

V. Zusammenfassung

Für viele Materialien, insbesondere für Katalysatoren, Polymerwerkstoffe und Verpackungsmaterialien, ist die Porösität eine wichtige Eigenschaft. Viele großtechnisch hergestellte Produkte der chemischen Industrie werden unter Verwendung von porösen, sogenannten heterogenen Katalysatorsystemen hergestellt, die die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktausbeute der betreffenden Synthesen optimieren. Beim Einsatz solcher porösen Katalysatorsysteme spielen Diffusionsprozesse in den Poren des Materials eine entscheidende Rolle. Die Reaktanden müssen ausreichend schnell die katalytisch aktiven Zentren im Inneren des Katalysatormaterials erreichen und die Produkte das Material wieder verlassen können.

Für Werkstoffe aus organischen Polymeren spielt die Diffusion von Gasen durch das Material je nach Anforderungscharakteristik ebenfalls eine entscheidende Rolle. So ist beispielsweise die Diffusion von Wassermolekülen in der Gasphase durch Kunstfasertextilien mitunter eine erwünschte Materialeigenschaft, während eine Durchlässigkeit für Gasmoleküle bei vielen Verpackungsmaterialien, beispielsweise für Nahrungsmittel, gerade unerwünscht ist.

In dieser Arbeit wurden sowohl ein neuartiges, heterogenes Katalysatormaterial als auch eine Reihe von kommerziell erhältlichen, organischen Polymeren bezüglich der Diffusionseigenschaften von Xenon durch das Material charakterisiert. Dabei wurde erstmals konsequent die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie in Kombination mit zeitabhängigen Xenon-Diffusionsmessungen durch Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR-Spektroskopie zur Materialforschung in porösen Festkörpern angewandt.

Die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie ist eine relativ junge, aber dennoch etablierte Technik zur Erforschung von Materialeigenschaften poröser Festkörper. Xenon dient bei dieser Anwendung als Sonde im atomaren Maßstab in den porösen Materialien und ist aufgrund seiner großen, extrem leicht polarisierbaren Elektronenhülle sehr sensibel gegenüber seiner Umgebung. In ^{129}Xe -NMR-Spektren führt diese Eigenschaft von Xenon zu großen Unterschieden in der chemischen Verschiebung der NMR-Resonanzen in Abhängigkeit von den vorherrschenden strukturellen Gegebenheiten innerhalb des Materials. Darüber hinaus ist Xenon prädestiniert für diese Anwendung, da es als Edelgas gegenüber dem zu untersuchenden Material inert ist.

Bei der Anwendung dieser ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie beschränkte man sich in der Literatur bisher weitgehend auf die Interpretation der chemischen Verschiebungswerte, der Linienbreiten und der Relaxationszeiten der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen. Demgegenüber stellt die Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Xenon in den betreffenden Materialien durch die PFG-NMR-Spektroskopie eine entscheidende Erweiterung der konventionellen ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie dar.

Diese spezielle NMR-Technik ermöglicht es, unter Verwendung eines zusätzlich zum homogenen B_0 -Feld eingestrahlten Magnetfeldgradienten die Larmor-Frequenzen der detektierten Kernspins ortsabhängig zu machen. Unter Verwendung einer speziellen Pulsfolge ist dann die Messung der örtlichen Veränderung dieser Kernspins, in Abhängigkeit von einer variablen Diffusionszeit, im Mikrometer-Maßstab innerhalb eines porösen Materials möglich.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden, wie Kapitel 3.3. zu entnehmen ist, die vorhandenen NMR-Geräte den speziellen experimentellen Anforderungen der ^{129}Xe -PFG-NMR-Spektroskopie angepasst. Zu diesem Zweck wurde der vorhandene konventionelle High-Power-Breitbandmeßkopf durch den Einbau einer selbst-konzipierten und hergestellten Quadrupol-Feldgradientenspule und einer geeigneten Radio-Frequenz-Spule so modifiziert, daß Xenon-Diffusionsmessungen mittels PFG-NMR-Spektroskopie ermöglicht wurden. Die „Gradient Unit“, die die benötigten Strompulse zur Erzeugung des Feldgradienten an die Feldgradientenspule liefert, wurde ebenfalls modifiziert. Durch den Einbau einer ebenfalls selbst-konzipierten, automatischen Schaltung konnte die NMR-Datenaufnahme so gestaltet werden, daß eine Ausmittelung von gerätebedingten Leistungsschwankungen des RF-Senders gewährleistet war.

Der Hauptaspekt dieser Arbeit bestand in der Messung des Diffusionsverhalten von Xenon in unterschiedlichen mikroporösen Materialien und in der Interpretation der erhaltenen experimentellen Daten.

So wurde in Kapitel 4.1. ein Polymer Blend aus 80 % Polypropylen (PP) und 20 % Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM) im Vergleich zu den reinen Polymer-Komponenten mittels ^{129}Xe -PFG-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese Experimente stellen die erste in der Literatur veröffentlichte Anwendung dieser Technik auf Polymere dar [49]. Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse formulieren:

- Die Diffusion von Xenon ist in einem Elastomer wie EPDM ($D = 5,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) etwa um den Faktor 15 schneller als im wesentlich rigideren Thermoplasten PP ($D = 3,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).
- Innerhalb des heterogenen Polymer Blends besteht die Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten D von Xenon in beiden Komponenten getrennt voneinander zu messen. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen dann, anders als in den reinen Komponenten, in der selben Größenordnung und zwischen den Werten für D der reinen Komponenten. Damit konnte gezeigt werden, daß Xenon in der Lage ist, die Phasengrenzen der beiden Polymer-Blend-Komponenten ungehindert zu passieren.
- Die experimentellen Ergebnisse belegen, daß sich Xenon in der PP-Phase hauptsächlich in unmittelbarer Nähe zu den EPDM-Domänen aufhalten muß, da sonst ein so großer Unterschied zwischen D in reinem PP und D in der PP-Phase des Blends nicht erklärbar wäre.

Kapitel 4.2. schildert die bis dato erstmals systematisch durchgeführten Ergebnisse von Xenon-Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit in einem heterogenen Katalysatormaterial [96]. Bei dem Katalysatormaterial handelt es sich um mikroporöses Siliciumimidonitrid, einen neuartigen basischen Feststoffkatalysator. Das Material stand mit drei unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern zur Verfügung.

- Die aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten berechnete Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke von Xenon in den drei Siliciumimidonitriden entsprach den theoretischen Erwartungen. Im Material mit dem größten mittleren Porendurchmesser war die örtliche Veränderung bei einer definierten Diffusionszeit stets am größten. Im Siliciumimidonitrid mit dem kleinsten mittleren Porendurchmesser war diese stets am kleinsten. Die hier durchgeführten Xenon-Diffusionsmessungen korrespondieren demzufolge hervorragend mit den Ergebnissen aus Physisorptionsmessungen zur Charakterisierung von Porendurchmessern und Porendurchmesserverteilungen.
- Die durchgeführten Xenon-Diffusionsmessungen ergaben darüber hinaus, daß innerhalb des Porensystems der Siliciumimidonitride Verengungen existieren müssen, die für Xenonatome neben den Porenwänden zusätzliche unpassierbare Hindernisse darstellen. Im Material mit dem kleinsten mittleren Porendurchmesser ist die Anzahl dieser unpassierbaren Verengungen so groß, daß die Diffusion der Xenonatome trotz steigender Diffusionszeit stets auf wenige Mikrometer begrenzt blieb, womit die Verwendung dieses Materials als Katalysator problematisch sein könnte. Bei den beiden anderen Materialien bestand diese Problematik nicht.

Kapitel 4.3. befaßt sich mit der Charakterisierung einer Reihe von kommerziell erhältlichen, semi-kristallinen Polymeren (PBT/PTMO-Blockcopolymer, EPDM, Polyisopren, HDPE, LLDPE, C₂C₈-Copolymer) durch das Diffusionsverhalten von Xenon in Abhängigkeit von der Diffusionszeit. Folgende Ergebnisse lassen sich konstatieren:

- Die in diesem Kapitel experimentell ermittelten Xenon-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Diffusionszeit belegen, daß in den hier untersuchten Polymeren trotz unterschiedlicher kristalliner Anteile in den Materialien keine Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu beobachten ist.
- Darüber hinaus verdeutlichen die Ergebnisse, daß die Xenon-Diffusionskoeffizienten zwischen den hier untersuchten Polymeren stark differieren können. Für diese relativ großen Unterschiede (Maximaldifferenz Faktor 20 für die hier untersuchten Polymere) sind wahrscheinlich zwei Parameter verantwortlich, die aus den unterschiedlich großen kristallinen Anteilen innerhalb des Polymers resultieren: der Polymerketten-Immobilisierungsfaktor und der geometrische Hinderungs-Faktor.
- Speziell für die hier untersuchten Ethylen-Polymerisate konnte eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von dem amorphen Volumenanteil im PE-Polymer gefunden und modellhaft erklärt werden.

Als Nebenaspekt wurde darüber hinaus in dieser Arbeit in Kapitel 4.4. eine, in der Literatur bis dato unbekannte Korrelation der chemischen Verschiebung von ¹²⁹Xe-NMR-Adsorptionssignalen mit Xenon-Diffusionskoeffizienten in mikroporösen Materialien entwickelt und experimentell untersucht.

- In starren porösen Systemen, wie dem hier charakterisierten Siliciumimidonitrid, in denen sowohl der Xenon-Diffusionskoeffizient bei langen Diffusionszeiten als auch die chemische Verschiebung von ¹²⁹Xe-NMR-Adsorptionssignalen von der Anzahl der Xenon-Wand-Stöße pro Zeiteinheit abhängig ist, ist eine lineare Korrelation beider Parameter gegeben.
- In organischen Polymeren existiert eine solche Korrelation nicht. Xenon liegt hier wie in einem Lösemittel gelöst vor, so daß die chemischen Verschiebungen der ¹²⁹Xe-NMR-Adsorptionssignale trotz großer Unterschiede in den jeweiligen Xenon-Diffusionskoeffizienten nur marginal differieren.