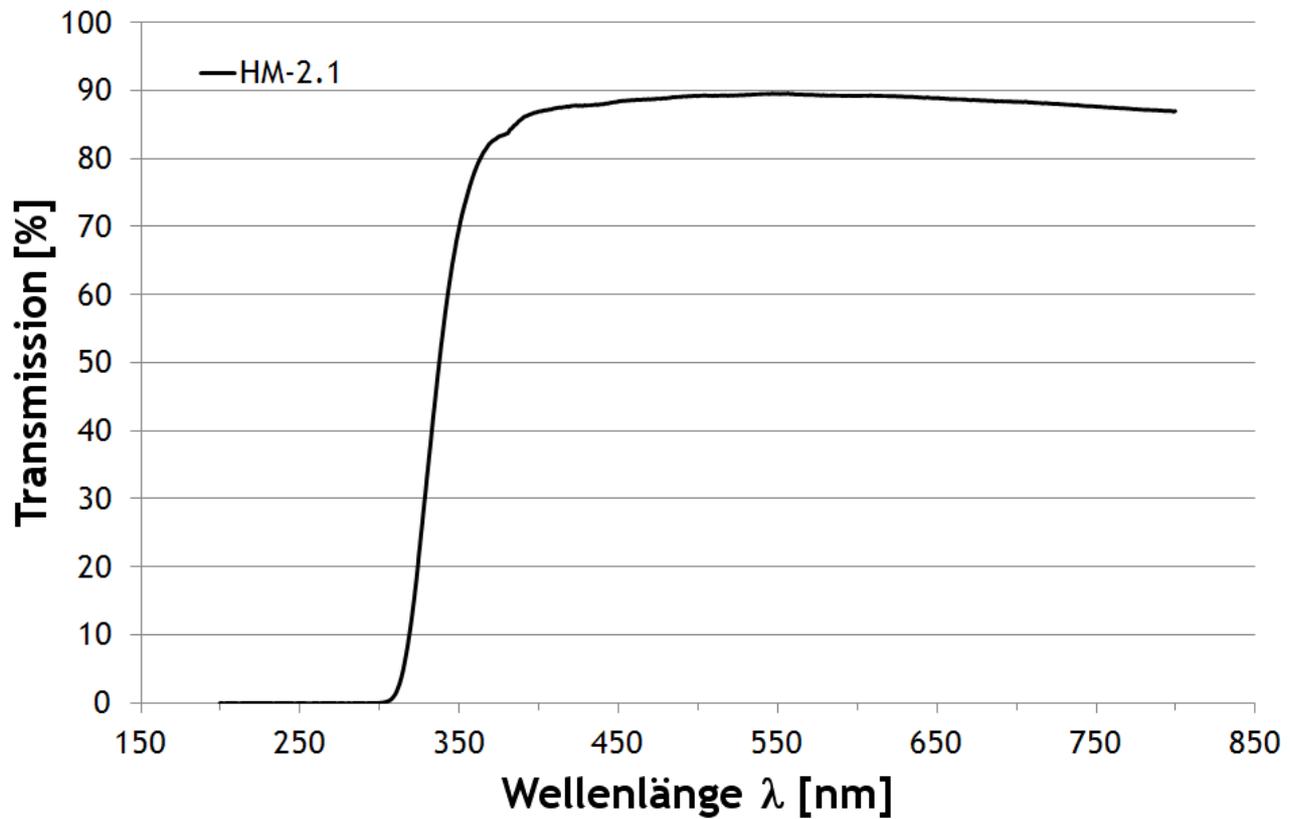


Abb. 9.86: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-2.1.

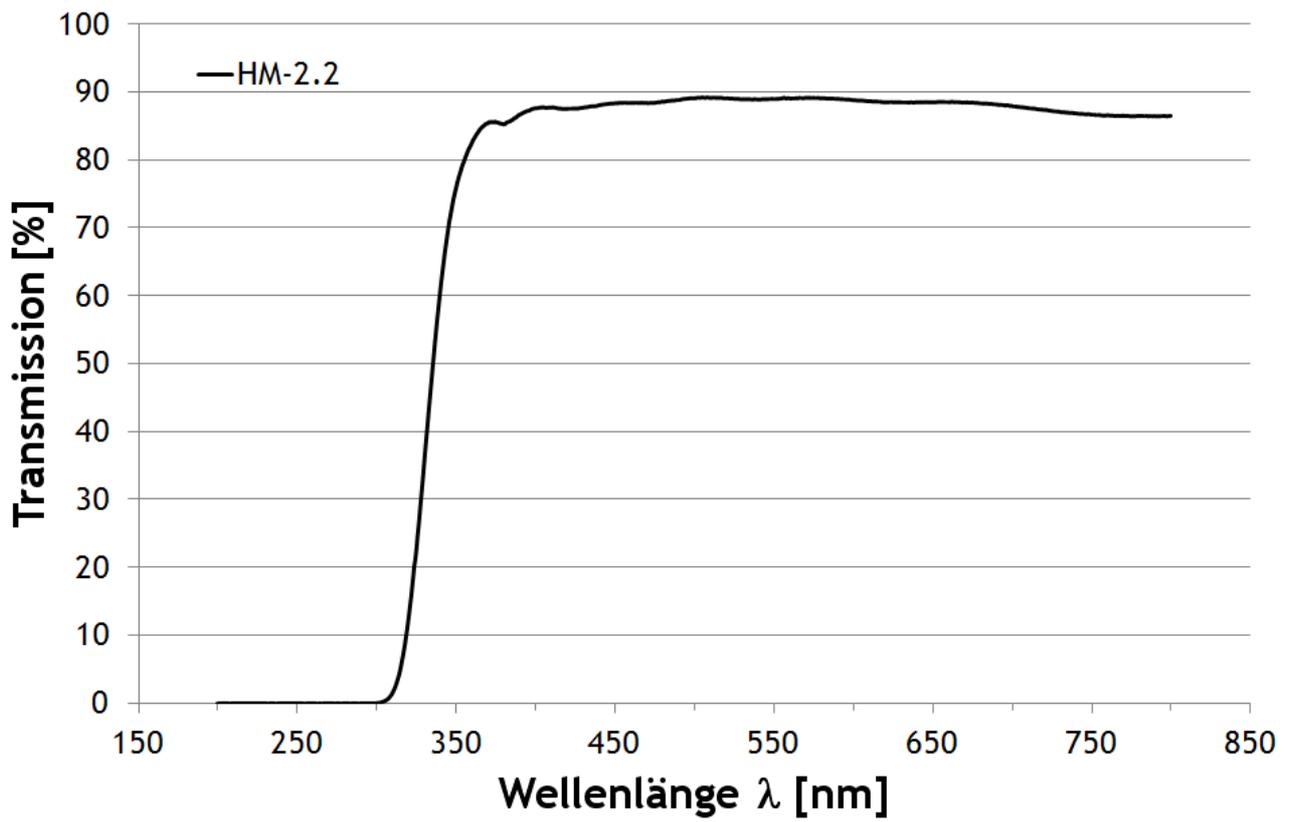


Abb. 9.87: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-2.2.

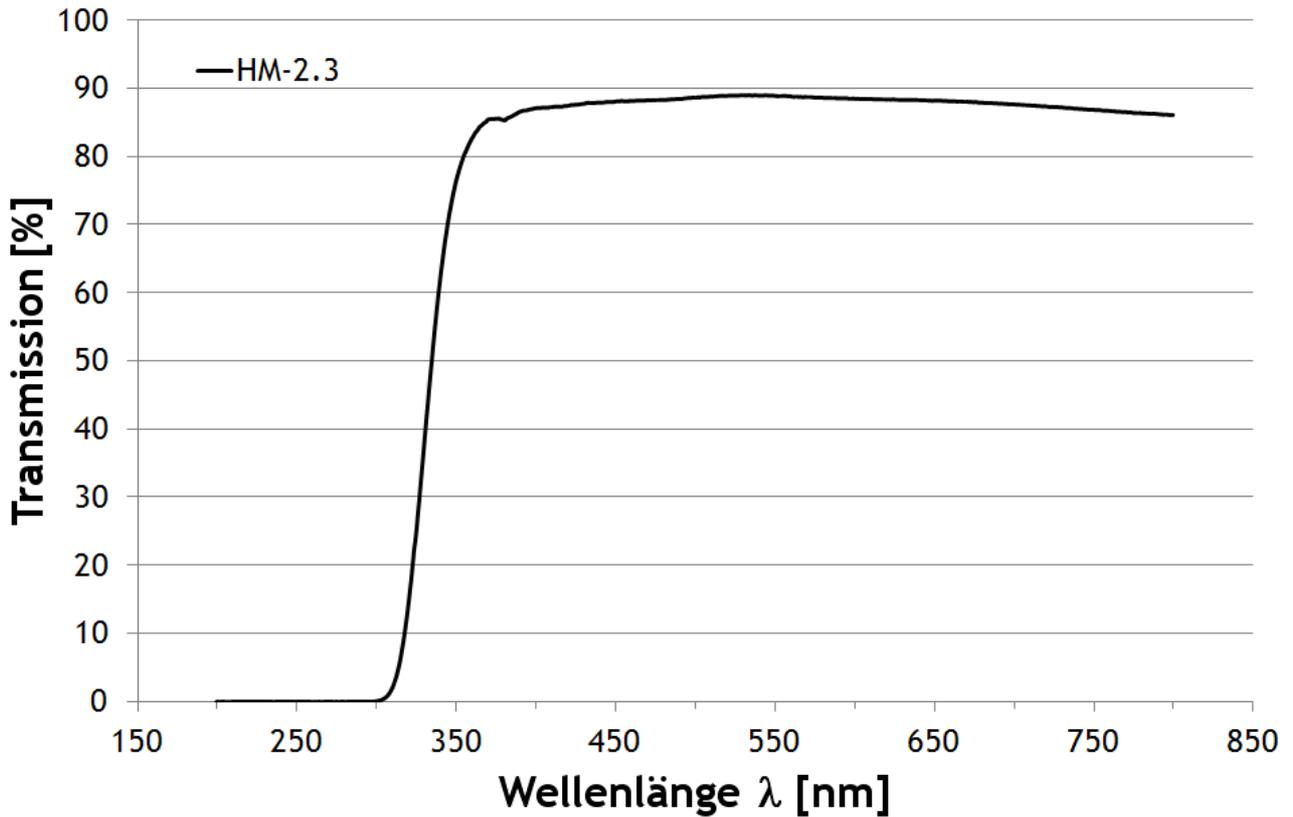


Abb. 9.88: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-2.3.

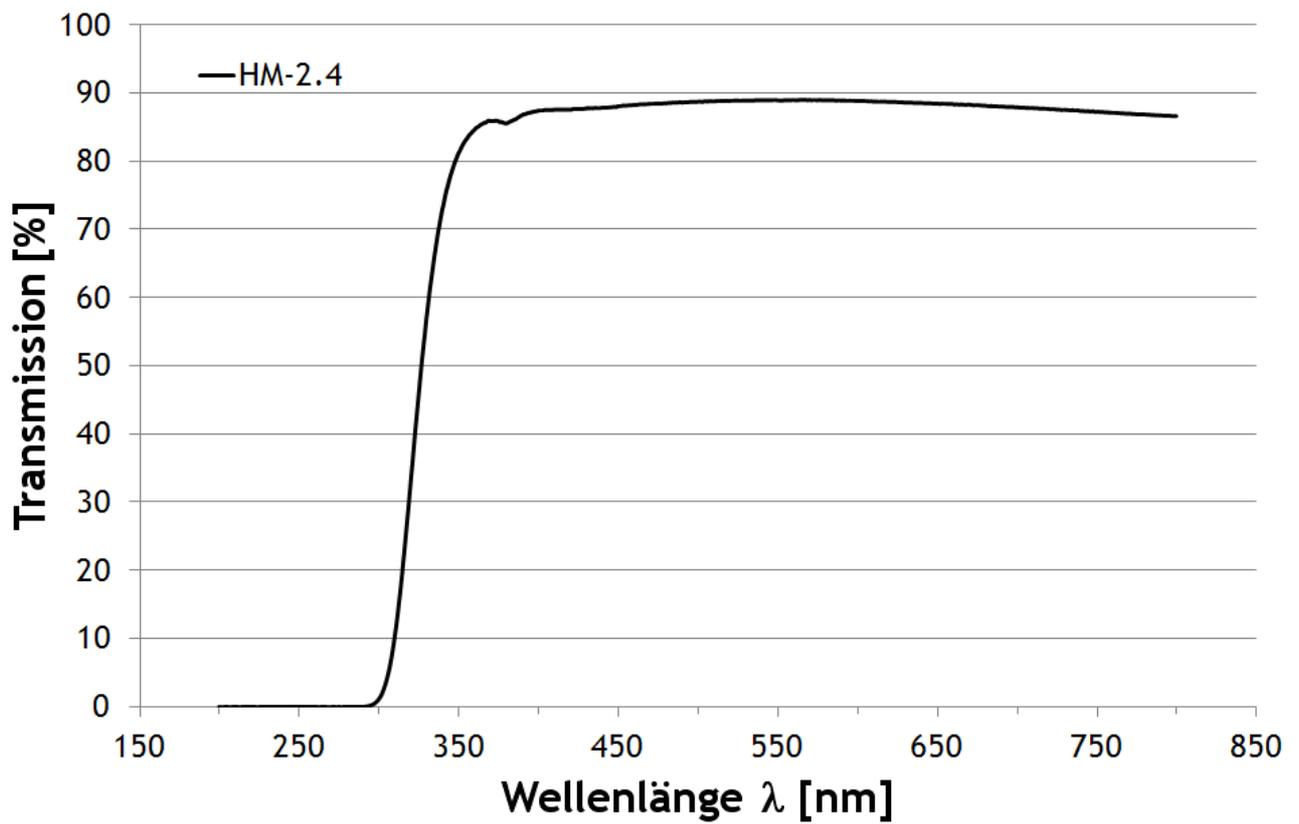


Abb. 9.89: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-2.4.

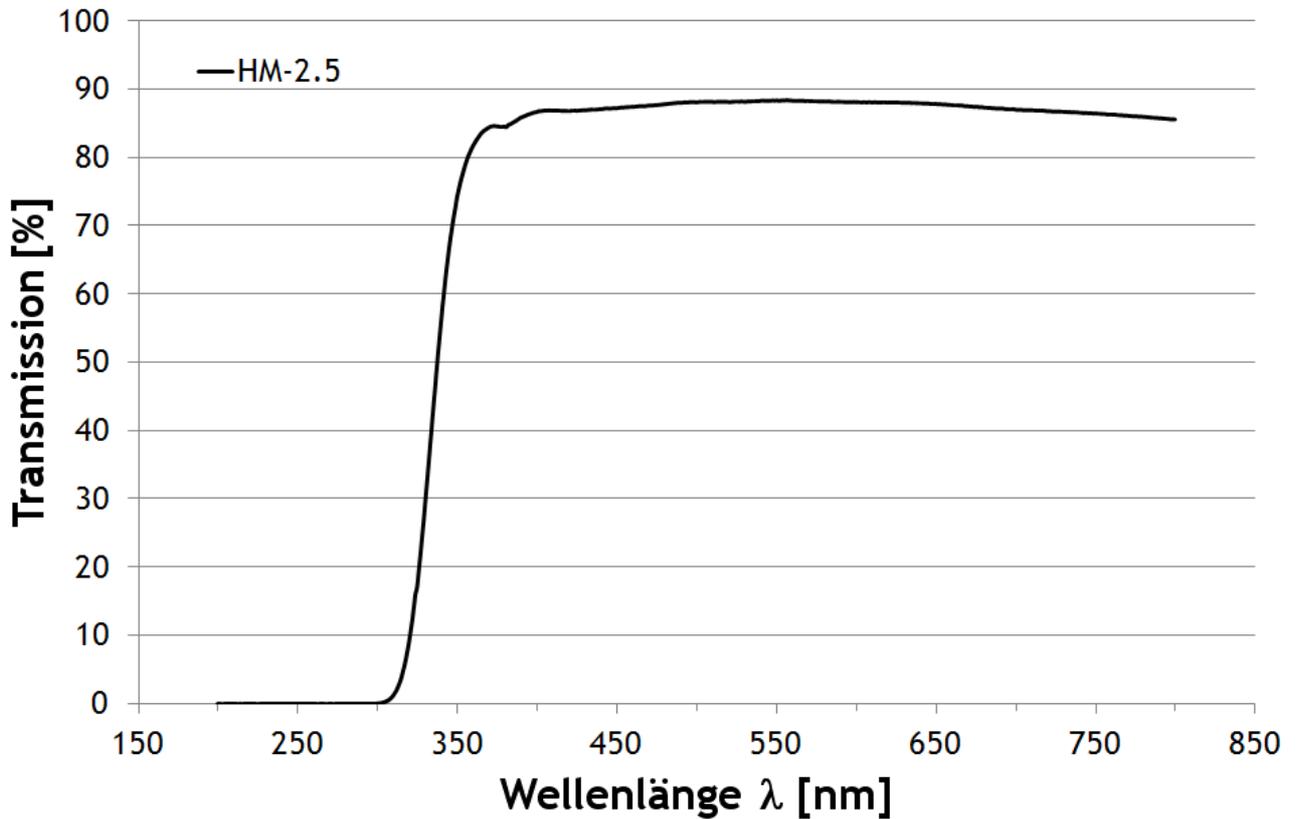


Abb. 9.90: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-2.5.

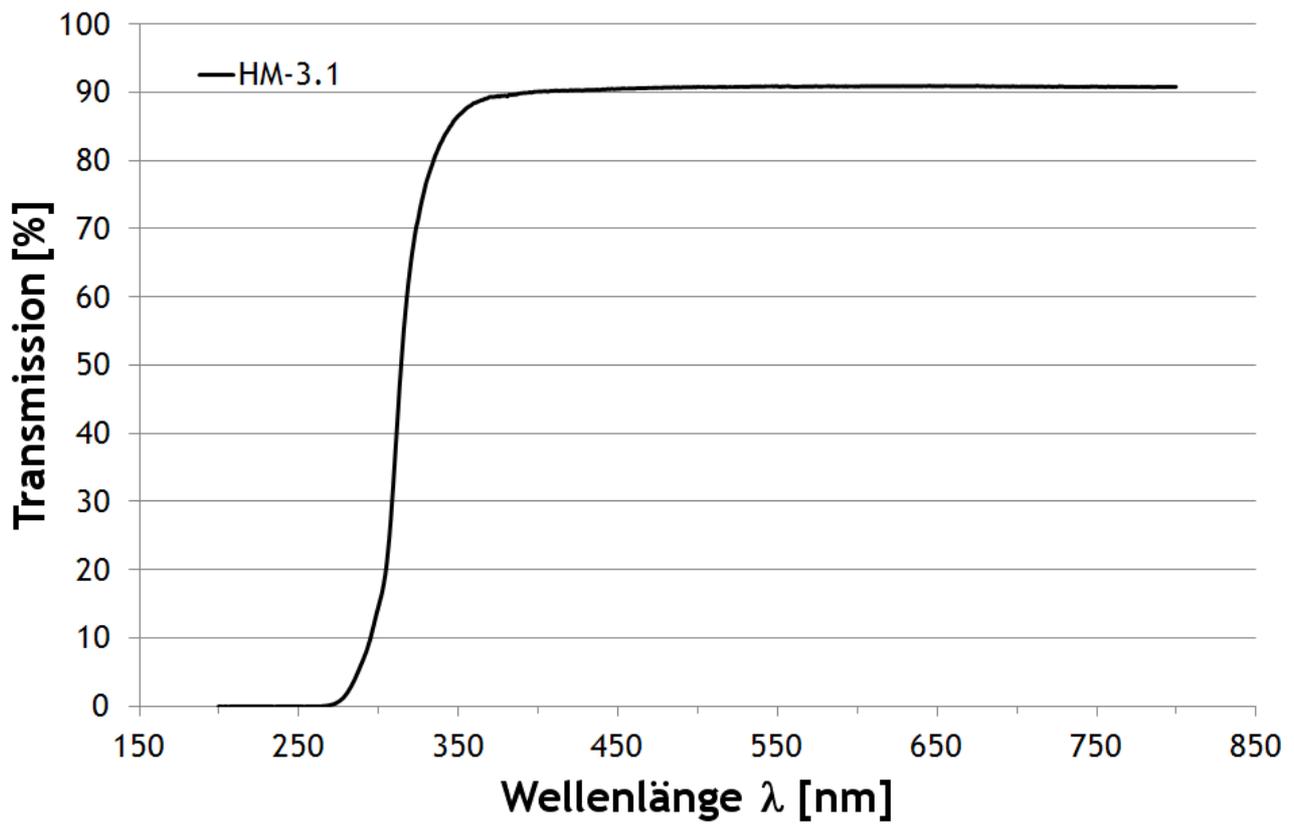


Abb. 9.91: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-3.1.

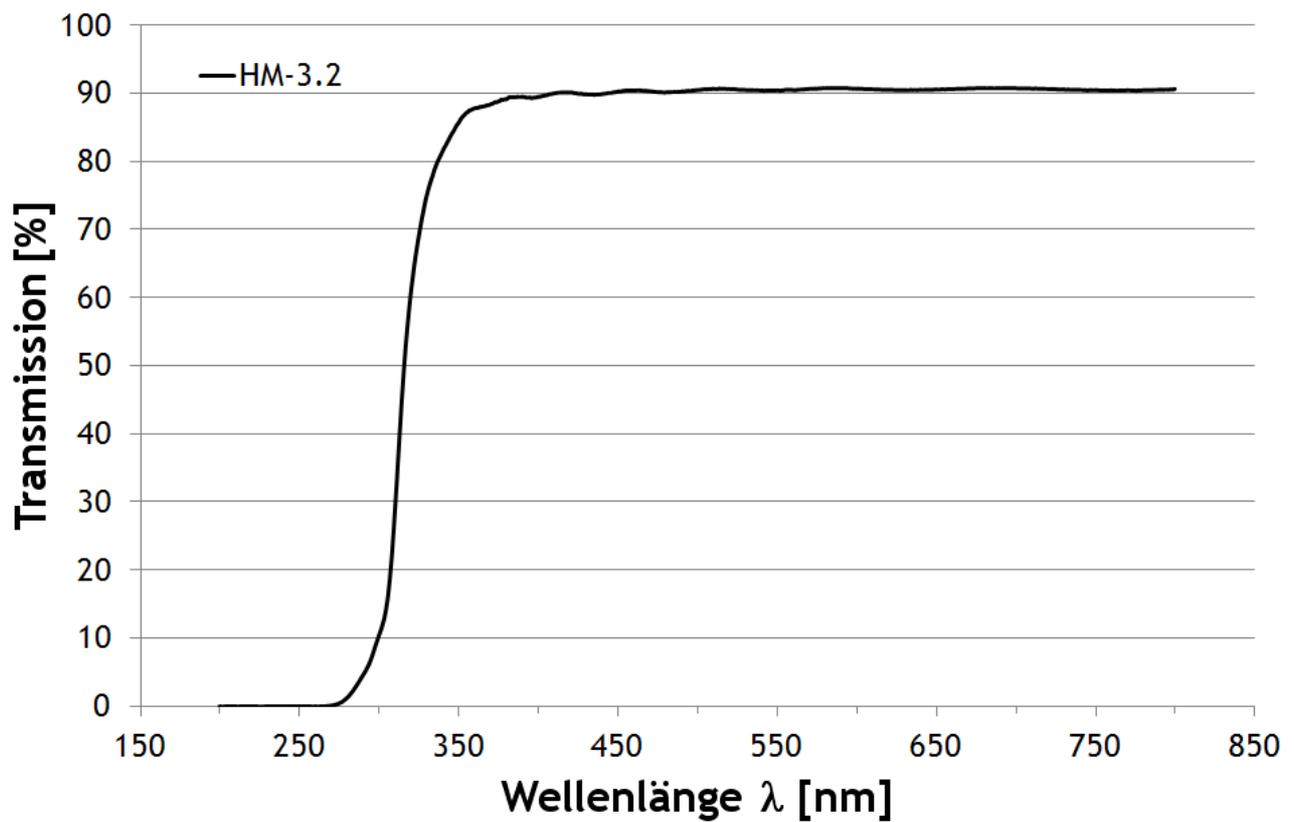


Abb. 9.92: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-3.2.

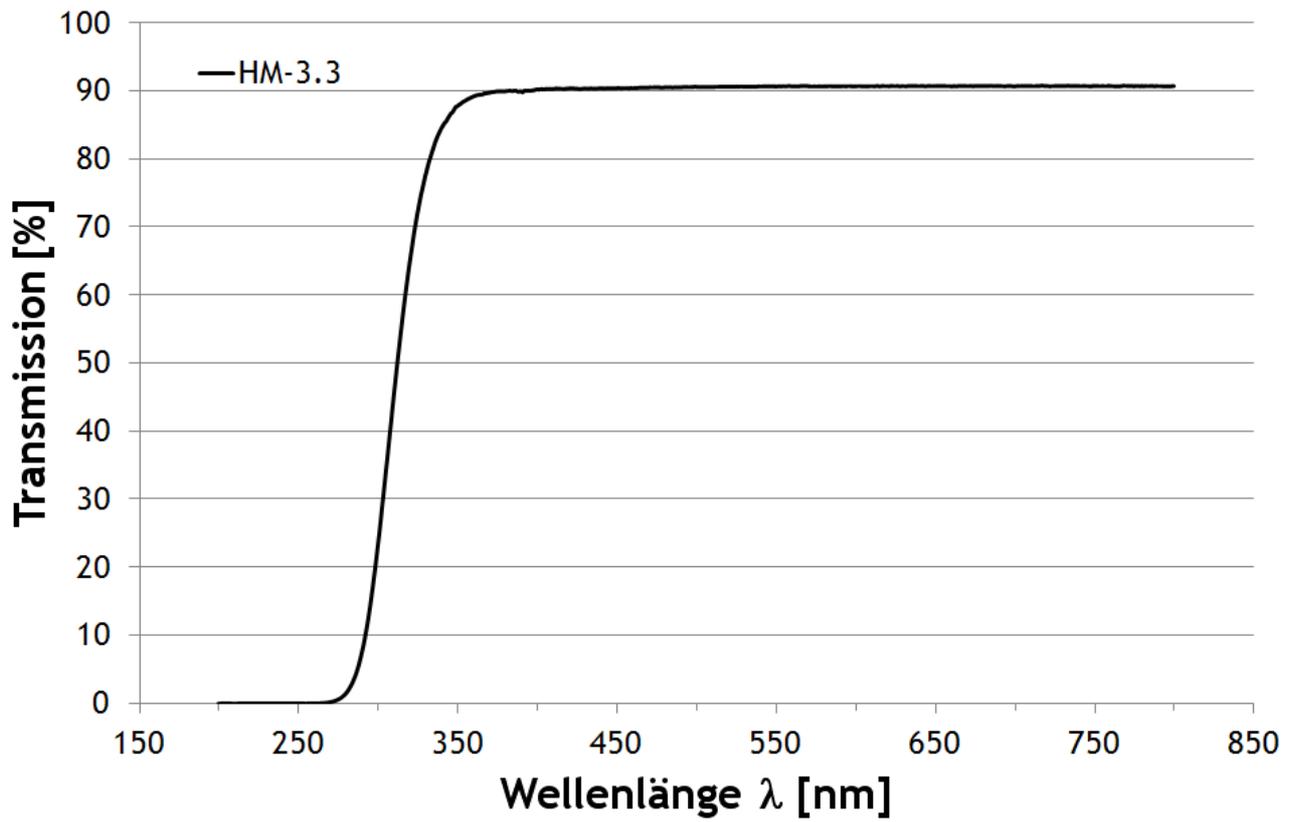


Abb. 9.93: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-3.3.

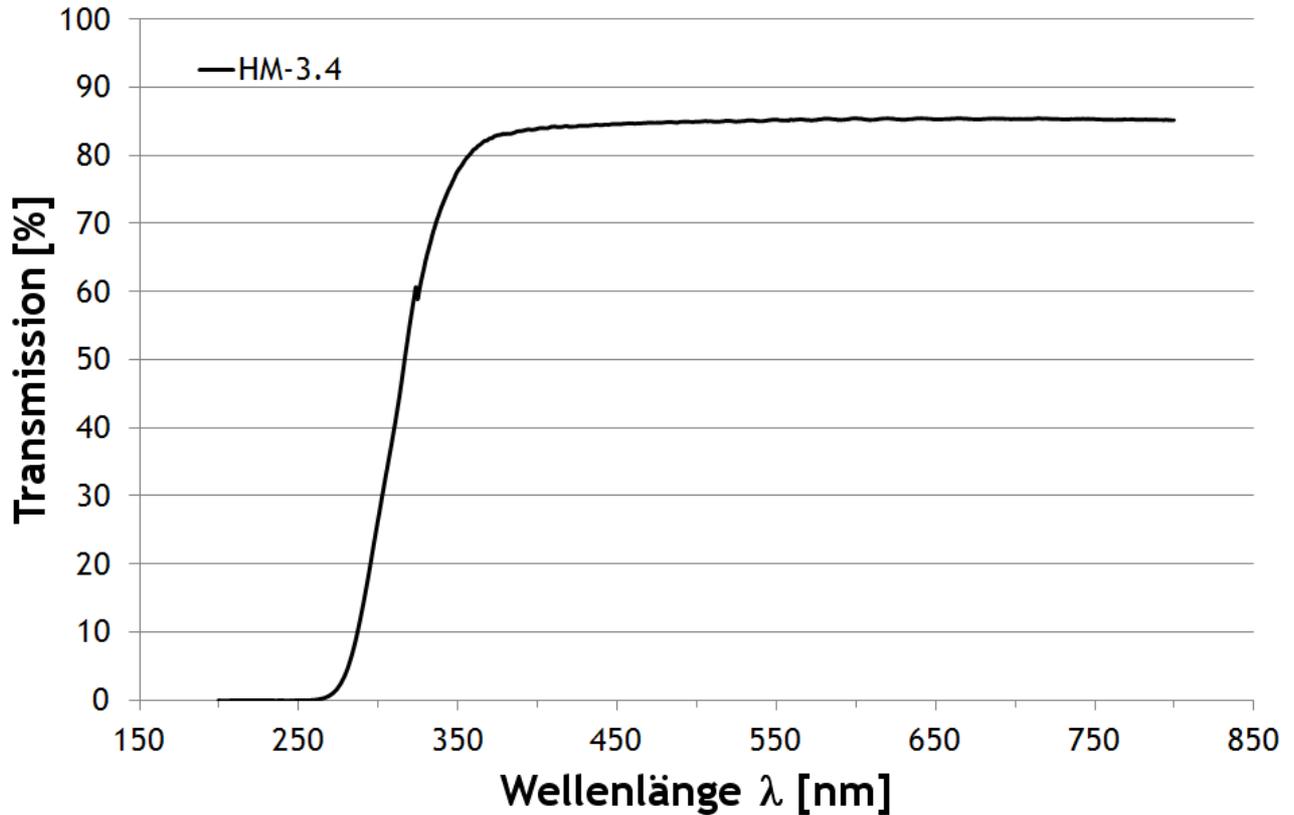


Abb. 9.94: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-3.4.

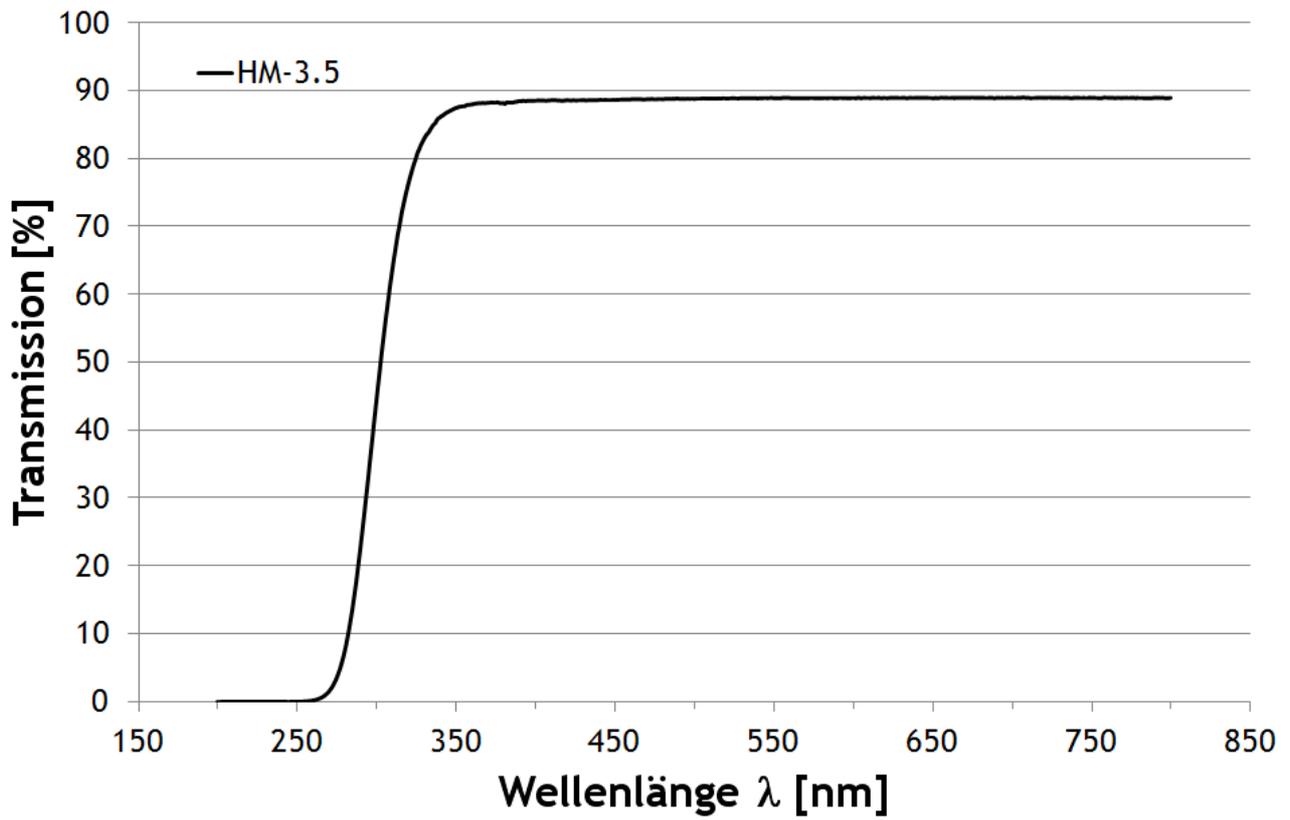


Abb. 9.95: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-3.5.

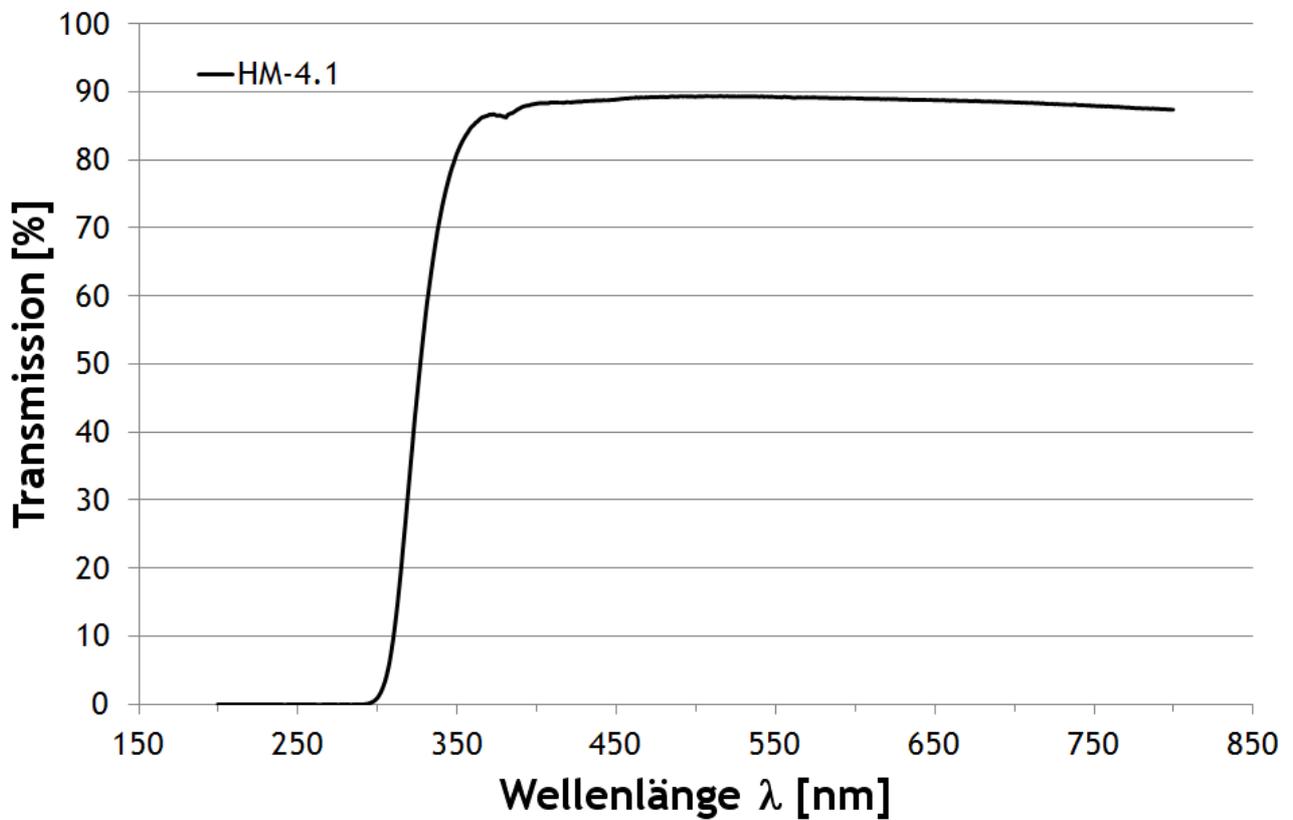


Abb. 9.96: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-4.1.

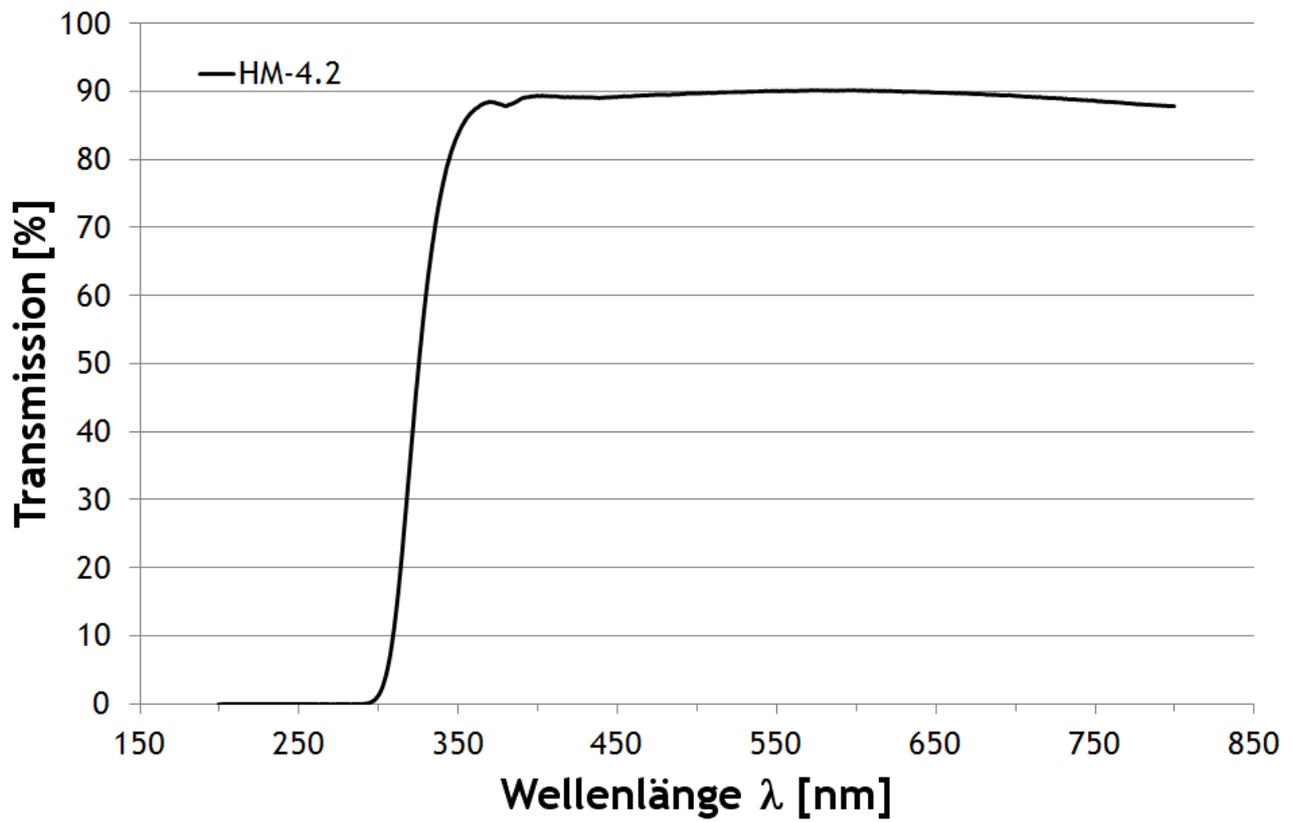


Abb. 9.97: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-4.2.

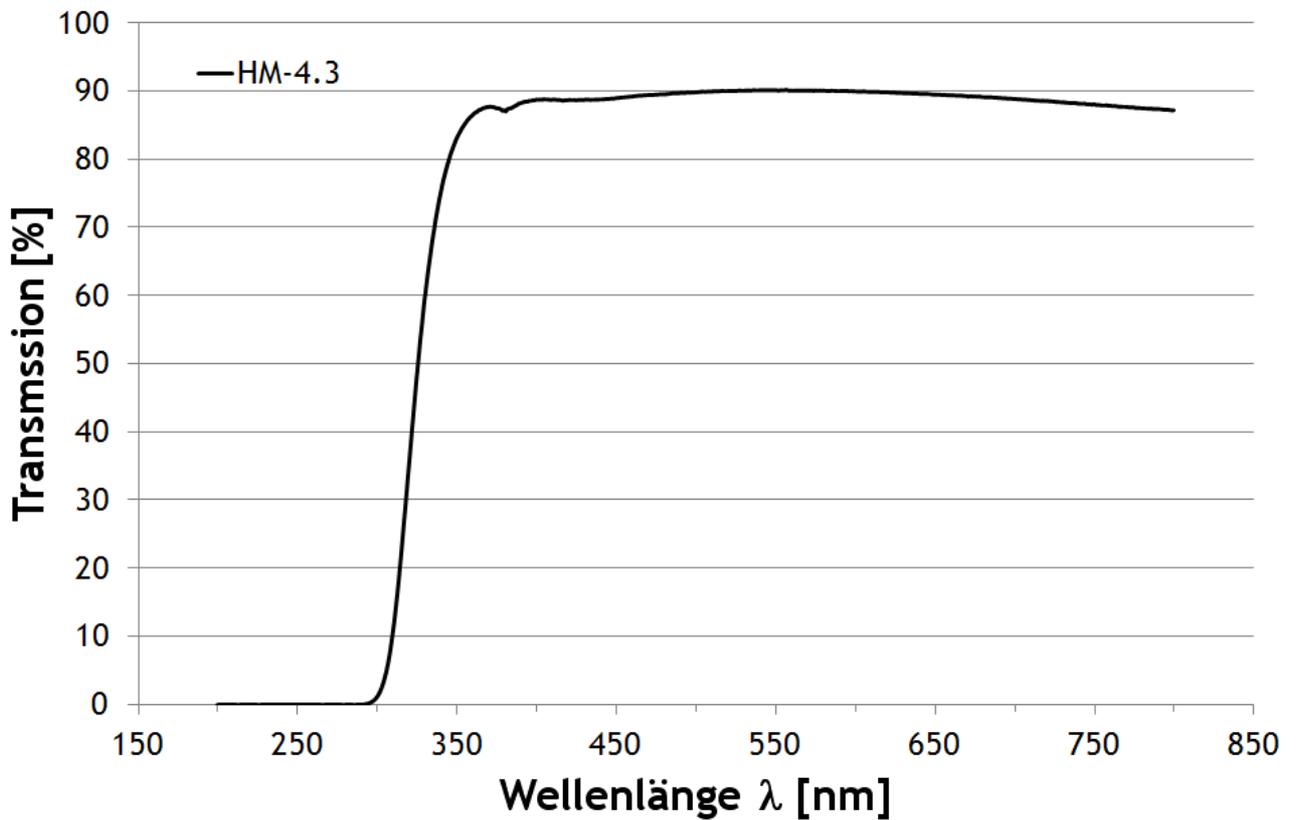


Abb. 9.98: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-4.3.

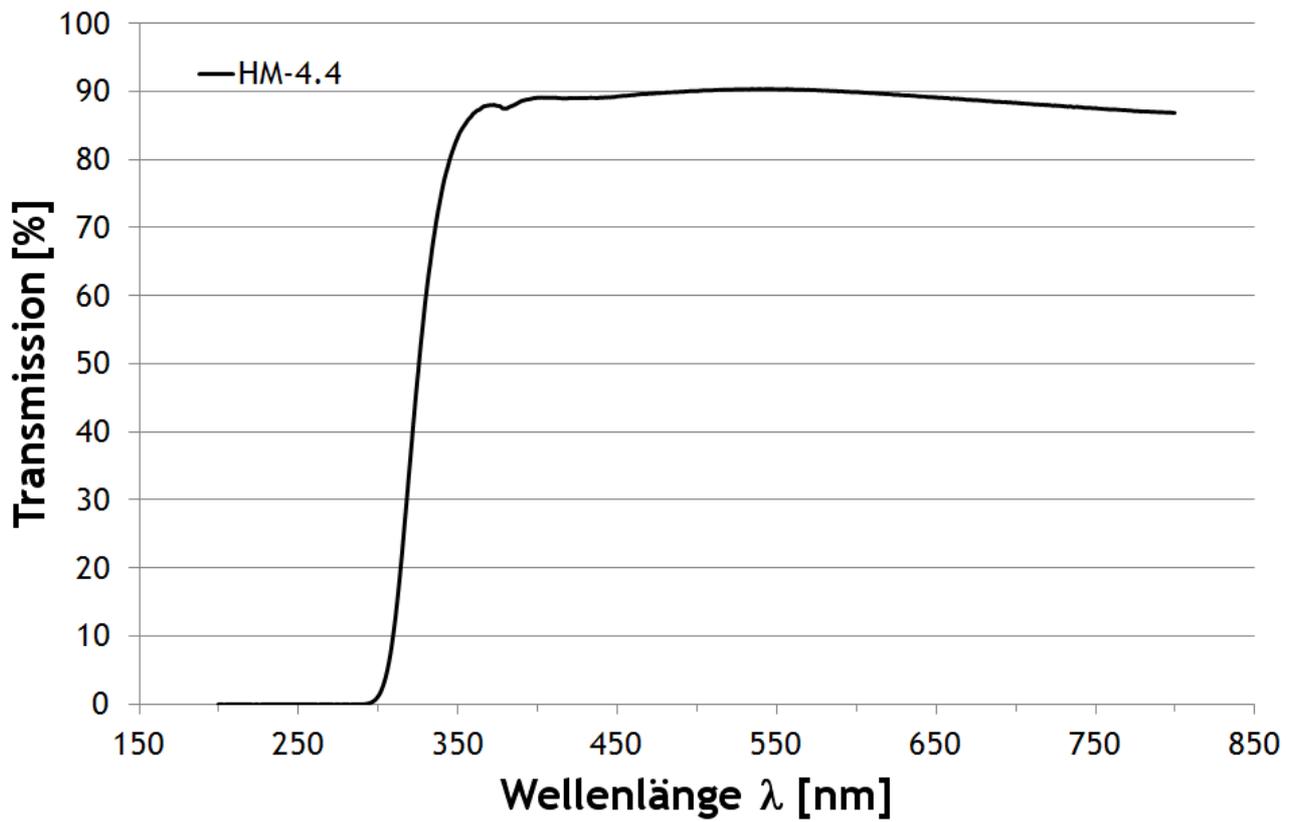


Abb. 9.99: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-4.4.

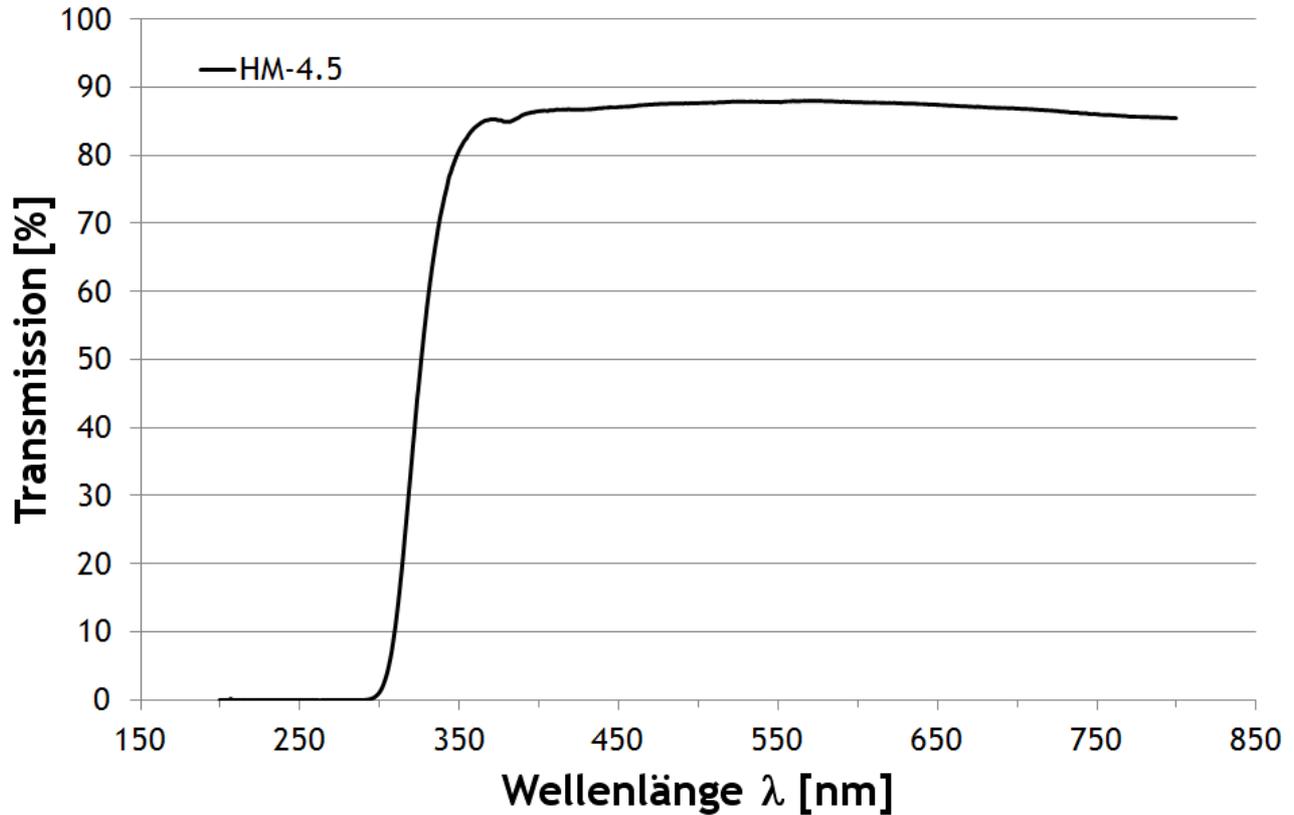


Abb. 9.100: UV/Vis Spektrum des Hybridmaterials HM-4.5.

9.2.8 Optische Dispersionsspektren

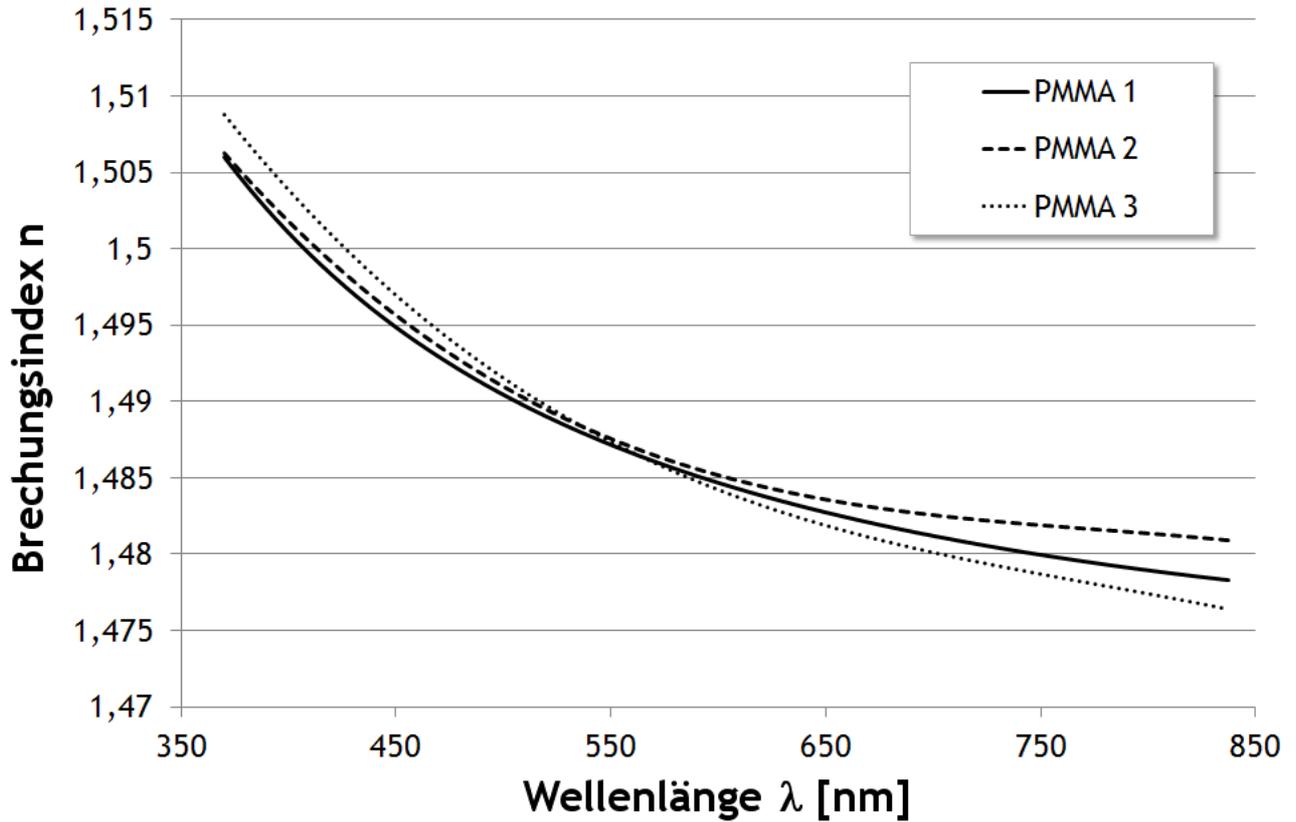


Abb. 9.101: Optische Dispersionsspektren des Referenzpolymers PMMA.

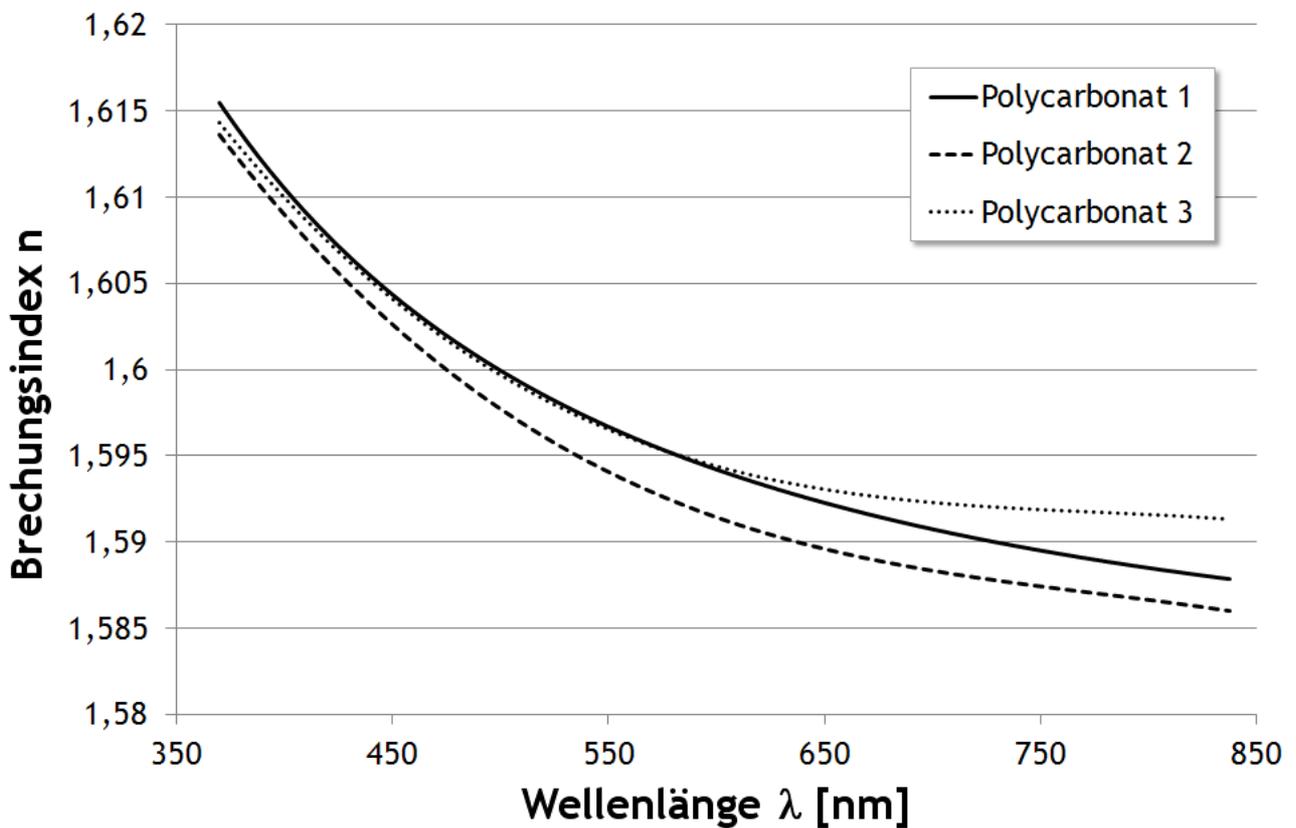


Abb. 9.102: Optische Dispersionsspektren des Referenzpolymers Polycarbonat.

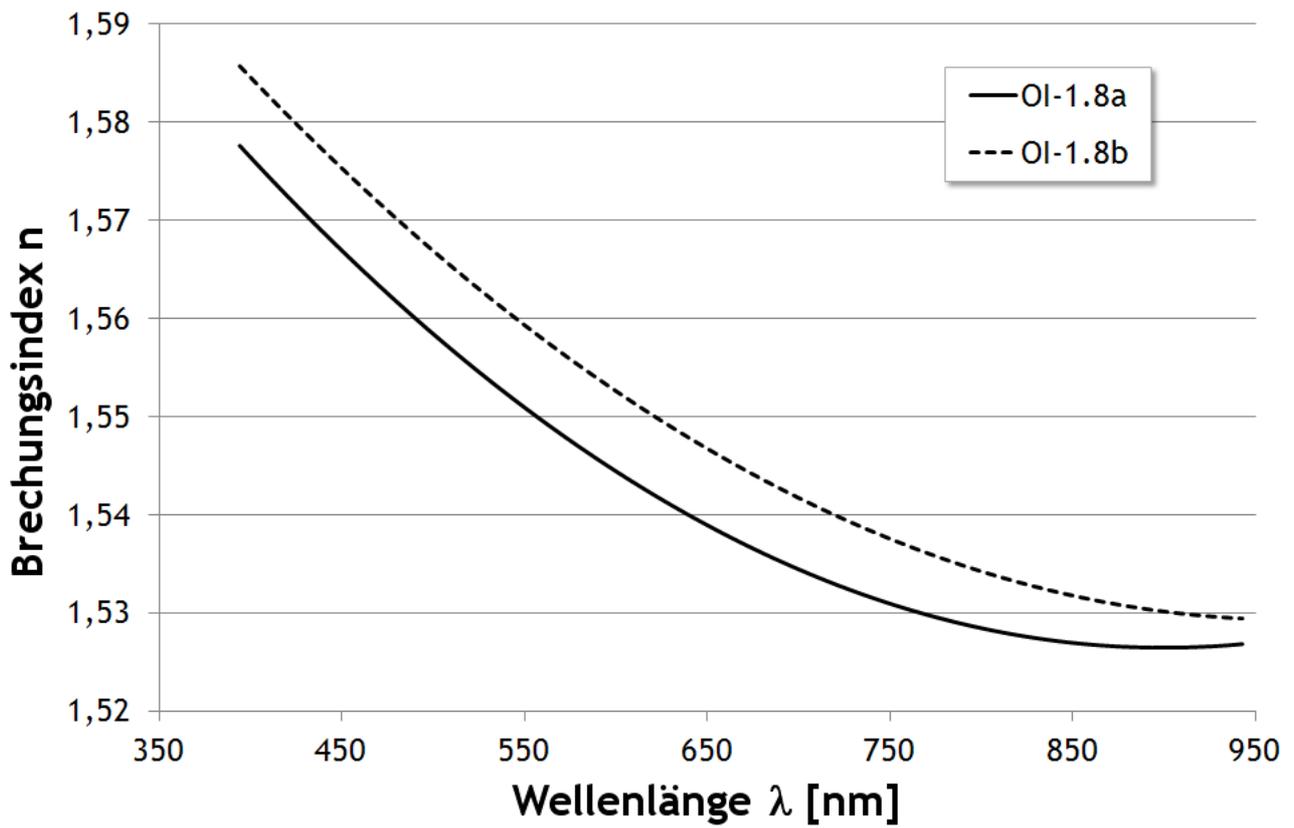


Abb. 9.103: Optische Dispersionsspektren des Oligoimids OI-1.8.

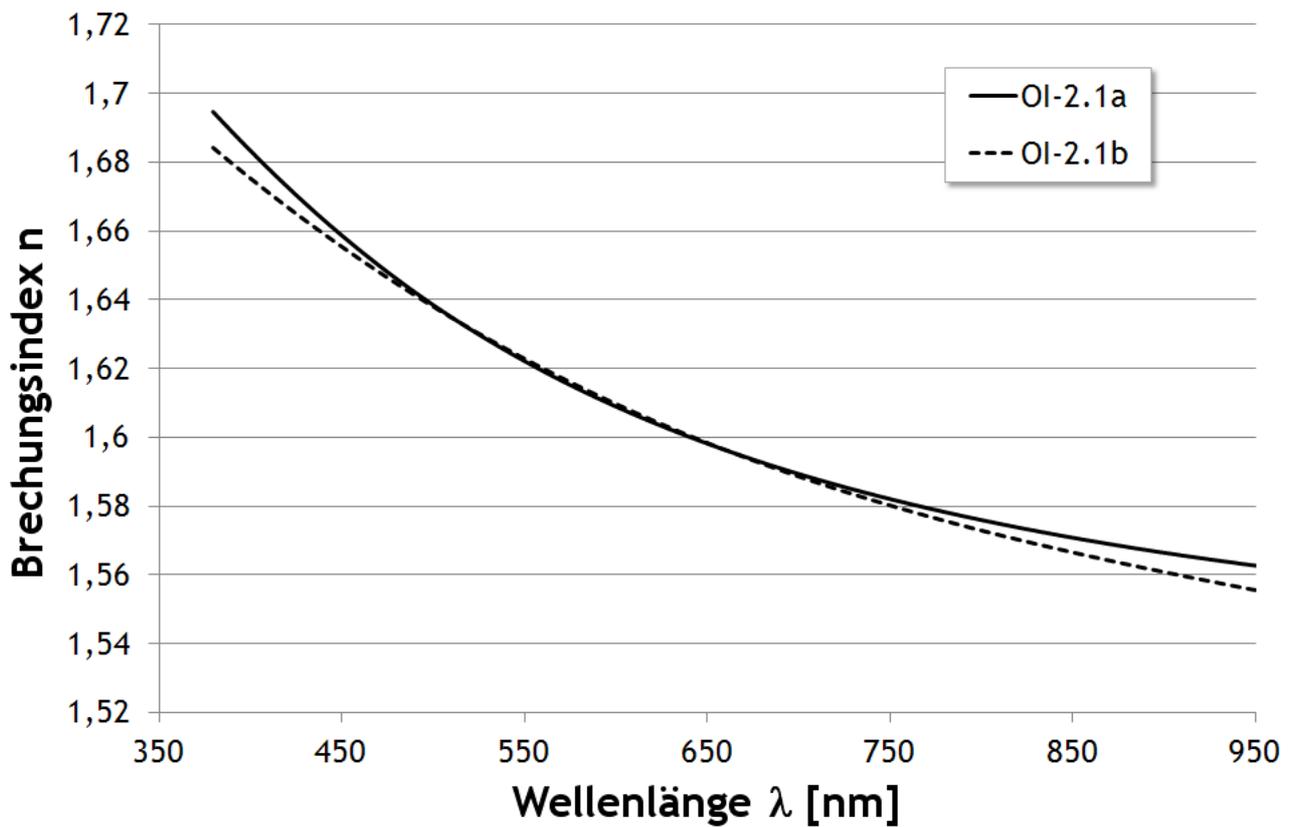


Abb. 9.104: Optische Dispersionsspektren des Oligoimids OI-2.1.

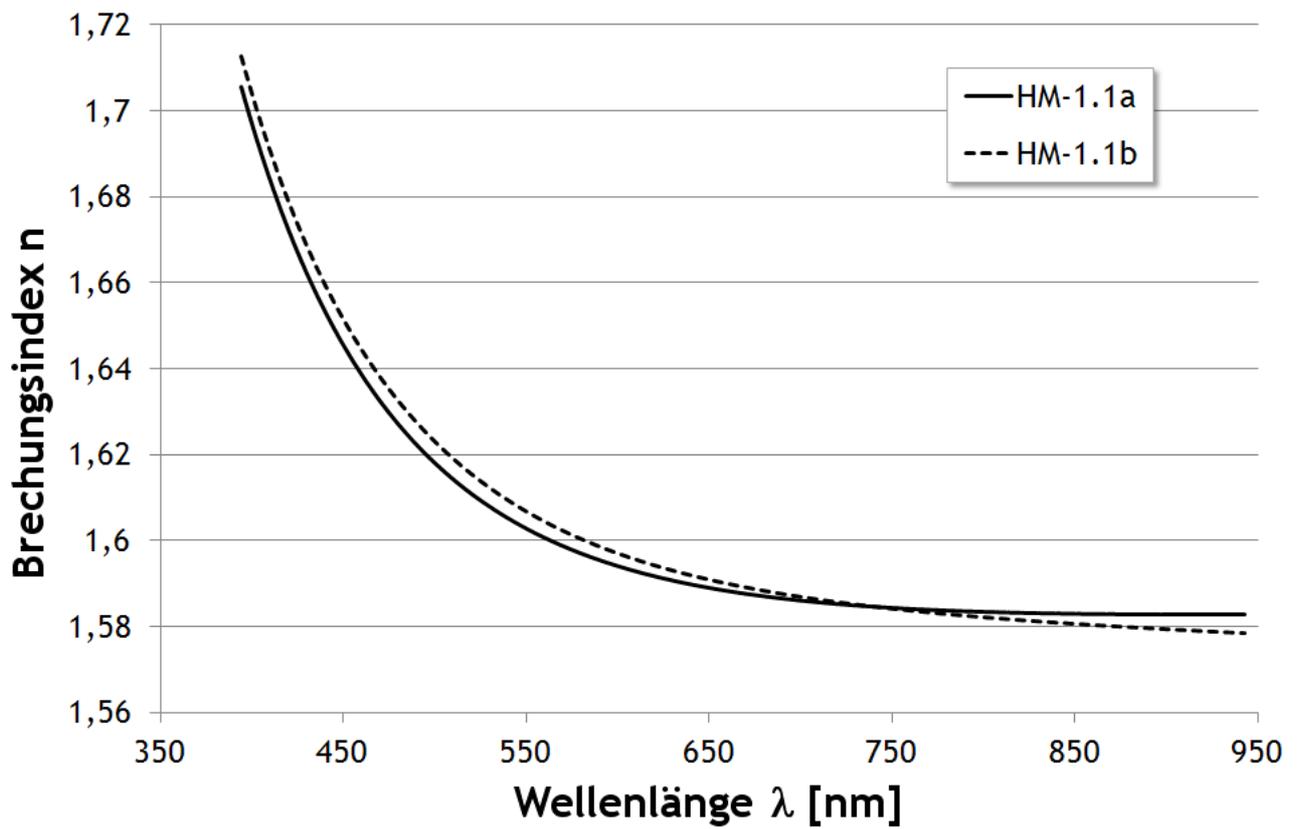


Abb. 9.105: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-1.1.

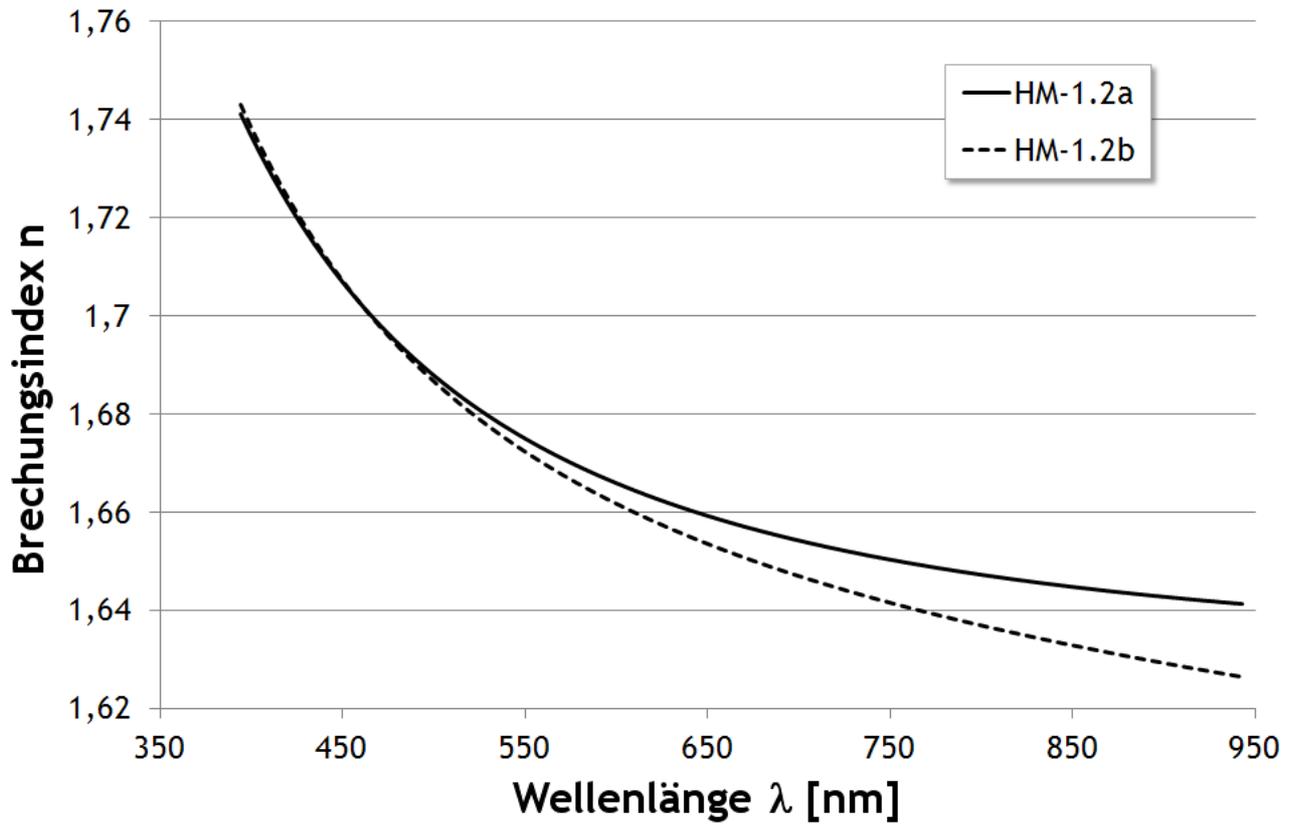


Abb. 9.106: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-1.2.

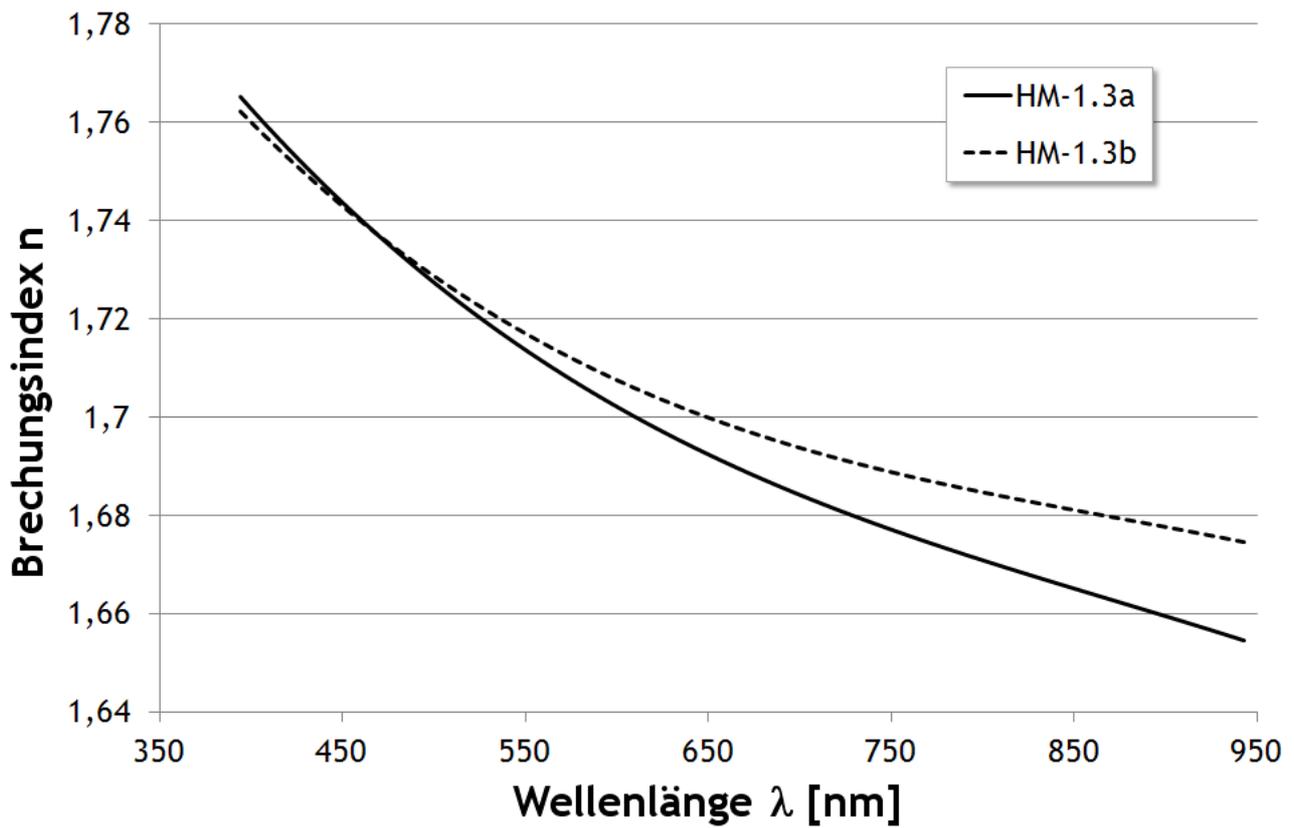


Abb. 9.107: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-1.3.

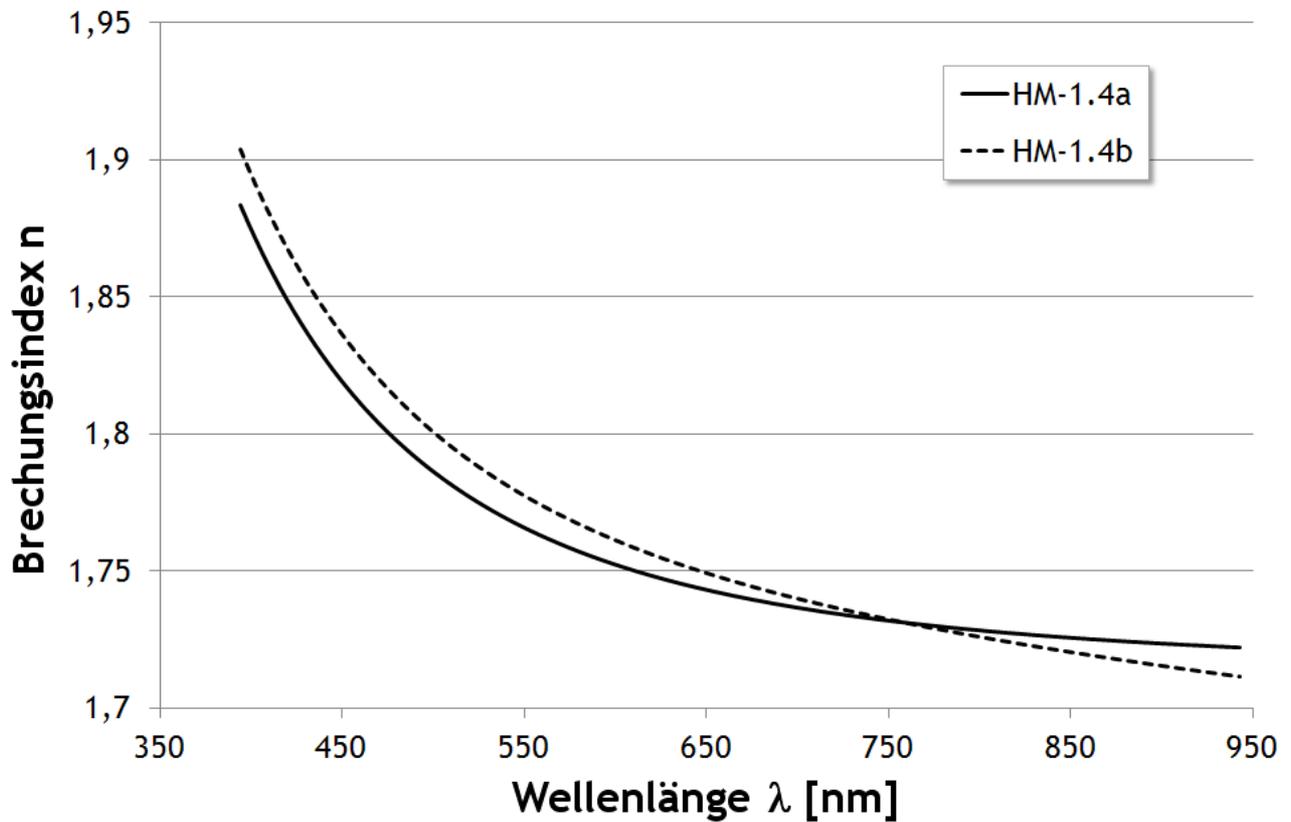


Abb. 9.108: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-1.4.

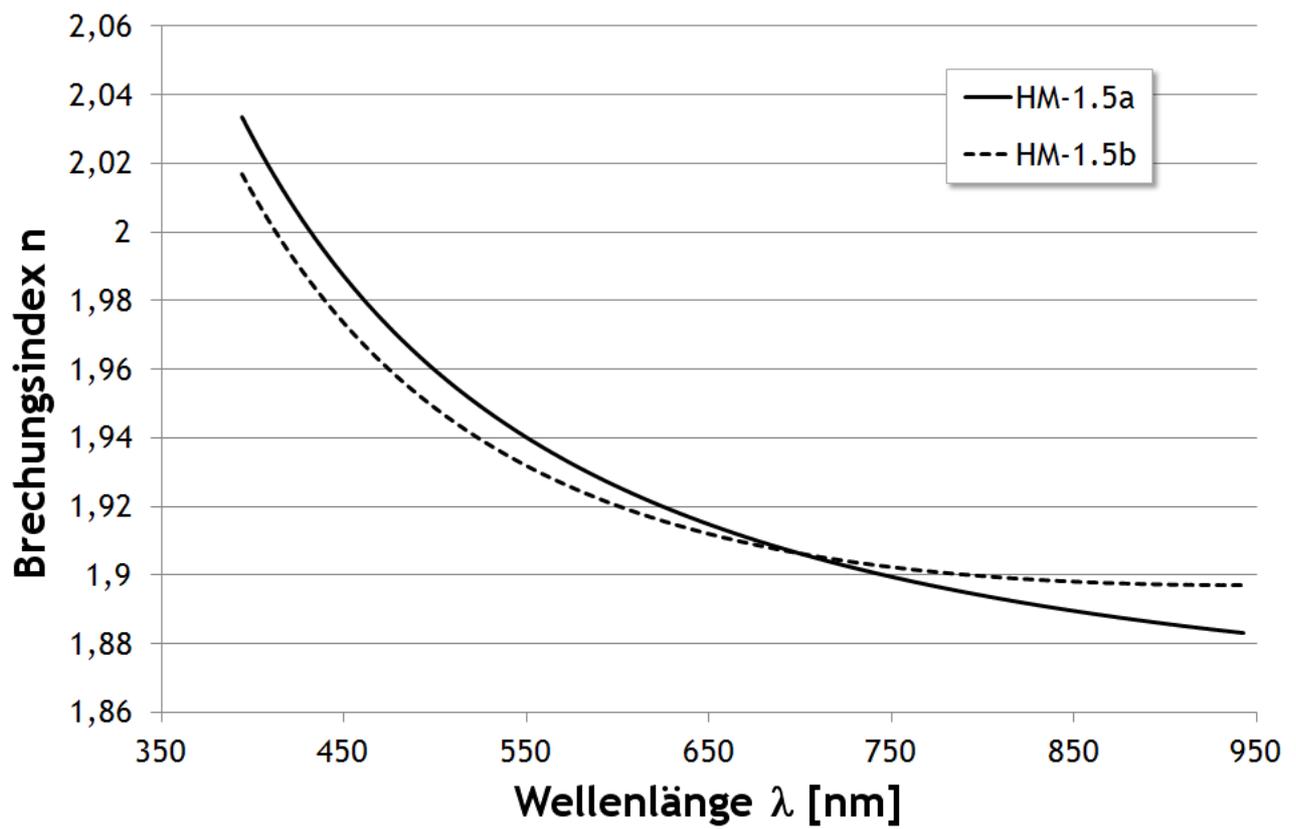


Abb. 9.109: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-1.5.

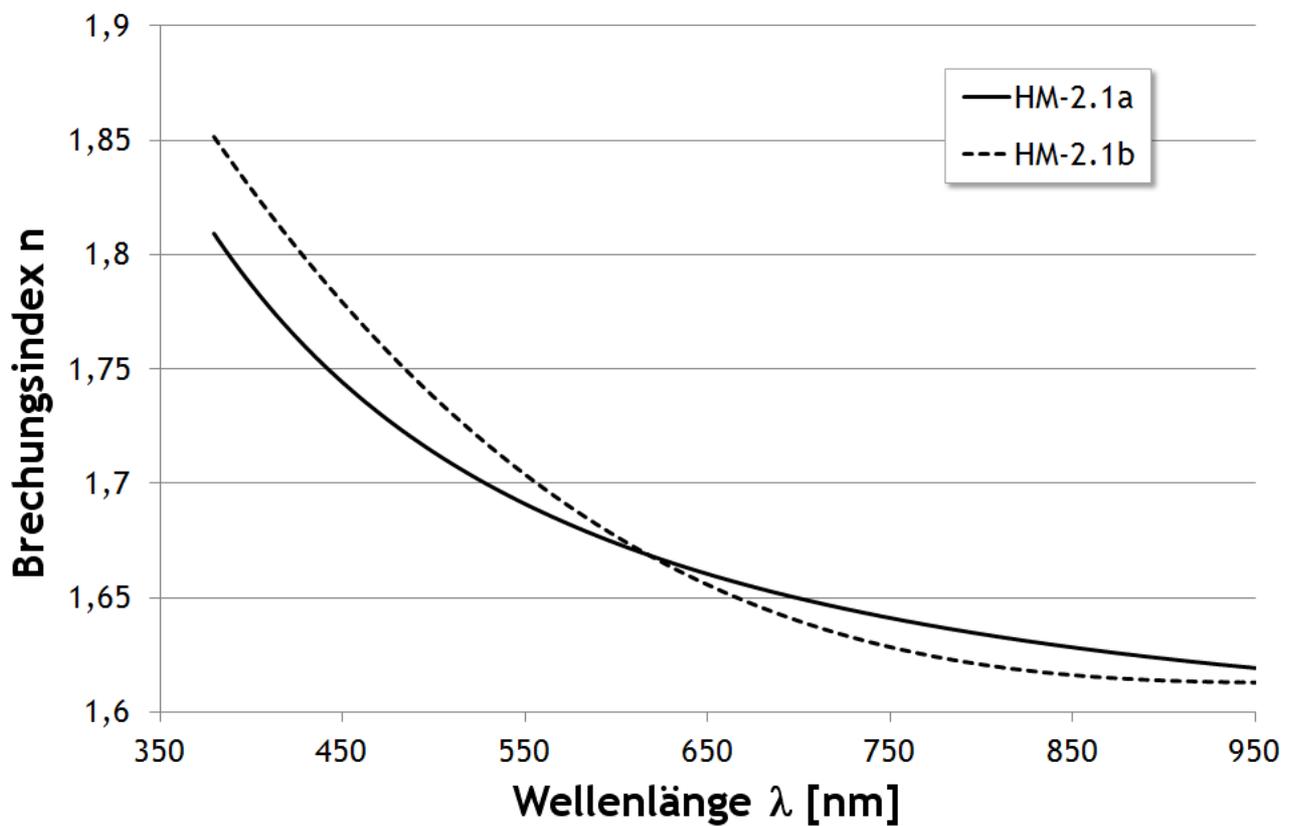


Abb. 9.110: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-2.1.

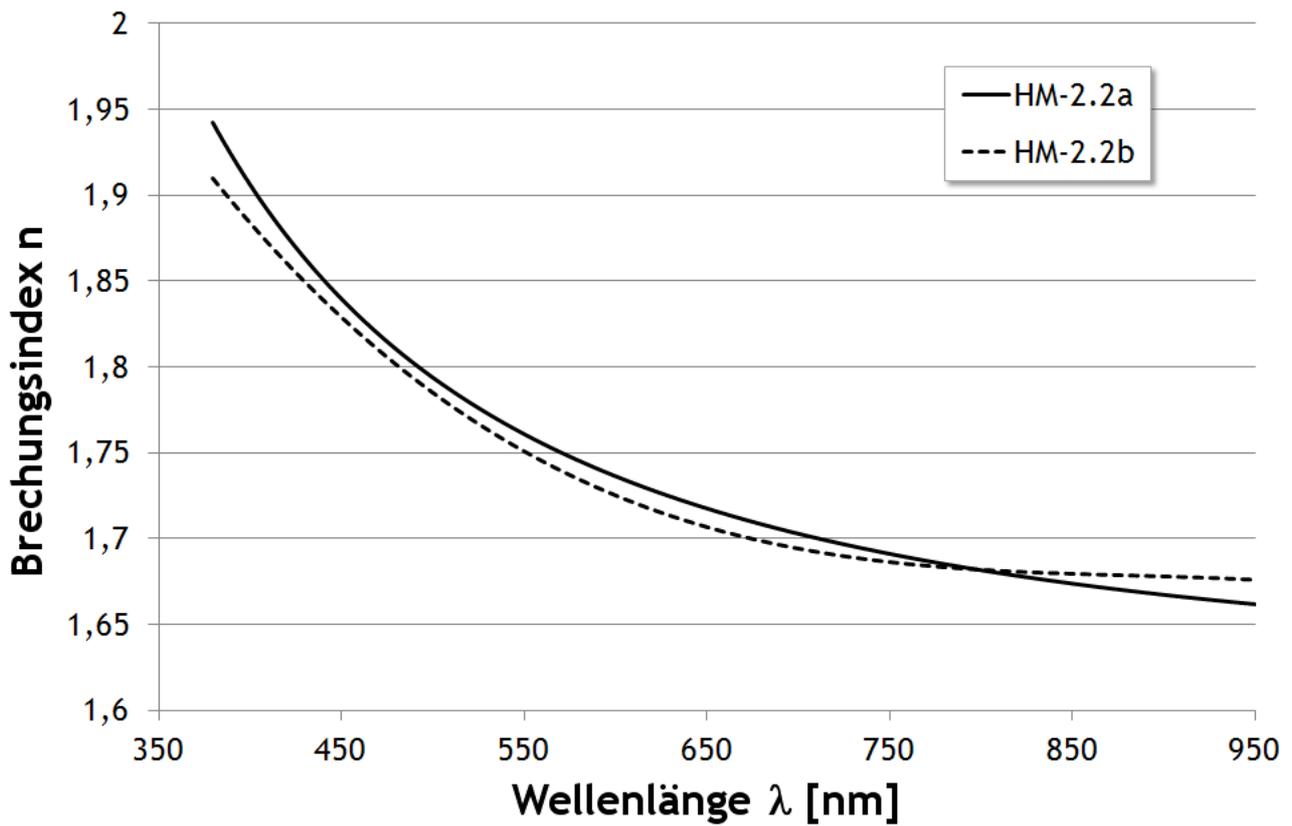


Abb. 9.111: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-2.2.

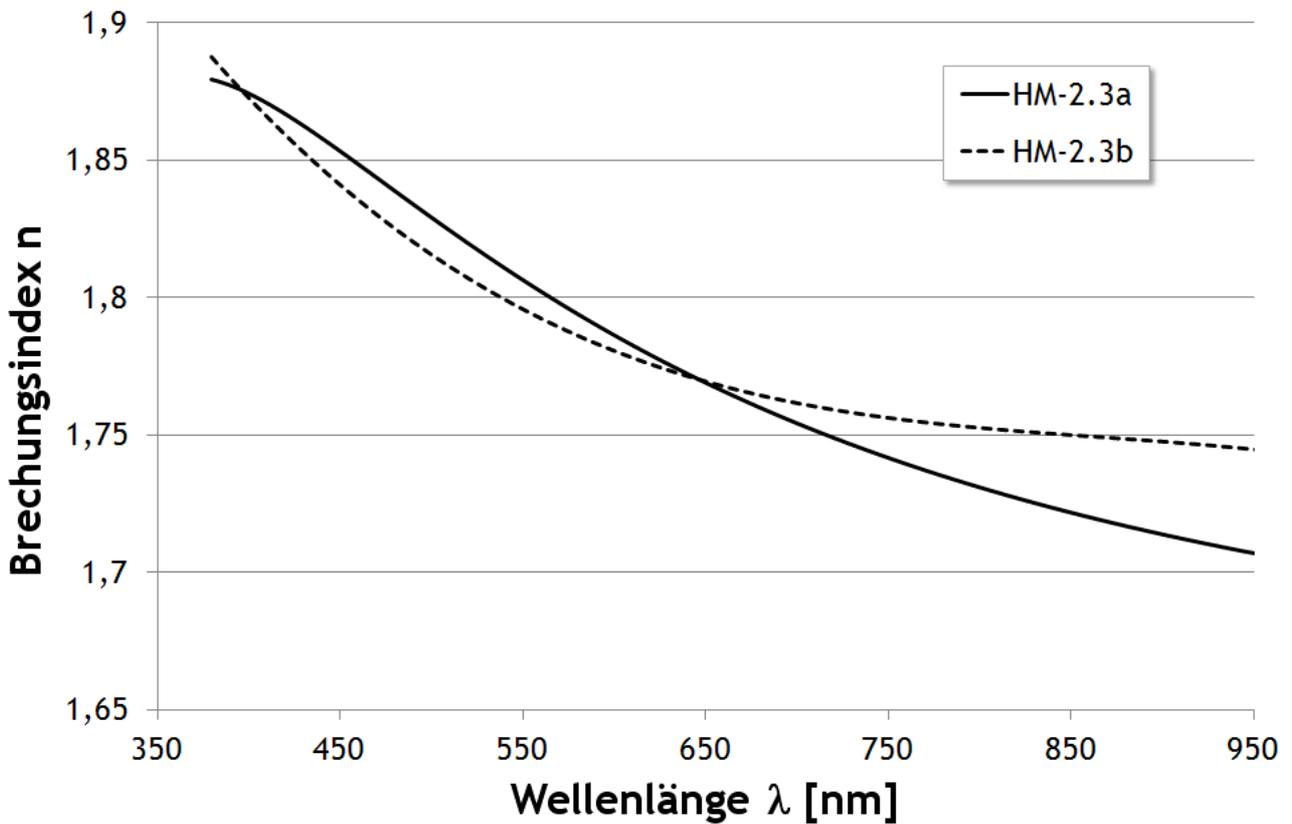


Abb. 9.112: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-2.3.

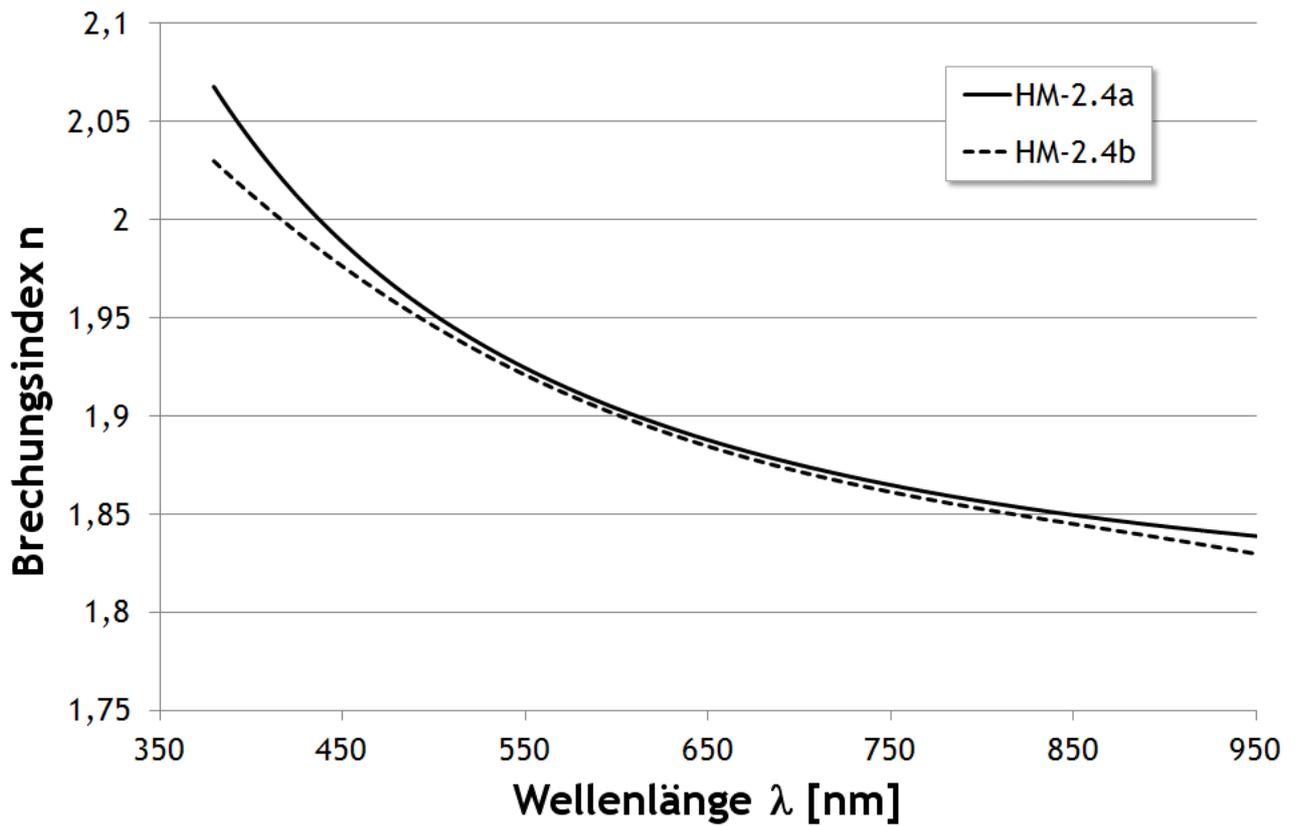


Abb. 9.113: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-2.4.

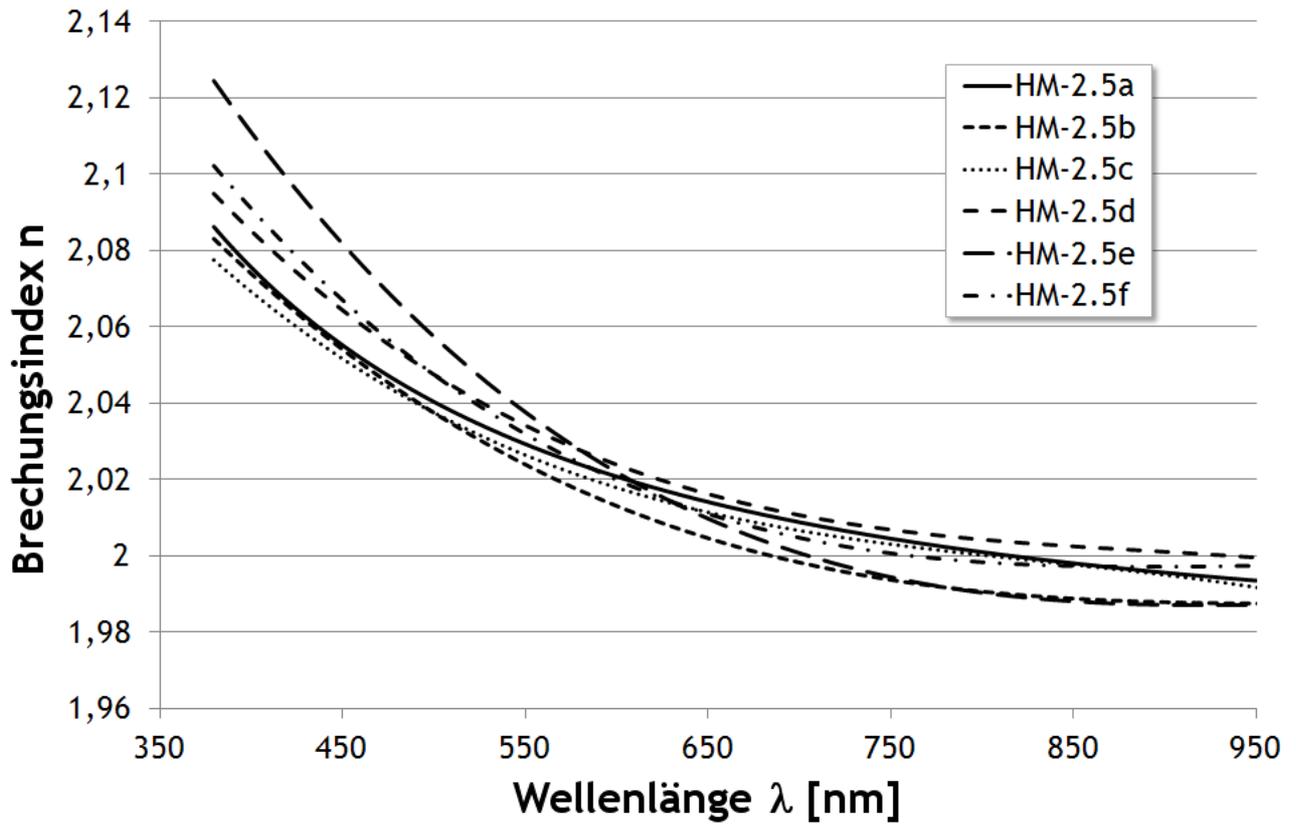


Abb. 9.114: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-2.5.

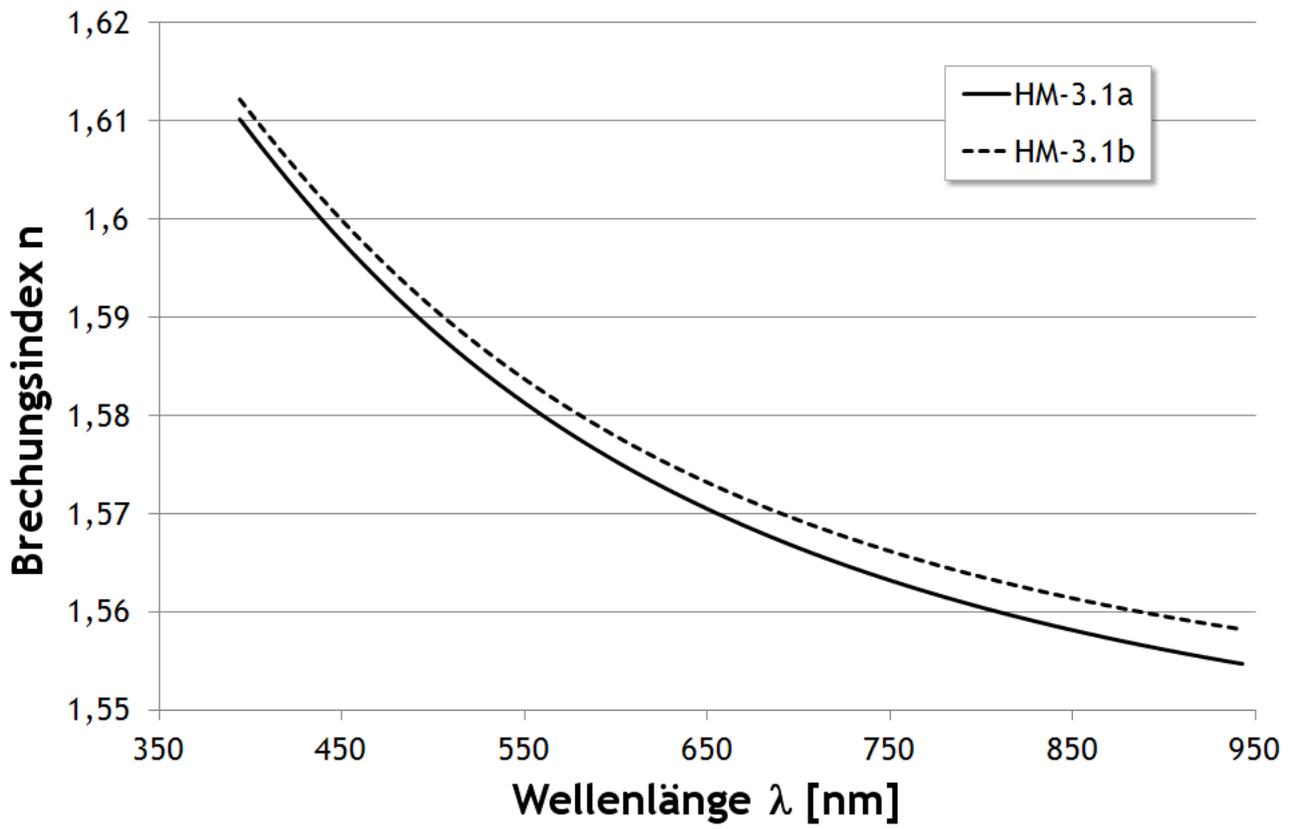


Abb. 9.115: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-3.1.

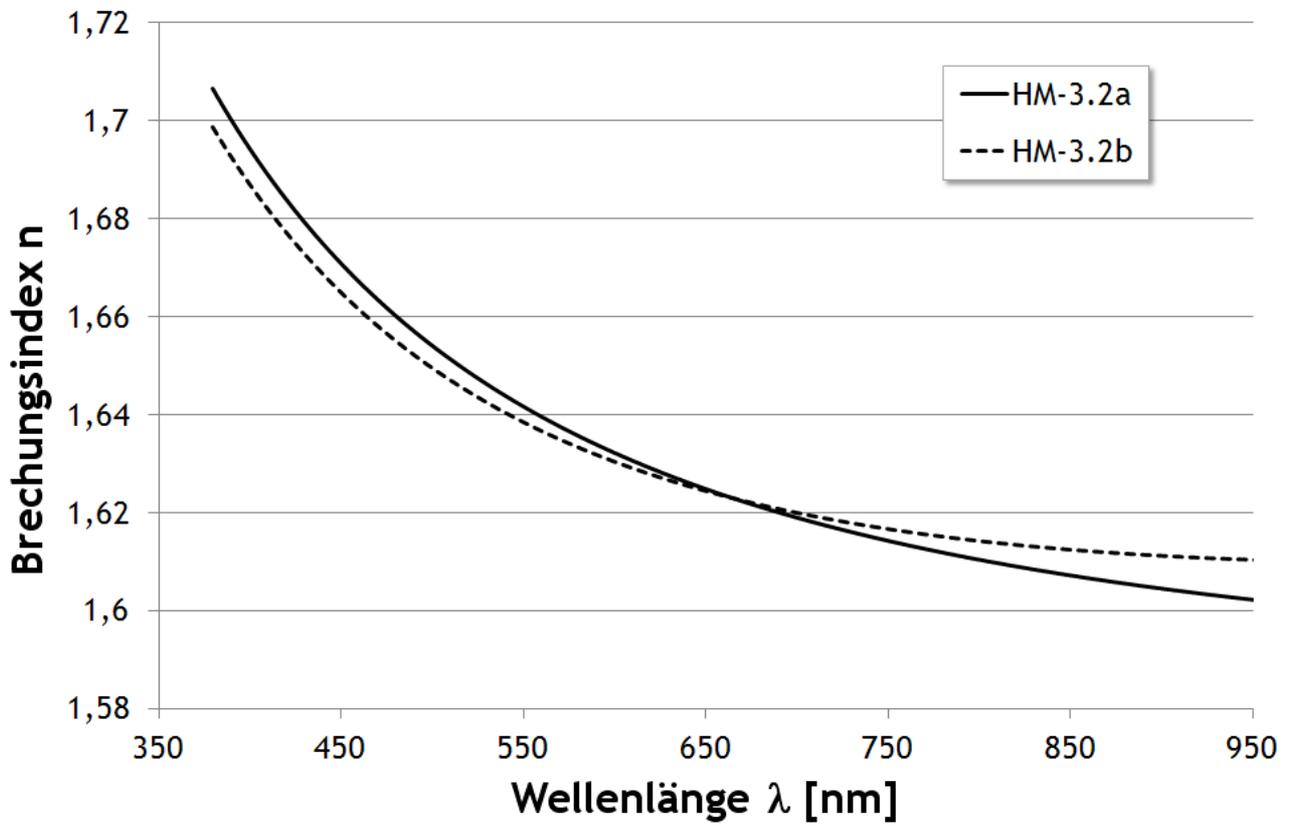


Abb. 9.116: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-3.2.

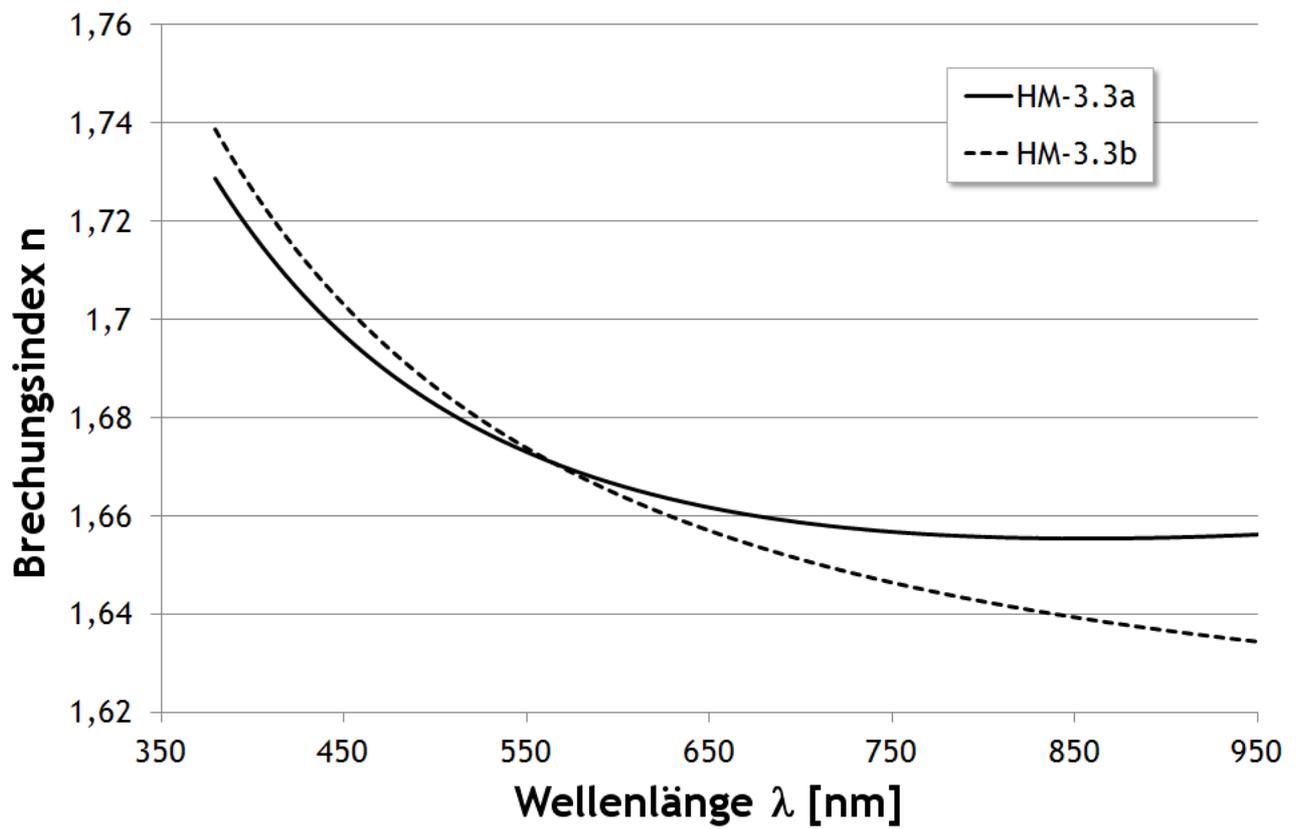


Abb. 9.117: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-3.3.

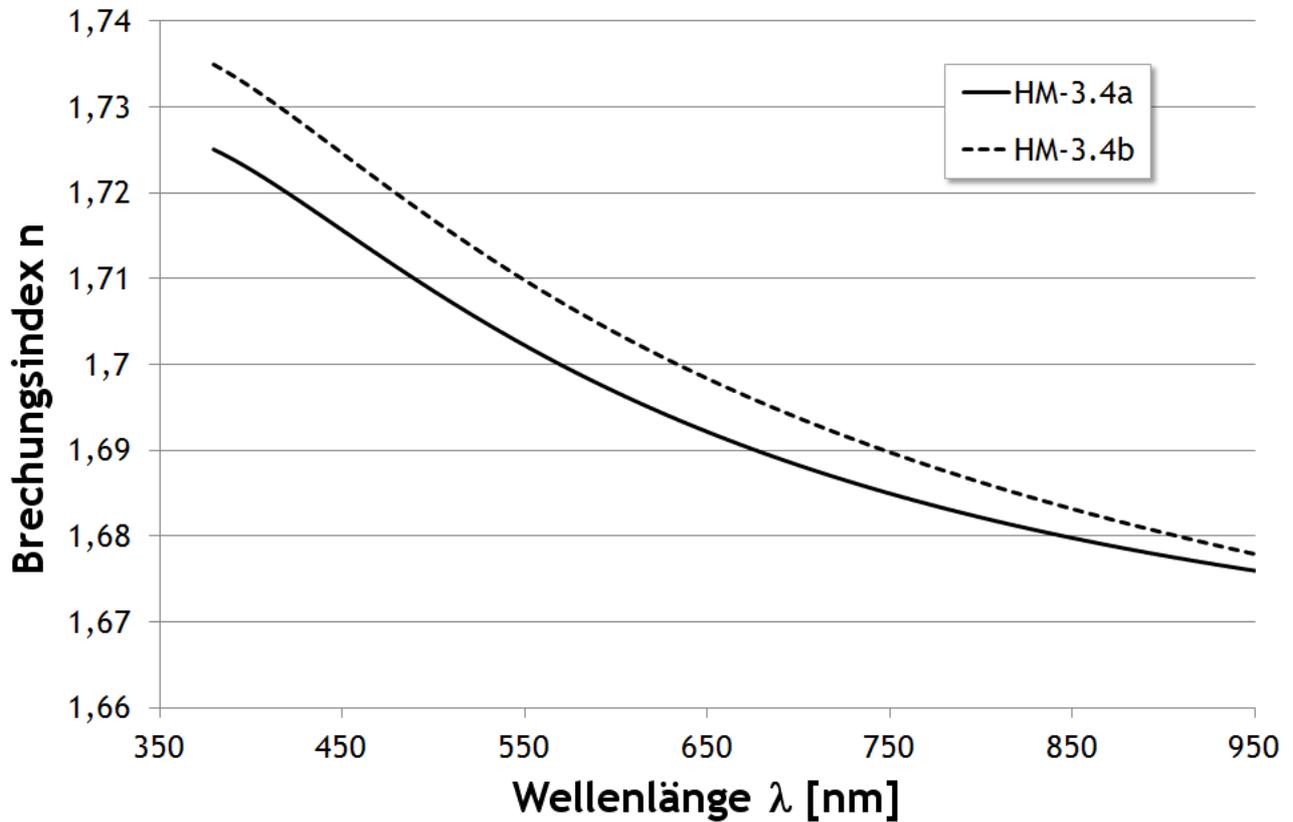


Abb. 9.118: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-3.4.

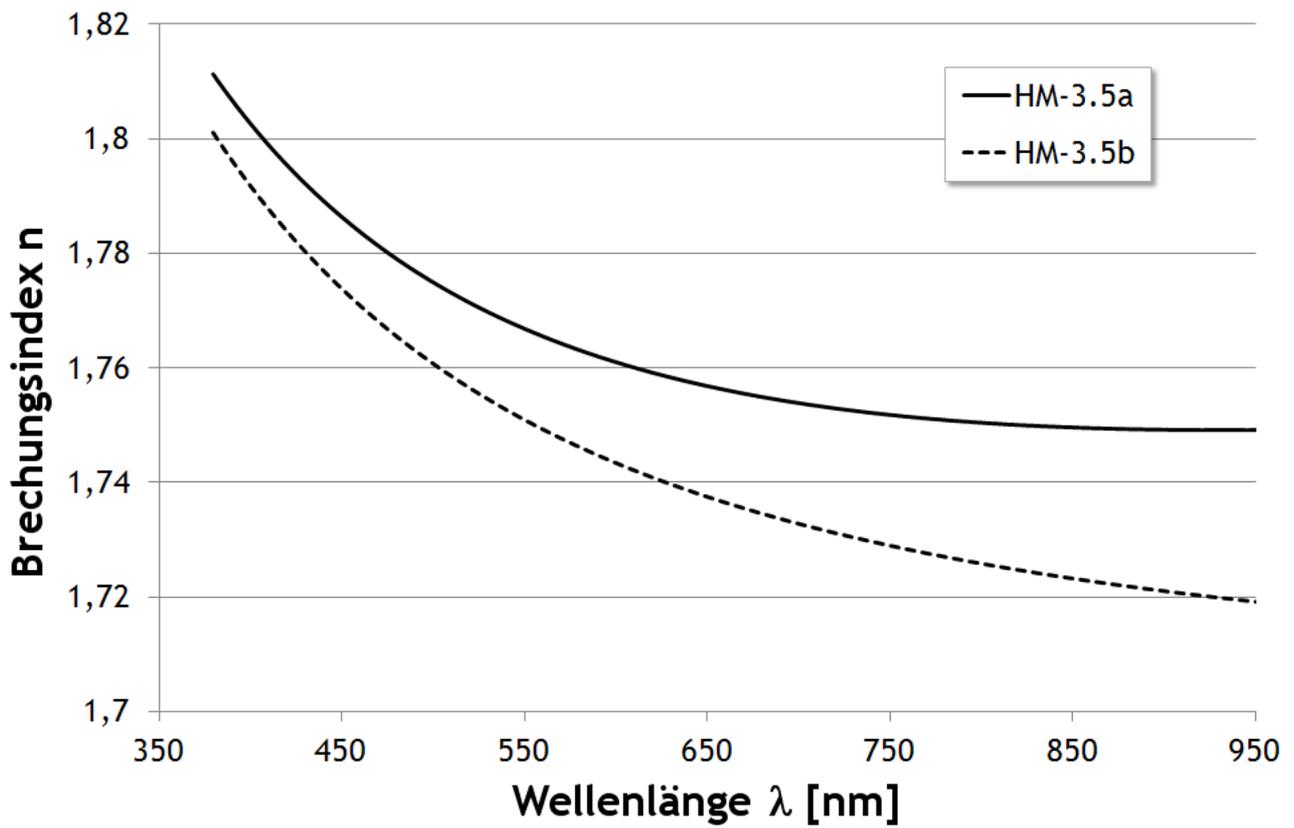


Abb. 9.119: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-3.5.

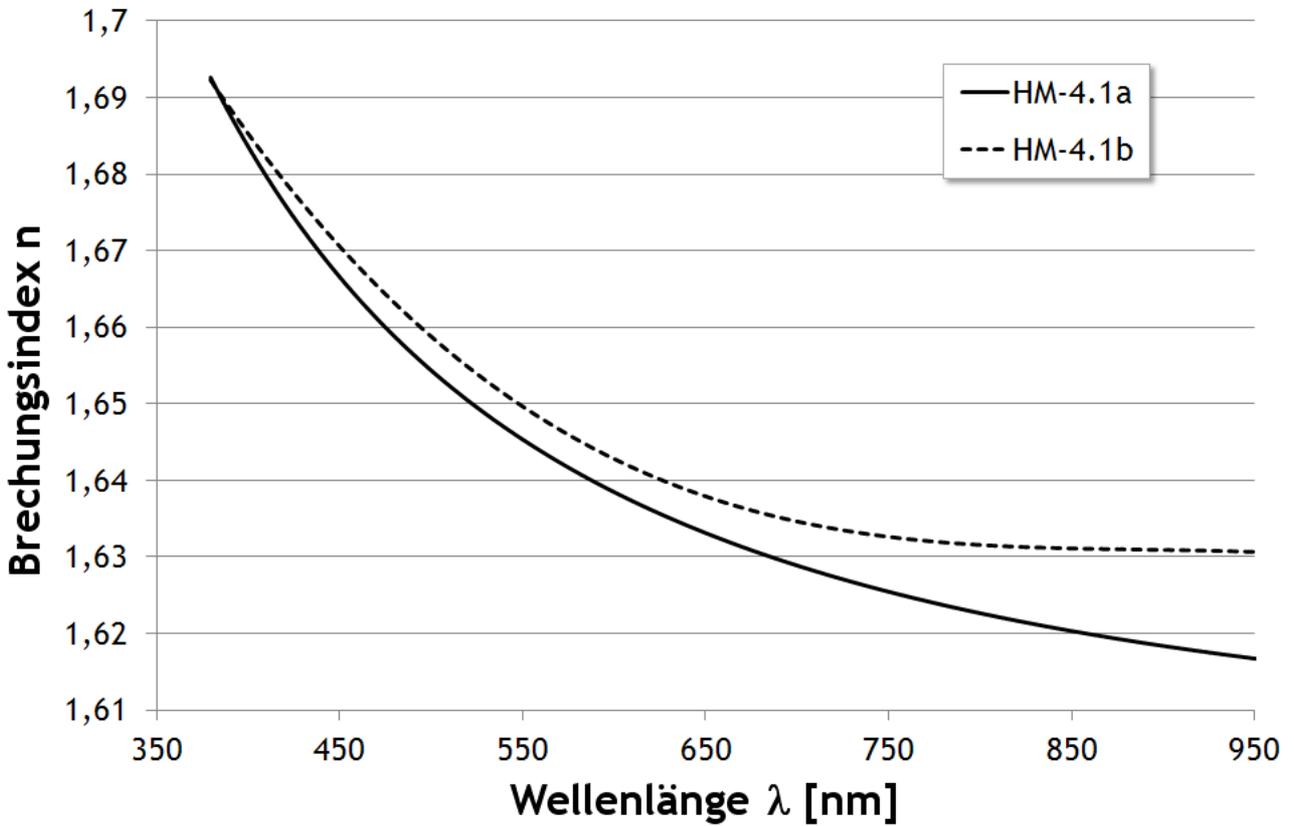


Abb. 9.120: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-4.1.

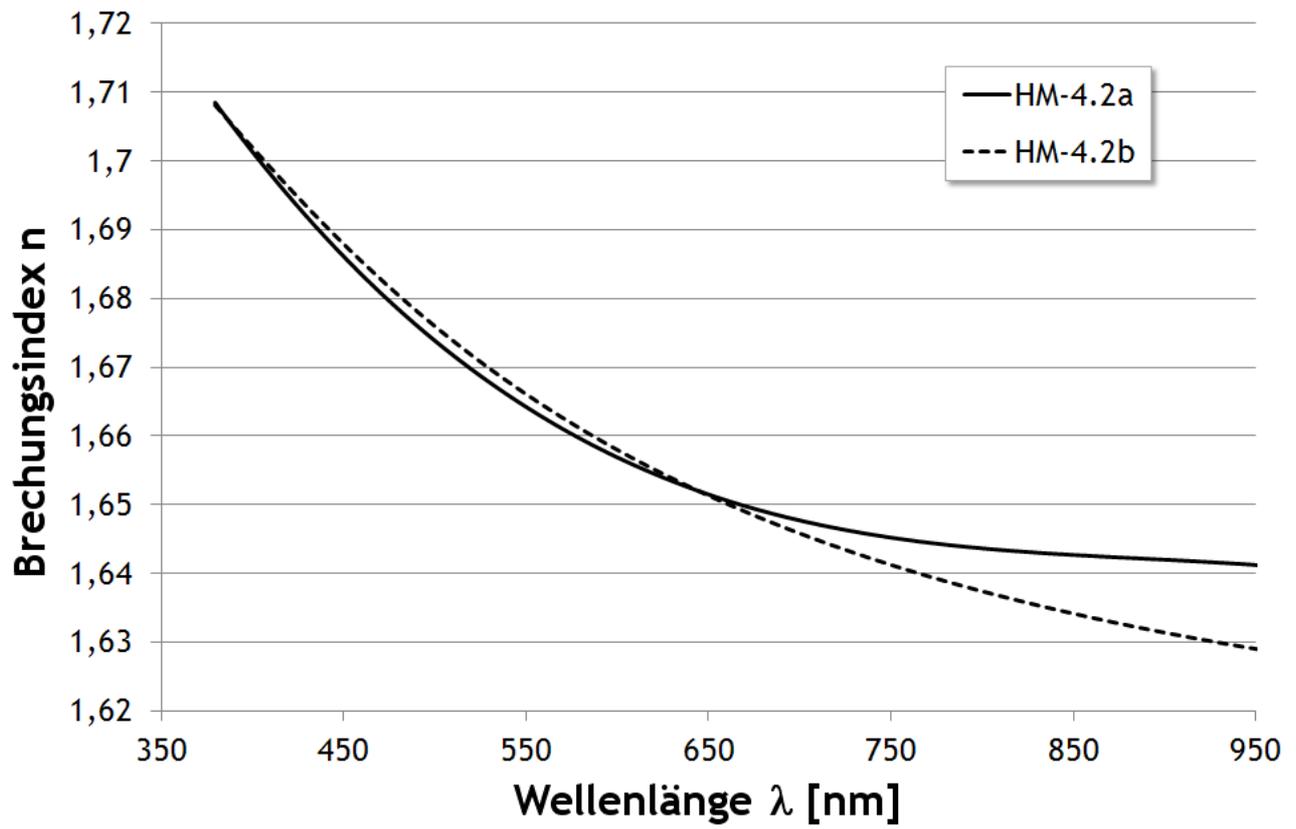


Abb. 9.121: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-4.2.

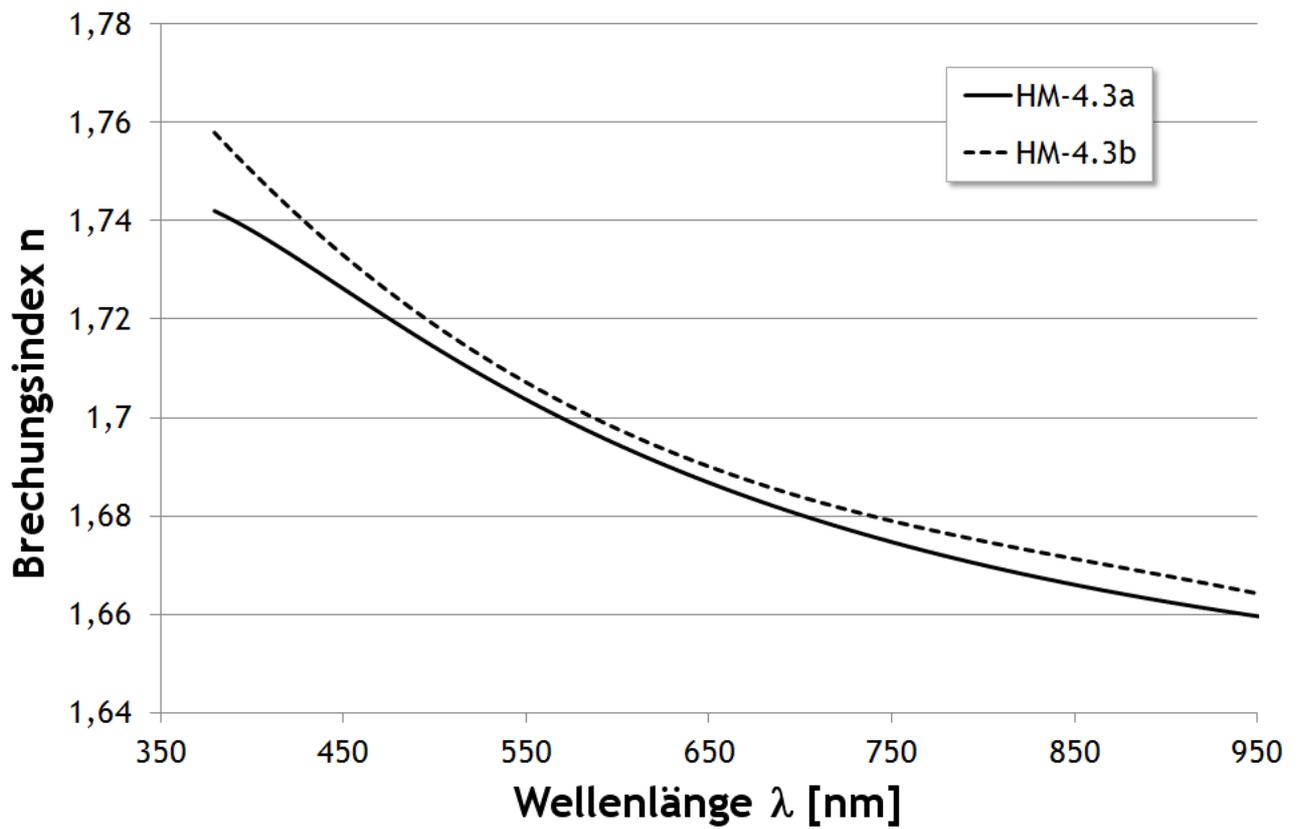


Abb. 9.122: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-4.3.

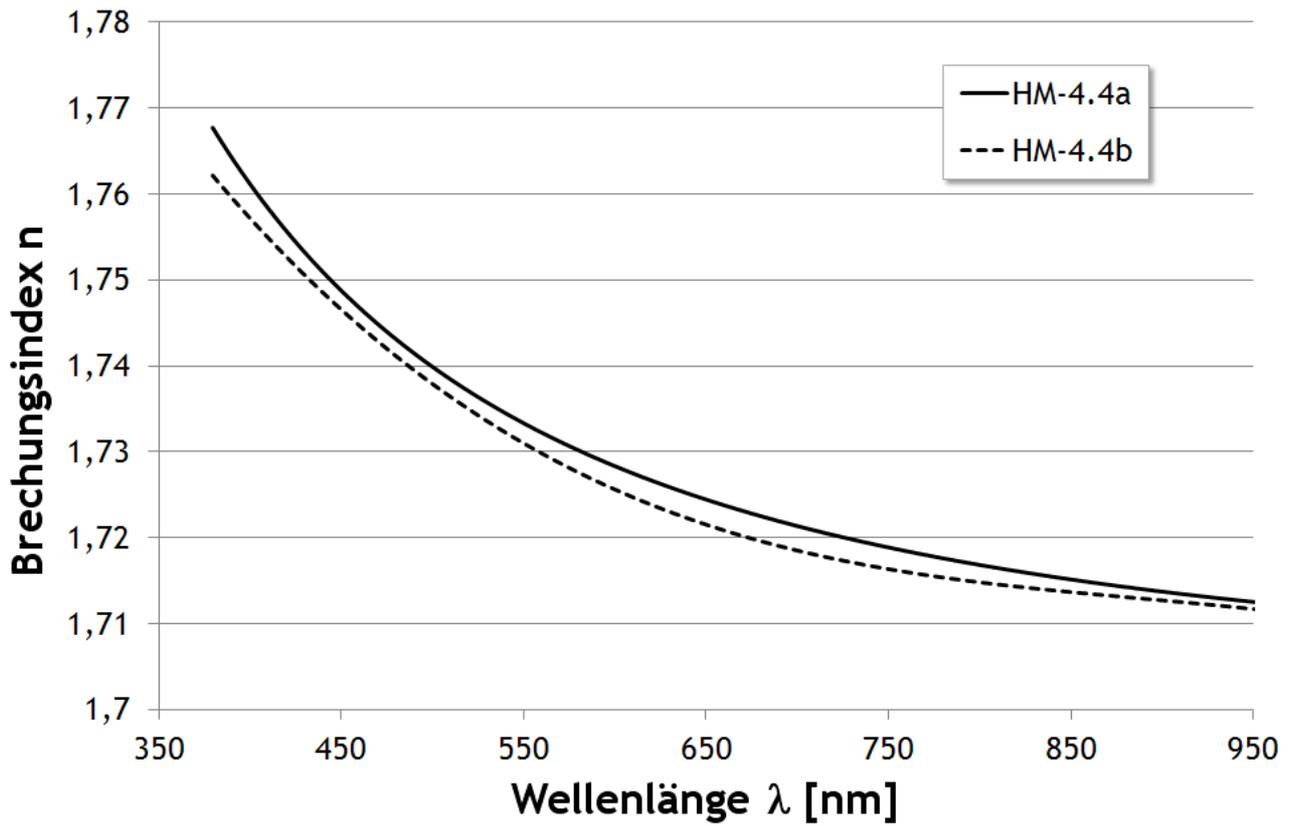


Abb. 9.123: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-4.4.

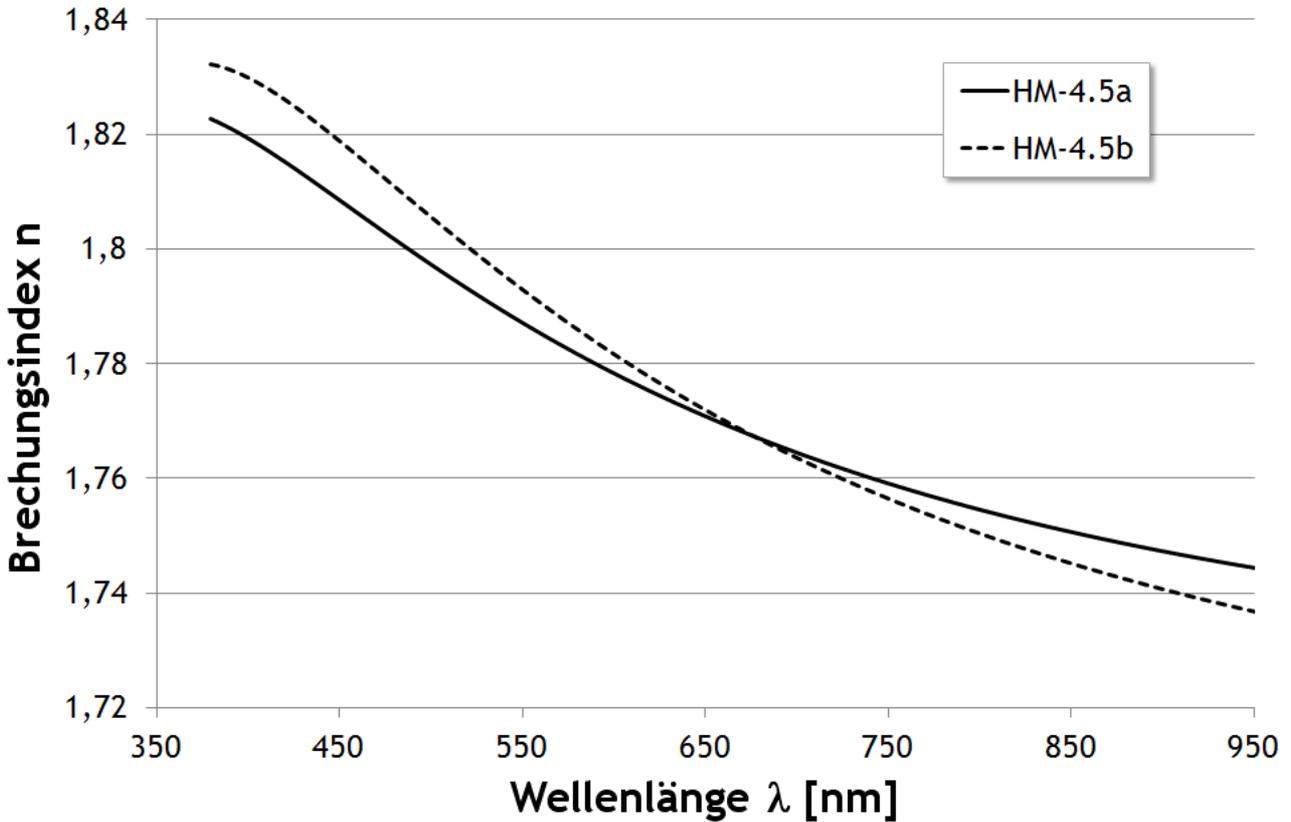


Abb. 9.124: Optische Dispersionsspektren des Hybridmaterials HM-4.5.

Hiermit versichere ich an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Arbeit hat weder in dieser oder ähnlicher Form noch auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung bereits vorgelegen.

David Düsselberg

Düsseldorf, den 29.11.2012