

Technische Universität München  
Institut für Technische Chemie  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

# **Poly(etherketon)e mit Phenylindangruppen als Membranen zur Gastrennung**

Martin Burger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken

Prüfer der Dissertation:  
1. Priv.-Doz. Dr. G. Maier  
2. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach

Die Dissertation wurde am 12.3.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 26.4.2001 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1997 bis Januar 2001 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. G. Maier.

Mein Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Maier für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung. Durch seine stete Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung gerade zu Beginn der Arbeit und das mir zugestandene große Maß an persönlicher Freiheit bei der Ausgestaltung der Aufgabenstellung trug er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken schulde ich dank für die vertrauensvolle Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Bereitstellung einer optimal ausgestatteten Arbeitsumgebung.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. J. Springer und Herrn Dr. I. Kresse vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin für die Durchführung der Permeationsmessungen bedanken. Insbesondere die gute Zusammenarbeit mit Herrn I. Kresse erleichterte das Vorankommen der Arbeit.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei Frau Dr.-Ing. H. Samarian bedanken, die durch ihr großes Engagement und ihre stete Hilfsbereitschaft das Erscheinungsbild des Lehrstuhls entscheidend prägt.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Laborkollegen Herrn Dr. B. Zimmermann und Herrn Dipl.-Chem. D. Schön für die angenehme Atmosphäre sowie zahlreiche fachliche und fachfremde Diskussionen.

Herrn Dipl.-Chem. T. Griebel gilt mein Dank für die stete Versorgung des Lehrstuhls mit allen nur erdenklichen Gütern.

Dem Fußballteam des LS Makro danke ich für schöne Stunden Abseits des Forschungsalltags.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stets vorhandene Hilfsbereitschaft gedankt.

Diese Arbeit wurde freundlicherweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Einsatz von Membranen zur Stofftrennung</b>	<b>2</b>
<b>2.2</b>	<b>Membranen zur Gastrennung</b>	<b>5</b>
2.2.1	Historischer Überblick	5
2.2.2	Quantitative Beschreibung des Stofftransports durch Membranen	7
2.2.3	Trennmechanismen und Modellvorstellungen	10
2.2.4	Eigenschaften konventioneller Polymermembranen	15
2.2.5	Neuere Trends in der Membranentwicklung	22
<b>3</b>	<b>Ausgangspunkt und Zielsetzung</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Monomersynthese</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese der Säurechloride</b>	<b>29</b>
4.1.1	4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid	29
4.1.2	3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid	33
<b>4.2</b>	<b>Synthese der Fluoromomere</b>	<b>34</b>
4.2.1	Synthese der Monomere mit $R^1 = R^2 = H$	34
4.2.2	Synthese der Monomere mit Methylgruppen in o-Position zum F-Substituenten	39
4.2.3	Synthese der „verkürzten“ Monomere	42
<b>5</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der Polymere</b>	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Grundlagen der Polykondensation</b>	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Aromatische Poly(etherketon)e</b>	<b>47</b>

5.2.1	Struktur, Eigenschaften und Anwendungen	47
5.2.2	Synthesewege	49
<b>5.3</b>	<b>Darstellung der Poly(etherketon)e mit Phenylindanbaustein</b>	<b>54</b>
5.3.1	Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen	54
5.3.2	Synthese der Polymere	64
<b>5.4</b>	<b>Charakterisierung der Polymere</b>	<b>69</b>
5.4.1	Bestimmung der Molmasse mittels GPC-Analyse	69
5.4.2	Thermische Untersuchungen	78
5.4.3	DMTA-Untersuchungen	83
5.4.4	Bestimmung der Dichte und des partiellen freien Volumens	89
<b>6</b>	<b>Membranuntersuchungen der Poly(etherketon)e</b>	<b>93</b>
<b>6.1</b>	<b>Herstellung der Membranen</b>	<b>93</b>
<b>6.2</b>	<b>Messapparatur</b>	<b>95</b>
<b>6.3</b>	<b>Vergleich mit früheren Ergebnissen</b>	<b>98</b>
<b>6.4</b>	<b>Ergebnisse der Permeationsmessungen</b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>115</b>
8.1	Messgeräte	115
8.2	Chemikalien	116
8.3	Monomersynthesen	116
8.4	Polymersynthesen	138
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>

# 1 Einleitung

Gase spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. So sind sechs der zehn wichtigsten industriellen Grundchemikalien Gase<sup>1</sup>: Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Ethen und Propen. Die Gewinnung und Reinigung von Gasen erfolgt meist mittels kryogener Verfahren oder durch Adsorptions- und Waschmethoden. Dabei sind die Anforderungen an die Reinheit und damit das verwendete Verfahren sehr unterschiedlich. So reicht für die Lebensmittelverpackung mit Stickstoff als Schutzgas eine Reinheit von 99,9% vollkommen aus. Auch ist für medizinische Zwecke keinesfalls reiner Sauerstoff notwendig, sondern es genügt mit Sauerstoff angereicherte Luft mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 40%. Gerade in solchen Aufgabenfeldern, in denen die Reinheit nicht das entscheidende Kriterium darstellt, stellen Membranverfahren eine gute Alternative zu den bewährten Methoden dar.

Es zeigt sich deutlich, dass es einen großen Markt für Gastrennungsverfahren mittels Membrantechniken gibt. Allerdings gibt es derzeit noch sehr wenig Erkenntnisse über den Zusammenhang von chemischer Struktur einer Membran und deren Gastrennungseigenschaften, so dass das Auffinden neuer Materialien immer noch häufig nach dem Prinzip "trial and error" abläuft.

Deshalb ist es nötig Materialien zu entwickeln, die höhere Permselectivitäten aufweisen, und diese Eigenschaften auch unter aggressiven Bedingungen und in Gegenwart von komplexen Gasgemischen beibehalten. Dabei ist es aber wichtig, zunächst Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Struktur des Polymeres und den Gastrennungseigenschaften zu gewinnen, um so gezielt neue Materialien zu entwickeln.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Einsatz von Membranen zur Stofftrennung

Membranen sind Trennmedien. In der Biologie sind sie aufgrund ihrer Permeabilität maßgeblich an der Kontrolle von Stoff-, Energie- und Informationstransport innerhalb von Zellen, zwischen Zellen und im Gesamtorganismus beteiligt. In der chemischen Industrie sind die Trennung von Stoffgemischen und die Reinigung von Stoffen sehr wichtige Prozesse, für deren Durchführung in zunehmendem Maße Membrantechniken Anwendung finden, wie z.B. die Rückgewinnung von wertvollen Reagenzien aus Abgas- oder Abfallströmen.

Die ersten Beobachtungen zur Permeabilität von Membranen machte Nollet 1748, als er mit einer Schweineblase als Trennmedium von Wasser und Wein experimentierte und beobachtete, wie sich die Blase langsam aufblähte<sup>2</sup>. Sie war semipermeabel für Wasser und nur das Wasser aus der Umgebung konnte eindringen. Dadurch stieg die Flüssigkeitsmenge im Inneren der Blase und brachte sie schließlich zum Platzen.

Der Begriff „Membran“ (lat. dünnes Häutchen) wurde ca. 100 Jahre später für die Trennmaterialien in Diffusions- und Osmoseexperimenten verwendet<sup>3</sup>. 1987 wurde von der Europäischen Gesellschaft für Membranwissenschaften und -technologie eine Definition veröffentlicht<sup>4</sup>, die heute allgemein anerkannt ist:

Membranen sind Trennmedien, die einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen vermitteln.

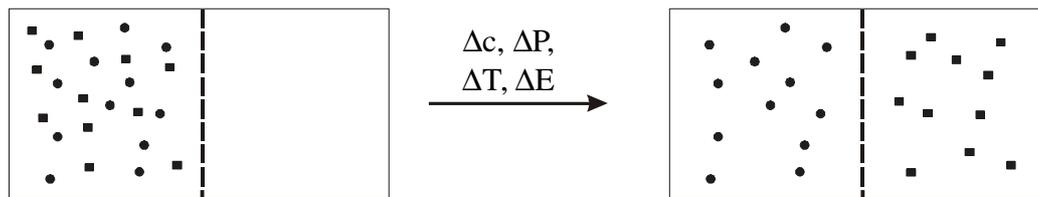


Abbildung 2.1: Allgemeine Darstellung von Membrantrennverfahren.

Grundsätzlich kann man dabei drei Trennmechanismen unterscheiden.

a) Die Trennung erfolgt aufgrund von Unterschieden in der Molekülgröße der zu trennenden Substanzen. Man spricht dann von einem Siebeffekt. Die Substanzen sowie eventuell anwesende Lösungsmittel dürfen, in idealisierten Betrachtungen, nicht mit dem Membranmaterial wechselwirken. Die Membranen sind porös mit einem Porendurchmesser von mehr als  $50\text{Å}$ . Der Volumenfluss hängt dabei nur vom angelegten hydrostatischen Druck ab. Anwendung finden solche Membranen vor allem in der Ultra- und Mikrofiltration.

b) Die Trennung erfolgt aufgrund von Löslichkeits- und/oder Diffusionsunterschieden der zu trennenden Substanzen im Membranmaterial. Es werden feinporige Membranen ( $10\text{Å} < d < 50\text{Å}$ ) für die Umkehrosmose und dichte, porenfreie Lösungs-Diffusions-Membranen für die Gastrennung verwendet. Eine Wechselwirkung der zu trennenden Substanzen mit dem Membranmaterial ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Trennung. Der Volumenfluss wird meist durch einen Druckunterschied erzeugt. Es könne Stoffe mit sehr kleinen Größenunterschieden getrennt werden.

c) Die Trennung erfolgt aufgrund von Ladungsunterschieden der Substanzen. Mit diesen Ionenaustauscher-Membranen können Elektrolyte und Nicht-Elektrolyte getrennt werden. Eine wichtige Anwendung ist die Elektrodialyse zur Meerwasserentsalzung.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen mikroporösen, asymmetrischen, elektrisch geladenen und dichten porenfreien Membranen und Flüssig-Membranen.

Membrantrennverfahren haben in vielen Bereichen große Bedeutung erlangt. Als Beispiele seien die Dialyse in der künstlichen Niere und dosierte Abgabe von Medikamenten, die Elektrodialyse für die Salz- und Trinkwassergewinnung und Herabsetzung des Säuregehalts in Fruchtsäften, die Ultrafiltration für die

Eiweißgewinnung aus Molkereiabfällen und Abwasseraufbereitung, und die Mikrofiltration zur Trennung von Öl-Wasser-Emulsionen, zur Abwasserbehandlung und zur Reinstwasserdarstellung für die Mikroelektronik genannt<sup>5,6</sup>.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die verschiedenen Anwendungsgebiete und Dimensionen der zu trennenden Partikel<sup>7</sup>.

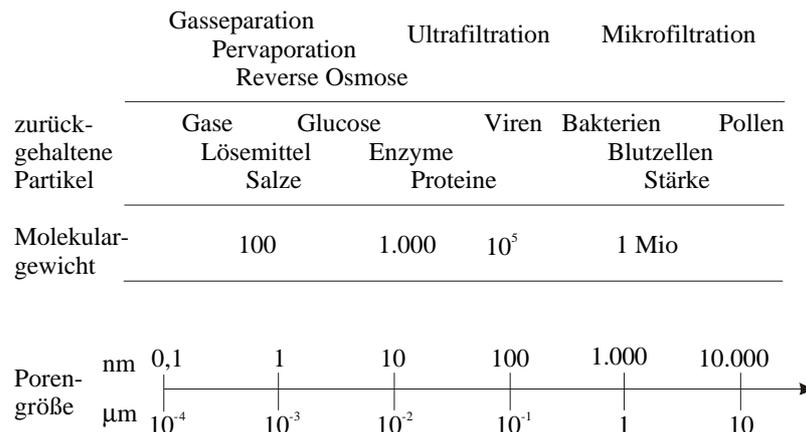


Abbildung 2.2: Membrananwendungen und Größenordnungen der zu trennenden Partikel<sup>7</sup>.

Auch für die Trennung von Gasen gewinnen Membranverfahren in zunehmendem Maße an Bedeutung.

Als Membranmaterial kommen dabei im Prinzip alle Stoffe in Frage, die ausreichend dünne stabile Filme bilden. Das Spektrum reicht von Metallen über Glas, Keramik und Polymere bis zu geordneten monomolekularen Schichten aus Tensidmolekülen in Flüssigmembranen. Dabei liegen die Membrandicken zwischen einigen Nanometern bei Langmuir-Blodgett-Schichten und einigen hundert Mikrometern bei Membranen mit hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit.

## 2.2 Membranen zur Gastrennung

### 2.2.1 Historischer Überblick

Die ersten Beobachtungen, dass Polymere für Gase permeabel sind, machte Mitchell 1830, als er feststellte, dass Ballons aus Naturkautschuk langsam Wasserstoff verlieren<sup>8</sup>. Durch Untersuchungen konnte er ausschließen, dass der Wasserstoff mit der Gummihülle reagiert oder durch Undichtigkeiten entweicht. Daraufhin unternahm er erste quantitative Permeabilitätsuntersuchungen mit verschiedenen Gasen. Einige Jahre später beobachtete Graham, dass Luft, die durch eine Naturkautschuk-Membran in ein Vakuum diffundiert, mit Sauerstoff angereichert ist<sup>9</sup>. Er schlug als Erklärung für die Gaspermeation einen einfachen Lösungs/Diffusionsmechanismus, bestehend aus drei Schritten, vor. Zuerst erfolgt die Lösung des permeierenden Gases in der Membran, dann diffundiert das Gas durch die Membran, bevor es auf der Gegenseite desorbiert wird.

Eine erste großtechnische Anwendung von Membranverfahren war die Trennung von Uranisotopen im sogenannten Gasdiffusionsprozess, der in den 40er Jahren dieses Jahrhunderts in den USA entwickelt wurde<sup>10</sup>. In diesem Fall erfolgt die Trennung aber nicht nach einem Lösungs/Diffusionsmechanismus. Da der einzige Unterschied der zu trennenden Isotope die Molmasse ist, musste die Knudsen-Diffusion als Trenneffekt genutzt werden. Deshalb wurden poröse Membranen verwendet und die Selektivität ist proportional der Wurzel aus dem Verhältnis der Molmassen. Der Durchbruch der Membrantechniken für zivile Anwendungen gelang erst später durch die Untersuchungen von Loeb und Sourirajan<sup>5,11</sup>, denen die Herstellung von „asymmetrischen“ Membranen gelang. Solche Membranen bestehen aus einer sehr dünnen trennaktiven Schicht, die für die Selektivität verantwortlich ist. Der überwiegende Teil der Membran besteht aber aus einer porösen Stützmatrix, die dem Gasstrom praktisch keinen Widerstand entgegensetzt. Durch einen solchen Aufbau wird ein sehr viel größerer Durchsatz erreicht, ohne dass die Selektivität und die

mechanische Stabilität dabei beeinträchtigt werden. Solche Membranen wurden auch in den "Prism Separators" von Monsanto<sup>12,13,14</sup> eingesetzt mit denen 1979 die kommerzielle Nutzung der Membrantechniken begann. Dabei handelt es sich um modular aufgebaute Gastrennungsanlagen für die Abtrennung von Wasserstoff aus den Produktgasströmen der Ammoniak- und Oxo-Synthese<sup>12</sup>.

Seither ist sowohl die Zahl der Membranhersteller als auch die Zahl der trennbaren Gasmischungen und nicht zuletzt die Zahl der Industrieprozesse, in denen Membranen eingesetzt werden, deutlich angestiegen. So hat z.B. Praxair Inc. erst kürzlich in Belgien die derzeit größte Membran-Luftzerlegungsanlage zur Gewinnung von Stickstoff in Betrieb genommen. Die Membrananlage verarbeitet Druckluft von 28 bar zur Erzeugung von bis zu 19100 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff<sup>15</sup>. Es sind aber auch kleinere Anlagen in Betrieb, und Stickstoff-Membransysteme stellen für bestimmte Anwendungen eine gute alternative zur Flüssig-Stickstoffversorgung dar.

Von der großen Zahl potentieller Gastrennungen mit Polymermembranen<sup>6,10,12,13,14,,16</sup> sind erst wenige realisiert. Es gibt heute zahlreiche Anwendungen, in denen mittels Membrantechniken Wasserstoff abgetrennt wird, so z. B. die Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses in Synthesegas, die Wiedergewinnung von Wasserstoff aus verschiedenen Kohlenwasserstoff-Strömen, die Abtrennung von Wasserstoff aus den Produktgasströmen der Ammoniak-Gewinnung und andere petrochemische Anwendungen<sup>17</sup>. Ein Problem der herkömmlichen Membranen ist die Tatsache, dass Wasserstoff als das schneller permeierende Gas auf der Niederdruckseite austritt, wodurch zusätzliche Kosten für die Kompression entstehen, wenn der Wasserstoff wieder verwendet werden soll.

Da Sauerstoff und Stickstoff die mengenmäßig dritt- bzw. fünftgrößten produzierten Chemikalien weltweit sind<sup>18</sup>, gilt dem Gebiet der Luftzerlegung besonderes Interesse. Der größte Teil dieser Gase wird immer noch durch kryogene Methoden in großer Reinheit (99,999%) gewonnen. Derzeit können diese Reinheiten mit Polymermembranen noch nicht erreicht werden, und es gibt nur eine begrenzte Zahl an Anwendungen gibt, in denen eine Sauerstoffreinheit von 25-50% ausreichend ist<sup>19</sup>. Dagegen gibt es zahlreiche kommerzielle und industrielle Anwendungen für die ein Reinheitsgrad des Stickstoffs von bis zu 99,5% ausreichend ist, der bequem mit

Membranverfahren erreicht werden kann<sup>20</sup>. Schätzungen zufolge werden derzeit 30% allen gasförmigen Stickstoffs mit Hilfe von Membranverfahren gewonnen. Allerdings stagnieren die Membranen in Bezug auf ihre Transporteigenschaften seit 1991<sup>21</sup>. Deshalb gilt der Entwicklung neuer Materialien mit verbesserter Selektivität und gleicher oder höherer Permeabilität großes Interesse.

Ein weiteres Gebiet, auf dem Polymermembranen bereits erfolgreich eingesetzt werden, ist die Entsäuerung von Erdgas. Dabei werden  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Wasser aus dem Erdgas entfernt, da sie Pipelines korrodieren können und den Energiegehalt des Gases herabsetzen<sup>13</sup>. Ein Problem dabei ist der Verlust an Selektivität und Produktivität durch Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen und die Plastifizierung durch das mit extrem hohem Partialdruck vorliegende  $CO_2$ . Dieses Gebiet stellt eine besondere Herausforderung dar, wenn man bedenkt, dass etwa 40% der Erdgasvorkommen der USA nicht gefördert werden, weil die Kosten für die Gasbehandlung zu hoch wären<sup>18</sup>.

### 2.2.2 Quantitative Beschreibung des Stofftransports durch Membranen

Bereits im Jahre 1866 postulierte Graham<sup>9</sup> die bis heute gültige Modellvorstellung für den Mechanismus des Gastransports durch eine Membran. Er konnte beobachten, dass die Geschwindigkeit, mit der die Gase durch die Membran hindurchtraten, nicht mit den bekannten Gasdiffusionskonstanten korrelierte. Daraus schloss er, dass der Transport nicht zu einem wesentlichen Teil durch Poren, also Defekte, in der Membran erfolgt, sondern durch das Membranmaterial selbst. Nach dem Modell von Graham erfolgt der Gastransport durch eine dichte defektfreie Polymermembran in drei Schritten. Als erstes geht das Gas in der Membran in Lösung, daraufhin diffundieren die Gasteilchen durch das Membranmaterial und werden schließlich auf der Niederdruckseite desorbiert. Aus diesem Grund spricht man von einem „Lösungs-Diffusions-Mechanismus“.

1855 untersuchte Fick<sup>22</sup> die Gasdiffusion durch porenfreie Membranen aus Cellulosenitrat, und versuchte diese quantitativ zu beschreiben. Die Zusammenhänge

zwischen Stoffstrom, Membranfläche, Membrandicke und treibender Kraft, die er dabei für den stationären Zustand fand, sind heute als 1. Ficksches Gesetz für den Stofftransport durch Grenzschichten bekannt und Allgemeingut. Die Stoffmenge  $J_x$  eines Gases X, das pro Zeiteinheit und Membranfläche die Membran passiert, ist demnach proportional der Differenz zwischen Aufgabedruck und dem Druck auf der Permeatseite ( $p_1 - p_2$ ), sowie indirekt proportional der Membrandicke  $d$  (vgl. Gleichung 1).

$$J_x = P_x \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $P_x$  wird im Fall der Gaspermeation Permeabilitätskoeffizient genannt. Sie ist eine stoffspezifische Größe und damit charakteristisch für jedes Membranmaterial und das entsprechende Gas. Der Permeabilitätskoeffizient mit der Einheit Barrer ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$P_x = 10^{-10} \frac{V [\text{cm}^3(\text{STP})] d [\text{cm}]}{A [\text{cm}^2] t [\text{s}] \Delta p [\text{Torr}]} \quad (2)$$

Dabei ist  $V$  das Permeatvolumen bei Standarddruck und -temperatur (STP),  $d$  die Membrandicke,  $A$  die Membranfläche,  $t$  die Zeit und  $\Delta p$  die Druckdifferenz zwischen Aufgabe- und Permeatseite. Barrer ist die in der Literatur gebräuchliche Einheit des Permeabilitätskoeffizienten.

In SI-Einheiten umgerechnet entspricht  $1 \text{ Barrer} = 7,5 \cdot 10^{-8} \frac{[\text{m}^3(\text{STP})][\text{m}]}{[\text{m}^2] [\text{s}] [\text{Pa}]}$

Wie von Wroblewski<sup>23</sup> zeigte, kann der Permeabilitätskoeffizient als Produkt eines thermodynamischen Faktors, dem Löslichkeitskoeffizienten  $S_x$ , und einem kinetischen Faktor, dem Diffusionskoeffizienten  $D_x$  aufgefasst werden (vgl. Gleichung 3).

$$P_x = S_x \cdot D_x \quad (3)$$

Ferner wird eine ideale Selektivität  $\alpha$  eines Membranmaterials für ein Gaspaar X und Y als der Quotient der Permeabilitätskoeffizienten dieses Materials für die Gase X und

Y definiert. Die Permeabilitätskoeffizienten werden dabei in getrennten Messungen mit den reinen Gasen bestimmt.

$$\alpha = \frac{P_x}{P_y} = \frac{D_x}{D_y} \frac{S_x}{S_y}. \quad (4)$$

Wie aus Gleichung 4 zu erkennen ist, kann man zwischen einer Löslichkeitsselektivität und einer Diffusionsselektivität unterscheiden.

Van Amerongen zeigte<sup>24</sup>, dass der Löslichkeitskoeffizient eines Gases in einem bestimmten Polymer in Beziehung zu seinem Siedepunkt und seinem kritischen Punkt steht. Die Auftragung des dekadischen Logarithmus von S (in mehreren glasartigen Polymeren) gegen den Siedepunkt oder den kritischen Punkt des Gases ergibt einen linearen Zusammenhang.

Van Krevelen<sup>25</sup> trug die Löslichkeitskoeffizienten S von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in verschiedenen Polymeren zusammen und fand, dass die Löslichkeitsselektivität im Vergleich zur Diffusionsselektivität nur eine geringe Rolle spielt. Lediglich bei hohen Drücken und polaren Gasen hat S einen signifikanten Einfluss. Beispielsweise wird die Löslichkeit des polarisierbaren CO<sub>2</sub> stark von der Polarität des Polymers beeinflusst. In solchen Fällen können Diffusion und Löslichkeit gegenläufige Effekte bewirken und die Trennung verschlechtern.

Für amorphe Polymere im Glaszustand und wenig polarisierbare Gase ist meist der Diffusionskoeffizient D eines Gases der ausschlaggebende Faktor für seine Permeabilität in dem entsprechenden Polymer.

Zwischen dem dekadischen Logarithmus des Diffusionskoeffizienten D und dem Durchmesser des Gasmoleküls besteht ein einfacher Zusammenhang<sup>21</sup>. Für amorphe Polymere zeigt der kinetische Lenard-Jones Durchmesser die beste Korrelation mit dem Diffusionskoeffizienten D. Die Selektivität einer amorphen Membran hängt also stark von der Differenz der Moleküldurchmesser der zu trennenden Gase ab<sup>21</sup>.

Für reale Gasmischungen sind bei all diesen Überlegungen die unterschiedlichen Partialdrücke auf Aufgabe- und Permeatseite zu berücksichtigen. Hinzu können bei realen Gasmischungen weitere Probleme kommen, die sich aus unterschiedlichen Wechselwirkungen der Gase mit dem Membranmaterial ergeben<sup>10,13,14</sup>. Wenn ein Gas das Membranmaterial plastifiziert, so ist in realen Gasmischungen davon auch der

Permeabilitätskoeffizient des anderen Gases betroffen. In aller Regel geht dies mit einem erheblichen Verlust an Selektivität einher. Solche Effekte überdecken die eigentlich gesuchten Auswirkungen der Polymerstruktur auf die Permeabilitäts- und Selektivitätseigenschaften, weshalb in Laboruntersuchungen fast ausschließlich ideale Selektivitäten bestimmt werden.

Von Polymer zu Polymer variieren die Permeabilitätskoeffizienten für ein und dasselbe Gas um zahlreiche Größenordnungen<sup>10,12,21,26,27</sup>. So findet man für Sauerstoff P-Werte von  $5 \times 10^{-4}$  Barrer für Vectra, einen flüssigkristallinen Polyester, bis  $4 \times 10^3$  Barrer für Poly(trimethylsilylpropin) PTMSP<sup>21</sup>. Wird in einer Anwendung Wert auf hohe Selektivität gelegt, sind Polymere mit  $P(\text{O}_2) > 1$  Barrer und einer Selektivität  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) > 5$  interessant. Ist man dagegen vornehmlich an hoher Produktivität interessiert, kann man auch Poly(dimethylsiloxan)-Membranen mit einer Selektivität  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) = 1,5$  aber einem  $P(\text{O}_2) = 1000$  Barrer verwenden. Höhere Reinheiten werden dann in mehrstufigen Anlagen erreicht. Dies ist aber nur für Membranen mit sehr großen Permeabilitätskoeffizienten wirtschaftlich.

### 2.2.3 Trennmechanismen und Modellvorstellungen

Für die Trennung von Gasen durch Membranen kommen die Knudsen-Diffusion, der Molekularsieb-Effekt und der Lösungs-Diffusions-Mechanismus als mögliche Trennmechanismen in Frage<sup>12,13</sup>.

Bei der Knudsen-Diffusion ist der Unterschied in der Molmasse der zu trennenden Stoffe der separierende Faktor. Die Selektivität entspricht dabei der Wurzel aus dem Verhältnis der Molekülmassen<sup>12,13</sup>. Die damit erreichbaren Selektivitäten sind allerdings für viele Anwendungen zu gering. So ist für die technisch wichtige Trennung von Sauerstoff und Stickstoff nur ein  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  von 1,07 erreichbar. Die Membranen sind in diesem Fall porös, mit Porenweiten, die kleiner sind als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen.

Der Molekularsiebeffekt kann genutzt werden, wenn Membranen hergestellt werden, deren Porendurchmesser zwischen den Durchmessern der zu trennenden Gase liegt. Dies ist mit keramischen und Glasmembranen erreichbar<sup>12,28,29,30</sup>. Diese Materialien zeigen im Laborbetrieb sehr gute Eigenschaften<sup>31,32</sup>, Probleme bereiten dabei allerdings die Herstellung großer Membranflächen und das „fouling“ durch kondensierbare Verunreinigungen im Gasstrom, die die Poren verschließen und somit die Membranleistung schmälern. Außerdem sind im Moment noch die hohen Herstellungskosten ein Hinderungsgrund für den großtechnischen Einsatz.

Alle gängigen in der Industrie eingesetzten Membranen sowie die Mehrzahl der im Labor untersuchten Membranen arbeiten nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Der Stofftransport erfolgt in diesem Fall in drei Schritten (Absorption, Diffusion, Desorption), wobei der die Transportgeschwindigkeit bestimmende Faktor, der Permeabilitätskoeffizient, als Produkt aus einem Löslichkeitskoeffizienten und einem Diffusionskoeffizienten aufgefasst wird. Welcher Teilschritt dabei dem Stofftransport den größten Widerstand entgegenbringt und somit die Transportgeschwindigkeit bestimmt, ist in vielen Fällen nicht leicht zu entscheiden. Von Daynes et al.<sup>33,34</sup> wurde, aus Messungen im stationären und am Anfang des nichtstationären Zustandes des Stofftransportes, geschlossen, dass zur vollständigen Beschreibung des Gastransportes nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus die Kenntnis von S, D und P, mindestens aber zweier dieser Koeffizienten nötig ist. Diese Erkenntnis war die Grundlage der meisten folgenden Studien.

Auf einem dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus ähnlichen Mechanismus beruhen die sogenannten "facilitated transport" Membranen<sup>18</sup>. Auch hier muss das Gas zunächst gelöst werden, anschließend bildet es einen Komplex mit einem Trägeragens und wird als Komplex durch die Membran transportiert und anschließend wieder desorbiert. Daneben erlangen in letzter Zeit ionenleitende Membranen zunehmendes Interesse, und dabei vor allen Dingen Protonenaustausch-Membranen die in Brennstoffzellen eingesetzt werden<sup>35</sup>.

Es gibt zahlreiche Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Gaspermeation durch Polymere<sup>10,12,13,14,26</sup>. Erschwert wird eine generelle theoretische Beschreibung durch die grundsätzlichen Unterschiede zwischen amorphen, glasartigen Polymeren und

kautschukartigen Polymeren, also Polymeren die unter- bzw. oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur verwendet werden. Praktisch alle Überlegungen basieren auf dem freien Volumen der Polymere, statistischen Überlegungen oder Energiebetrachtungen.

Die beste phänomenologische Beschreibung für glasartige Polymere liefert das sogenannte „dual-mode-sorption“ Modell, das von Paul, Koros<sup>36,37,38</sup> und Petropoulos<sup>39</sup> entwickelt wurde. Das dual-mode-sorption Modell beruht auf der Annahme eines Henryschen Lösungs- und eines „hole-filling“-Mechanismus, der einer Adsorption der Gasmoleküle an inneren Oberflächen entspricht. Es berücksichtigt die besonderen Eigenschaften von Polymeren unterhalb  $T_g$ , wie die eingefrorene (stark herabgesetzte) Kettenbeweglichkeit und das dadurch bedingte unrelaxierte freie Volumen in Form von Mikrohohlräumen, in denen Gasmoleküle immobilisiert werden können. Man unterscheidet daher zwei Populationen sorbierter Gasteilchen, deren Konzentrationen  $c_{D(\text{issolved})}$  und  $c_{H(\text{oles})}$  durch einen Henry-Ansatz

$$c_D = k_D \cdot p \quad (5)$$

und eine Langmuir-Adsorptionsisotherme

$$c_H = \frac{c'_H \cdot bp}{1 + bp} \quad (6)$$

beschrieben werden.

Die Gesamtkonzentration ist die Summe der beiden Teilkonzentrationen:

$$c = c_D + c_H = (k_D \cdot p) + \left( \frac{c'_H \cdot bp}{1 + bp} \right) \quad (7)$$

Die kinetische Adsorptionskonstante  $k_D$  repräsentiert das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Ad- und Desorption in den eingefrorenen Mikrohohlräumen. Die Langmuirkapazität  $c'_H$  stellt die Sättigungskonzentration der nach diesem Mechanismus sorbierten Gasmoleküle dar.  $k_D$  ist die Henrysche Löslichkeitskonstante und  $b$  die Adsorptionskonstante.

Die Parameter, die in all diesen Ansätzen zur Beschreibung des Permeationsverhaltens von Polymeren verwendet werden, stehen aber in keinem direkten Zusammenhang mit der chemischen Struktur der Makromoleküle. Aus diesem Grund liefern die Modelle

auch keine konkreten Hinweise, wie die chemische Struktur der Polymerketten innerhalb einer Polymerklasse zu verändern ist, um die Permeationseigenschaften zu verbessern.

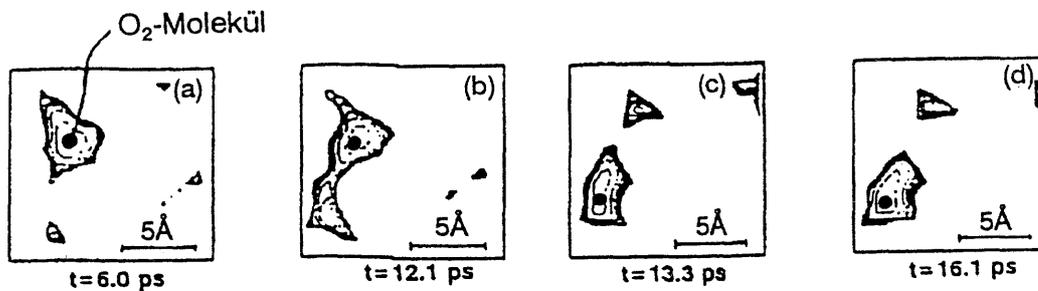
Hierzu sind Modelle, die die Struktur der Polymerketten einbeziehen, besser geeignet, wie z. B. das Modell von Pace und Datyner<sup>40</sup>. Zunächst muss die Frage beantwortet werden, wo sich die Gasatome und -moleküle im Polymermaterial befinden. Dazu muss man bedenken, dass die Polymerketten nicht den ganzen makroskopischen Raum ausfüllen, den ein Polymer einnimmt. Es bleiben vielmehr Lücken zwischen den Ketten, die, vor allem bei amorphen Polymeren, aufgrund sterischer Hinderung und konformativer Einschränkungen (Bindungswinkel) nicht gefüllt werden können. Zum Teil sind diese Lücken groß genug, ein Gasmolekül aufzunehmen<sup>41</sup>. Die Gesamtheit aller Lücken bezeichnet man als „freies Volumen“<sup>42</sup>. Bei amorphen Polymeren ist das freie Volumen in aller Regel deutlich größer als in kristallinen Polymeren, weshalb für die Gastrennung fast ausschließlich amorphe Polymere Verwendung finden.

Entsprechend den Vorstellungen von Pace und Datyner<sup>40</sup> erfolgt die Permeation durch die Membran über Sprünge der Gasteilchen von einer Lücke zur nächsten freien Lücke. Solche Sprünge erfolgen nur, wenn sich zwischen den Lücken ein ausreichend großer Kanal öffnet. Diese Kanäle werden durch zufällige thermisch angeregte Kettensegmentbewegungen geöffnet und geschlossen. Das Gasteilchen kann dann durch diesen Kanal diffundieren. Erfolgreich abgeschlossen ist der Sprung, wenn sich der Kanal, nachdem das Gasteilchen diffundiert ist, wieder schließt. Die Selektivität eines Materials ist dabei eng an die Art der gebildeten Kanäle gebunden. Werden durch umfangreiche Kettensegmentbewegungen große Öffnungen gebildet, können fast alle Teilchen hindurch treten und es wird kaum Selektivität erreicht. Finden dagegen nur wenige und stark beschränkte Kettensegmentbewegungen statt, werden nur Kanäle mit geringem Durchmesser geformt. Folglich treten bevorzugt kleinere Moleküle durch die Öffnungen und große Teilchen werden weitgehend zurückgehalten. Somit sind hohe Selektivitäten zu erwarten.

Eine Reihe von Computersimulationen<sup>43,44,45</sup> benutzen diese Vorstellungen und legen sie ihren Rechenoperationen zugrunde. Sie liefern ein graphisches Bild für den Gastransport und erleichtern so das Verständnis über die ablaufenden Vorgänge. In

Abbildung 2.3 sind zwei Beispiele für eine graphische Darstellung eines „Sprungs“ gezeigt.

a)



b)

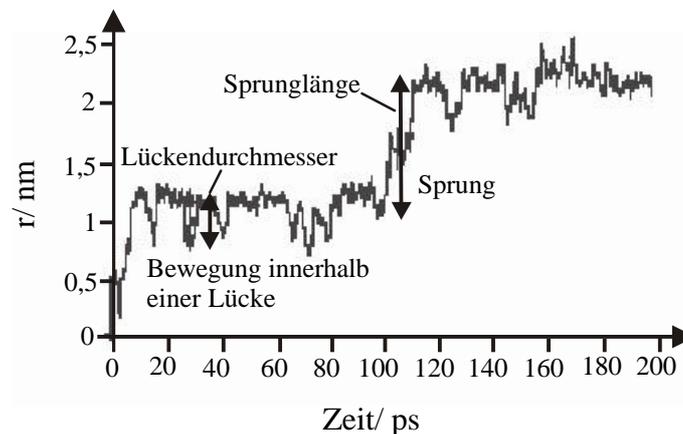


Abbildung 2.3: Computersimulationen von Transportsprüngen einzelner Gasteilchen in einem Polymer. a) Bewegung eines  $O_2$ -Moleküls in einer Polyethylenmatrix<sup>43</sup>. b) Relativbewegung eines  $CO_2$ -Moleküls in einer Polyimidmatrix<sup>44</sup>.  $r$  gibt den Abstand vom Ausgangspunkt des Teilchens in der Computersimulation an.

Wenn man versucht, aus diesen Modellvorstellungen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu gewinnen, so stellen sich unmittelbar zwei Fragen: wie ist das freie Volumen verteilt, und welches Kettensegment kontrolliert die Öffnung der Sprungkanäle. Die Verteilung des freien Volumens ist wichtig, da eine Erhöhung des absoluten freien Volumens keinen Effekt hat, wenn keine Lücken gebildet werden, die groß genug sind ein Gasteilchen aufzunehmen. Allerdings ist das freie Volumen schwer zu kontrollieren und zu bestimmen. Leichter ist die Identifizierung des kontrollierenden Kettensegmentes durch gezielte Variation der Polymerstruktur und

Vergleich der Permeationseigenschaften. So können die kritischen Segmente bestimmt werden und durch gezielte Versteifungen die Permeabilitätseigenschaften verändert werden.

#### **2.2.4 Eigenschaften konventioneller Polymermembranen**

Ein Polymer, das als Trennmembran eingesetzt werden soll, muss das Produkt in hoher Reinheit und mit großem Durchsatz produzieren. Somit muss sowohl der Permeabilitätskoeffizient des schneller permeierenden Gases als auch die Selektivität so groß wie möglich sein. Trägt man für eine Reihe von Polymeren die Selektivität und den Permeabilitätskoeffizient des schneller permeierenden Gases doppelt logarithmisch gegeneinander auf, erhält man eine unstrukturierte Punkteschar. Robeson<sup>21</sup> tat dies für zahlreiche Polymere, deren Daten er aus über 300 Veröffentlichungen gesammelt und bewertet hat. Er fand dabei für jedes Gaspaar eine lineare obere Grenze. In Abbildung 2.4 ist dies am Beispiel der Sauerstoff/Stickstoff-Trennung gezeigt.

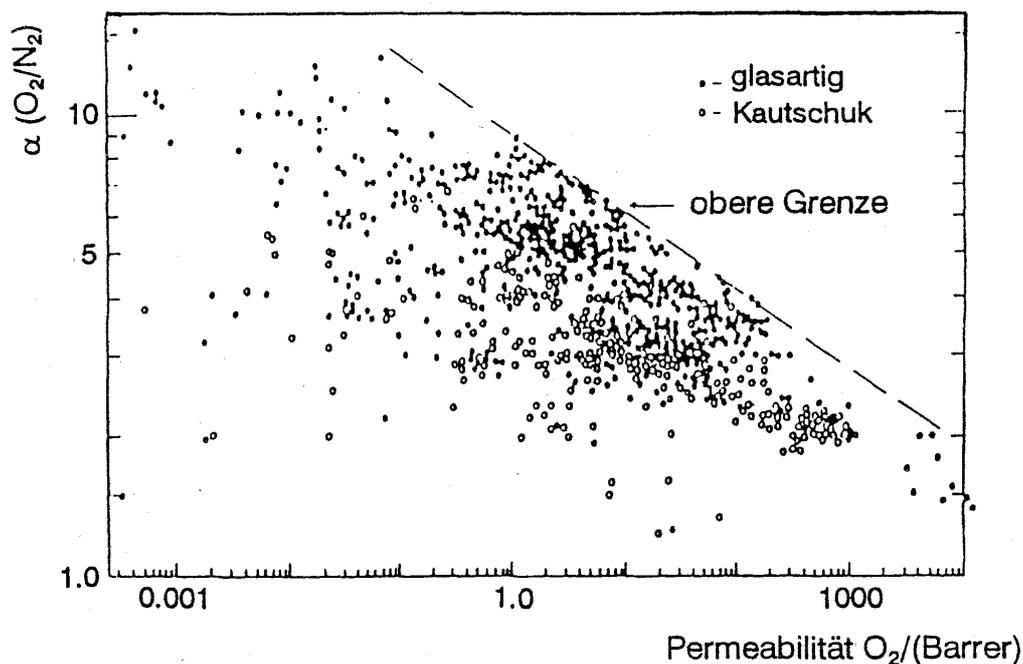


Abbildung 2.4: Doppelt logarithmische Auftragung nach Robeson für das Paar  $O_2/N_2$ <sup>21</sup>.

Man sieht, dass man Polymere mit hohen Permeabilitätskoeffizienten und geringer Selektivität oder umgekehrt findet. Auch gibt es Polymere mit sowohl kleiner Permeabilität als auch geringer Selektivität. Allerdings wurden bis jetzt keine Polymere mit den gewünschten Eigenschaften hoher Permeabilität und hoher Selektivität gefunden.

Die Steigung  $n$  der gefundenen linearen „Grenzgerade“ kann direkt mit den Differenzen  $\Delta d_{AB}$  der Moleküldurchmesser (kinetischer Lennard-Jones Durchmesser) des jeweiligen Gaspaars in Beziehung gebracht werden. Der theoretische Wert von  $n$  ergibt sich aus der Differenz der kinetischen Lennard-Jones Durchmesser für  $O_2$  und  $N_2$  zu  $-5,55$ , der graphisch ermittelte Wert ist  $-5,80$ . Als Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich bei einer Auftragung von  $-1/n$  gegen  $\Delta d_{AB}$  für acht verschiedene Gaspaare eine Gerade durch den Koordinatenursprung<sup>21</sup>.

Tabelle 2.1 Kinetische Lennard-Jones Durchmesser der Gasmoleküle in Å.

Gas	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
kinetischer Lennard-Jones Durchmesser/ Å	3,46	3,64	2,89	3,30	3,80

Diese Obergrenze stellt somit den derzeitigen Stand der Technik dar. Theoretisch sollten diese Grenzen mit steigendem Wissensstand nach oben, also zu höheren Permeabilitäten und höheren Selektivitäten bei gleichbleibender Steigung  $n$  verschiebbar sein.

Dieser Vorstellung liegt jedoch kein mathematisches Modell oder eine physikalische Basis zugrunde, alle Ausführungen sind rein empirisch. Was aber noch schwerer wiegt, ist die Beobachtung, dass eine einfache Veränderung der Polymerstruktur zwar oft einen der Parameter  $P$  oder  $\alpha$  verbessert, aber gleichzeitig den anderen verschlechtert<sup>10,12,21,27</sup>. Dieses Verhalten, wenn die Verbesserung einer Eigenschaft gleichzeitig die Verschlechterung einer Anderen nach sich zieht, wird allgemein als „trade off“ bezeichnet. Durch einfache Strukturveränderungen wird also meist nur eine Verschiebung der Eigenschaften parallel zur Grenzgerade erreicht und es bleibt bei einem Kompromiss aus den gewünschten Eigenschaften hoher Permeabilität und Selektivität. In Tabelle 2.2 ist dieses Verhalten beispielhaft für drei verschiedene Polymerpaare gezeigt.

Tabelle 2.2 „Trade off“ Verhalten verschiedener Polymerpaare<sup>26, 46</sup>.

Polymer	P/ Barrer			$\alpha$		
	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He/O <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Poly(methylmethacrylat)	8,4	0,14	0,02	60	420	7,0
Poly(ethylmethacrylat)	23,8	1,9	0,33	12,5	72	5,8
PMDA-ODA <sup>a)</sup>	8,0	0,61	0,1	13,1	80	6,1
PMDA-IDPA <sup>b)</sup>	37,1	7,1	1,5	5,2	24,7	4,7
Celluloseacetat	16,0	0,82	0,15	19,5	107,7	5,5
Ethylcellulose	39,8	12,4	3,4	3,2	11,7	3,6

a) Polyimid aus Pyromellithsäuredianhydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether

b) Polyimid aus Pyromellithsäuredianhydrid und 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan

In allen Fällen wird eine verbesserte Selektivität mit einem Verlust an Permeabilität erkauf<sup>26,46</sup>. So steigen beim Übergang von Poly(methylmethacrylat) zu Poly(ethylmethacrylat) zwar die Permeabilitätskoeffizienten P um das vier- bis sechzehnfache an, dabei verringern sich aber gleichzeitig die Selektivitäten deutlich. Die gleichen Beobachtungen macht man beim Vergleich von PMDA-ODA mit PMDA-IDPA und beim Vergleich von Celluloseacetat mit Ethylcellulose.

Bei Betrachtung dieses unbefriedigenden Verhaltens stellt sich sofort die Frage, welche genauen Zusammenhänge zwischen Polymerstruktur und den Gastrennungseigenschaften bestehen. Insbesondere ist man daran interessiert, Zusammenhänge zwischen dem Permeationsverhalten und anderen physikalischen Größen des Polymers zu finden. Allerdings korrelieren die Permeabilitätskoeffizienten weder mit der Glasübergangstemperatur noch mit der Dichte, wie ein Blick in Tabellenwerke und Übersichten belegt<sup>10,13,14,26</sup>. Eine gute Korrelation lässt sich zwischen dem Logarithmus der Permeabilitätskoeffizienten und dem Kehrwert des Anteils an freiem Volumen  $V_f$  herstellen<sup>13,14,47,48</sup>. Das freie Volumen berechnet sich aus den experimentell bestimmten Dichten und dem von den Strukturelementen tatsächlich eingenommenen Volumen<sup>49,50</sup>. Letzteres wird aus Inkrementtabellen nach der Methode von Bondi<sup>49</sup> berechnet. Mit den neueren Datensätzen von Park und Paul<sup>47</sup> werden besonders gute Korrelationen erzielt, da sie berücksichtigen, dass für

unterschiedlich große Gasteilchen unterschiedliche Anteile an freiem Volumen zugänglich sind. Durch diesen Ansatz sollte unmittelbar die Vorhersage der idealen Selektivitäten für ein beliebiges Gaspaar möglich sein, da die Permeabilitätskoeffizienten unmittelbar aus dem freien Volumen errechnet werden können. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten P-Werten von Gasen wie He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> oft noch ein Faktor von 2 bis 5 liegt. Dadurch ist auch die Vorhersage der Selektivität noch nicht genau genug. Für eine Serie chemisch verschiedener Polymere, die experimentell eine Selektivität von 7 besitzen, werden  $\alpha$ -Werte von 5 bis 8 berechnet<sup>51</sup>. Unterschiede dieser Größenordnung können aber darüber entscheiden, ob eine wirtschaftliche Gastrennung auf Membranbasis möglich ist, oder nicht<sup>51</sup>.

Im Detail erkennt man auch, dass die Steigung der Geraden in der Auftragung  $\log P$  gegen  $1/V_f$  stark von der Polymerklasse abhängt (vgl. Abbildung 2.5). Diesem Sachverhalt schenkt man meist nicht genug Beachtung.

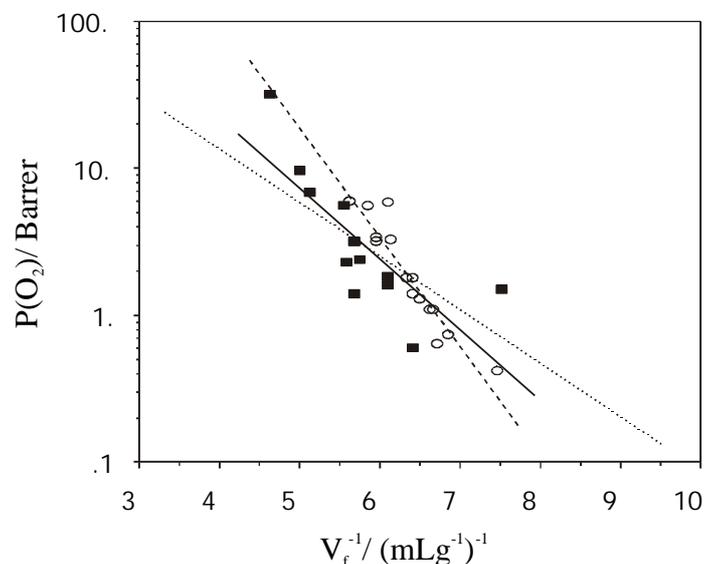


Abbildung 2.5: Korrelation zwischen freiem Volumina und Permeabilitätskoeffizienten für einige Polymerklassen und die sich jeweils daraus ergebenden Ausgleichsgeraden. —, —: Polycarbonate; —, ---: Poly(ethersulfone); ..... Regressionsgerade über viele verschiedene Polymerklassen.

Betrachtet man nur die Werte einer Reihe von Polycarbonaten, so ergibt sich ein gänzlich andere Ausgleichsgerade, als bei der Betrachtung der Werte einer Reihe von

Poly(ethersulfon)en. Diese beiden Ausgleichsgeraden unterscheiden sich nochmals von der Ausgleichsgeraden, die man erhält, wenn man verschiedenste Polymerklassen in Betracht zieht.

Der Ansatz, die Permselectivität auf das freie Volumen zurückzuführen, hat zwei entscheidende Schwachpunkte. Zum einen wird nicht nur der absolute Anteil an freiem Volumen, sondern in gleichem Maße auch die Verteilung der Durchmesser der Lücken, die das freie Volumen bilden, eine Rolle spielen<sup>10</sup>. Zum anderen kann eine empirische Inkrementmethode, wie sie zur Berechnung des freien Volumens eingesetzt wird, die chemische Struktur eines Polymers nur unvollkommen wiedergeben, da noch nicht genügend Strukturelemente zur Verfügung stehen.

Eine Verbesserung könnten hier „positron annihilation lifetime“ Untersuchungen bewirken, mit deren Hilfe es möglich ist das freie Volumen eines Polymers direkt abzuschätzen<sup>52,53,54</sup>, ohne auf Inkrementmethoden zurückzugreifen. Auch liefert diese Analysenmethode Informationen über die Größenverteilung des freien Volumens.

Wie sich strukturelle Veränderungen an einem Polymer konkret auf die Permeabilität und die Selektivität auswirken, wird am besten durch die Modellvorstellungen von Hoehn et al.<sup>12</sup> beschrieben. Nach diesen Vorstellungen erreicht man durch eine Versteifung der Polymerhauptkette eine eingeschränkte Kettenmobilität und damit eine erhöhte Selektivität. Die Permeabilität kann verbessert werden, wenn man die Packungsdichte der Polymermoleküle verringert und somit das freie Volumen erhöht. Erreicht werden kann dies durch sperrige Substituenten am Polymerrückgrat. Um nun Permeabilität und Selektivität gleichzeitig zu verbessern, muss ein Weg gefunden werden, um Kettensteifigkeit und freies Volumen simultan zu erhöhen. In verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass diese Überlegungen grundsätzlich richtig sind<sup>55,56,57</sup>.

Von entscheidender Bedeutung ist dabei aber vor allem, an welcher Stelle die Veränderung im Polymer eingebracht wird. Sperrige Substituenten in o-Position zu flexiblen Gruppen wie z.B. Ether- oder Carbonatbrücken werden einen deutlich höheren Effekt haben als solche, die in o-Position zu einer ohnehin steifen Biphenyleinheit eingebracht werden. Dieses Verhalten wurde an Poly(carbonat)en beobachtet und diskutiert<sup>12</sup>. Eine Versteifung innerhalb der Bisphenoleinheit zog das

typische "trade-off" Verhalten nach sich, während eine Versteifung, die sich auf die Beweglichkeit der Carbonatgruppe auswirkte, gleichzeitig die Permeabilität und die Selektivität erhöhte. Ähnliche Beobachtungen machten Wang et al.<sup>58,59</sup> bei der Untersuchung von Poly(etherketon)en mit Phenolphthaleineinheiten. Die Einführung von Methylgruppen in o-Position zur Etherbrücke steigert die Selektivität, wobei die Permeabilität geringfügig abnimmt. Wird eine weitere Methylgruppe in m-Position eingebaut, steigert sich auch die Permeabilität und die verbesserte Selektivität bleibt erhalten. Dieses System zeigt aber auch, wie komplex das Permeationsverhalten von Polymeren ist. Wird die Methylgruppe in o-Position zur Etherbindung durch eine Isopropyleinheit ersetzt, steigert sich die Permeabilität noch einmal immens. Es wird aber offensichtlich das freie Volumen so stark vergrößert, dass ganz neue Kettensegmentbewegungen möglich werden und die Selektivität dadurch unter den Wert der völlig unsubstituierten Verbindung fällt, also wieder das typische "trade-off" Verhalten eintritt.

Im Zentrum der Entwicklung eines Membranpolymeren sollte daher nach einem Vorschlag von W. J. Koros<sup>10</sup> der Versuch stehen, Kontrolle über den mittleren Durchmesser der Lücken zwischen den Polymerketten, die das freie Volumen ausmachen, und über die Durchmesser-Verteilung zu erlangen. Noch entscheidender ist aber wohl, das Ausmaß und die Häufigkeit der Kettensegmentbewegungen zu kontrollieren und einstellen zu können, da diese nach der oben beschriebenen Modellvorstellung die Größe und Häufigkeit der Sprungkanäle im wesentlichen bestimmen. Nach dem Vorschlag von Koros<sup>10</sup> kann eine engere Verteilung der Lückendurchmesser durch eine bestimmte Polymerarchitektur erreicht werden: Polymerketten die abwechselnd aus sperrigen und flache Einheiten aufgebaut sind, sollten vorwiegend so gepackt sein, dass die sperrigen Gruppen als Abstandhalter eine dichte Packung der flachen Bausteine verhindern. Dadurch sollten in der Nachbarschaft der flachen Kettensegmente Lücken bleiben, deren Abmessungen durch die Größe der Kettenbausteine bestimmt sind. Der Einwand, die Änderung der Permeabilitätskoeffizienten nur auf einzelne Kettensegmente zurückzuführen würde den Löslichkeitsunterschieden nicht genug Rechnung tragen, ist nicht unberechtigt. Allerdings hat sich gezeigt, dass die häufig untersuchten aromatischen

Polykondensate, wie z. B. Poly(carbonat)e, Poly(ethersulfon)e, Polyimide oder Poly(etherketon)e nur geringe Unterschiede in der Löslichkeitsselektivität besitzen<sup>14,58,60</sup>. So wurden für eine Serie von 18 Polyimiden<sup>60</sup>  $S(O_2)/S(N_2)$ -Werte von  $1,31 \pm 0,2$  und  $S(CO_2)/S(CH_4)$ -Werte von  $3,37 \pm 0,5$  gefunden. Auch die Löslichkeitsselektivitäten einiger Polycarbonate (PC)<sup>14</sup> und Poly(ethersulfon)e (PES)<sup>14</sup> sind für beide Gaspaare jeweils sehr ähnlich (An PC:  $O_2/N_2$ : 1,36-1,65,  $CO_2/CH_4$ : 2,58-3,62, an PES:  $O_2/N_2$ : 1,4-1,7,  $CO_2/CH_4$ : 2,7-3,7). Dagegen variieren die Selektivitäten  $\alpha$  der Polyimide selbst<sup>60</sup> z. B. zwischen 4,6 und 8,1 ( $O_2/N_2$ ) sowie 26 und 65 ( $CO_2/CH_4$ ). Ähnlich liegt der Fall<sup>14</sup> bei den Polycarbonaten und Poly(ethersulfon)en. Dies erlaubt den Schluss, dass bei diesen Verbindungen die Selektivität weitgehend durch die Diffusionsselektivität bestimmt wird. Gültig ist dies aber nur für einfache Gase wie Edelgase,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ . Gänzlich anders wird die Situation, untersucht man leicht kondensierbare Gase oder Gase, die spezifische Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen eingehen.

### 2.2.5 Neuere Trends in der Membranentwicklung

Das Hauptproblem von Polymermembranen ist der Verlust an Leistungsfähigkeit und mechanischer Stabilität bei hohen Temperaturen und hohen Drücken wie sie bei vielen industriellen Prozessen auftreten. Plastifizierung durch ein Gas (z. B.  $CO_2$ ) ist ein weiteres Problem, das leistungsmindernd auf eine Polymermembran einwirkt.

Einen Ausweg bieten hier vernetzte Polymere, da sie nicht so leicht quellen, wenn plastifizierende Substanzen anwesend sind. Auch erhöht die Vernetzung die chemische und thermische Stabilität der Membranmaterialien<sup>18,61,62,63,64</sup>. Zu diesem Zweck muss eine vernetzbare Gruppe in das Polymerrückgrat eingebracht werden, die dann nach der primären Membranherstellung zur Reaktion gebracht wird. Die vernetzten Membranen behalten dann ihre Transporteigenschaften bei unter Bedingungen bei denen herkömmliche Materialien plastifiziert werden.

Höhere Permselectivitäten verspricht auch die Verwendung von sogenannten „mixed-matrix“ Materialien. Diese bestehen aus einer geeigneten Polymermatrix und darin eingebetteten Molekularsiebteilchen. Diese Materialien eröffnen die Möglichkeit, die einfache Verarbeitbarkeit von Polymeren mit den sehr guten Gastrennungseigenschaften der Molekularsieb-Materialien, wie z. B. Zeolithen, zu verbinden.

Gegenwärtig verwendete Membranen sind meist Composite-Membranen, bestehend aus einem billigen porösen Stützpolymer und einer dünnen trennaktiven Schicht eines Hochleistungspolymers<sup>65</sup>. „Mixed-matrix“ Stoffe können die trennaktive Schicht ersetzen, durch eine dicht mit Molekularsieb (>30 Vol%) gepackte Polymermatrix. Dies ist vermutlich zu einem vergleichbaren Preis möglich<sup>18</sup>.

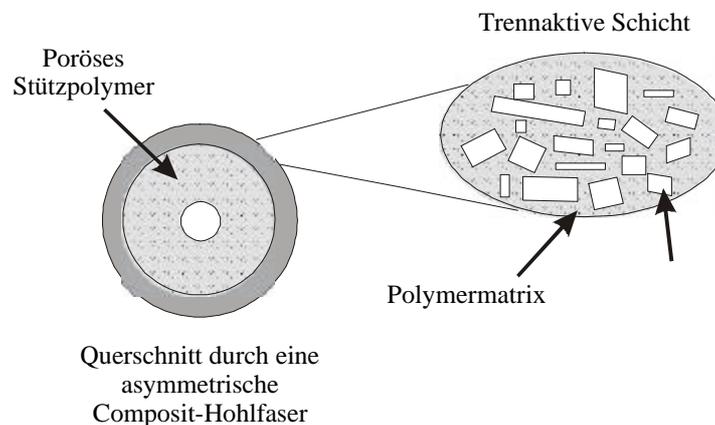


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer „mixed-matrix“ Membran.

Diese Methode erlaubt, die Leistungsfähigkeit von Molekularsieb-Materialien zu erreichen, bei einem Bruchteil der Kosten<sup>66</sup>. Durch diese Methode, glauben Koros et al.<sup>67</sup>, sind Materialien zugänglich, die die Robeson-Grenzgerade deutlich überschreiten.

Allerdings sind noch einige Probleme zu überwinden. So ist die Verbindung der eingebetteten Stoffe mit der polymeren Matrix, bis jetzt noch nicht ausreichend, wodurch zwischen Polymer und Füllmaterial Mikrorisse entstehen, die zur Folge haben, dass die Permselectivitäten verschlechtert werden<sup>67</sup>. Es muss somit für jedes Molekularsieb-Material die passende Polymermatrix gefunden werden.

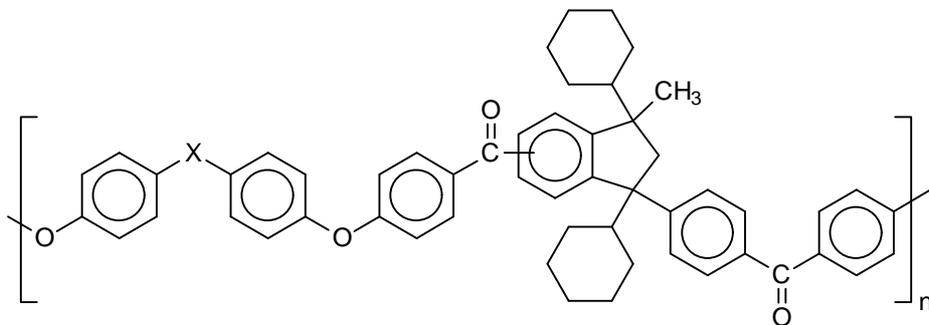
Es ist klar ersichtlich, dass die Kombination von Vernetzung und „mixed-matrix“ Materialien eine Hybridoption ist, mit möglicher Anwendung in Bereichen, in denen hohe Selektivitäten in aggressiver Umgebung erreicht werden müssen.

Ein anderer attraktiver Weg ist die Synthese von Polymeren, die selbst einen Molekularsiebeffekt erzeugen<sup>68,69,70</sup>. Man kann z.B. Poly(pyrrolon) Copolymere maßschneidern, die ein extrem steifes Rückgrat besitzen, wodurch flexible, unselektive Bindungen ausgeschlossen werden. Diese Polymere sind vergleichbar mit Molekularsieben<sup>68</sup> und besitzen Gastrennungseigenschaften, die auf der Robeson-Grenzgerade liegen.

Ein ebenfalls interessanter Ansatz ist die Herstellung von adsorptions-selektiven Membranen<sup>71</sup>. Diese Membranen sind den Molekularsieb-Membranen ähnlich, besitzen aber größere Porenweiten im Bereich 5-7 Å. Das leichter kondensierbare Gas wird bevorzugt an den Porenwänden adsorbiert und blockiert somit den Durchgang der anderen Gase. Mit diesen Membranen kann man folglich nicht adsorbierbare Gase (wie z. B. He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc.) von adsorbierbaren (wie z. B. Kohlenwasserstoffe NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Chlorfluorkohlenwasserstoffe etc.) trennen.

### 3 Ausgangspunkt und Zielsetzung

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren frühere Untersuchungen an Poly(etherketon)en mit Phenylindan-Strukturelementen<sup>72,73</sup>. An diesen Polymeren wurden Untersuchungen über die Gastrennungseigenschaften<sup>74</sup> vorgenommen, um durch gezielte Strukturvariationen Erkenntnisse über den Zusammenhang von chemischer Struktur und Permselectivitätsverhalten zu erlangen.



Polymer-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	-O-	-C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	—	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -		-S-		-CO-	-SO <sub>2</sub> -

Abbildung 3.1: Struktur der bisher untersuchten Poly(etherketone)<sup>74</sup>.

Es wird allgemein angenommen, dass der Transport von Gasmolekülen in einer dichten, homogenen und amorphen Membran durch „Sprünge“ über Kanäle zwischen Kompartimenten des freien Volumens erfolgt. Die Kanäle werden durch thermische Kettensegmentbewegungen innerhalb der Hauptkette geöffnet.

Die Auswertung der Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten erlaubte im Fall dieser Poly(etherketon)e die vorläufige Identifikation des kritischen Subsegments, das den Gastransport kontrolliert.

Im Einklang mit dieser Interpretation weisen die Polymere 1, 2, 4-9 mit einer Gruppe X, die einen Winkel kleiner  $180^\circ$  zwischen den benachbarten Phenylringen erlaubt, die gleiche Selektivität auf. Mit  $X = \text{—}$  (Polymer 3) wird das kritische Segment um den Durchmesser eines Phenylringes verlängert. Folglich öffnen sich durch thermisch angeregte Bewegungen dieses Segments größere Sprungkanäle, und die Selektivität sinkt. Gleichzeitig folgen die Permeabilitätskoeffizienten tendenziell dem sterischen Anspruch der Gruppe X: je größer X, desto größer die Permeabilitätskoeffizienten. Dies ist eine notwendige Konsequenz der Position von X innerhalb des kritischen Subsegments, da dieses Segment den Abstand der Indangruppen und damit zu einem wesentlichen Teil die Abmessungen der Lücken zwischen den Polymerketten bestimmt. Mit steigendem sterischen Anspruch von X steigt somit der den Gasteilchen zugängliche Anteil des freien Volumens und damit die Permeabilitätskoeffizienten. Aus diesem Grund wurden folgende Segmentbewegungen als entscheidend postuliert:

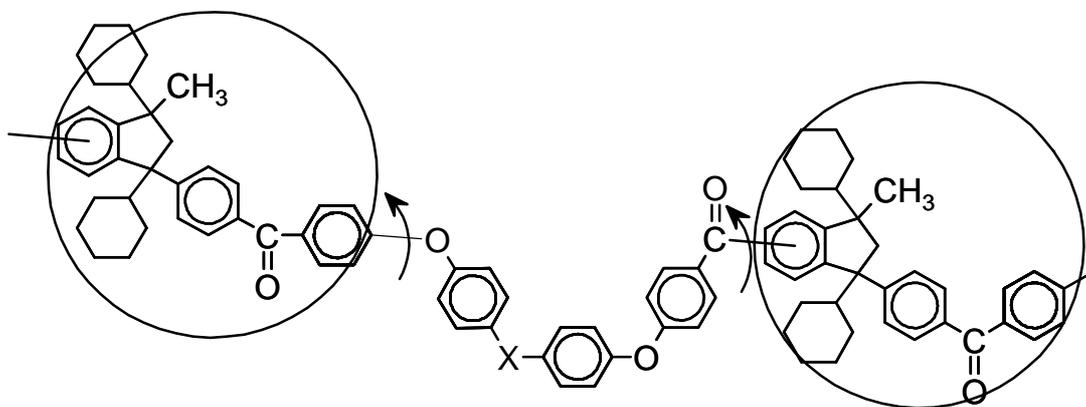


Abbildung 3.2: Für die Gastrennung entscheidende Segmentbewegungen.

Die ermittelten Permeabilitäten und Selektivitäten der Poly(etherketon)e konnten die Robeson-„Grenzgerade“, eine empirisch ermittelte obere Grenze der Permeabilitäten und Selektivitäten<sup>21</sup>, nicht überschreiten.

An strukturell ähnlichen Poly(etherimid)en wurde auch untersucht<sup>75</sup>, welchen Einfluss die Substitution von zwei Methylgruppen des Indanbausteins durch große, sperrige

Cyclohexylgruppen auf die Membraneigenschaften hat. Dabei zeigte sich, dass die cyclohexylsubstituierten Polymere oft schlechtere oder zumindest nicht wesentlich bessere Permeabilitäten und Selektivitäten aufweisen. Daraus folgt also, dass die Cyclohexylgruppen keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die für die Selektivität verantwortlichen Segmentbewegungen haben. Dies steht ebenfalls im Einklang mit dem Postulat eines definierten Segments zwischen den Indangruppen, das den Gastransport bestimmt, da in diesem Modell die Indangruppen nicht Teil des kritischen Segments sind. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit wieder der leichter zugänglich trimethylsubstituierte Indanbaustein verwendet.

Ein Hauptproblem der Synthese liegt bei diesen Verbindungen in der Reinigung des Indanmonomeres, welches nur durch aufwendige Säulenchromatographie und anschließende Sublimation in für die Polykondensation ausreichender Reinheit gewonnen werden kann. Aus diesem Grund wurde für die vorliegende Arbeit ein neuer Syntheseweg geplant.

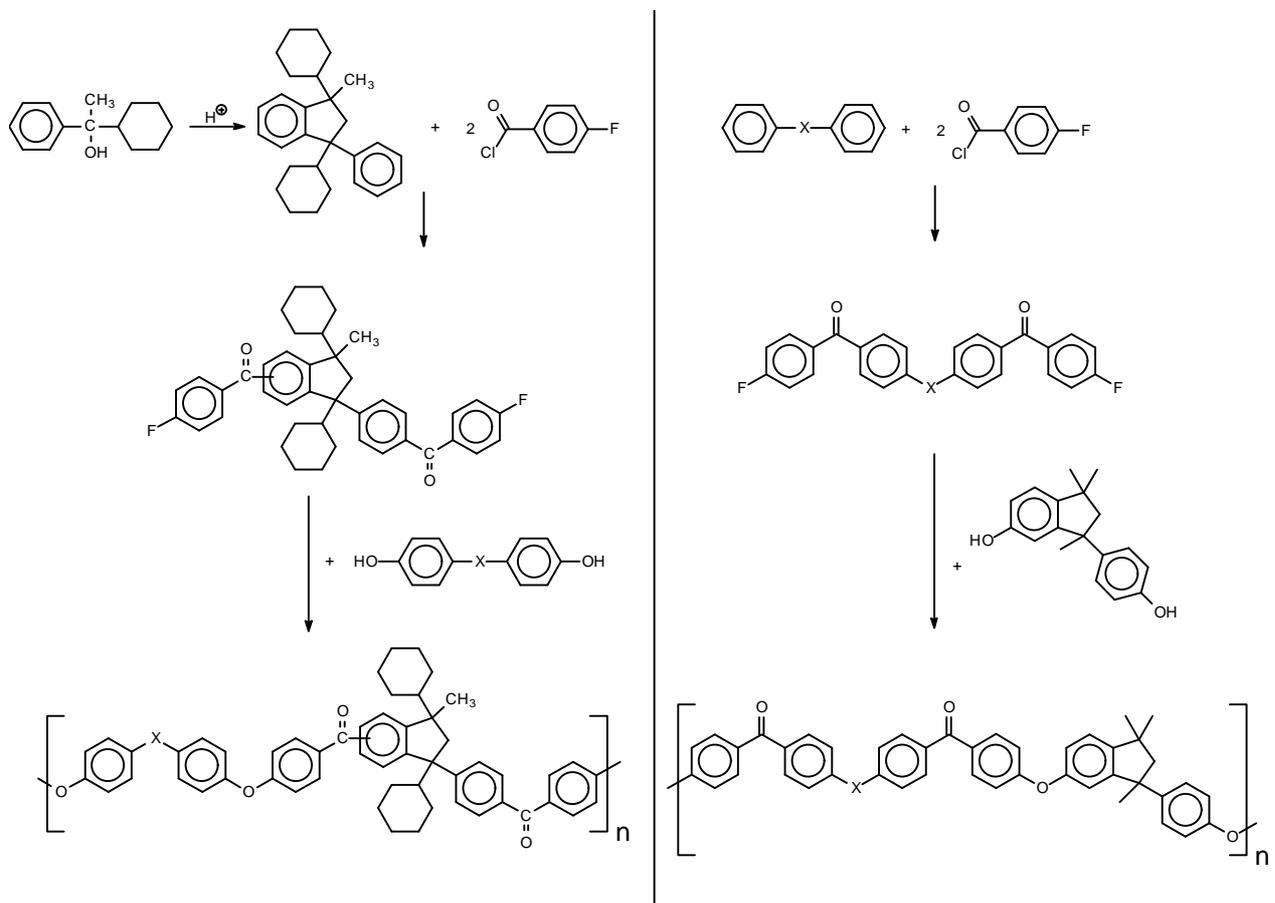


Abbildung 3.3: Vergleich von altem (links) und neuem Syntheseweg.

Der Vorteil des neuen Syntheseweges sollte darin liegen, dass die Fluormonomere durch Umkristallisation leicht zu reinigen sind und ferner keine Stereoisomere gebildet werden und somit die Polymere eine definiertere Struktur besitzen. Allerdings vertauscht sich die Abfolge der Carbonyl- und Ethergruppierungen. Da aber die Geometrie der resultierenden Polymere sehr ähnlich ist und auch die Anzahl der Carbonyl- und Ethergruppen gleich bleibt, sollten die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Polymere sehr ähnlich sein. So ist bekannt, dass Poly(etherketon)e ohne Indangruppen, die sich nur in der Abfolge von Carbonyl- und Ethergruppierungen unterscheiden, sogar Cokristallisieren, was für unterschiedliche Polymere sehr ungewöhnlich ist.

Ziel der Arbeit war es, auf dem neuen Syntheseweg vergleichbare Polymere zu synthetisieren und zu zeigen, dass die gewonnene Vorstellung zur Gastrennung auch auf diese Verbindungen übertragbar ist. Ferner sollte die Segmentbeweglichkeit durch Einführung von Methylgruppen in ortho-Position zu den Etherbrücken verringert werden um die Vermutung über die entscheidenden Segmentbewegungen zu erhärten. Eine Verkürzung der Wiederholungseinheit um einen bzw. zwei Phenylgruppen sollte ebenfalls zur Verifizierung der Modellvorstellung beitragen. Durch Untersuchung der Gastrennungseigenschaften all dieser Polymere ist ein tiefergehendes Verständnis der molekularen Vorgänge bei der Permeation von Gasen durch eine dichte Polymermembran zu erwarten.

## 4 Monomersynthese

Alle Bis-Fluor-Monomere wurden durch Friedel-Crafts-Acylierung der entsprechenden Diphenyl-Verbindung mit 4-Fluorbenzoylchlorid, 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid oder 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid dargestellt. Das Reaktionsschema ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

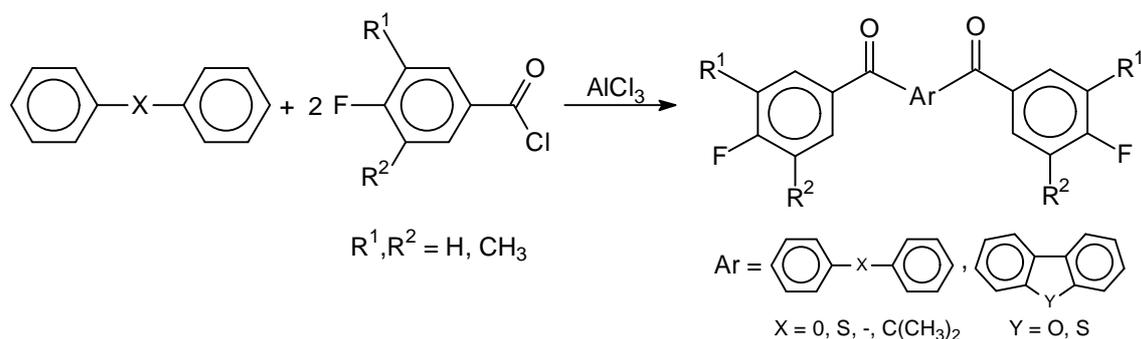


Abbildung 4.1: Reaktionsschema der Monomersynthese.

Während 4-Fluorbenzoylchlorid käuflich zu erwerben ist, mussten die beiden anderen Säurechloride zunächst hergestellt werden.

### 4.1 Synthese der Säurechloride

#### 4.1.1 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid

Die Darstellung von 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid erfolgt in einer dreistufigen Synthese in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>76</sup>.

Der erste Schritt ist die Bildung von 4-Fluor-3-methylacetophenon aus o-Fluortoluol und Acetylchlorid in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator.

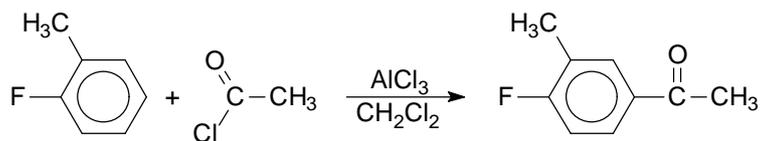


Abbildung 4.2: Darstellung von 4-Fluor-3-methylacetophenon.

Dem Ort der Substitution am aromatischen Ring ist dabei besonderes Interesse zu widmen, denn beide Substituenten dirigieren das angreifende Elektrophil in ortho- oder para-Stellung zu ihrer eigenen Position. Es sind also grundsätzlich vier verschiedene Isomere denkbar, wobei jeweils der Angriff in para-Stellung aus sterischen Gründen wahrscheinlicher ist, die Isomere 1 und 2 also begünstigt sein sollten.

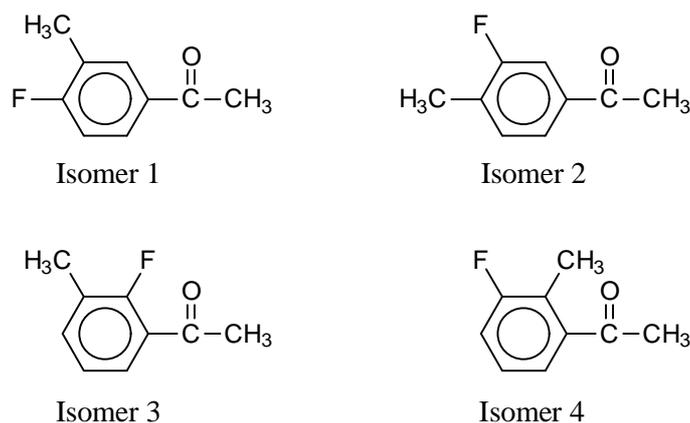


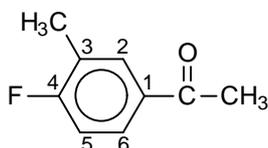
Abbildung 4.3: Mögliche Isomere bei der Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Fluortoluol.

Eine Unterscheidung der Isomeren ist durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich. Mit Hilfe von Inkrementtabellen<sup>77</sup> kann für jedes Substitutionsmuster die chemische Verschiebung der drei aromatischen Protonen berechnet werden. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen.

Tabelle 4.1: Berechnete  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der 4 möglichen Isomere in ppm.

	Isomer 1	Isomer 2		Isomer 3	Isomer 4
2-H	7,68	7,50	4-H	7,27	7,09
5-H	7,02	7,20	5-H	7,08	7,18
6-H	7,66	7,56	6-H	7,66	7,56

Das gemessenen Spektrum weist im aromatischen Bereich ein Triplett mit Intensität Eins bei 7,03 ppm und ein Multipllett mit einer Intensität von zwei Protonen bei 7,73-7,80 ppm auf. Ansonsten sind keine Signale im aromatischen Bereich zu beobachten. Vergleicht man dies mit den berechneten Werten, so wird deutlich, dass ausschließlich Isomer 1 und somit die gewünschte Verbindung 4-Fluor-3-methyl-acetophenon gebildet wurde. Bestätigt wird dies durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, das ebenfalls sehr gut mit dem aus Inkrementtabellen<sup>77</sup> berechneten übereinstimmt.

Tabelle 4.2: Berechnete und gemessene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von 4-Fluor-3-methyl-acetophenon in ppm.

	berechnet	gemessen
1	132,9	133,3
2	130,9	132,1
3	124,6	125,3
4	168,4	164,4
5	115,3	115,1
6	127,1	128,3

Aus 4-Fluor-3-methylacetophenon wird durch Oxidation mit Brom in alkalischer Lösung, der sogenannten Haloformreaktion, die 4-Fluor-3-methylbenzoesäure

gewonnen. Dies stellt eine gängige Reaktion zur Oxidation von Methylketonen zur Säure unter Verlust eines Kohlenstoffatoms dar<sup>78</sup>.

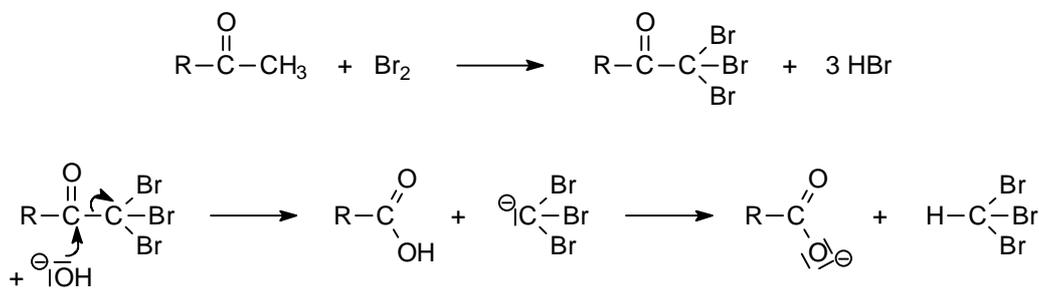


Abbildung 4.4: Reaktionsmechanismus der Haloformreaktion.

Die durch die Carbonylgruppe aktivierte Methylgruppe wird zunächst perhalogeniert. Das dabei gebildete Trihalogenmethylderivat ist äußerst stark polarisiert und unterliegt sehr leicht einer alkalischen Hydrolyse zur Carbonsäure und dem entsprechenden Haloform.

Die Reaktion läuft unter sehr milden Bedingungen ab und liefert die Säure in akzeptabler Ausbeute (ca. 65%). Auch kann die Säure einfach aus der Reaktionsmischung isoliert werden, da sie beim Ansäuern als weißer Feststoff ausfällt, der nach Trocknung und Umkristallisation aus Toluol für die weitere Umsetzung eingesetzt werden kann.

Die Darstellung des Säurechlorides erfolgt in einer Standardreaktion mit Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss. Die Reaktion, die ohne Lösungsmittel in einem Überschuss Thionylchlorid durchgeführt wird, liefert nach der destillativen Reinigung das gewünschte Säurechlorid 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid in einer Ausbeute von über 90%.

Die Gesamtausbeute über die drei Synthesestufen beträgt ausgehend von 2-Fluortoluol rund 53,2%.

### 4.1.2 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid ebenfalls in drei Stufen, ausgehend von 2-Fluor-m-xylol.

Der erste Schritt ist wiederum die Darstellung des entsprechenden Acetophenon Derivates durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetylchlorid. Auch hier sind wieder zwei Isomere denkbar, da die dirigierende Wirkung der vorhandenen Substituenten alle drei verfügbaren Positionen möglich machen würde. Allerdings ist schon aus sterischen Gründen eine Reaktion in o-Position zu einer der Methylgruppen nicht zu erwarten.

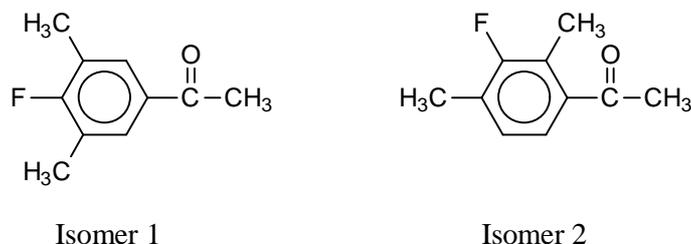


Abbildung 4.5: Mögliche Isomere bei der Friedel-Crafts-Acylierung

Auch in diesem Fall ist eine eindeutige Zuordnung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich. Für Isomer 1 ist, nach den Inkrementtabellen<sup>77</sup>, ein Signal im aromatischen Bereich bei 7,45 ppm zu erwarten, wohingegen Isomer 2 zwei Signale bei 6,96 und 7,39 ppm liefern müsste. Betrachtet man das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes so zeigt sich nur ein Signal im aromatischen Bereich bei 7,58 ppm, mit einer Intensität von zwei Protonen. Somit ist eindeutig nur Isomer 1, 3,5-Dimethyl-4-fluoracetophenon gebildet worden. Bestätigt wird dies auch durch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, das ebenfalls nur vier Signale im aromatischen Bereich zeigt, wie für Isomer 1 zu erwarten ist, und nicht sechs, wie für Isomer 2 zu erwarten wäre.

Die weiteren Schritte verlaufen vollkommen analog zur Synthese von 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid. Zunächst wird, über die oben beschriebene Bromoformreaktion, die entsprechende 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoesäure gebildet.

Diese wird, nach Umkristallisation aus Toluol, mit Thionylchlorid zum gewünschten 3,5-Dimethyl-4-fluorbenoylchlorid umgesetzt.

In diesem Fall beträgt die Gesamtausbeute über die drei Stufen 49,3%.

## 4.2 Synthese der Fluormonomere

### 4.2.1 Synthese der Monomere mit $R^1 = R^2 = H$

Um die in dieser Arbeit hergestellten Polymere mit den früheren Arbeiten<sup>74</sup> vergleichen zu können, sollten gleiche Gruppen X (vgl. Abb. 3.1) verwendet werden. Dazu mussten entsprechende Difluormonomere synthetisiert werden. Diese sind wie bereits erwähnt durch Friedel-Crafts-Acylierung der entsprechenden Diphenyle zugänglich.

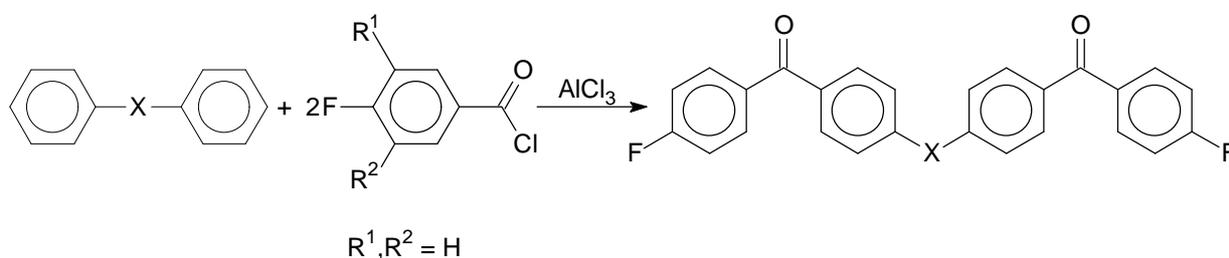


Abbildung 4.6: Allgemeines Schema zur Synthese der Monomere mit  $R^1 = R^2 = H$ .

Allerdings sind nur die Verbindungen mit  $X = O, S, —$  und  $C(CH_3)_2$  leicht zugänglich. Für  $X = C(CF_3)_2$  und die beiden Cyclohexylderivate (Polymer-Nr. 5 und 7 in Abb. 3.1) müssten die Diphenylverbindungen erst aufwendig synthetisiert werden, weshalb hier darauf verzichtet wurde. Die Monomere mit  $X = CO$  bzw.  $SO_2$  sind über diese Reaktion überhaupt nicht zugänglich, da die Ausgangsverbindungen Benzophenon bzw. Diphenylsulfon unter Friedel-Crafts Bedingungen nicht reaktiv sind.

Die Friedel-Crafts-Acylierung ist die wichtigste Synthesemethode für aromatische und aromatisch-aliphatische Ketone. Als Acylierungsmittel werden Säurechloride, Säureanhydride und selten Carbonsäuren verwendet, wobei die Säurechloride die mit Abstand reaktivsten sind. Durch Wechselwirkung des Säurechlorides mit dem Friedel-Crafts-Katalysator, in der Regel Aluminiumchlorid, bilden sich die folgenden, eigentlichen elektrophilen Agenzien.

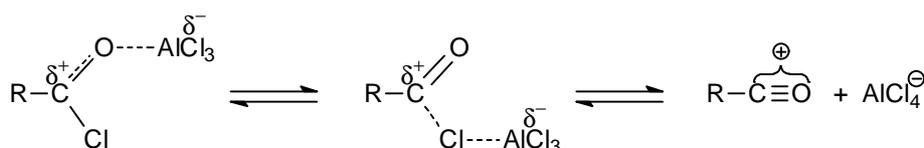


Abbildung 4.7: Elektrophile Agenzien der Friedel-Crafts-Acylierung.

Die Lage des Gleichgewichts hängt dabei von der Art des Lösungsmittels und vom Reaktionspartner ab. Da die als Zwischenverbindung auftretenden Komplexe sehr voluminös sind, erhält man bei der Acylierung monosubstituierter Benzole praktisch ausschließlich die p-Verbindung.

Entscheidend für die Wahl der Reaktionsbedingungen ist auch die Art des Aromaten. Im Falle von Diphenylether und Diphenylsulfid (X = O, S) ist der Benzolring durch mesomere Effekte elektronenreicher und somit stark aktiviert, weshalb die Reaktion hier bei milden Bedingungen (5-6 Stunden Rückfluss in Dichlormethan) durchgeführt werden kann und ohne Probleme zu den gewünschten Disubstitutionsprodukten, 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylether und 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylsulfid führt. Beide Reaktionen verlaufen mit guten Ausbeuten von ca. 75% nach der Reinigung.

Bei 2,2-Diphenylpropan (X = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) als aromatischer Komponente liegt nur noch eine schwache, induktive Aktivierung vor, weshalb unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Ausbeute an 2,2-Di-(4'-(4''-fluorbenzoyl)-phenyl)-propan auf ca. 43% abfällt.

Bei der Reaktion mit Biphenyl (X = —), das ebenfalls leicht induktiv aktiviert ist, beobachtet man dagegen unter diesen Bedingungen nur Monosubstitution zu 4-Phenyl-4'-fluorbenzophenon. Erklärbar ist dies durch eine Deaktivierung des zweiten

Benzolringes durch die Erstsitution, da sich eine mesomere Grenzstruktur formulieren lässt, in der eine positive Ladung am aromatischen Ring auftritt.

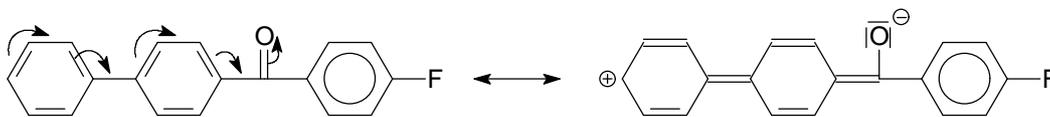


Abbildung 4.8: Mögliche mesomere Grenzstruktur von 4-Phenyl-4'-fluorbenzophenon.

Die Formulierung einer solchen Grenzstruktur ist bei den anderen bisher betrachteten Diphenylen nicht möglich. Um das gewünschte Monomer dennoch herzustellen, musste zu höheren Temperaturen und damit zu einem anderen Lösungsmittel übergegangen werden. Die Wahl fiel auf das bei 83°C siedende 1,2-Dichlorethan. Damit konnte, nach 6 Stunden Rückfluss, 4,4'-Bis-(4"-fluorbenzoyl)biphenyl isoliert werden, allerdings nur in geringer Ausbeute (ca. 17%). Dies liegt, neben der bereits erwähnten Deaktivierung der Zweitsubstitution, auch daran, dass bei Temperaturen über 50°C Halogenkohlenwasserstoffe unter diesen Bedingungen selbst in Reaktion treten<sup>79</sup> und somit vermehrt Nebenprodukte zu beobachten sind. Da das Monomer dennoch in ausreichender Menge hergestellt werden konnte wurde auf eine weitere Optimierung der Reaktion, z. B. durch Variation des Lösungsmittels, verzichtet.

Das Interesse galt auch der Synthese von Monomeren, die eine Versteifung der Polymerhauptkette erzeugen und dennoch in der Gruppe X einen Winkel kleiner 180° beinhalten. Vielversprechende Ausgangsverbindungen sind dabei Dibenzofuran und Dibenzothiophen. Diese Verbindungen kombinieren die Steifheit des Biphenyls mit einem Winkel in X bzw. Y kleiner 180°.

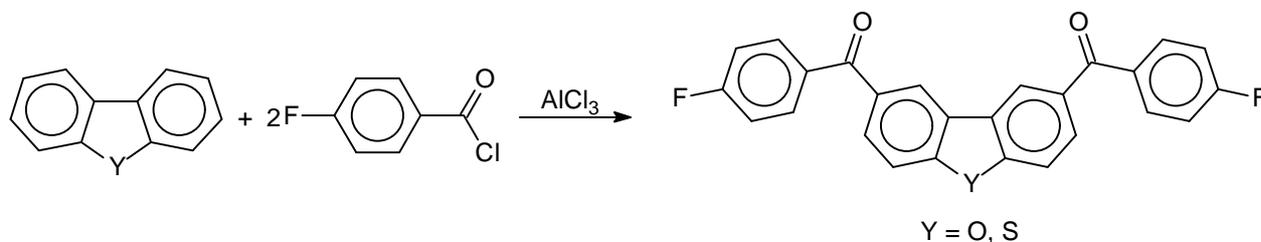


Abbildung 4.9: Schema der Synthese der Monomere mit Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen Einheiten.

Schwierig ist allerdings die Bestimmung des Substitutionsmusters, da auf Grund der dirigierenden Wirkung der beiden Substituenten sowohl die Substitution in 2- als auch in 3- Position denkbar ist.

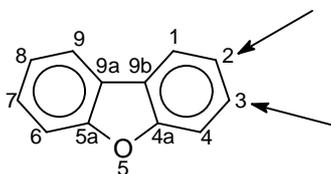


Abbildung 4.10: Mögliche Positionen der Acylierung in Dibenzofuran.

Eine Unterscheidung mittels NMR-Spektroskopie ist nicht ohne weiteres möglich, da in beiden Fällen sehr ähnliche Spektren zu erwarten sind. Allerdings hat sich bei der Untersuchung der Acylierung mit Benzoylchlorid gezeigt, dass die partielle Ratenkonstante für die Reaktion in 2-Position rund 12 mal höher ist als für die Reaktion in 3-Position<sup>80</sup>. Es kann somit auch hier davon ausgegangen werden, dass weit überwiegend Substitution in 2- und 8-Position erfolgt. Es ist aber auch eine stark verminderte Reaktivität im Vergleich zum Diphenylether zu beobachten, weshalb wieder zu höheren Temperaturen und damit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel übergegangen werden musste. Dennoch konnte das gewünschte Produkt, 2,8-Bis-(4-fluorbenzoyl)dibenzofuran, nur in sehr bescheidener Ausbeute (8%) gewonnen werden. Der Grund für die verminderte Reaktivität liegt zum Einen in der Tatsache, dass die 2-Position zwar in p-Stellung zum Heteroatom liegt, aber gleichzeitig auch in m-Stellung zur Phenyl-Gruppe, die diese Position deaktiviert. Der Hauptgrund ist aber wohl das freie Elektronenpaar am Sauerstoff, welches in Resonanz tritt und somit einen Teil des aromatischen Charakters auf den Fünfring überträgt<sup>81</sup>, wodurch der angrenzende Benzolring an Nucleophilie verliert. Es ist bekannt, dass die Reaktivität an den 2- und 4-Positionen in Dibenzofuran verglichen mit den para- und ortho-Positionen in Diphenylether deutlich geringer ist<sup>80</sup>.

Bei der Umsetzung von Dibenzothiophen sind die entsprechenden Beobachtungen zu machen. Auch hier wird 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel benötigt um die gewünschte Verbindung zu erhalten, wobei die Ausbeute mit 9% ebenfalls gering ist.

Die Aufarbeitung der verschiedenen Monomere gestaltet sich sehr unterschiedlich. 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylether, 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylsulfid und 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)biphenyl sind sehr schwer lösliche Verbindungen, die bei der Hydrolyse des Komplexes mit dem Katalysator  $\text{AlCl}_3$  als weiße Feststoffe aus der Reaktionsmischung ausfallen. Sie sind in fast allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Nur hochsiedende amidische Lösungsmittel, wie z.B. NMP, DMAc oder DMF sind in der Lage, die Verbindungen bei niedriger Konzentration zu lösen. Zur weiteren Reinigung muss aus DMF umkristallisiert werden, wobei das Problem besteht, alle Lösungsmittelreste aus den so erhältlichen farblosen Kristallen zu entfernen. Dies geschieht am besten durch intensives Waschen mit Diethylether und anschließender Trocknung im Vakuum. Die Unlöslichkeit erschwert auch die analytische Untersuchung der Monomere.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind nur unter Schwierigkeiten zu erhalten und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind gar nicht zugänglich. Mit Hilfe der MALDI-TOF-Spektroskopie gelang dennoch eine zweifelsfreie Identifizierung der Verbindungen. In allen Fällen entsprach das Spektrum genau der Simulation.

Bei den anderen drei Monomeren, 2,2-Di-(4-(4'-fluorbenzoyl)-phenyl)-propan, 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzofuran und 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzothiophen, stellten sich diese Probleme nicht und sie konnten nach der üblichen Methode<sup>79</sup> aufgearbeitet werden und durch Umkristallisation aus Isopropanol, Cyclohexan oder Toluol gereinigt werden.

### 4.2.2 Synthese der Monomere mit Methylgruppen in o-Position zum F-Substituenten

Die Synthese dieser Monomere verläuft prinzipiell nach dem gleichen Mechanismus, nur werden die methylsubstituierten Säurechloride als Acylierungsmittel verwendet. Betrachtet man sich den eigentlich aktiven Komplex des Säurechlorides mit dem Katalysator genauer, so stellt man dennoch kleinere Abweichungen fest.

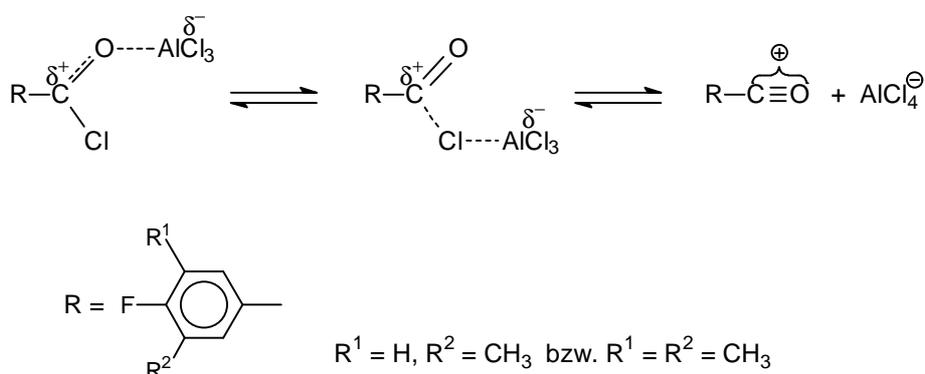


Abbildung 4.11: Aktiver Säurechlorid-Katalysator-Komplex

Die Methylsubstituenten sorgen durch ihren induktiven Effekt dafür, dass der aromatische Ring des Säurechlorides elektronenreicher wird im Vergleich zum methylgruppenfreien 4-Fluorbenzoylchlorid. Dadurch ist der Rest R in Abbildung 4.11 besser in der Lage, die positive Partialladung am Carbonyl-Kohlenstoff zu stabilisieren. Dies hat aber wiederum zur Folge, dass der gesamte Komplex weniger reaktiv ist und somit die Acylierung zumindest leicht erschwert sein sollte. Dieser Effekt sollte sich vom einfach zum zweifach substituierten Säurechlorid verstärken.

Bei der Umsetzung von 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid als Säurechlorid und Diphenylether bzw. Diphenylsulfid als aromatischer Komponente macht sich die reduzierte Aktivität noch kaum bemerkbar. Man erhält die beiden Monomere 4,4'-Bis-(4''-fluor-3''-methyl-benzoyl)diphenylether und 4,4'-Bis-(4''-fluor-3''-methylbenzoyl)-diphenylsulfid ohne Probleme unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung mit 4-Fluorbenzoylchlorid. Bei der Umsetzung von Diphenylether empfiehlt sich allerdings der Einsatz von 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel um höhere Ausbeuten

zu erreichen. Insgesamt sind die Ausbeuten etwas geringer und betragen nur noch rund 70%. Die Verbindungen fallen wiederum bei der Hydrolyse als Feststoffe aus und können aus DMF umkristallisiert werden.

Versucht man, Biphenyl mit 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid zur Reaktion zu bringen, so erkennt man, dass die Verminderung der Reaktivität des Säurechlorides in Verbindung mit dem oben beschriebenen Effekt ausreicht, die Bildung des gewünschten Monomers zu verhindern. Auch 2,2-Diphenylpropan lässt sich nicht mehr zur gewünschten Verbindung umsetzen.

Noch deutlichere Auswirkungen hat der Reaktivitätsverlust beim Einsatz von 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid. Hier muss in jedem Fall zu höheren Reaktionstemperaturen, und damit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel, gegangen werden, um die gewünschten Produkte zu erhalten. Dennoch gehen die Gesamtausbeuten deutlich zurück und man erhält 4,4'-Bis-(3",5"-dimethyl-4"-fluorbenzoyl)diphenylether und 4,4'-Bis-(3",5"-dimethyl-4"-fluorbenzoyl)diphenylsulfid nur noch zu rund 40%.

Die Methylgruppen haben auch einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Die einfach methylierten Monomere sind ebenfalls sehr schwer löslich und besitzen vergleichbare Schmelzpunkte wie die Monomere ohne Methylgruppen. Die zweifach methylierten Verbindungen sind dagegen gut löslich in vielen organischen Lösungsmitteln und die Schmelzpunkte liegen um ca. 70-80°C tiefer (vgl. Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Vergleich der Schmelzpunkte und Ausbeuten der hergestellten Monomere.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Schmelzpunkt/°C	Ausbeute/%
H	H		216	76
H	H		228	73
H	H		267	17
H	H		162	43
H	H		202	8
H	H		237	9
CH <sub>3</sub>	H		210	69
CH <sub>3</sub>	H		229	69
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		136	42
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		161	38

Mit Hilfe der Friedel-Crafts-Acylierung konnte eine Reihe von verschiedenen Difluormonomeren synthetisiert und charakterisiert werden, die eine strukturelle Variation der daraus hergestellten Polymere und damit eine gezielte Interpretation der Gastrennungseigenschaften erlauben.

### 4.2.3 Synthese der „verkürzten“ Monomere

Ziel der Arbeit war es auch, die Wiederholungseinheit der Polymere um eine Phenylgruppe zu verkürzen. Dazu mussten Difluoromomere synthetisiert werden, die ebenfalls einen aromatischen Ring weniger enthalten. Auch hier ist die Friedel-Crafts-Acylierung die Methode der Wahl. Allerdings kann nicht 4-Fluorbenzoylchlorid mit Benzol umgesetzt werden, da die synthetische Bedeutung dieser Reaktion ja gerade im Ausbleiben einer Mehrfachsubstitution, die hier gewünscht wäre, liegt. Deshalb muss Fluorbenzol mit Terephthalsäuredichlorid zur Reaktion gebracht werden.

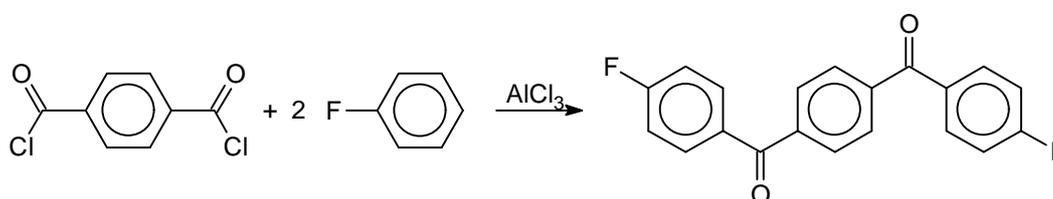


Abbildung 4.12: Darstellung des „verkürzten“ Monomers 1,4-Bis-(4'-fluorphenyl)benzol.

Die Reaktionsbedingungen sind identisch mit den oben beschriebenen (vgl. Kap. 4.2.1). Die Reaktion liefert allerdings nur eine Ausbeute von 38%. Das Produkt fällt ebenfalls bei der Hydrolyse aus, ist aber dennoch besser löslich als die oben beschriebenen Verbindungen und kann deshalb aus Isopropanol umkristallisiert werden.

Zur Analyse der Gastrennungseigenschaften war es auch von Interesse, einen anderen Winkel in das „verkürzte“ Polymer einzuführen. Dazu musste das Substitutionsmuster am mittleren Benzolring verändert werden. Dies geschah durch Verwendung von Isophthalsäuredichlorid, an Stelle von Terephthalsäuredichlorid, unter gleichen Reaktionsbedingungen.

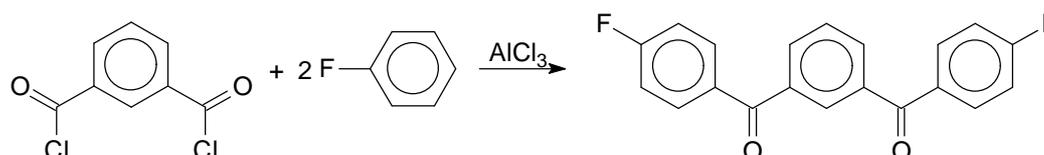


Abbildung 4.13: Synthese von 1,3-Bis-(4'-fluorphenyl)benzol.

---

In diesem Fall beträgt die Ausbeute nur noch 30%, allerdings ist das Produkt besser löslich und fällt daher nicht bei der Hydrolyse aus, sondern muss nach der üblichen Methode<sup>26</sup> aufgearbeitet werden.

## 5 Synthese und Charakterisierung der Polymere

### 5.1 Grundlagen der Polykondensation

Polymere werden klassisch in zwei Gruppen eingeteilt, die Polykondensate, bei deren Darstellung in jedem Schritt ein kleines Molekül (z.B. Wasser) abgespalten wird, und die Polymerisate, die in einer Kettenreaktion gebildet werden und bei deren Darstellung keinerlei Abspaltung stattfindet. Diese Einteilung wurde 1929 durch Carothers eingeführt<sup>82</sup>.

Polyadditionen, z.B. die Reaktion von Diolen mit Diisocyanaten zu Polyurethanen, bei denen während der Reaktion kein Kondensat freigesetzt wird, fallen kinetisch gesehen ebenfalls in den Bereich der Polykondensate und werden deshalb nach einer IUPAC-Empfehlung nicht von diesen unterschieden.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Polykondensation angewendet, weshalb diese Art der Polymerdarstellung näher erläutert werden soll.

Bei der Polykondensation reagieren Monomere mit geeigneten funktionellen Gruppen in einer stufenweise ablaufenden Reaktion zu Makromolekülen. Zu Beginn der Reaktion werden dabei erst Oligomere mit denselben funktionellen Endgruppen wie die Monomere gebildet, die dann gegen Ende der Reaktion zu Polymeren verknüpft werden. Jeder Reaktionsschritt der Oligomere mit einem Monomer oder der Oligomere untereinander benötigt dieselbe Aktivierungsenergie, da man davon ausgeht, dass die Reaktivität der funktionellen Gruppen praktisch unabhängig von der Kettenlänge ist. Bei Polykondensationen tritt ein charakteristisches Stufenwachstum auf, wobei der Polymerisationsgrad und damit die Molmasse eine Funktion des Umsatzes der funktionellen Gruppen darstellt. Je größer der Umsatz, desto größer ist auch der Polymerisationsgrad. Diese Umsatzabhängigkeit ist auch ein Hauptunterschied zu Polymeren die durch Kettenreaktionen aufgebaut werden, da bei diesen eine gänzlich andere Umsatzabhängigkeit zu beobachten ist. Der Polymerisationsgrad steigt dort nicht mit dem Umsatz, sondern fällt sogar.

Zur Synthese von linearen Polykondensaten sind grundsätzlich zwei Arten von Monomeren einsetzbar:

- AB-Monomere, die zwei verschiedene funktionelle Gruppen tragen, die miteinander reagieren können. Man spricht dann von Selbstkondensation.
- AA- und BB-Monomere, mit jeweils gleichen funktionellen Gruppen. In diesem Fall spricht man von Fremdkondensation.

Da in dieser Arbeit ausschließlich Fremdkondensationen durchgeführt wurden, soll nur dieser Fall näher betrachtet werden.

Nach Carothers ist der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  und damit die mittlere Molmasse  $\bar{M}_n$  eine Funktion des Umsatzes  $p$  und des stöchiometrischen Verhältnisses  $q$  der funktionellen Gruppen zu Beginn der Reaktion. Dieser Zusammenhang wird in der Carothers-Gleichung mathematisch erfaßt<sup>82</sup>:

$$\bar{P}_n = \frac{1+q}{1+q-2pq}$$

Mit  $1 \geq p \geq 0$  und  $1 \geq q \geq 0$ .

Gleichung 5.1: Carothers-Gleichung zur Polykondensation.

Einen großen Einfluss auf die Molmasse übt das Verhältnis der funktionellen Gruppen aus. Schon bei einem Überschuss von nur 2 Molprozent ( $q = 48/50 = 0,96$ ) eines der Reaktanden kann selbst bei 100% Umsatz nur mehr ein Polymerisationsgrad von  $\bar{P}_n = 49$  erreicht werden.

Liegen die funktionellen Gruppen während der gesamten Reaktion im exakten Verhältnis von 1:1 vor, gilt also  $q = 1$ , so vereinfacht sich die Carothers-Gleichung zu:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p}$$

Gleichung 5.2: Vereinfachte Carothers-Gleichung für  $q = 1$ .

Die graphische Darstellung dieser Funktion zeigt Abbildung 5.1 am Beispiel der Poly(ethylterephthalat)-Synthese.

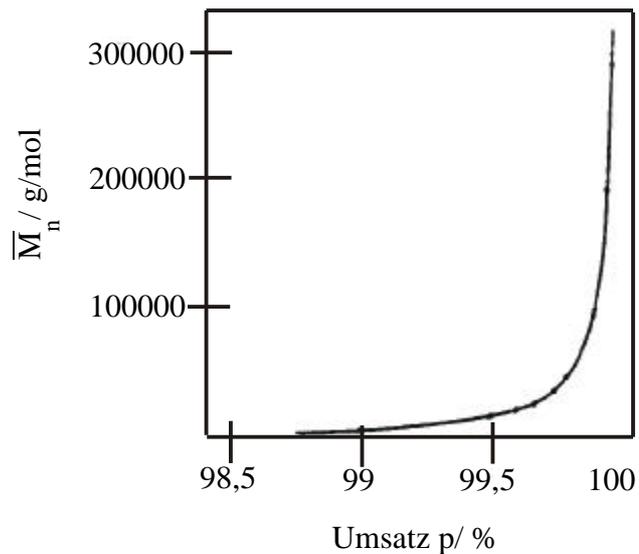


Abbildung 5.1: Molmasse von Poly(ethylterephthalat) als Funktion des Umsatzes der Polykondensation von AA- und BB-Monomeren.

Die graphische Darstellung zeigt besonders deutlich, dass hohe Molmassen bei einer Polykondensation nur bei nahezu vollständigem Umsatz erreicht werden.

Unabdingbare Voraussetzungen für eine erfolgreiche Polykondensation sind deshalb höchste Reinheit der Monomere, exakte Stöchiometrie der funktionellen Gruppen und der Ausschluss von Nebenreaktionen. Erfahrungsgemäß reicht aber ein Polymerisationsgrad von etwa 100 aus, um ausreichende mechanische Eigenschaften und Filmbildungsfähigkeit zu gewährleisten. Nach Carothers ist dies bei einem Umsatz von 99% erreicht.

Mögliche Ausführungsformen der Polykondensation sind<sup>42</sup>:

- Festkörperpolykondensation
- Grenzflächenpolykondensation
- Lösungspolykondensation
- Schmelzpolykondensation
- Suspensions- oder Dispersionskondensation.

Die Lösungspolykondensation wird in einem Lösungsmittel, das sowohl die Monomere als auch das Polymer löst, durchgeführt. Die Konzentration der Reaktionspartner sollte dabei so hoch wie möglich sein. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei zu hohen Konzentrationen keine effektive Durchmischung mehr erreicht

werden kann, weshalb sich eine Konzentration von ca. 15% als idealer Kompromiss herausgestellt hat. Grundsätzlich sollte diese Art der Polykondensation unter Schutzgas durchgeführt werden, um Oxidationsreaktionen zu unterdrücken. Die niedermolekularen Kondensate können bei dieser Methode meist leicht entfernt werden. Alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymere wurden nach diesem Verfahren hergestellt.

## 5.2 Aromatische Poly(etherketon)e

### 5.2.1 Struktur, Eigenschaften und Anwendungen

Als Poly(aryletherketon)e bezeichnet man Polymere, die aus aromatischen oder heteroaromatischen Bausteinen aufgebaut sind, die über Keto- und Etherbindungen miteinander verknüpft sind. Die einzelnen Vertreter unterscheiden sich in ihrem chemischen Aufbau nur durch die Abfolge und den Anteil an Keto- und Etherbindungen. Sind die Polymere nur aus Keto- und Ethergruppen sowie Phenylringen mit 1,4-Substitution aufgebaut, so können sie durch Aufzählen der Keto- und Ethergruppen in der Reihenfolge ihres Auftretens in der Wiederholungseinheit als Poly(etherketon) (PEK), Poly(etheretherketon) (PEEK), Poly(etherketonketon) (PEKK) usw. bezeichnet werden, wie in Abbildung 5.2 dargestellt.

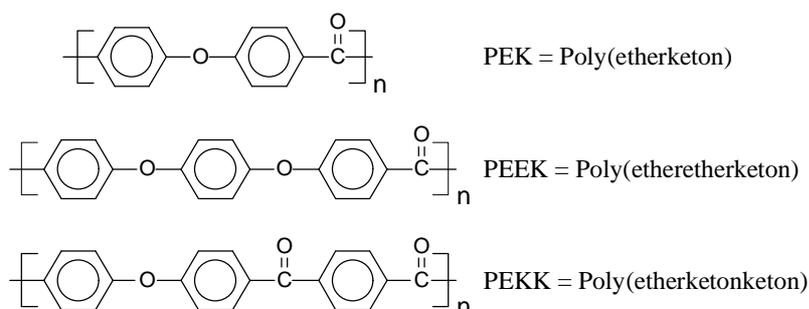
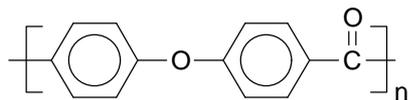


Abbildung 5.2: Einige Poly(etherketon)e und ihre Bezeichnung.

Diese Benennungsweise ist allerdings von der IUPAC nicht anerkannt und versagt auch, sobald andere Gruppen im Polymer enthalten sind.

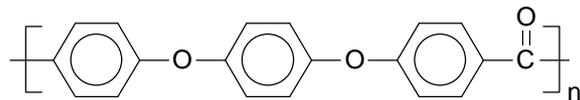
Zahlreiche Poly(etherketon)e waren bis vor kurzem unter verschiedenen Namen im Handel erhältlich. In Abbildung 5.3 werden einige Beispiele und ihre Handelsnamen gezeigt. Allerdings wird heute nur noch PEEK vertrieben.



PEK

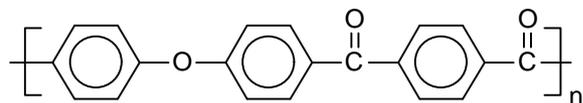
1972-1976: Stilan<sup>®</sup> (Raychem Corporation)

1984: Victrex<sup>®</sup> (Imperial Chemical Industries ICI)

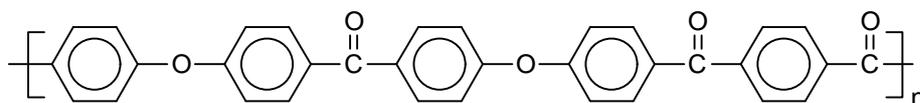


PEEK

ab 1982: Victrex PEEK<sup>®</sup> (Victrex Inc.)



PEKK (DuPont)



PEKEKK

Ultra PEK<sup>®</sup> (BASF)

Abbildung 5.3: Beispiele für im Handel erhältliche Poly(etherketon)e.

Die gute thermische Stabilität wird durch die polaren Keto- und die starren Phenylgruppen bewirkt. So liegen die Glasübergangstemperaturen der meisten Poly(etherketon)e bei 130-200 °C und die Schmelzbereiche bei 300-400 °C. Durch die Ethergruppen bleibt dagegen eine gewisse Beweglichkeit erhalten, die einen thermoplastischen Zustand unterhalb der Zersetzungstemperatur und damit gute Verarbeitbarkeit ermöglicht.

Der Einbau von vielen Ketogruppen verbessert die Kristallisation und erhöht die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur, da die Carbonylgruppen zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bewirken und damit die Schmelz- bzw.

Glasübergangsenthalpie  $\Delta H_g$  erhöhen<sup>83</sup>. Durch den Einbau von mehr Etherbrücken wird dagegen eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur erreicht.

Poly(aryletherketon)e besitzen eine Reihe hervorragender Eigenschaften, wie z.B. Temperaturbeständigkeit, Chemikalien- und Lösungsmittelresistenz, gutes Brandverhalten, Zähigkeit, Härte und gute Eignung als Isolatoren. Durch die Kombination all dieser Eigenschaften haben die Poly(etherketon)e in den letzten Jahren eine herausragende Stellung unter den hochtemperaturbeständigen, thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren eingenommen.

Besonders wichtig ist sicherlich ihre hohe Formbeständigkeit bei Erwärmung. Deshalb bleiben die mechanischen Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich erhalten und Dauergebrauchstemperaturen von bis zu 250 °C können erreicht werden.

Durch ihre Teilkristallinität sind die aromatischen Poly(etherketon)e auch äußerst resistent gegen energiereiche Strahlung und Lösungsmittel wie Dichlormethan und Isopropanol. Dies ist besonders für den Einsatz in der Luft- und Raumfahrttechnik von Bedeutung, da diese Lösungsmittel dort als Farbentferner und Enteisler verwendet werden. Aber auch ihre Resistenz gegen Hydraulikflüssigkeiten und Kerosin sowie ihr gutes Brandverhalten ist für einen Einsatz in diesen Branchen wichtig, denn Poly(etherketon)e sind nur schwer entflammbar und erzeugen praktisch keine toxischen Verbrennungsprodukte.

Die Unempfindlichkeit gegenüber energiereicher Strahlung wird in der Nukleartechnik ausgenutzt, wo Poly(etherketon)e als Draht- und Kabelummantelungen benutzt werden.

### 5.2.2 Synthesewege

Gerade die Resistenz gegen Lösungsmittel erschwert die Darstellung von Poly(etherketon)en mit hohen Molmassen durch Lösungspolykondensation, da die meisten Polymere vorzeitig aus der Lösung ausfallen. Prinzipiell stehen zwei Synthesewege offen, die dieses Problem umgehen. Erstens die elektrophile

Polykondensation in stark sauren oder Lewis-sauren Medien, wobei das Polymer durch Protonierung oder Komplexbildung in Lösung gehalten wird, und zweitens die nukleophile Polykondensation, die in hochsiedenden polaren Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen durchgeführt wird.

Die elektrophile Polykondensation erfolgt nach Friedel-Crafts durch Reaktion eines Aromaten mit einem aromatischen Säurechlorid unter Lewis-Säure-Katalyse. Anfänglich benutzte man Diphenylether und Terephthaloyl- bzw. Isophthaloylchlorid oder p-Phenoxybenzoylchlorid als Monomere und Aluminiumchlorid in Dichlormethan oder Nitrobenzol als Katalysator. Dabei konnten aber nur Oligomere erhalten werden<sup>84,85,86</sup>. Hohe Molmassen wurden erstmals durch die Verwendung von Flusssäure/Bortrifluorid als Lösungsmittel/Katalysator-Gemisch erhalten<sup>83</sup>. In diesem stark sauren Medium sind die Ketogruppen protoniert und halten das Polymer dadurch in Lösung. In Abbildung 5.4 wird die Darstellung von Poly(etherketon)en durch elektrophile Polykondensation an einem Beispiel verdeutlicht.

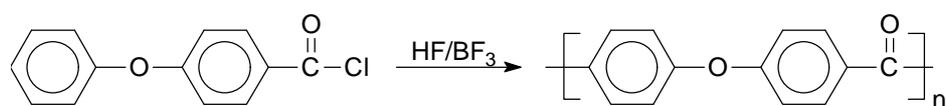


Abbildung 5.4: Synthese von PEK<sup>®</sup> durch elektrophile Substitution.

Mitte der achtziger Jahre gelang es auch, durch Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator hohe Molmassen zu erreichen. Dazu musste allerdings AlCl<sub>3</sub> in hohem Überschuss eingesetzt werden und auch noch eine Lewisbase, wie z.B. Lithiumchlorid, zugegeben werden, wodurch ein löslicher Polymer/Katalysatorkomplex gebildet wird. Ein großer Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die enormen Mengen an Katalysator nur schwer wieder abzutrennen sind. Auch die Verwendung von Polyphosphorsäure als Lösungsmittel wurde bereits diskutiert<sup>85,87</sup>.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die fehlende Selektivität, da neben der gewünschten para-Verknüpfung immer auch in geringem Maße ortho- und meta-Substitutionsprodukte gebildet werden. Dieser Nachteil kann allerdings heute durch geeignete Reaktionsführung weitgehend eliminiert werden. Der Verzweigungsgrad

kann auch durch das sogenannte „double end capping“ reduziert werden. Dabei wird der Reaktionsmischung ein elektrophiles und ein nucleophiles monofunktionelles Endgruppenreagenz beigelegt<sup>88</sup>. Es bleiben aber immer noch der hohe Katalysatorverbrauch und die Schwierigkeit, den Katalysator vollständig abzutrennen, die diesen Reaktionsweg unattraktiv machen.

Bei der nukleophilen Polykondensation bilden sich die Polymere durch Reaktion von Bisphenolen mit durch elektronenziehende Substituenten in p-Stellung aktivierten Halogenaromaten oder Nitroaromaten. Eigentlich reaktive Spezies sind dabei Phenolate, die in einem vorgelagerten Schritt durch Einwirkung von Alkalihydroxiden oder Alkalicarbonaten gebildet werden. Diese eigentlich für die Synthese von Poly(ethersulfon)en entwickelte Methode, die Ende der sechziger Jahre von ICI und Union Carbide für die Darstellung dieser Polymere bevorzugt wurde<sup>89,90</sup>, hat sich trotz praktischer Schwierigkeiten auch für Poly(etherketon)e durchgesetzt. In Abbildung 5.5 ist die Reaktion an einem Beispiel illustriert.

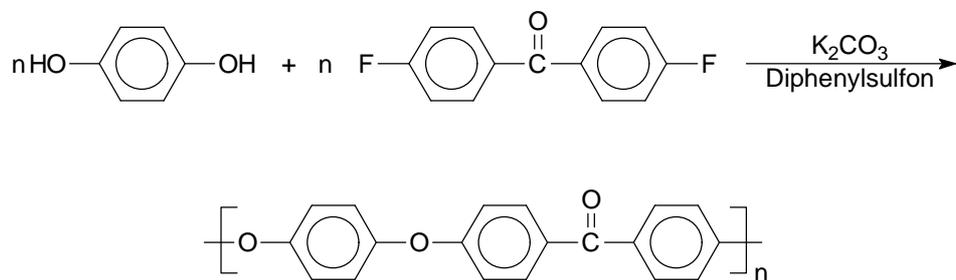


Abbildung 5.5: Synthese von Victrex PEEK<sup>®</sup> durch nukleophile Substitution.

Mechanistisch besteht die nukleophile aromatische Substitution aus einer zweistufigen Additions/Eliminierungssequenz. Im ersten Schritt addiert sich das Phenolat nukleophil an den Halogenaromaten, bevor im zweiten Schritt das Halogen eliminiert wird. Abbildung 5.6 zeigt den postulierten Reaktionsmechanismus.

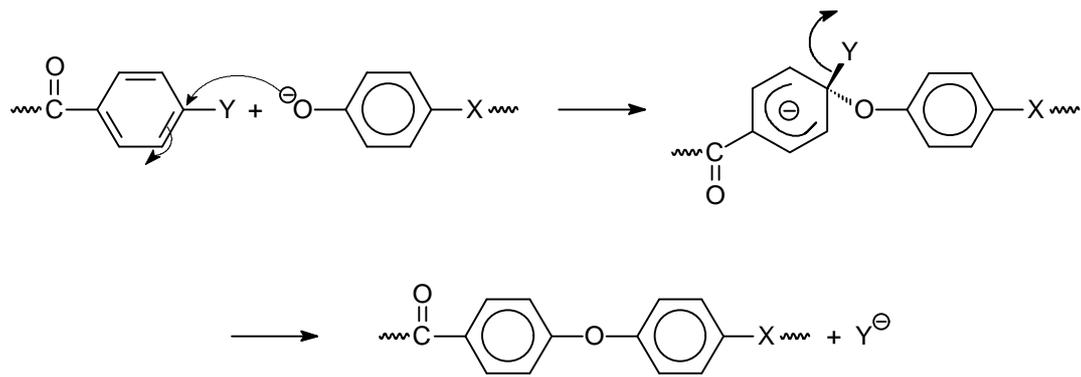


Abbildung 5.6: Reaktionsmechanismus der nukleophilen aromatischen Substitution.

In der Literatur wird der erste Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angesehen, damit hat die Stärke der Kohlenstoff-Halogen Bindung keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>91</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt aber von verschiedenen Faktoren ab. Einmal von der Art der elektronenziehenden und damit aktivierenden Gruppe. Dabei kann folgende Reihe aufgestellt werden:  $\text{SO}_2 > \text{C}=\text{O} > \text{N}=\text{N}$ . Sulfongruppen begünstigen also die nukleophile aromatische Substitution.

Auch das kationische Gegenion nimmt in folgender Weise Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit:  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ .

Die Säurestärke des Bisphenols, bzw. die Elektronendichte des Aromaten, beeinflusst ebenfalls die Geschwindigkeit. Je elektronreicher der Aromat, desto schlechter ist das entsprechende Phenolat stabilisiert und desto reaktiver ist es dem entsprechend.

Die wichtigsten Einflussfaktoren sind aber sicherlich die Art des Halogens und die Wahl des Lösungsmittel. Das Halogenatom hat einen Einfluss auf die Elektrophilie des Kohlenstoffatoms, da es mit zunehmender Elektronegativität die Elektronendichte am C-Atom verringert und dadurch seine Elektrophilie erhöht, wodurch es für den nukleophilen Angriff des Phenolats leichter zugänglich wird. In der Praxis hat sich gezeigt, dass Fluor die höchsten Umsetzungsgeschwindigkeiten erlaubt, da es die höchste Elektronegativität aufweist und außerdem am kleinsten ist, wodurch die sterische Hinderung im Additionsschritt minimal wird<sup>92</sup>. In Modellreaktionen zeigt Fluor eine hundertfach höhere Reaktivität als Chlor<sup>93</sup>.

Aber auch die Wahl des Lösungsmittels ist für die Reaktion von entscheidender Bedeutung, da es die Reaktionsgeschwindigkeit und damit unter konstanten

Reaktionsbedingungen auch die Molmasse des resultierenden Polymers beeinflusst. Das Problem besteht darin, dass das Lösungsmittel sowohl die Monomere als auch die wachsende Polymerkette in ausreichendem Maße lösen muss. Durchgesetzt haben sich dabei vor allem dipolare, aprotische Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt.

Für die erste beschriebene Synthese von Poly(etherketon)en durch nukleophile Substitution, durch Johnson 1967<sup>89</sup>, wurden Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan verwendet. Die Polymere kristallisierten allerdings vorzeitig aus, so dass nur kleine Molmassen erhalten wurden. Eine Verbesserung wurde durch die Verwendung von Diphenylsulfon (DPS) erreicht, da es durch seinen hohen Siedepunkt eine Reaktionsführung nahe dem Schmelzpunkt des Polymers erlaubt, wodurch ein frühzeitiges Auskristallisieren verhindert wird. Diese Methode benutzte ICI ab 1982 zur Synthese von Victrex PEEK<sup>®</sup>. In der neueren Literatur wird auch die Verwendung von amidischen Vertretern, z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF) oder N-Cyclohexyl-2-pyrrolidon<sup>94</sup>, beschrieben. Allerdings kann man mit diesen Vertretern nur amorphe Polymere herstellen, da nur für diese eine Reaktionstemperatur von bis zu 200 °C ausreichend ist.

Trotz der Schwierigkeit, die nukleophile Substitution quantitativ durchzuführen, hat sich die nukleophile Polykondensation in der Technik durchgesetzt. Dies liegt vor allem an der hohen Selektivität, mit der die Etherbindungen geknüpft werden.

Auch durch Substitution von Nitro-Gruppen können hochmolekulare Poly(aryletherketon)e hergestellt werden. Erstmals wurde darüber 1969 berichtet<sup>95</sup>. Allerdings werden dabei Nitriten gebildet, die bei höheren Temperaturen zu Nebenreaktionen führen<sup>96,97</sup>. Dies kann gelegentlich durch die Wahl milder Reaktionsbedingungen verhindert werden<sup>98</sup>.

## 5.3 Darstellung der Poly(etherketon)e mit Phenylindanbaustein

### 5.3.1 Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen

Ziel der Arbeit war die Darstellung von Poly(etherketon)en mit Phenylindanbausteinen durch Lösungspolykondensation von 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol mit verschiedenen Bisfluor-Monomeren (vgl. Kap. 3) unter Zusatz einer Base als Katalysator.

Dabei ist, wie bei allen Polykondensationen, auf höchste Reinheit der Monomere und damit exakte Stöchiometrie zu achten. Ferner muss unter Schutzgas ( $N_2$ ) und wasserfrei gearbeitet werden, um Nebenreaktionen (z. B. Oxidationen) zu vermeiden.

Daneben sind die Wahl der Base, des Lösungsmittels, der Temperatur und die Reaktionsführung von entscheidender Bedeutung für die Erlangung hoher Molmassen.

Als Basen sind Alkalihydroxide und Alkalicarbonate einsetzbar. Die Base hat die Aufgabe, aus den Phenolen die eigentlich reagierenden Phenolate zu erzeugen. In den ersten Untersuchungen von Johnson<sup>89</sup> und Jennings<sup>90</sup> wurde NaOH verwendet. Der Reaktionsverlauf entspricht folgendem Schema:

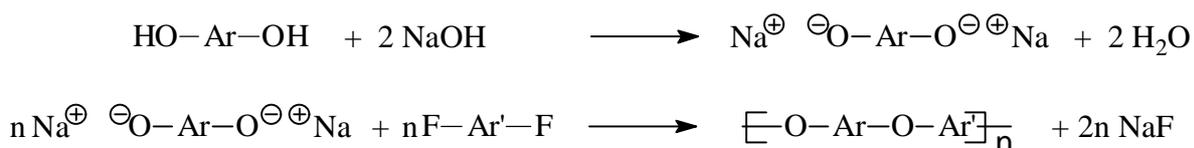


Abbildung 5.7: Reaktionsmechanismus bei Verwendung von NaOH als Base.

Zuerst wird aus dem Bisphenol durch Einwirkung von NaOH das Bisphenolat erzeugt, dann wird das Wasser komplett entfernt, bevor man durch Zugabe des Dihalogenaromaten die Reaktion abschließt. Das Wasser muss dabei vollständig entfernt werden, da es sonst zur Rückreaktion unter Bildung von NaOH kommt. Der Hauptnachteil dieser Methode ist die schlechte Löslichkeit der meisten Bisphenolate in organischen Lösungsmitteln.

Bei der Verwendung von Alkalicarbonaten stellt sich dieses Problem nicht, da die Reaktion dann nach einem etwas anderen Mechanismus abläuft. Der Mechanismus, der für diese Methode postuliert wurde, geht davon aus, dass zunächst ein lösliches Monosalz gebildet wird, welches zuerst mit dem Dihalogenmonomer und dann erst weiterreagiert. Das Alkalicarbonat wird aus gebildetem Alkalihydrogencarbonat regeneriert<sup>99</sup>. In Abbildung 4.8 ist der Ablauf dargestellt.

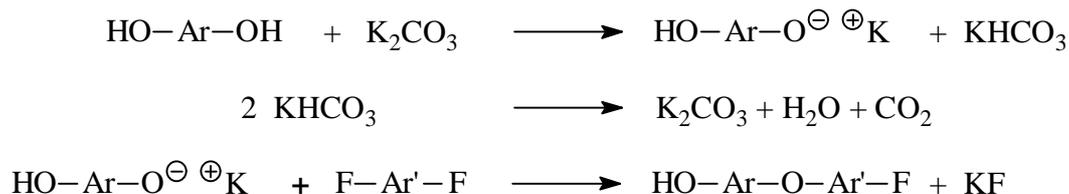


Abbildung 5.8: Reaktionsmechanismus bei Verwendung von Alkalicarbonat als Base.

Auch in diesem Fall muss das Wasser azeotrop entfernt werden.

Ein Nachteil beider Methoden ist die Polymerspaltung durch gebildetes KF bzw. NaF.

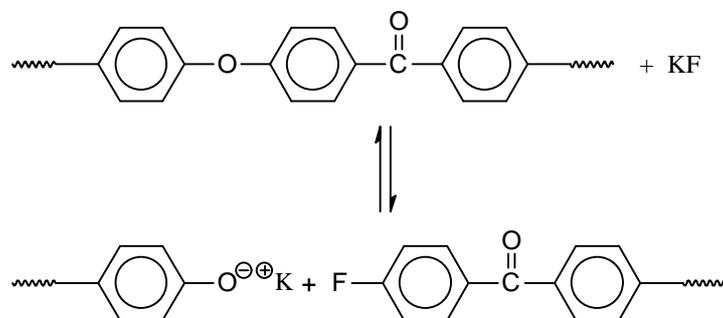


Abbildung 5.9: Polymerspaltung durch KF.

Diese Reaktion kann durch den Zusatz von Lithiumchlorid inhibiert werden<sup>93</sup>.

Wegen der leichteren Handhabbarkeit der Reaktionsführung und der Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten<sup>100,101,102</sup> wurde Kaliumcarbonat als Base verwendet.

Von entscheidender Bedeutung für das Erreichen hoher Molmassen ist die Wahl des Lösungsmittels und der damit erreichbaren Temperatur. Aber auch die Art und Effektivität der Trocknung und Reinigung des Lösungsmittels sind wichtige

Parameter. Ferner kann auch die Reaktionsführung, dabei vor allem die Reaktionszeit, großen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion und damit die erreichbare Molmasse haben.

Um die idealen Reaktionsbedingungen für diese Polymerisation zu finden, wurden Testreaktionen mit 4,4'-Difluorbenzophenon und Bisphenol A durchgeführt.

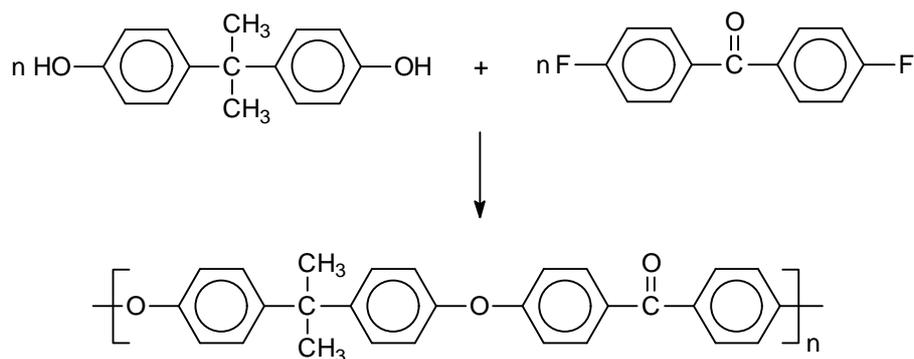


Abbildung 5.10: Schema der Testpolymerisationen mit Bisphenol A und 4,4'-Difluorbenzophenon.

Diese Monomere wurden gewählt, da sie leicht verfügbar und gut zu reinigen sind. Außerdem sollten sie sich in der Polymerisation ähnlich verhalten wie die später umgesetzten Monomere. Zudem ist das resultierende Polymer amorph.

Zunächst wurde nur der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Dazu wurde wie früher beschrieben vorgegangen<sup>102</sup>. Die Monomere werden in ca. 15%iger Konzentration im jeweiligen Lösungsmittel und 25 ml trockenem Toluol gelöst. Anschließend wird am Wasserabscheider (gefüllt mit Molsieb 4 Å) auf 160 °C erhitzt. Nach 30 Minuten am Rückfluss wird das Toluol aus dem Wasserabscheider abgelassen und frisches nachgefüllt. Nach weiteren 30 Minuten unter Rückfluss wird diese Prozedur wiederholt. Nach noch etwa 30 Minuten am Rückfluss wird das Toluol möglichst vollständig im Stickstoffstrom entfernt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 6 Stunden bei 180 °C gehalten. Das Polymer wird durch Fällung in Methanol gewonnen.

Es wurden N-Methylpyrrolidon (NMP) und N,N-Dimethylpropylharnstoff (DMPU) verglichen. Diese Lösungsmittel haben sich für die Synthese vergleichbarer Polymere als ideal herausgestellt<sup>100,101</sup>.

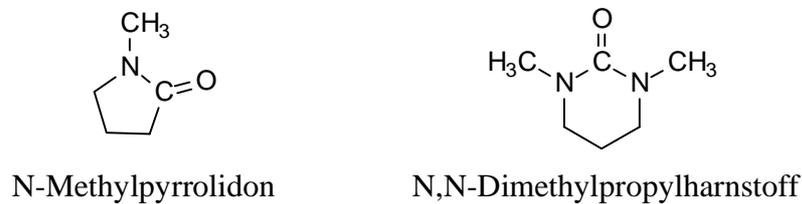


Abbildung 5.11: Strukturen von NMP und DMPU.

Verglichen wurden auch verschiedene Trocknungsmethoden. Zum Einen wurden die bei Fluka käuflich wasserfrei zu erwerbenden Lösungsmittel eingesetzt. Zum Anderen wurden sie selbst getrocknet. DMPU durch zweimalige Destillation, wie von M. Wolf beschrieben<sup>101</sup>, der damit gute Ergebnisse erzielte. NMP einmal nur durch aufbewahren über  $P_2O_5$  und anschließende Destillation und einmal durch zusätzliches mehrtägiges erhitzen zum Rückfluss über CaH und anschließende Destillation.

Tabelle 5.1: Verwendete Lösungsmittel und ihre Trocknung.

Lösungsmittel	Trocknungsmethode
DMPU 1	gekauft
DMPU 2	2x destilliert
NMP 1	gekauft
NMP 2	$P_2O_5$
NMP 3	$P_2O_5$ und CaH

Der Vergleich der erreichten Molmassen ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

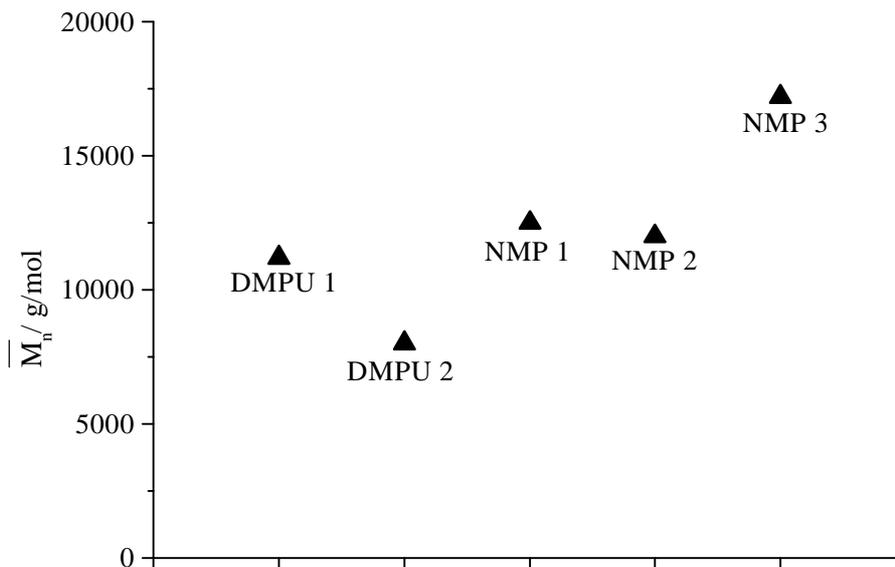


Abbildung 5.12: In den verschiedenen Lösungsmitteln erreichte Molmassen.

Die Molmassen wurden durch GPC-Analyse bestimmt (vgl. Kap. 5.4.1).

Es ist zu erkennen, dass in NMP grundsätzlich bessere Ergebnisse erreicht werden als in DMPU. Durch die zweimalige Destillation von DMPU wird die Qualität eher verschlechtert. Mit dem wasserfrei gekauften und dem über  $P_2O_5$  getrockneten NMP wurden Polymere mit fast der gleichen Molmasse hergestellt, sie sind also von vergleichbarer Qualität. Eine deutliche Verbesserung ergibt sich aber durch die zusätzliche Trocknung über CaH, da die mit diesem Lösungsmittel erreichte Molmasse um ca. 40% größer ist.

Interessant dabei ist auch, wie sich die Molmasse mit der Zeit entwickelt. Dazu wurde die Reaktionszeit nach Entfernung des Toluols im Bereich von 2-10 Stunden variiert. Als Lösungsmittel wurden DMPU 1 und NMP 3 verwendet.

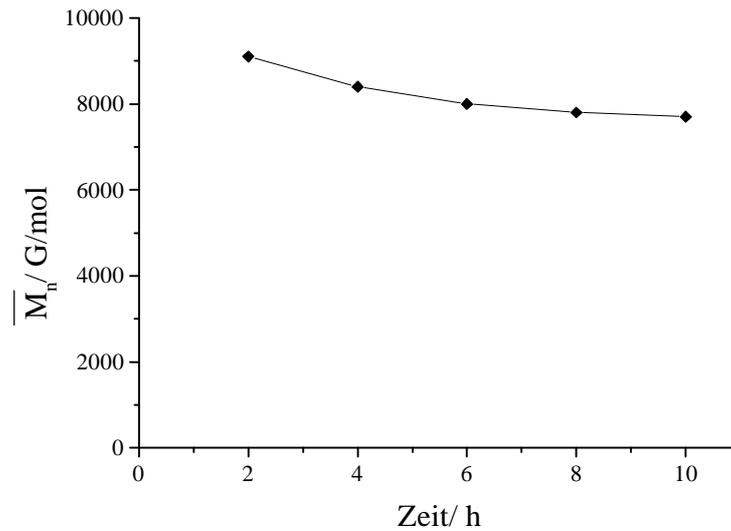


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Polymerisation in DMPU.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Polymerisation in DMPU bereits nach zwei Stunden abgeschlossen ist und keine Zunahme der Molmasse mehr beobachtet wird. Die leichte Abnahme des Molekulargewichtes ist durch die Zunahme an Nebenreaktionen, vor allem den bereits oben beschriebenen Polymerabbau durch gebildetes Kaliumfluorid zu erklären. Dabei wird keine Cyclenbildung beobachtet wie es häufig der Fall ist (vgl. Kap 5.3.2).

In NMP gestaltet sich der Verlauf dagegen deutlich anders, wie Abbildung 5.14 zu entnehmen ist.

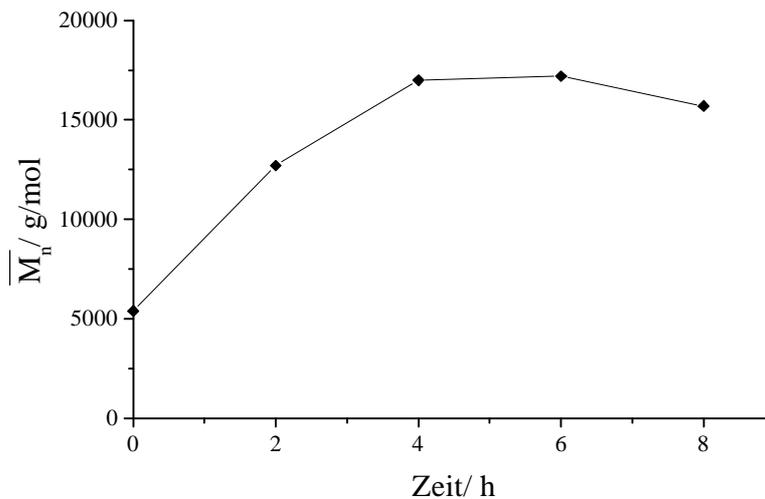
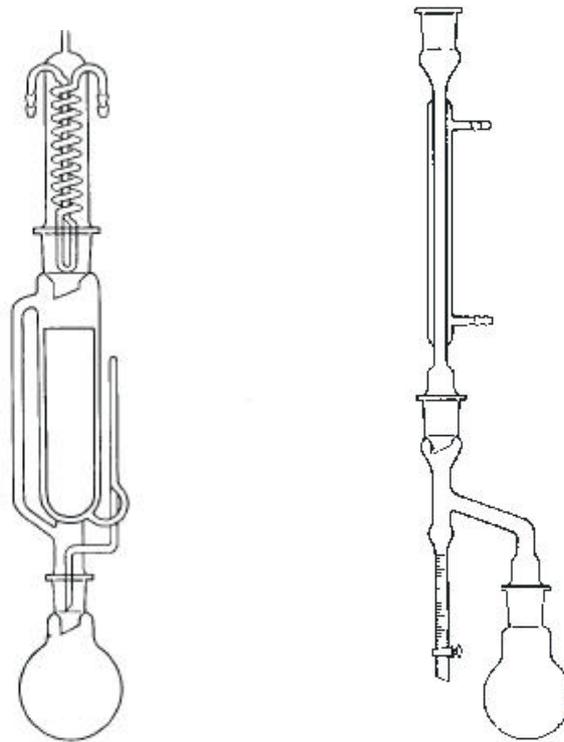


Abbildung 5.14: Zeitlicher Verlauf der Polymerisation in NMP.

In NMP wird die maximale Molmasse erst nach etwa 4-6 Stunden erreicht. Davor ist ein kontinuierlicher Anstieg zu beobachten. Man sieht auch, dass bereits nach Entfernen des Toluols Polymere vorhanden sind mit einer Molmasse von ca. 5000 g/mol. Die leichte Abnahme mit der Zeit ist wiederum durch Polymerabbau durch Kaliumfluorid zu erklären.

Die Polymerisation verläuft in NMP langsamer als in DMPU, allerdings liefert sie aber auch höhere Molmassen. Da für die späteren Permeabilitätsuntersuchungen vor allem eine hohe Molmasse nötig ist, um ausreichende mechanische Eigenschaften der Filme zu gewährleisten, wurde für alle weiteren Reaktionen NMP als Lösungsmittel gewählt. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor der Reaktion ist die Entfernung des gebildeten Wassers. Denn nur bei einer möglichst vollständigen Entfernung kann die Rückreaktion vermieden und somit ein hoher Polymerisationsgrad erreicht werden. Da bei der Reaktion aber nur sehr kleine Mengen Wasser freigesetzt werden, ist die komplette Entfernung schwierig. In früheren Arbeiten wurde Toluol als Wasserschepper eingesetzt und das Wasser über einen Wasserabscheider, der mit Molekularsieb 4Å gefüllt ist, entfernt. Eine andere Möglichkeit ist die Extraktion des Wassers in einer Soxhlett-Apparatur gefüllt mit Molekularsieb 4Å. Zu diesem Zweck wurde eine Testpolymerisation in einer solchen Apparatur durchgeführt.



Soxhlet-Apparatur

Wasserabscheider

Abbildung 5.15: Schematische Darstellung einer Soxhlet-Apparatur und eines Wasserabscheiders.

Die in einer solchen Apparatur erreichte Molmasse liegt deutlich niedriger, nur bei maximal 13000 g/mol. Da keine Verbesserung erreicht wurde ist die Vorgehensweise mit Wasserabscheider vorzuziehen.

Um die geringen Mengen Wasser sicher zu entfernen, wurde in früheren Arbeiten der Wasserschepper Toluol mehrmals ausgewechselt. Bei Tests zeigte sich allerdings, dass dies nicht nötig ist, da sich bei Verwendung von nur einer Charge Toluol keine Erniedrigung der Molmassen zeigte. Allerdings muss die Verweilzeit des Toluols etwas verlängert werden. Trotz der längeren Reaktionsdauer wurde auf das Wechseln des Toluols bei den weiteren Umsetzungen verzichtet, da die Handhabung der

Reaktion in diesem Fall einfacher ist. Außerdem besteht beim Auswechseln des Toluols immer die Gefahr, dass Verunreinigungen eingetragen werden.

Für die Reaktion ist es vor allem entscheidend, dass das verwendete Toluol wasserfrei ist. Dagegen ist die Entfernung von gelöstem Sauerstoff nicht zwingend nötig. Denn mit wasserfreiem und sauerstofffreiem Toluol, das in einer Apparatur nach Grubbs (Filtration über eine Säule gefüllt mit Aluminiumoxid zur Wasserentfernung und eine Säule gefüllt mit BTS-Katalysator zur Sauerstoffentfernung) gewonnen wird, sind keine besseren Ergebnisse zu erzielen, als mit wasserfreiem Toluol, welches z. B. bei Fluka zu beziehen ist.

Auf Grund all dieser Erkenntnisse der Testpolymerisationen wurden die Poly(etherketon)e mit Phenylindanbausteinen in NMP als Lösungsmittel, mit Kaliumcarbonat als Base, mit wasserfreiem Toluol von Fluka ohne Wechsel des Toluols in einer Apparatur mit Wasserabscheider synthetisiert. Allerdings wurde die Toluolmenge vergrößert, um einen schnelleren und effektiveren Rückfluss zu erzielen.

All diese Polymerisationen lassen sich grundsätzlich in zwei Abschnitte unterteilen. Einen Ersten in dem der Wasserschlepper Toluol in der Reaktionsmischung vorhanden ist und in dem alle Phenolgruppen deprotoniert werden, und einen Zweiten Abschnitt in dem, nachdem das Toluol entfernt wurde, bei höherer Temperatur die Substitutionsreaktion vorangetrieben wird.

Dabei ist für beide Abschnitte die ideale Reaktionszeit  $t_1$  bzw.  $t_2$  zu ermitteln. Zunächst wurde  $t_1$  optimiert. Dazu wurden Ansätze von Polymer 1b (vgl. Kap. 5.3.2) mit verschiedenen Reaktionszeiten  $t_1$  und konstanter Reaktionszeit  $t_2$  (4 h) durchgeführt und die resultierenden Molmassen verglichen.

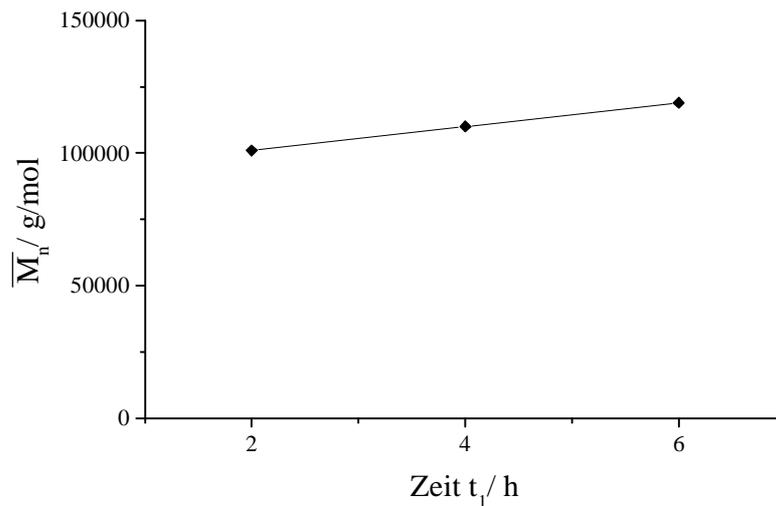
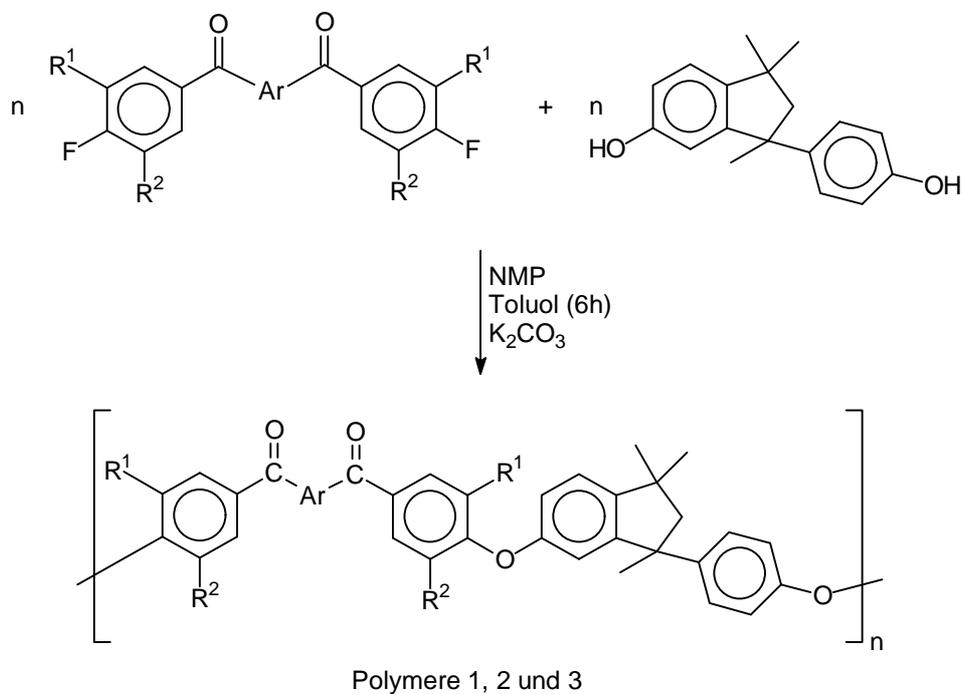


Abbildung 5.16: Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionszeit  $t_1$ .

Durch eine Verlängerung von  $t_1$  von zwei auf sechs Stunden erhält man höhere Molekulargewichte. Eine weitere Erhöhung von  $t_1$  ist nicht sinnvoll, da mit  $t_1 = 6$  Stunden bereits ausreichend hohe Molmassen erreicht werden und bei einer längeren Reaktionszeit die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen steigt. Deshalb wurde für alle Polymerisationen  $t_1$  zu sechs Stunden gewählt. Nach dieser Zeit liegen weitestgehend alle Phenolgruppen als Phenolate vor.

### 5.3.2 Synthese der Polymere

Nach den oben ermittelten Bedingungen wurden die folgenden Polymere hergestellt.



Polymer-Nr.	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1a		H	H
1b		H	H
1c		H	H
1d		H	H
1e		H	H
1f		H	H
2a		CH <sub>3</sub>	H
2b		CH <sub>3</sub>	H
3a		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3b		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Abbildung 5.17: Syntheschema der hergestellten Polymere.

Die Benennung der Polymere richtet sich dabei nach den Resten  $R^1$  und  $R^2$  und der Gruppe X. Alle Verbindungen mit  $R^1 = R^2 = H$  werden als Polymere 1 bezeichnet. Die Verbindungen mit  $R^1 = H$  und  $R^2 = CH_3$  als Polymere 2 und mit  $R^1 = R^2 = CH_3$  als Polymere 3.

Auch die Polymere mit um einen Phenylring verkürzter Wiederholungseinheit wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt.

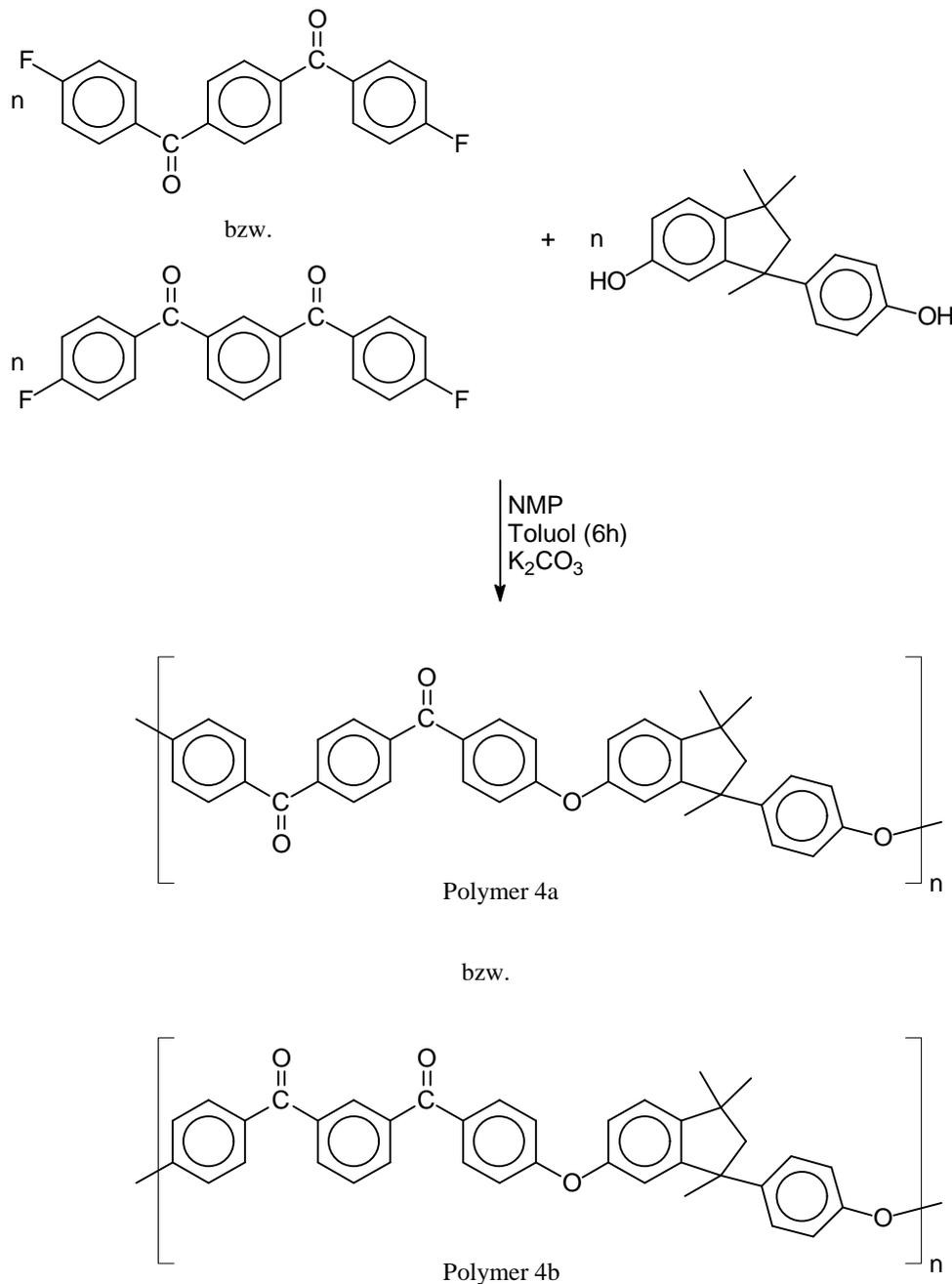


Abbildung 5.18: Synthese der um einen Phenylring verkürzten Polymere.

Auch ein Polymer mit um zwei Phenylringe verkürzter Wiederholungseinheit konnte so hergestellt werden.

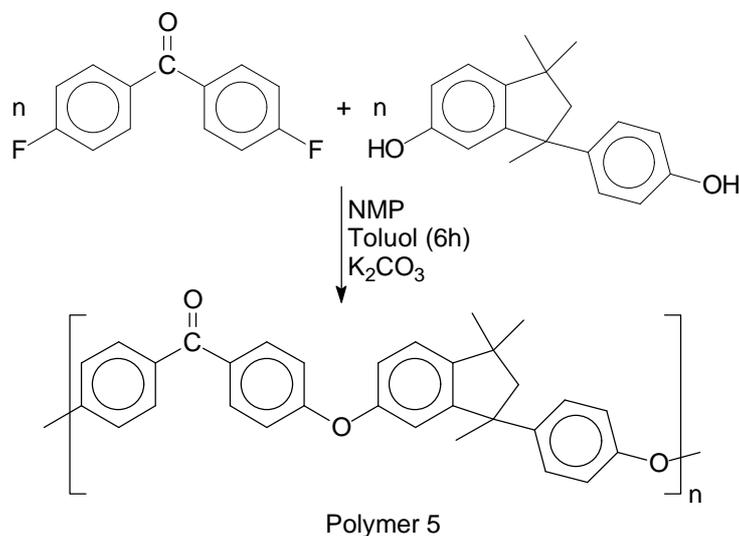


Abbildung 5.19: Synthese des um zwei Phenylringe verkürzten Polymers.

Dieses Polymer wird als Polymer 5 bezeichnet.

Es wurde auch versucht, durch Verwendung von 3,4'-Difluorbenzophenon bzw. 2,4'-Difluorbenzophenon einen anderen Winkel in Polymer 5 einzuführen. Dies gelang aber nicht. Bei der Verwendung von 3,4'-Difluorbenzophenon erhält man nur Oligomere. Dies ist verständlich, wenn man sich den Mechanismus der nukleophilen Polykondensation näher betrachtet. Die Carbonylgruppe aktiviert den Phenylring und macht die Reaktion erst möglich. Allerdings erfolgt die Aktivierung nur in ortho- oder para-Stellung zur Carbonylgruppe. Die meta-Position ist dagegen nicht aktiviert und daher einer nukleophilen Substitution nicht zugänglich. Daher können mit 3,4'-Difluorbenzophenon nur Oligomere erreicht werden. Im Falle des 2,4'-Difluorbenzophenon konnten zumindest Polymere erhalten werden, allerdings mit sehr geringer Molmasse (ca. 10000 g/mol). Dies liegt an der sterischen Hinderung durch die Carbonylgruppe, die den Angriff des Phenolates deutlich erschwert, obwohl die ortho-Position aktiviert ist.

Interessant ist auch wie sich der Umsatz und damit auch die Molmasse mit der Reaktionszeit  $t_2$  entwickelt. Zu diesem Zweck wurde von Polymer 1b nach  $t_1 = 6$  h zu jeder weiteren Stunde eine Probe entnommen und das Molekulargewicht bestimmt.

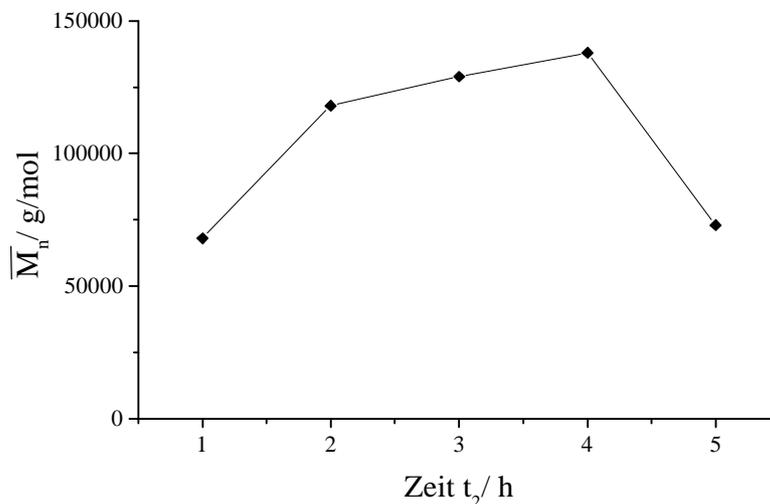


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionszeit  $t_2$  ( $t_1=6$ h).

Man erkennt einen steilen Anstieg, nachdem der Wasserschlepper entfernt wurde und die Reaktionstemperatur dadurch steigt. Nach zwei bis drei Stunden ist nur mehr ein schwacher Anstieg zu beobachten, bevor nach vier Stunden ein Maximum der Molmasse erreicht ist. Danach beobachtet man eine starke Abnahme der Molmasse. Dies liegt vor allem an der bereits erwähnten Polymerspaltung durch Kaliumfluorid und der dadurch bedingten Bildung von cyclischen Oligomeren, wie sie bereits früher beobachtet wurde<sup>100,101</sup>. Begünstigt wird der Polymerabbau auch durch die hohe Viskosität der Lösung zu diesem Zeitpunkt, wodurch eine effektive Durchmischung der Lösung nicht mehr gewährleistet ist. Deshalb ist in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, dass ein großes Polymermolekül ein kleines Kaliumfluorid-Molekül trifft höher als die Wahrscheinlichkeit ein wenig bewegliches Oligomer-Molekül zu treffen, um ein Kettenwachstum zu bewirken. Es zeigt sich, dass die Reaktion nach einer Reaktionszeit von  $t_2 = 4$  h abgebrochen werden sollte, um die maximal mögliche Molmasse zu erzielen.

Diese Beobachtungen gelten allerdings nur für die Polymere 1 sowie die „verkürzten“ Polymere 4 und 5. Betrachtet man die Reaktion der Polymere 2, mit  $R^1 = \text{CH}_3$ , so zeigt

sich, dass nach 4 Stunden noch keine zufriedenstellenden Molekulargewichte erreicht sind. So konnte für Polymer 2a nach vier Stunden nur eine Molmasse von  $\bar{M}_n = 9500$  erreicht werden. Durch entsprechende Untersuchungen zeigte sich, dass die optimale Reaktionszeit  $t_2$  hier bei etwa 10-15 Stunden liegt. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn man den Reaktionsmechanismus der nukleophilen Polykondensation betrachtet.

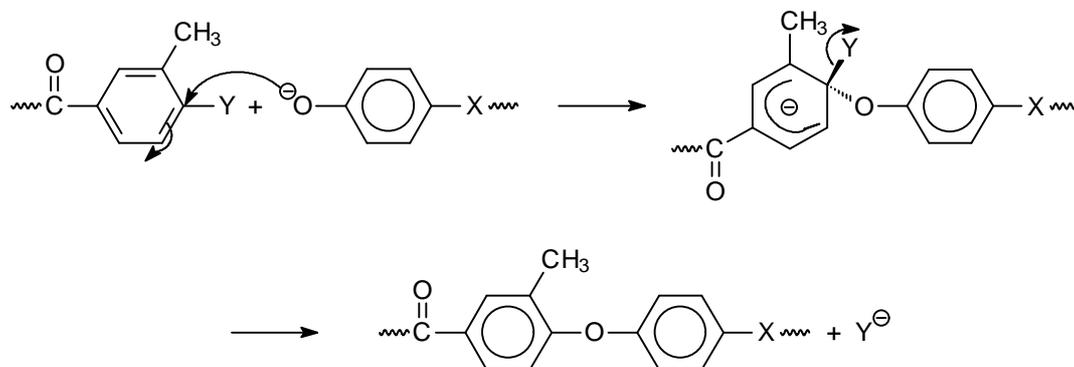


Abbildung 5.21: Mechanismus der nukleophilen Polykondensation mit  $R^1 = \text{CH}_3$ .

Durch den induktiven Effekt der Methylgruppe wird der aromatische Ring elektronenreicher und somit seine Elektrophilie herabgesetzt. Dadurch ist der Angriff des nukleophilen Phenolats erschwert. Auch ist der Übergangszustand deutlich destabilisiert. Aber nicht nur elektronische Gründe erschweren die Reaktion, sondern auch die sterische Hinderung des Angriffs durch die Methylgruppe liefert einen großen Beitrag zur verminderten Reaktionsfähigkeit und damit Schnelligkeit der Polymerisation. Dies muss durch die bereits beschriebenen längeren Reaktionszeiten ausgeglichen werden.

Diese beiden Effekte verstärken sich noch bei der Synthese der Polymere 3, mit  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . Aus diesem Grund muss hier eine noch längere Reaktionszeit  $t_2$  gewählt werden. Da die Monomermengen nicht für eine gezielte Optimierung ausreichen, wurde eine Reaktionszeit von 20 Stunden festgelegt, wobei zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden konnten.

## 5.4 Charakterisierung der Polymere

Alle Polymere liegen als faserige weiße bis leicht bräunliche Feststoffe vor und sind in Dichlormethan, Chloroform, Dimethylsulfoxid und Tetrahydrofuran löslich. Mit Ausnahme von Polymer 3a lassen sich aus allen durch Filmgießtechniken stabile und flexible Filme herstellen.

### 5.4.1 Bestimmung der Molmasse mittels GPC-Analyse

Die Gelpermeationschromatographie ist eine chromatographische Methode, die es gestattet, Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Radius, also ihrer „Größe“, zu trennen. Zu diesem Zweck strömt eine Lösung des Polymers über eine Säule, die mit gequollenem Gel gefüllt ist. Der Trenneffekt wird durch Diffusion der Makromoleküle in Poren des Gels erreicht. Je kleiner ein Molekül ist, desto mehr solcher Hohlräume stehen ihm zur Verfügung und desto länger ist folglich seine Verweilzeit auf der Säule. Die höhermolekularen Anteile werden also als erstes eluiert und die niedermolekularen Anteile verlassen die Säule zuletzt. Die Detektion erfolgt durch ein Differentialrefraktometer (RI-Detektor) und gleichzeitig durch ein UV-Spektrometer (UV-Detektor). Die erhaltenen Chromatogramme können mit Hilfe von Eichkurven ausgewertet werden. Die Eichung erfolgt in der Regel mit verschiedenen Polystyrolen bekannter Molmasse<sup>103,104</sup>.

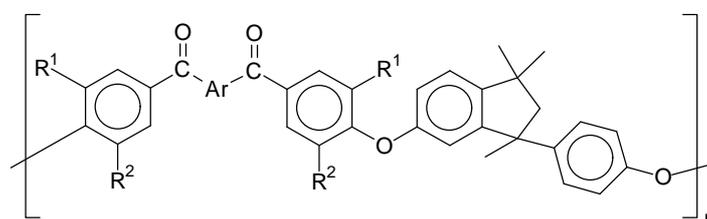
Man erhält über die Eichbeziehung und die Elutionszeit der Probe die Verteilungskurve, aus der das Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  und das Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$  der Molmasse sowie deren Verhältnis  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (Polydispersitätsindex) berechnet werden können. Der Polydispersitätsindex gibt Aufschluss über die Breite der Molekulargewichtsverteilung.

Da die GPC-Messungen mit Polystyrol-Eichung bei den strukturell ähnlichen Polymeren von D. Yang<sup>100</sup> zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurde diese Methode auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel durchgeführt und die Auswertung erfolgte über die Chromatogramme des UV-Detektors. Der RI-Detektor lieferte in den meisten Fällen kein ausreichendes Signal, die auswertbaren Chromatogramme lieferten aber nahezu identische Ergebnisse verglichen mit der UV-Auswertung.

Die ermittelten Molekulargewichte sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen der Polymere.



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1a	H		90.000	149.000	1,6
1b	H		182.000	375.000	2,1
1c	H		107.000	327.000	3,1
1d	H		33.000	56.000	1,7
1e	H		83.000	330.000	4,0
1f	H		58.000	135.000	2,3
2a	H/CH <sub>3</sub>		24.000	50.000	2,1
2b	H/CH <sub>3</sub>		19.000	56.000	2,9
3a	CH <sub>3</sub>		7.700	16.400	2,1
3b	CH <sub>3</sub>		37.000	77.000	2,1
4a	H		37.000	69.000	1,9
4b	H		41.000	103.000	2,5
5	H	—, nur 1x C=O	214.000	427.000	2,0

Die mittleren Molmassen liegen im Bereich von 20.000 bis über 200.000 g/mol. Nur Polymer 3a weist eine deutlich geringere Molmasse auf. Der Grund ist zum Einen die zu kurze Reaktionszeit wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, zum Anderen vermutlich eine nicht ausreichende Reinheit des Monomers. Da aber nicht genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, konnte keine Optimierung der Molmasse vorgenommen werden.

Der vergleichsweise hohe Polydispersitätsindex von Polymer 1e ist auf eine hochmolekulare Schulter im GPC-Diagramm zurückzuführen, die von einem kleinen Teil an vernetztem Polymer herrührt.

Die mittleren Molmassen sind in einem zufriedenstellenden Bereich und liegen, vor allem für die Polymere 1, sehr hoch für durch Polykondensation hergestellte Makromoleküle. Die deutlich höheren Werte im Vergleich zu den Arbeiten von D. Yang und M. Wolf an strukturell ähnlichen Verbindungen liegen vor allem an der geänderten Reaktionsführung und der verbesserten Trocknung des Lösungsmittels.

Auffallend ist, dass trotz der verlängerten Reaktionszeit die mittleren Molmassen der Polymere 2 und 3, mit Methylgruppen, deutlich niedriger liegen als die der vergleichbaren Polymere 1. Die Effekte der Methylgruppen (siehe oben) sind durch eine verlängerte Reaktionszeit nicht vollständig zu kompensieren.

Auffällig ist bei allen Polymeren auch das Auftreten eines kleinen Anteils an cyclischen Oligomeren des Typs  $(AB)_n$ , wie dem folgenden Beispiel zu entnehmen ist (Abbildung 5.22). Diese Oligomeren wurden allerdings bei der Molmassenbestimmung nicht berücksichtigt, da der Abstand vom eigentlichen Peak des Polymeres zu groß, und damit das Ergebnis zu stark verfälscht würde.

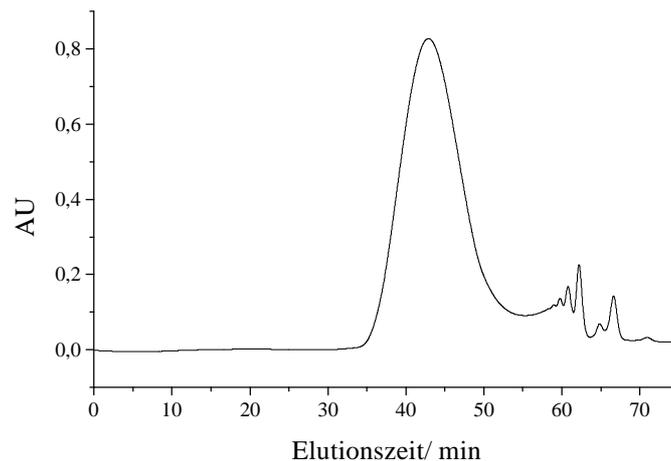


Abbildung 5.22: GPC-Kurve für Polymer 1b (UV-Detektor).

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass die Synthese hochmolekularer Polymere durch Polykondensationen von der Bildung kleiner Mengen cyclischer Oligomere begleitet wird, selbst unter Bedingungen, die die Bildung von hochmolekularen Verbindungen begünstigen, wie z. B. hohe Monomerkonzentration<sup>105,106</sup>.

Diese Cyclen wurden bei Poly(aryletherketon)en bereits von Hergenrother<sup>107</sup> beobachtet und diskutiert. Auch von D. Yang<sup>100</sup>, R. Hecht<sup>108</sup> und M. Wolf<sup>101</sup> wurden sie beobachtet. R. Hecht konnte die cyclische Struktur durch Felddesorptions-Massenspektroskopie nachweisen.

Als Bildungsmechanismus der Cyclen ist ein „back biting“ von Phenolationen auf bereits bestehende Etherbindungen der Polymerkette anzunehmen. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, dass die Oligomeren in allen Polymeren in vergleichbarer Menge auftreten. Da aber die Difluormonomere deutliche Unterschiede in ihren Reaktivitäten aufweisen und nur das Bisphenolmonomer in allen Fällen gleich ist, sind vermutlich die Phenolationen entscheidend für die Ausbildung von Cyclen. Diese Annahme wird ferner erhärtet durch die geringer werdenden Anteile von größeren Cyclen mit höherer Molmasse, da die Bildungswahrscheinlichkeit zu größeren Ringmolekülen hin abnimmt. Diese qualitative Aussage gilt allerdings nur wenn man annimmt, dass alle Makrocyclen bei der verwendeten UV-Meßwellenlänge gleiche Absorptionskoeffizienten aufweisen.

Anders als in der Arbeit von M. Wolf<sup>101</sup>, sind die Makrocyclen während der gesamten Reaktion in konstanter Menge vorhanden und durchlaufen kein Minimum. Erst gegen Ende der Reaktion nimmt die Häufigkeit deutlich zu, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist.

Es zeigt sich sehr deutlich, dass erst nach Beendigung der Reaktion, wenn alles Monomer verbraucht ist, eine verstärkte Bildung cyclischer Oligomere zu beobachten ist. Die noch vorhandenen Phenolationen können nicht mehr mit Fluormonomeren reagieren und neigen daher vermehrt zur Substitution bereits ausgebildeter Etherbindungen. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch die hohe Viskosität der Lösung, weshalb eine effektive Durchmischung nicht mehr möglich ist und somit intramolekulare Prozesse begünstigt werden. Dadurch ist auch die drastische Abnahme der mittleren Molmasse bei zu langen Reaktionszeiten  $t_2$  zu erklären (vgl. Abbildung 5.20).

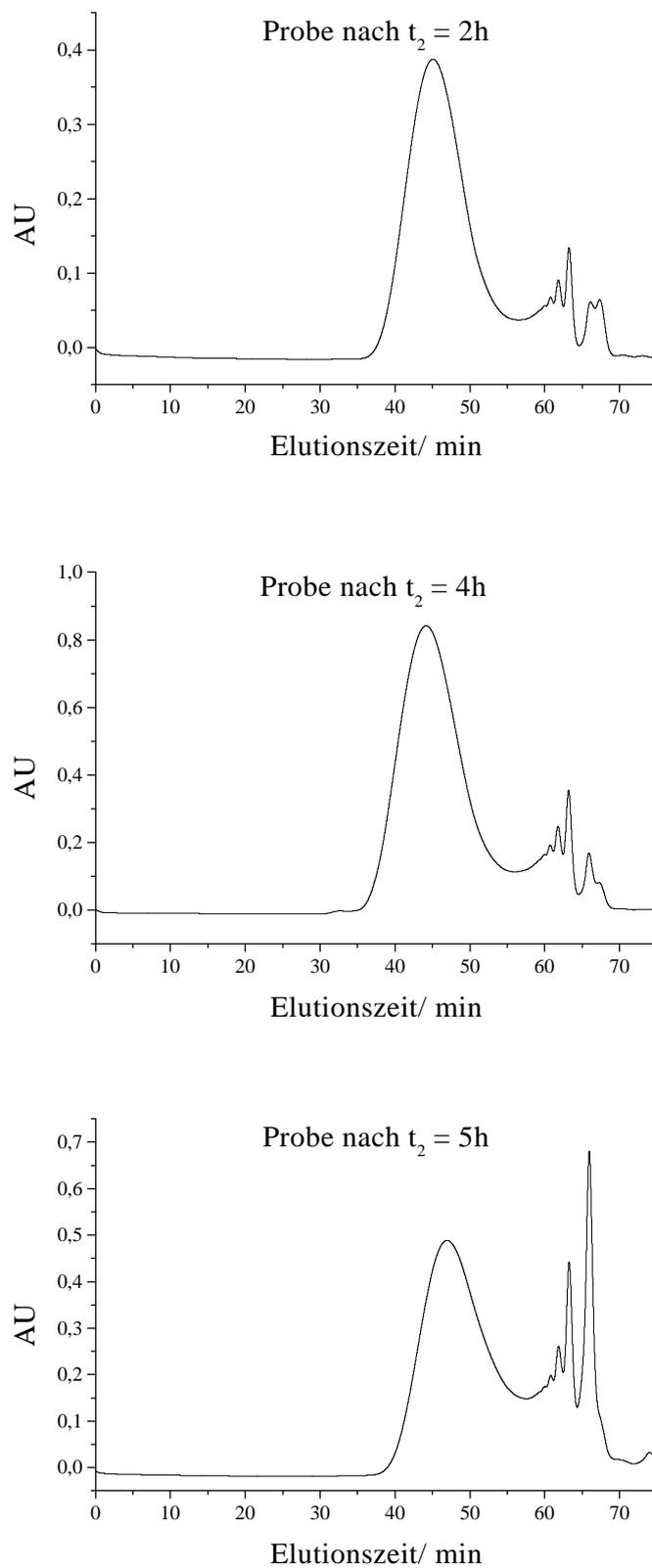


Abbildung 5.23: Entwicklung der Molmassenverteilung von Polymer 1b mit der Zeit  $t_2$ .

Zur genaueren Identifizierung dieser cyclischen Oligomere wurde eine Probe von Polymer 1b erneut in der GPC vermessen. Allerdings wurde ein anderer Säulensatz verwendet, der auf Oligomere abgestimmt ist. Die Eichung erfolgte wiederum durch Polystyrol-Standards.

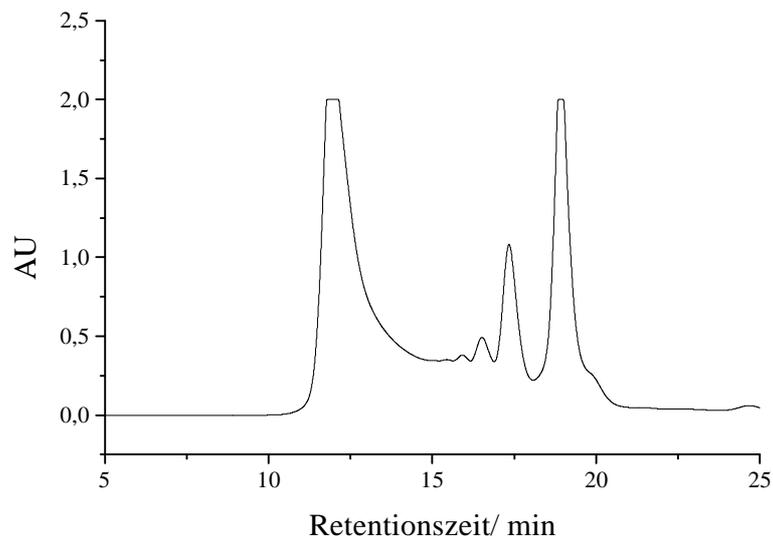
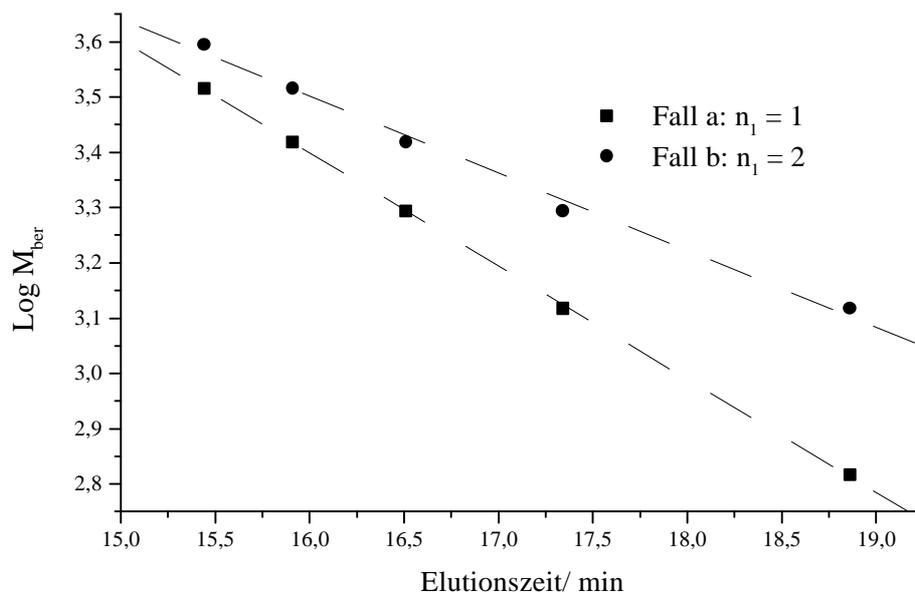


Abbildung 5.24: GPC-Kurve von Polymer 1b bei Verwendung des Oligo Säulensatzes.

Es wurde versucht, die abgebildete Oligomeren-Reihe den entsprechenden Makrozyklen zuzuordnen. Dazu wurden die berechneten Molmassen der Oligomere  $(AB)_n$  logarithmisch gegen die Elutionszeiten aufgetragen. Da der kleinste Wert für  $n$  sowohl 1 als auch 2 sein könnte wurden beide Fälle betrachtet.

Tabelle 5.3: Zuordnung der Makrozyklen  $(AB)_n$ .

Punkte	Fall a: $n_1 = 1$		Fall b: $n_1 = 2$		Elutionszeit/ min
	$M_{ber}/$ g/mol	$\log M_{ber}$	$M_{ber}/$ g/mol	$\log M_{ber}$	
1	656	2,817	1312	3,118	18,86
2	1312	3,118	1968	3,294	17,34
3	1968	3,294	2624	3,419	16,51
4	2624	3,419	3280	3,516	15,92
5	3280	3,516	4237	3,595	15,44


 Abbildung 5.25: Zuordnung der Makrozyklen  $(AB)_n$ .

Im Fall a ( ) sind die Ergebnisse sehr gut mit einem linearen Verlauf der Eichkurve in Einklang zu bringen. Im Fall b ( ) erkennt man eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf. Dabei wird davon ausgegangen, dass alle Punkte zwischen der oberen und unteren Ausschlussgrenze liegen, da nur in diesem Bereich ein linearer Verlauf zu erwarten ist. Betrachtet man auch die Regionen in der Nähe der Ausschlussgrenzen, so hat die Eichkurve eine S-förmigen Verlauf. Die Kurve müsste

bei langen Elutionszeiten nach unten abknicken. Im Fall b ist allerdings eher ein abdriften nach oben zu beobachten. Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass Fall a richtig ist.

Vergleicht man die über die Polystyrol-Eichung bestimmten Molmassen mit den berechneten, so erkennt man zum Teil deutliche Abweichungen.

Tabelle 5.4: Vergleich von berechneten und mittels GPC bestimmten Molmassen der cyclischen Oligomere  $(AB)_n$ .

n	$\bar{M}_n / \text{g/mol}^*$	$M_{\text{ber}}$
1	326	656
2	877	1312
3	1567	1968
4	2383	2624
5	3296	3280

\* Über Polystyrol-Eichung bestimmte Molmasse

Vor allem bei den kleineren Cyclen erkennt man große Abweichungen. Dies ist aber durch die Funktionsweise der GPC zu erklären. Die Trennung auf der Säule erfolgt nach der Größe der Moleküle. Cyclische Moleküle haben aber in der Regel einen kleineren Raumbedarf als entsprechende lineare Moleküle mit der gleichen Molmasse, mit denen die Eichung erfolgt. Darum ist auch verständlich, warum die Polystyrol-Eichung für die kleineren Ringe zu niedrige Molmassen liefert. Bei größeren Ringen gleichen sich die Werte dann zunehmend an.

### 5.4.2 Thermische Untersuchungen

Bei der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) wird eine Probe mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt und der zusätzliche Wärmebedarf oder die freiwerdende Wärme der Probe, verglichen mit einer Referenzprobe, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet.

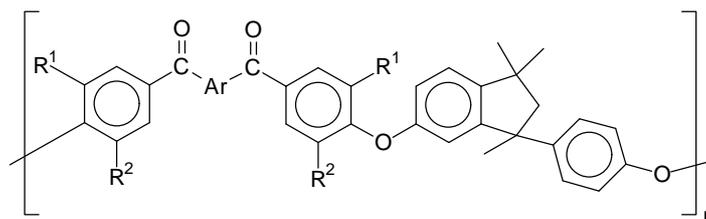
Aus den Thermogrammen können Informationen über Phasenübergänge, also z.B. über Glasübergangstemperaturen und Schmelztemperaturen der Polymere gewonnen werden. Die Glasübergangstemperatur ist eine charakteristische Größe für den amorphen Anteil in einem Polymer. Bei Annäherung an diese Temperatur werden Segmentbewegungen innerhalb der Ketten und Bewegungen der Ketten gegeneinander möglich, die im Glaszustand „eingefroren“ sind<sup>109</sup>.

Liegen Polymere vor, die teilkristalline Bereiche aufweisen, so wird zusätzlich zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  noch eine Schmelztemperatur  $T_m$  beobachtet, die immer oberhalb von  $T_g$  liegt.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden von entsprechenden Filmproben jeweils zwei Heiz- und Abkühlzyklen im Bereich von 50-350 °C gemessen und immer die zweite Heizkurve ausgewertet. Somit ist für alle Proben eine ähnliche thermische Vorgeschichte gewährleistet. Die Heizrate betrug 20 K/min.

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen können Tabelle 5.5 entnommen werden.

Tabelle 5.5: Glasübergangstemperaturen der untersuchten Polymere.



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar	T <sub>g</sub> / °C
1a	H		180
1b	H		167
1c	H		214
1d	H		185
1e	H		229
1f	H		227
2a	H/CH <sub>3</sub>		169
2b	H/CH <sub>3</sub>		158
3a	CH <sub>3</sub>		197
3b	CH <sub>3</sub>		205
4a	H		193
4b	H		175
5	H	—, nur 1x C=O	171

Alle Polymere sind amorph, es konnten keine Schmelzpeaks beobachtet werden. Die Glasübergangstemperaturen liegen im Bereich von 160-230°C.

Interessant ist der Vergleich der Werte der Polymere 1 mit den Werten der von D. Yang<sup>100</sup> und M. Wolf<sup>101</sup> hergestellten Polymere. Diese unterscheiden sich auf Grund des hier neu beschrittenen Syntheseweges (vgl. Kap.2) nur in der Abfolge der Carbonylgruppen und Etherbindungen, bzw. dem Austausch von Methylgruppen am Indanbaustein durch Cyclohexylgruppen.



Die Glasübergangstemperaturen der Polymere zeigen die erwarteten Abhängigkeiten. Das Polymer mit der steifen Biphenyleinheit (1c) weist eine höhere  $T_g$  auf als die Polymere (1a, 1b, 1d) mit einer flexiblen Gruppe X. Nur die Polymere mit Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophen-Einheiten (1e, 1f) besitzen noch höhere Glasübergangstemperaturen. Dies ist verständlich, da die steife Biphenylbindung durch den heteroaromatischen Fünfring noch weiter versteift ist.

Vergleicht man die Polymere 2a und 2b mit ihren Analoga 1a und 1b ohne Methylgruppe in o-Position zur Etherbindung, so fällt auf, dass der Glasübergang bereits bei tieferen Temperaturen zu beobachten ist. Dies ist zu nächst überraschend, da durch die Methylgruppen ja eine Behinderung der Kettensegmentbeweglichkeit und somit eine höhere Glasübergangstemperatur erreicht werden soll. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an Poly(aryletheroxazol)en gemacht<sup>110</sup>. Die Erklärung dieses Phänomens ist das Zusammenwirken von zwei gegenläufigen Effekten.

Substituenten an der Polymerhauptkette vergrößern den Raumbedarf und erzwingen dadurch eine geringere Packungsdichte. Gleichzeitig wird so das freie Volumen vergrößert. Dem Polymer steht deshalb mehr Raum zur Ausführung von Segmentbewegungen zur Verfügung. Da diese Segmentbewegungen stark kooperativ sind, bedeutet mehr Raum eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Bewegung und somit eine Senkung der Temperatur, ab der die Bewegungen eintreten, also der Glasübergangstemperatur. Gleichzeitig wird durch Einführung eines Substituenten eine Versteifung der Polymerhauptkette erreicht. Es werden dadurch bestimmte Segmentbewegungen behindert oder eingefroren. Dies zeigt sich in einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Bei Einführung eines Substituenten stellt sich also immer die Frage, welcher der beiden Effekte überwiegt.

In diesem Fall scheint die Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in ortho-Position zur Etherbindung die für die Glasübergangstemperatur ausschlaggebenden Segmentbewegungen nicht ausreichend zu beeinflussen. Deshalb wird durch das gesteigerte freie Volumen eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur erreicht.

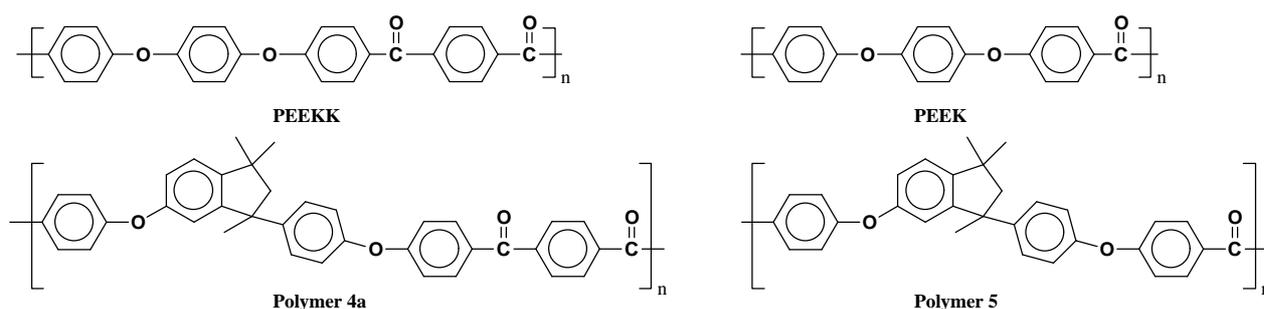
Die Polymere 3a und 3b dagegen, die jeweils zwei Methylgruppen neben der Etherbindung tragen, zeigen den erwarteten Effekt einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur verglichen mit den entsprechenden Polymeren 1a und 1b. In

diesem Fall überwiegt der Effekt der Versteifung gegenüber dem des zusätzlichen freie Volumens deutlich. Es müssen folglich immer alle möglichen Effekte einer Substitution auf die Polymereigenschaften betrachtet und gegeneinander abgewogen werden.

Auffällig ist auch die niedrigere  $T_g$  von Polymer 3a mit Ar = Diphenylether, gegenüber Polymer 3b mit Ar = Diphenylsulfid. Dies verwundert, da die Polymere mit Sulfidbrücke normalerweise niedrigere Glasübergangstemperaturen aufweisen. Allerdings ist die Molmasse von Polymer 3a sehr niedrig und folglich noch in einem Bereich, in dem die physikalischen Eigenschaften des Polymeres stark von der Molmasse abhängen. Dies zeigt sich auch in der schlechten Filmbildungseigenschaft. Durch eine Erhöhung der Molmasse sollte auch eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen erreicht werden.

Der Vergleich der Polymere mit verkürzter Wiederholungseinheit mit den entsprechenden Poly(etherketon)en ohne Phenylindangruppen zeigt, dass die Phenylindangruppen die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen verschieben.

Tabelle 5.7: Vergleich der Glasübergangstemperaturen von Polymer 4a und 5 mit den entsprechenden Poly(etherketon)en.



Polymer	$T_g / ^\circ\text{C}$
4a	193
PEEKK	154 <sup>26</sup>
5	171
PEEK	154 <sup>26</sup>

Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen von D. Yang<sup>100</sup>, die in ihrer Arbeit ermitteln konnte, dass die Phenylindangruppe in der Wiederholungseinheit die Glasübergangstemperatur um etwa 30°C steigert.

Die Erniedrigung des Glasübergangs von Polymer 4a zu Polymer 5 ist durch den geringer werdenden Carbonylanteil erklärbar. Die Carbonylgruppen bewirken zusätzliche Dipol-Dipol Wechselwirkungen und bewirken somit höhere Glasübergangsenthalpien. Wird ihr Anteil geringer, fällt folglich auch die Glasübergangstemperatur.

Die  $T_g$  von Polymer 4b ist deutlich niedriger als die von Polymer 4a. Durch die meta-Position der beiden Carbonylgruppen wird ein zusätzlicher Winkel kleiner 180° eingebracht, wodurch ganz andere Kettensegmentbewegungen möglich werden, die im gestreckten Polymer 4a nicht möglich sind. Aus diesem Grund findet der Glasübergang bereits bei tieferen Temperaturen statt.

### 5.4.3 DMTA-Untersuchungen

Temperaturabhängige Messungen der mechanischen Eigenschaften von Polymeren geben Aufschluss über die Morphologie und Phasenumwandlungstemperaturen. Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) gibt dabei eine Fülle von Informationen. Aus temperaturabhängigen Messungen können Phasenumwandlungstemperaturen und Einfriertemperaturen bestimmter Segmentbewegungen (Sub- $T_g$ -Relaxationen) ermittelt werden.

Bei der DMTA wird eine sinusförmige Dehnung auf die Probe ausgeübt. Damit kann die Zeitabhängigkeit der resultierenden Rückstellkraft direkt in Bezug auf die angelegte Deformierung bestimmt werden.

Gemessen werden bei sinusförmiger Beanspruchung bei einer bestimmten Messfrequenz ein realer (In-Phase), sogenannter Speichermodul  $E'$ , und ein imaginärer (phasenverschobener) Verlustmodul  $E''$ . Der Speichermodul beschreibt dabei das elastische Verhalten und der Verlustmodul das viskose Verhalten. Der dynamische

Modul  $E^*$  ergibt sich zu  $E^* = E' + E''$ . Das Verhältnis  $E''/E'$  wird als  $\tan \delta$  bzw. Verlust-Tangens bezeichnet.

Der Verlustmodul beschreibt anschaulich eine Verringerung der Amplitude der ebenfalls sinusförmigen „Antwort“ der Probe auf die sinusförmige Beanspruchung, also irreparable Veränderungen der Probe.  $E'$  und  $E''$  hängen neben der Messfrequenz auch von der Relaxationsstärke und der Relaxationszeit ab.

Die angelegte Kraft muss klein und konstant sein um Moduli innerhalb der linearen Viskoelastizität (Spannung proportional zur Deformation) zu messen. Nur dann ist der gemessene Modul eine Materialkonstante.

Bei Messung gegen die Temperatur nimmt der Speichermodul  $E'$  am Glasübergangspunkt um mehrere Größenordnungen ab. Für  $\tan \delta$  und den Verlustmodul  $E''$  dagegen beobachtet man ein Maximum. Die Moduli werden in der Regel logarithmisch aufgetragen. In Abbildung 5.26 ist der ideale Verlauf einer DMTA-Kurve für ein amorphes Polymer dargestellt.

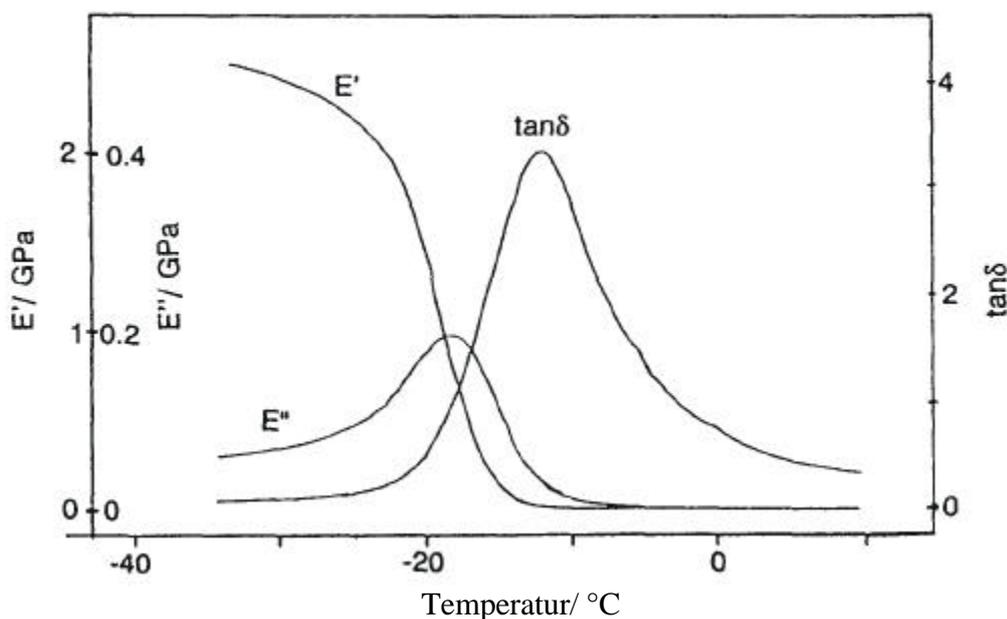


Abbildung 5.26: DMTA-Kurve am Glasübergang eines amorphen Polymers.

Besonders interessant ist aber die Aufklärung so genannter Sub- $T_g$ -Relaxationen. Diese Phänomene beschreiben Kettensegmentbewegungen bzw. Relaxationsphänomene innerhalb einer Polymerkette unterhalb der Glasübergangstemperatur, die also z. B. bei

Raumtemperatur in festen Polymeren ablaufen können. Solche Segmentbewegungen können wichtige Aufschlüsse über die Schlagzähigkeit liefern. Nach neuen Erkenntnissen können diese Phänomene aber auch Aufschluss über das Verhalten solcher Polymere als Gastrennungsmembranen geben. Beispielsweise fanden mehrere Gruppen<sup>55,111,112</sup>, dass *para*-verknüpfte PMDA-4,4-ODA-Poly(imid)e (Polyimide aus Pyromellithsäuredianhydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether,  $T_g = 400^\circ\text{C}$ ) Sub- $T_g$ -Relaxationen bei ca.  $150^\circ\text{C}$  ( $\hat{\alpha}$ ) und  $-80^\circ\text{C}$  ( $\tilde{\alpha}$ ) aufweisen, wohingegen die entsprechenden *meta*-verknüpften Poly(imid)e diese nicht aufweisen. Diese erhöhte Kettenmobilität der *para*-verknüpften Polymere wurde durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt<sup>113</sup>. Andererseits besitzen *para* verknüpfte Polymer in der Regel höhere Glasübergangstemperaturen und somit eine geringere Kettenbeweglichkeit.

Coleman und Koros<sup>114</sup> schlagen vor, dass die kleinen Sub- $T_g$ -Segmentbewegungen der  $\hat{\alpha}$ -Relaxation eher verantwortlich sind für den Transport von kleinen permeierenden Gasmolekülen als die großen Kettensegmentbewegungen bei  $T_g$ . Man unterscheidet also zwischen verschiedenen Segmentbewegungen mit unterschiedlicher Segmentlänge innerhalb eines Polymer. Die *meta* verknüpften Polymere sind dichter gepackt und die kleinen Segmentbewegungen somit eingeschränkt, die Selektivität für Gase steigt, die Permeabilität nimmt dagegen ab. Die *para* verknüpften Polymer zeigen genau das entgegengesetzte Verhalten.

Von Hirayama et al.<sup>115</sup> wurde aus Ergebnissen von Viskoelastizitätsmessungen als Index für die Beweglichkeit von Kettensegmenten amorpher Poly(imid)e eine Korrelation zwischen dem Speichermodul  $E'$  und dem Gasdiffusions-Koeffizienten  $D$  bei  $35^\circ\text{C}$  vorgeschlagen. Allerdings entsprechen die Ergebnisse eher einer Punkteschar, durch die willkürlich Ausgleichsgeraden gelegt werden können.

Auch an den in dieser Arbeit hergestellten Polymeren wurden DMTA-Untersuchungen durchgeführt. Die untersuchten Filme wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie für die Permeabilitätsuntersuchungen (vgl. Kapitel 6.2). Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Struktur der Polymere.

Bei den Polymeren 1 sind schwache Sub- $T_g$ -Relaxationen bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  zu beobachten, wie in Abbildung 5.27 an Polymer 1c als typischem Beispiel gezeigt ist.

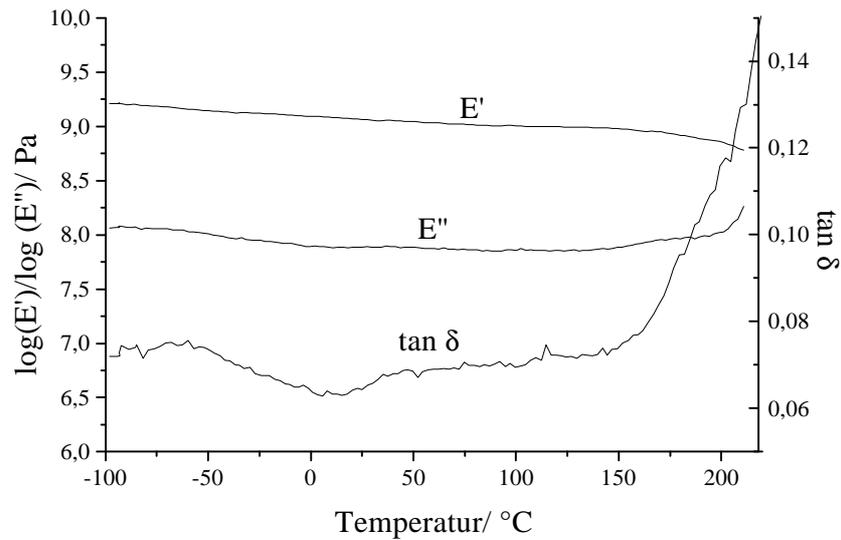


Abbildung 5.27: DMTA-Kurven von Polymer 1c, Messfrequenz 10 Hz.

Bei den Polymeren 2 ist dieser Übergang deutlich zu höheren Temperaturen verschoben, er tritt bei ca. 40-50°C auf.

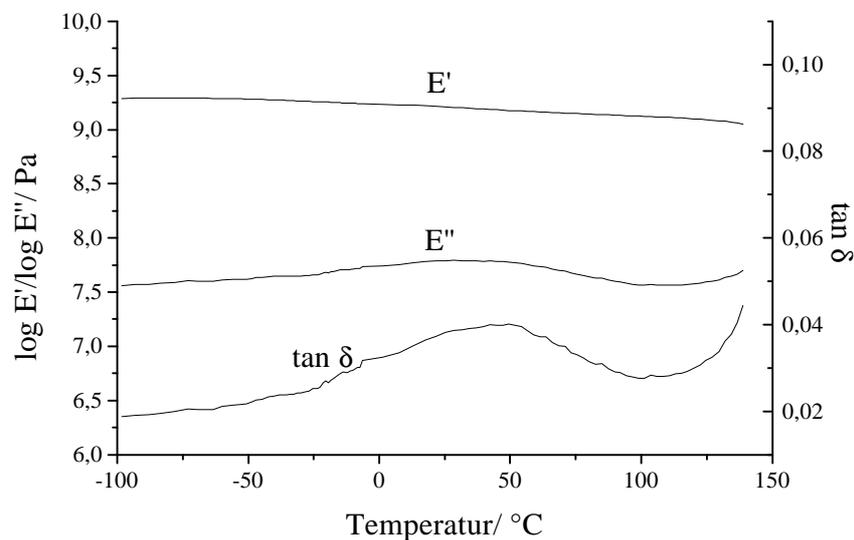


Abbildung 5.28: DMTA-Kurven von Polymer 2a, Messfrequenz 10 Hz.

Die Methylgruppe sorgt für eine Versteifung der Polymerhauptkette, wodurch die Segmentbewegungen erschwert werden und somit der Sub-T<sub>g</sub>-Übergang zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Auch bei den Polymeren 3 ist dieser Übergang zu beobachten, allerdings tritt er wieder bei leicht tieferen Temperaturen, um ca. 20-30°C, auf.

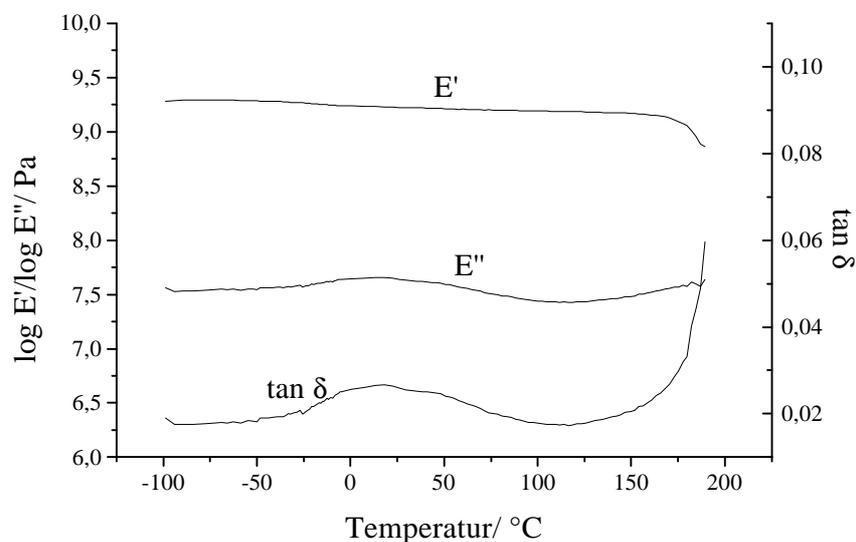


Abbildung 5.29: DMTA-Kurven von Polymer 3b, Messfrequenz 10 Hz.

Zu erwarten gewesen wäre eine weitere Erhöhung der Übergangstemperatur durch die zusätzliche Versteifung durch die zweite Methylgruppe. Gleichzeitig steigt aber, beim Übergang von den Polymeren 2 zu den Polymeren 3, das partielle freie Volumen deutlich um rund 30% (vgl. Kap. 5.4.4). Dadurch steht den Polymerketten mehr Raum zur Ausführung von Segmentbewegungen zur Verfügung. Anders als beim Glasübergang, bei dem längere Kettensegmente beweglich werden, überwiegt für die Bewegung kürzerer Segmente, den Sub- $T_g$ -Relaxationen, bei den Polymeren 3 der Effekt des erhöhten freien Volumens, wodurch der Übergang, verglichen mit den Polymeren 2, bei niedrigeren Temperaturen auftritt.

In den Polymeren 4, mit um einen Phenyling verkürzter Wiederholungseinheit, sind diese Relaxationen ebenfalls zu beobachten, allerdings weniger stark ausgeprägt (vgl. Abb. 5.30).

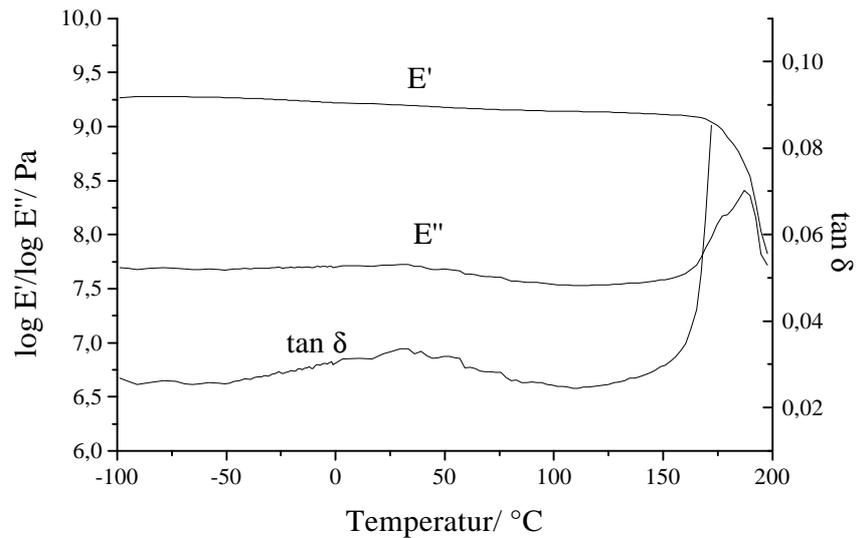


Abbildung 5.30: DMTA-Kurven von Polymer 4a, Messfrequenz 10 Hz.

Bei dem um zwei Phenylringe verkürzten Polymer 5 ist sogar noch eine zweite Sub- $T_g$ -Relaxation bei ca.  $-25^\circ\text{C}$  zu beobachten. Dieses verkürzte Polymer zeigt also eine deutlich andere Kettensegmentbeweglichkeit und ist somit kaum mit den anderen Polymeren zu vergleichen.

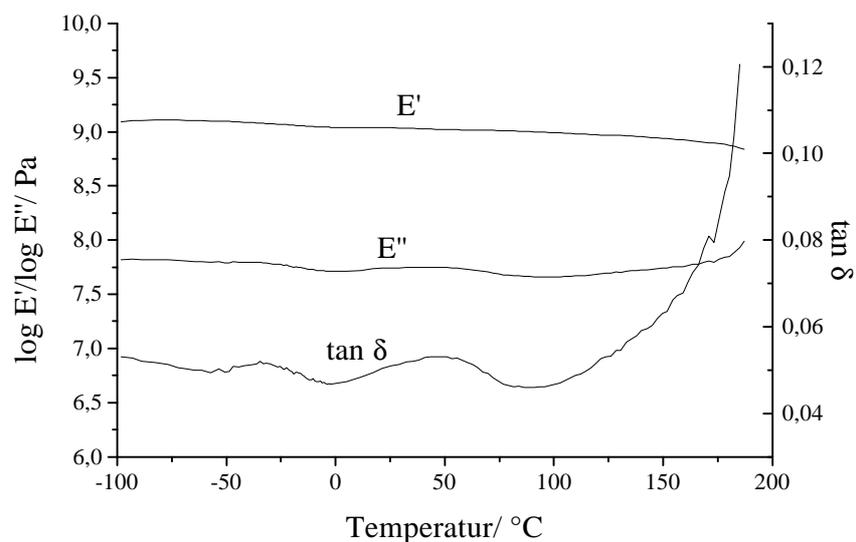


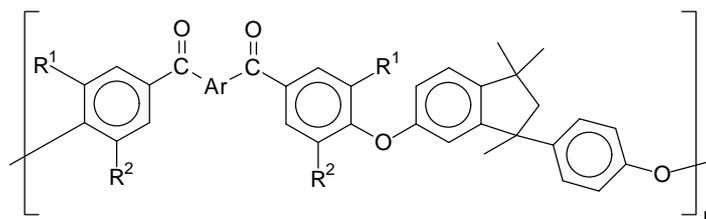
Abbildung 5.31: DMTA-Kurven von Polymer 5, Messfrequenz 10 Hz.

#### 5.4.4 Bestimmung der Dichte und des partiellen freien Volumens

Die Dichten wurden nach der experimentell leicht durchzuführenden Schwebemethode bestimmt. Dabei werden Polymerfilme in eine wässrige Calciumchlorid-Lösung gegeben und deren Konzentration so lange verändert, bis die Filme schweben. Die Dichte der Lösung, die dann genau der Dichte des Polymeres entspricht, wurde über die Eintauchtiefe geeichter Aräometer bestimmt. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt und zwei bis drei Mal wiederholt.

Diese Methode ist allerdings mit einigen Unsicherheiten behaftet. So können Einschlüsse von Luft oder Lösungsmittel im Film die Dichtebestimmung verfälschen. Auch sind die Polymere hydrophob, wodurch sich leicht Luftbläschen an den Filmen anlagern und so eine geringere Dichte vortäuschen.

Tabelle 5.8: Mit der Schwebemethode bestimmte Dichten der Polymere.



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar	Dichte/ g/ml
1a	H		1,19
1b	H		1,20
1c	H		1,18
1d	H		1,15
1e	H		1,19
1f	H		1,19
2a	H/CH <sub>3</sub>		1,16
2b	H/CH <sub>3</sub>		1,17
3b	CH <sub>3</sub>		1,15
4a	H		1,17
4b	H		1,18
5	H	—, nur 1x C=O	1,17

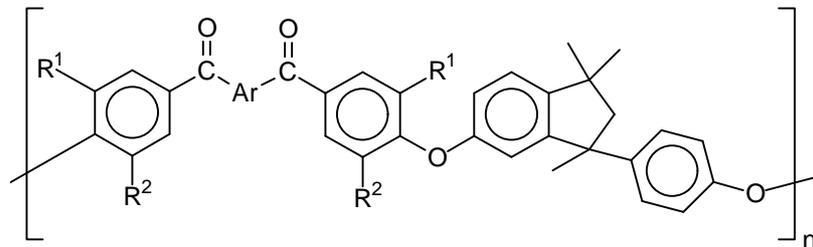
Mit Hilfe der so bestimmten Dichten und der Inkrementmethode von Park und Paul<sup>47</sup> lassen sich die partiellen freien Volumina  $V_f$  der Polymere nach folgender Formel berechnen:

$$V_f = (V_s - V_0)/V_s$$

$V_s$  ist dabei das spezifische Volumen, welches sich aus der Dichte berechnen lässt.  $V_0$  ist das spezifische Volumen bei 0 K, das aus den Inkrementtabellen von Park und Paul<sup>47</sup> bestimmt wird. Die Inkrementmethode berücksichtigt, dass für verschiedenen Gasen verschieden große Kompartimente des freien Volumens zugänglich sind und somit die partiellen freien Volumina für jedes Gas einzeln bestimmt werden müssen.

In dieser Arbeit wurde das partielle freie Volumen für die später in den Membranuntersuchungen verwendeten Gase berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Berechnete partielle freie Volumina der Polymere 1, 2, 3, 4, und 5



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar	V <sub>f</sub> (O <sub>2</sub> )	V <sub>f</sub> (N <sub>2</sub> )	V <sub>f</sub> (CO <sub>2</sub> )	V <sub>f</sub> (CH <sub>4</sub> )
1a	H		0,084	0,083	0,084	0,093
1b	H		0,094	0,092	0,094	0,101
1c	H		0,095	0,093	0,096	0,104
1d	H		0,105	0,102	0,104	0,110
1e	H		0,088	0,085	0,084	0,097
1f	H		0,105	0,101	0,102	0,113
2a	H/CH <sub>3</sub>		0,092	0,089	0,089	0,096
2b	H/CH <sub>3</sub>		0,101	0,097	0,098	0,103
3b	CH <sub>3</sub>		0,132	0,129	0,129	0,134
4a	H		0,096	0,094	0,095	0,102
4b	H		0,060	0,057	0,058	0,066
5	H	—, nur 1x C=O	0,085	0,082	0,084	0,090

Die freien Volumina zeigen die erwarteten Abhängigkeiten. So weist innerhalb der Reihe der Polymere 1, das Polymer 1d mit der sperrigen  $-C(CH_3)_2-$  Gruppe in der Wiederholungseinheit das größte freie Volumen auf. Auch besitzt Polymer 1b ein größeres freies Volumen als Polymer 1a, was dem größeren Raumanpruch des

Schwefelatoms im Vergleich zum Sauerstoffatom Rechnung trägt. Das gleiche Verhalten findet man beim Vergleich der Polymere 1e und 1f. Auffallend ist auch, dass Polymer 1c ein vergleichbares freies Volumen besitzt wie Polymer 1b, obwohl es ein Atom weniger in der Wiederholungseinheit aufweist. Dies rührt von der Steifheit der Biphenyleinheit her, die eine effektivere Knäuelung verhindert. Auch die Versteifung in den Polymeren 1e und 1f mit der starren Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophen-Einheit bewirkt eine geringfügige Erhöhung des freien Volumens.

Vergleicht man die Polymere 1 ohne Methylgruppen in  $R^1$  bzw.  $R^2$  mit den Polymeren 2 und 3 mit Methylgruppen in  $R^1$  bzw.  $R^2$ , so fällt auf, dass durch Einführung einer Methylgruppe das freie Volumen, wie erwartet um ca. 10% steigt. Wird eine zweite Methylgruppe eingebaut, steigt das freie Volumen noch einmal deutlich um weitere ca. 30%. Dies entspricht genau der Erwartung, dass sperrige Substituenten an der Polymerhauptkette eine Vergrößerung des partiellen freien Volumens bewirken.

Überraschend ist das Verhalten von Polymer 4b, das verglichen mit Polymer 4a ein deutlich geringeres freies Volumen besitzt und generell den geringsten Wert der hier untersuchte Polymere aufweist. Durch den geänderten Winkel wird offensichtlich eine bessere Raumausnutzung des Polymers erreicht. Die Polymere 4a und 5 weisen freie Volumina im Bereich der Polymere 1 auf.

## 6 Membranuntersuchungen der Poly(etherketone)

### 6.1 Herstellung der Membranen

Die Membranen wurden durch Filmgießen hergestellt. Dabei ist vor allem die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Die ersten Filme wurden aus THF gegossen. Diese zeigten aber keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften und brachen sehr schnell in der Messapparatur. In DSC Untersuchungen dieser Filme traten in der 1. Aufheizkurve deutliche exotherme Signale auf, die in der 2. Heizkurve verschwunden waren (vgl. Abbildung. 6.1).

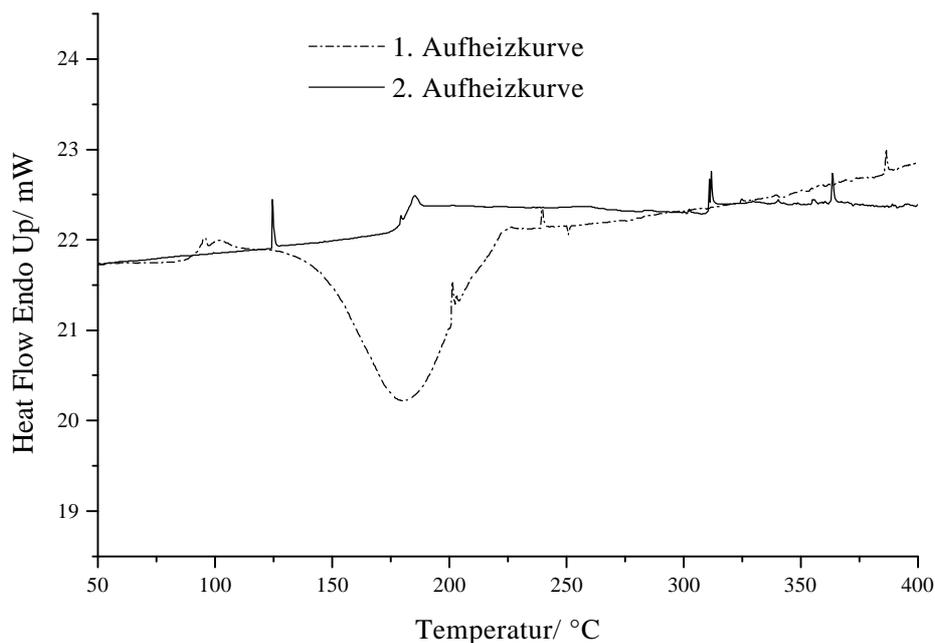


Abbildung 6.1: DSC-Kurven der aus THF gegossenen Filme am Beispiel von Polymer 1a.

Offenbar dampft das Lösungsmittel THF so schnell ab, dass in der Membran mechanische Spannungen eingefroren werden, die unter der starken mechanischen Belastung in der Messzelle dafür sorgen, dass Risse in der Membran auftreten. Wird

die Membran aber über ihren Glaspunkt erhitzt, wie es in der DSC der Fall ist, können sich diese Spannungen lösen und in der 2. Aufheizkurve sind die Spannungen daher verschwunden und nur noch die Glasübergangstemperatur ist zu beobachten.

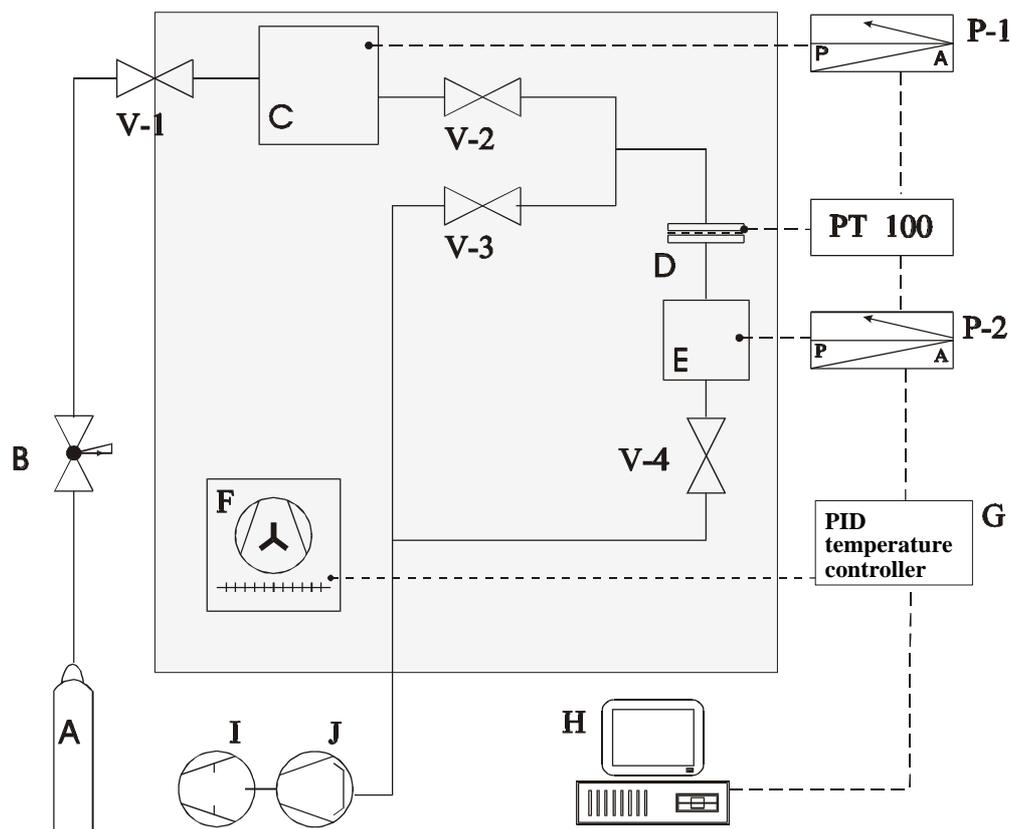
Zur Vermeidung solcher mechanischer Spannungen wurde zum Filmgießen auf ein höhersiedendes Lösungsmittel übergegangen. Aus Löslichkeitsgründen kamen nur die amidischen Vertreter DMF und DMAc in Frage. Da DMF dazu neigt, viel Wasser aufzunehmen, wurde DMAc ausgewählt. Bei den aus DMAc gegossenen Filmen wurden in der DSC keinerlei exotherme Signale mehr beobachtet und die mechanische Stabilität der Membran in der Messapparatur war ausreichend.

Zur Herstellung werden 900 bis 1000 mg des jeweiligen Polymers in ca. 15 ml DMAc gelöst, filtriert, um Staubteilchen und andere Verunreinigungen zu entfernen, und in eine Petrischale mit 8 cm Durchmesser gegossen. Die Probe wird zwei Tage bei 90°C gehalten und dann im Vakuum (10 mbar) bei 120-130°C getrocknet. Um alle trotzdem noch vorhandenen Spannungen zu beseitigen, werden die Filme bei über 200°C für ca. 30 Minuten getempert.

Die Dicken der Filme liegen zwischen 75 und 100 µm, mit geringen Abweichungen über die Filmfläche.

## 6.2 Messapparatur

Die zu untersuchenden Polymere 1, 2, 3, 4 und 5 wurden in einer Messapparatur<sup>116</sup>, mit dem in Abbildung 6.2 schematisch dargestellten Aufbau, vermessen.



- |   |                  |   |                              |
|---|------------------|---|------------------------------|
| A | Gasversorgung    | G | Temperatursteuerung          |
| B | Druckminderer    | H | Messwerterfassung (Computer) |
| C | Autoklav         | I | Drehschieberpumpe            |
| D | Messzelle        | J | Öldiffusionspumpe            |
| E | Messvolumen      | V | Ventile                      |
| F | Temperiereinheit | P | Druckaufnehmer               |

Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der Messapparatur.

Die zu untersuchenden Membranen werden vor der Messung entgast und in die Messzelle (D) eingespannt. Über einen Autoklaven (C), der den Druck während des

Messvorgangs konstant hält, werden die Proben mit dem Messgas beaufschlagt. Das Gas permeiert durch die Membran in das evakuierte Messvolumen (E) auf der Niederdruckseite. Der Druckanstieg wird als Funktion der Zeit mittels eines kapazitiven Druckaufnehmers (P-2) gemessen und online (H) aufgezeichnet. Autoklav, Messzelle und Messvolumen, sowie alle Leitungen und Ventile (V) befinden sich in einem Luftbad konstanter Temperatur, das über einen Wärmetauscher (F) mit Temperaturkontrolle (G) auf der eingestellten Temperatur gehalten werden. Der zweite kapazitive Druckaufnehmer (P-1) sorgt dafür, dass der Druck im Autoklaven, und damit auf der Hochdruckseite, konstant gehalten wird.

Der genaue Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

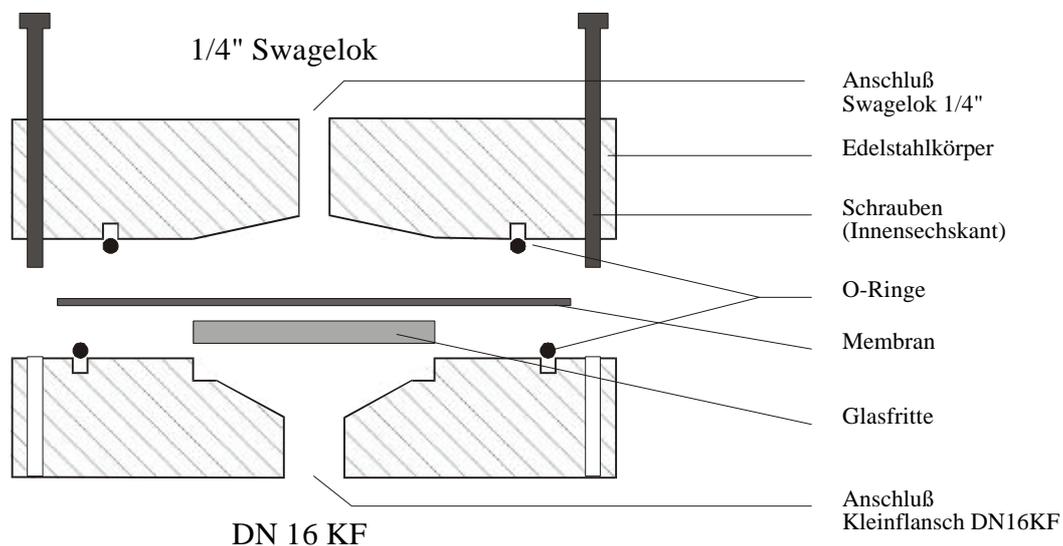


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau der Messzelle.

Der größte Schwachpunkt dabei sind die Dichtringe, denn dort wird die Polymermembran einer großen mechanischen Belastung ausgesetzt. Aus diesem Grund brechen die Membranen gelegentlich an dieser Stelle, wenn auf der Hochdruckseite das Gas aufgegeben wird.

Die Permeabilitätskoeffizienten werden durch Auswertung des aufgezeichneten Druckanstieges mit der Zeit ermittelt. Üblicherweise erhält man bei den Messungen Diagramme wie in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt.

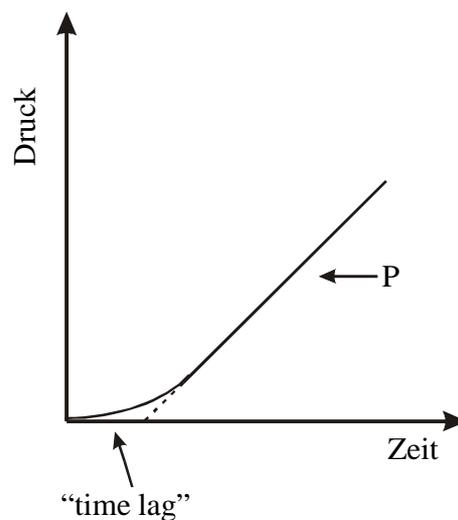


Abbildung 6.4: Schematisches Bild der bei der Permeationsmessung erhaltenen Messkurven.

Aus dem linearen Teil des Druckanstieges wird  $P$  ermittelt. Die Zeit bis zum Eintreten eines linearen Druckanstieges wird „time lag“ genannt und kann, bei kautschukartigen Polymeren, zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Allerdings ist diese Methode für amorphe, glasartige Polymere nicht zuverlässig<sup>37,117</sup>. Dies rührt hauptsächlich daher, dass sich glasartige Polymere nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden und daher zwei verschiedene Sorptionsarten auftreten (dual-mode sorption vgl. Kap. 2). Dadurch wird die Interpretation des "time lag" komplizierter und er kann nicht so leicht ausgewertet werden, wie das bei kautschukartigen Polymeren der Fall ist. Die Bestimmung der Permeabilitätskoeffizienten  $P$  aus der Steigung der Geraden ist jedoch von diesen Problemen nicht betroffen.

### 6.3 Vergleich mit früheren Ergebnissen

Als erstes müssen die Ergebnisse der Membranuntersuchungen mit den Ergebnissen von M. Wolf verglichen werden. Dies ist nötig, um zu sehen, inwieweit sich die durch den neuen Syntheseweg bedingte unterschiedliche Abfolge der Ether- und Carbonylgruppen auf die Gastrennungseigenschaften auswirkt. Sollten größere Unterschiede auftreten, kann die bereits entwickelte Modellvorstellung (vgl. Kap. 2) nicht auf diese neuen Polymere übertragen werden.

Ein Problem dabei ist die Tatsache, dass die Proben von M. Wolf bei einer Temperatur von 22,5°C vermessen wurden, die in dieser Arbeit hergestellten Proben dagegen, aufgrund apparativer Bedingungen erst ab Temperaturen von 35°C gemessen werden konnten.

Um dennoch einen Vergleich anstellen zu können, wurden einige Polymere 1 sowie das verkürzte Polymer 4b bei verschiedenen Temperaturen (35, 45, 55, 65°C) vermessen. Da die Temperaturabhängigkeit der Permeabilitätskoeffizienten durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben wird<sup>118,119</sup>, konnten für diese Polymere die Permeabilitätskoeffizienten bei 22,5°C extrapoliert und mit den früheren Arbeiten verglichen werden.

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{EP}{RT}\right)$$

Tabelle 6.1: Permeabilitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Polymer	Temperatur/ °C	P(O <sub>2</sub> ) / Barrer	P(N <sub>2</sub> ) / Barrer	P(CO <sub>2</sub> ) / Barrer	P(CH <sub>4</sub> ) / Barrer
1a	35	0,59	0,14	2,16	0,13
	45	0,71	0,17	2,40	0,16
	55	0,88	0,23	2,71	0,22
	65	1,04	0,29	3,04	0,27
1b	35	0,97	0,20	3,77	0,20
	45	1,13	0,24	4,00	0,25
	55	1,29	0,28	4,21	0,32
	65	1,48	0,39	4,61	0,40
1e	35	1,15	0,40	4,18	0,62
	45	1,49	0,54	4,66	0,63
	55	1,93	0,57	5,17	0,68
	65	2,14	0,69	5,73	1,00
1f	35	0,74	0,19	3,00	0,20
	45	0,87	0,22	3,27	0,24
	55	1,05	0,30	3,57	0,32
	65	1,22	0,36	3,89	0,39
4b	35	0,72	0,18	2,47	0,17
	45	0,91	0,24	2,85	0,23
	55	1,10	0,29	3,22	0,30
	65	1,34	0,39	3,62	0,39

Mit Hilfe dieser Daten wurden die Permeabilitäten bei 22,5 °C extrapoliert und mit den entsprechenden Daten der Polymere von M. Wolf verglichen.

Tabelle 6.2: Für 22,5 °C extrapolierte Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten sowie Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten der Polymere von M. Wolf (W1a-W1b)<sup>74</sup>.

Polymer	P(O <sub>2</sub> ) / Barrer	P(N <sub>2</sub> ) / Barrer	P(CO <sub>2</sub> ) / Barrer	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )
1a	0,29	0,06	1,41	4,93	23,67	4,80
1b	0,58	0,09	2,96	6,24	32,03	5,13
1e	0,53	0,22	2,84	2,47	13,17	5,34
1f	0,40	0,08	2,18	4,88	26,77	5,49
4b	0,34	0,07	1,56	4,78	21,68	4,53
W1a	1,08	0,21	4,18	5,14	19,9	3,87
W1b	1,12	0,20	5,70	5,6	28,5	5,09
W1c	1,35	0,32	6,34	4,22	19,8	4,70
W1d	1,83	0,33	9,36	5,55	28,4	5,10

Die so erhaltenen Ergebnisse für 22,5 °C wurden nach Robeson<sup>21</sup> aufgetragen, wie in Abbildung 6. 5 dargestellt.

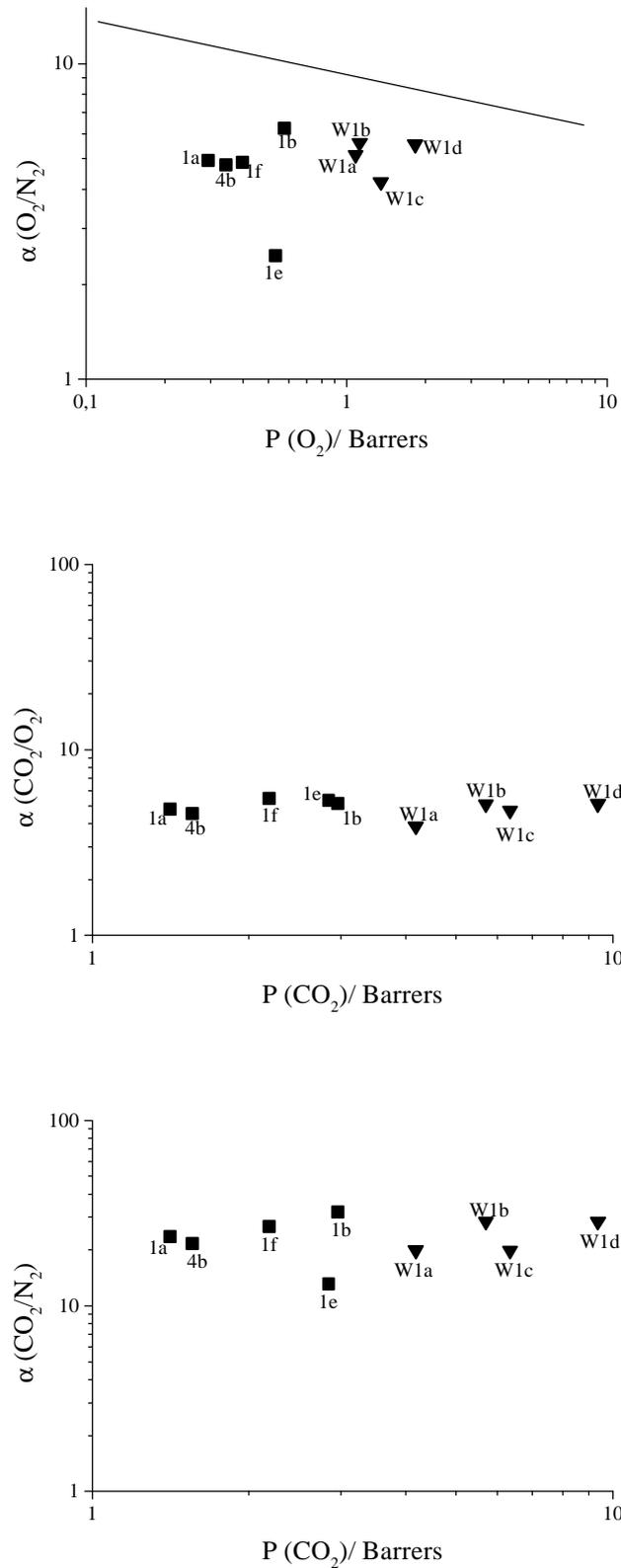


Abbildung 6.5: Auftragung nach Robeson<sup>21</sup>, der für 22,5°C berechneten Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten, und Vergleich mit den Werten der Polymere (W1) von M. Wolf<sup>74</sup>.

Man erkennt, dass die Selektivitäten für alle Gaspaare im gleichen Bereich liegen, wie bei den Polymeren von M. Wolf. Allerdings sind die Permeabilitätskoeffizienten deutlich geringer. Dies ist aber verständlich, wenn man bedenkt, dass die Polymere von M. Wolf mit sperrigen Cyclohexylgruppen substituiert sind und deshalb das partielle freie Volumen dieser Polymere deutlich größer ist<sup>74</sup>, als das der Polymere 1 (vgl. Kap. 5.4.4). Nach den gängigen Modellvorstellungen über den Gastransport sorgt ein großes freies Volumen für hohe Permeabilitäten. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die Polymere 1 geringere Permeabilitätskoeffizienten aufweisen. Da die Polymere aber ein ähnliches Selektivitätsverhalten besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass trotz der veränderten Abfolge der funktionellen Gruppen durch den neuen Syntheseweg die bereits entwickelte Modellvorstellung über die entscheidenden Segmentbewegungen übernommen werden kann.



Abbildung 6.6: Modellvorstellung über die für den Gastransport entscheidenden Segmentbewegungen.

Das ähnliche Verhalten von Polymer 4b, verglichen mit den Polymeren 1, widerspricht der Modellvorstellung nicht, da trotz der um einen Phenylring verkürzten Wiederholungseinheit eine ähnliche Segmentbewegung möglich ist.

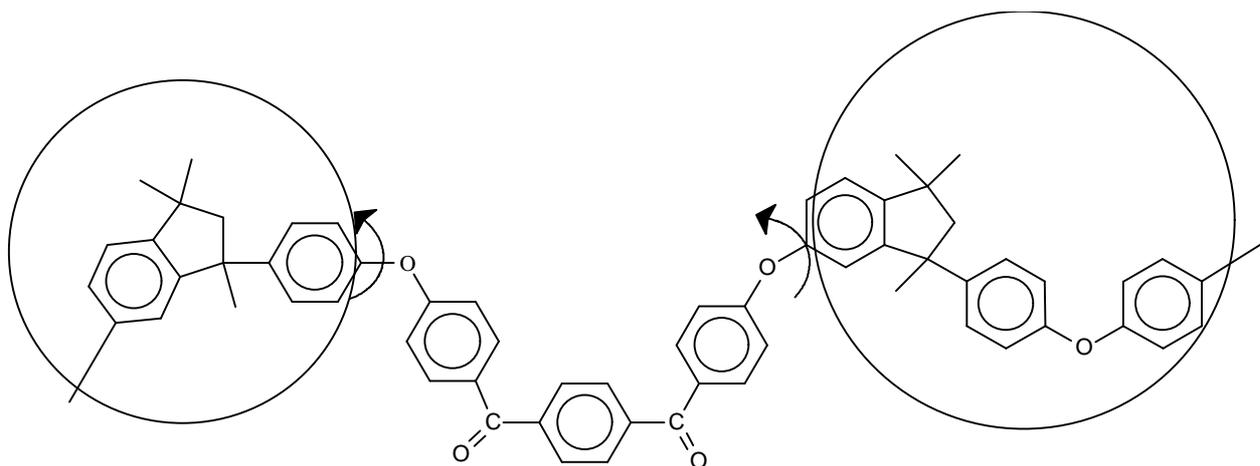


Abbildung 6.7: Mögliche Segmentbewegungen in Polymer 4b.

Auch das Verhalten von Polymer 1f, mit der Dibenzothiophen-Einheit, ist wie erwartet. Durch den heteroaromatischen Fünfring werden die beiden Phenylringe neben der Gruppe X (vgl. Abb. 6.6) fixiert und in eine planare Konfiguration gezwungen. Dadurch wird das entscheidende Segment steifer. Deshalb ist es verständlich, dass der Permeabilitätskoeffizient von 1f kleiner ist als der von Polymer 1b mit der flexibleren Sulfidbrücke. Da die Kanäle, die durch diese Segment geöffnet werden, dann einen kleineren Querschnitt aufweisen, sind sie nicht mehr nur für die Stickstoffmoleküle schwer zu passieren<sup>74</sup>, sondern auch für die Sauerstoffmoleküle, weshalb die  $O_2/N_2$ -Selektivität sinkt. Die Kohlendioxidmoleküle sind weniger betroffen, da sie noch kleiner sind, deshalb ist die  $CO_2/O_2$ -Selektivität von Polymer 1f sogar geringfügig größer als bei Polymer 1b.

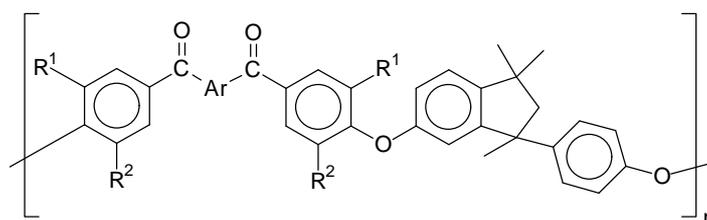
Einzig das Verhalten von Polymer 1e, mit der Dibenzofuran-Einheit, ist überraschend, da 1e vor allem für die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff eine deutlich schlechtere Selektivität bei erhöhtem Permeabilitätskoeffizienten gegenüber Polymer 1a aufweist. Es ist bekannt, dass bei Dibenzofuranen bei hohen Temperaturen eine Ringöffnung möglich ist<sup>120,121,122</sup>. Dadurch entsteht zunächst ein Phenolat, welches dann unter den Polymerisationsbedingungen mit einem Fluoraromaten weiterreagieren kann und so zur Vernetzung führt. Bei Dibenzothiophenen wird diese Ringöffnung nicht beobachtet<sup>120</sup>. Diese Nebenreaktion führt dazu, dass die von Dibenzofuran abgeleitete Struktureinheit zum Teil trifunktionell wird, wodurch Verzweigung und

schließlich Vernetzung eintritt. Tatsächlich wird im Fall von 1e immer ein unlöslicher Anteil bei der Polymersynthese erhalten. Auch die GPC-Kurve zeigt einen hochmolekularen Anteil. Aus diesem Grund sind in Polymer 1e andere Segmentbewegungen für die Gastrennung verantwortlich, und es kann nicht mit den anderen Polymeren dieser Arbeit verglichen werden.

## **6.4 Ergebnisse der Permeationsmessungen**

Bei den Permeationsmessungen wurden die in Tabelle 6.3 zusammengestellten Permeabilitätskoeffizienten und idealen Selektivitäten bei 35°C ermittelt.

Tabelle 6.3: Gemessene Permeabilitätskoeffizienten und daraus berechnete ideale Selektivitäten bei 35°C.



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar	P(O <sub>2</sub> )/ Barrer	P(N <sub>2</sub> )/ Barrer	P(CO <sub>2</sub> )/ Barrer	P(CH <sub>4</sub> )/ Barrer
1a	H		0,59	0,14	2,16	0,13
1b	H		0,97	0,20	3,77	0,20
1c	H		1,33	0,36	5,74	0,46
1e	H		1,15	0,40	4,18	0,62
1f	H		0,74	0,119	3,00	0,20
2b	H/CH <sub>3</sub>		0,47	0,11	1,61	0,12
3b	CH <sub>3</sub>		1,73	0,51	6,75	0,57
4a	H		0,87	0,23	3,14	0,25
4b	H		0,72	0,18	2,47	0,17

Polymer	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
1a	4,14	3,63	4,66	15,0	16,9
1b	4,78	3,89	4,79	18,6	18,6
1c	3,68	4,33	2,88	15,9	12,5
1e	2,89	3,62	1,86	10,5	6,7
1f	3,95	4,04	3,75	16,0	15,2
2b	4,09	3,44	4,03	14,1	13,9
3b	3,37	3,90	3,04	13,2	11,9
4a	3,82	3,59	3,46	13,7	12,4
4b	3,99	3,41	4,32	13,6	14,7

Für das Gaspaar  $N_2/CH_4$  liegen die ermittelten Selektivitäten für alle untersuchten Polymere um Eins, es ist also bei diesem Gaspaar keine Selektivität mehr festzustellen. Zur Interpretation wurden die Ergebnisse nach Robeson doppelt logarithmisch aufgetragen.

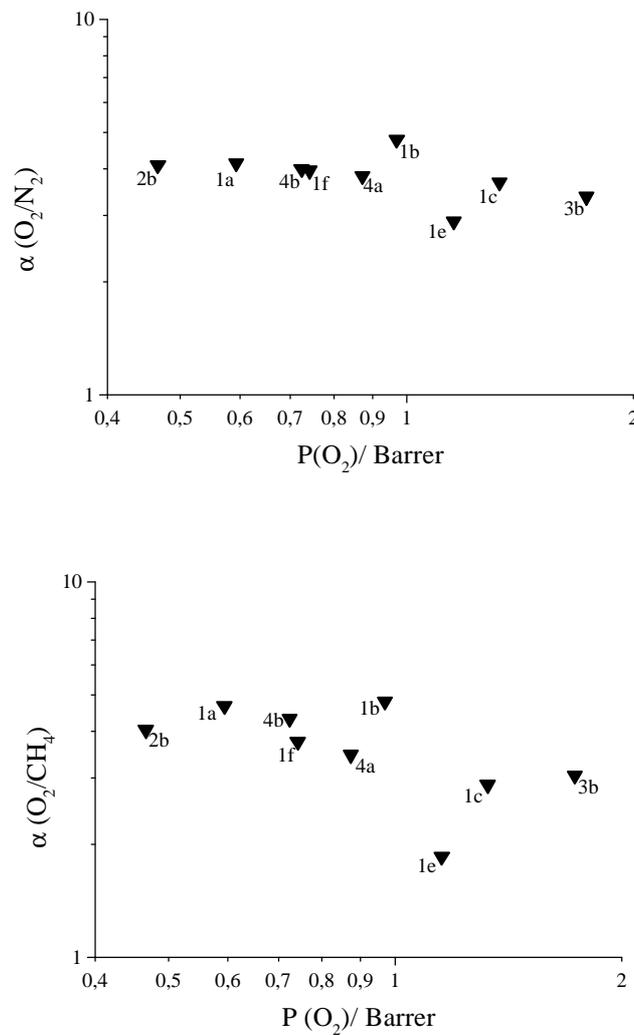


Abbildung 6.8: Doppelt logarithmische Auftragung von Selektivität gegen Permeabilitätskoeffizient für Gaspaare mit Sauerstoff als schneller permeierendem Gas.

Für die Gaspaare, in denen Sauerstoff das schneller permeierende Gas ist, erkennt man wiederum, dass Polymer 1c eine geringere Selektivität besitzt als die Polymere 1a und 1b. Dies ist nur durch den fehlenden Winkel in der Gruppe Ar zu erklären, da hier durch die lineare Biphenyl-Einheit eine gestreckte Struktur vorgegeben ist. Dadurch ist das Segment, das zur Öffnung eines Sprungkanals bewegt werden muss, deutlich länger und es wird ein größerer Kanal geöffnet. Dadurch sind mehr Stickstoff- bzw. Methan-Moleküle in der Lage, diesen zu passieren und die Selektivitäten nehmen ab. Diese Beobachtungen decken sich genau mit den Erkenntnissen von M. Wolf<sup>74</sup>, und stützen die Modellvorstellung über den Gastransport in diesen Polymeren (vgl. Abb. 6.6). Das Verhalten der Polymere 1e und 1f wurde bereits im vorherigen Kapitel erläutert und erhärtet ebenfalls diesen Mechanismus.

Betrachtet man die Gaspaare, in denen Kohlendioxid das schneller permeierende Gas ist, so fällt auf, dass die Selektivitäten für alle Polymere annähernd gleich groß sind und auch Polymer 1c keine Sonderstellung mehr einnimmt.

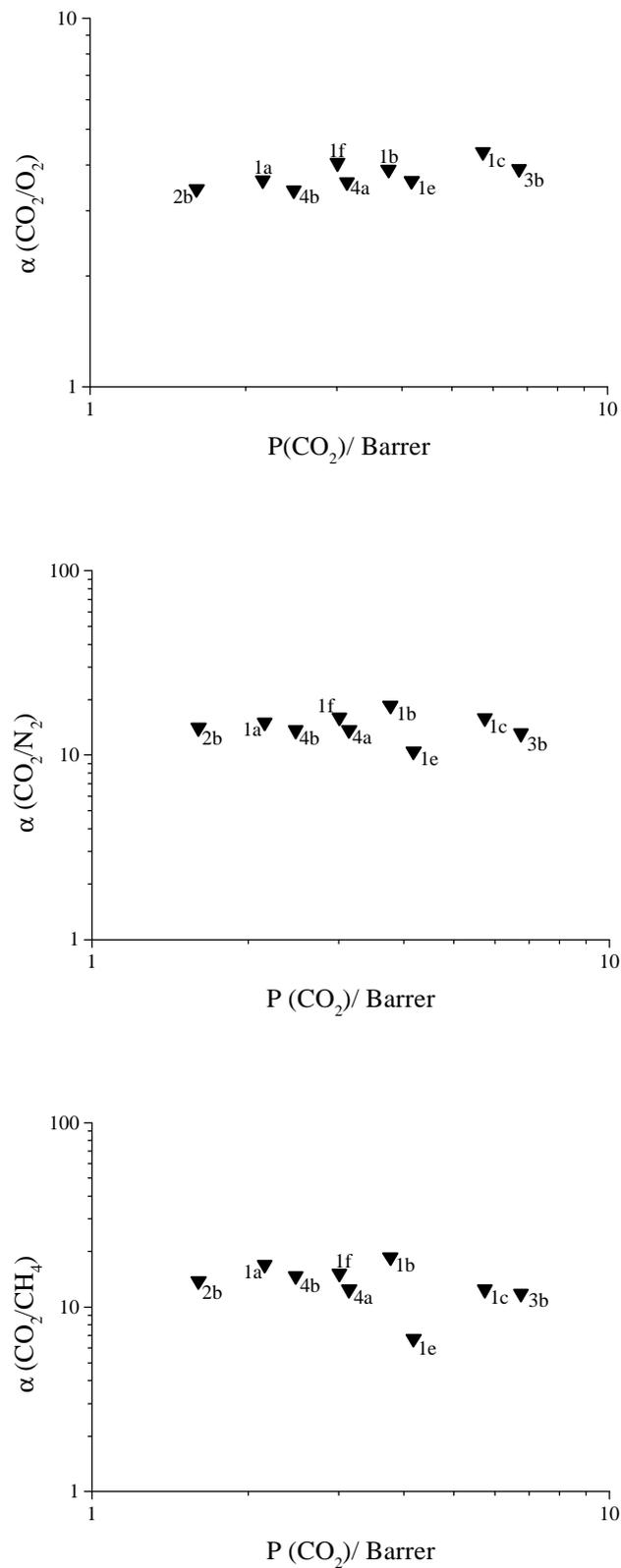


Abbildung 6.9: Doppelt logarithmische Auftragung von Selektivität gegen Permeabilitätskoeffizient für Gaspaare mit Kohlendioxid als schneller permeierendem Gas.

Dies wird verständlich, wenn man die kinetischen Durchmesser der Gasmoleküle mit in Betracht zieht, die bei 3,3 Å ( $\text{CO}_2$ ), 3,46 Å ( $\text{O}_2$ ), 3,64 Å ( $\text{N}_2$ ) und 3,8 Å ( $\text{CH}_4$ ) liegen. Die Kohlendioxid-Moleküle sind von den hier untersuchten Gasen die kleinsten. Da die  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Selektivitäten verhältnismäßig gut sind, folgt, dass das kritische Segment bereits zwischen diesen Gasen unterscheiden kann. Dies zeigt, dass bereits Sauerstoff, und in noch größerer Menge Kohlendioxid, durch die von dem kritischen Segment geöffneten Kanäle diffundieren kann. Deshalb muss die  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ -Selektivität nicht zwangsweise von dem gleichen Segment kontrolliert werden. Da bei der Permeation von Kohlendioxid-Molekülen aber eben noch ganz andere Segmente beteiligt sein können, ist es auch nicht verwunderlich, dass auch für die anderen Gaspaare,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , keine Sonderstellung von Polymer 1c zu beobachten ist.

Deutlich erkennbar ist, dass das kritische Segment (vgl. Abb. 6.6) eine Unterscheidung zwischen Sauerstoff und den größeren Molekülen Stickstoff und Methan vornimmt. Es werden durch dieses Segment also Sprungkanäle geöffnet, deren mittlerer Querschnitt zwischen den kinetischen Durchmessern dieser Gase liegt.

Interessant ist das Verhalten der Polymere 2 und 3, an denen durch die Methylgruppen genau dieses Segment versteift werden sollte. Polymer 2b weist nun überraschenderweise sowohl eine verringerte Permeabilität, als auch eine niedrigere Selektivität bei den Gaspaaren  $\text{O}_2/\text{N}_2$  und  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  auf. Durch die Methylgruppe wird die Segmentbeweglichkeit reduziert, so dass der durchschnittliche Querschnitt der Sprungkanäle kleiner wird. Die Vermutung wird auch durch die DMTA-Messungen gestützt, die ja eine Verschiebung der Sub- $T_g$ -Relaxation in den Polymeren 2 zu höheren Temperaturen gezeigt haben (vgl. Kap. 5.4.3). Somit werden bei 35°C weniger solcher Segmentbewegungen, und diese mit kleinerer Amplitude ausgeführt. Dies hat zur Folge, dass weniger Sprungkanäle geöffnet werden und diese einen kleineren Querschnitt besitzen. Dies bedeutet, dass immer weniger Sprungkanäle groß genug sind, ein Gasmolekül passieren zu lassen. Deshalb sinken die Permeabilitätskoeffizienten. Dieser Effekt wirkt sich auf die  $\text{N}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Moleküle im Verhältnis weniger stark aus, die Permeabilitätskoeffizienten sinken nur geringfügig, da die durch das Segment gebildeten Sprungkanäle ohnehin meist zu

klein waren, um diese Gase passieren zu lassen. Aus diesem Grund sind die Selektivitäten von Polymer 2b für alle untersuchten Gaspaare geringer, als für das vergleichbare Polymer 1b ohne Methylgruppe (vgl. Abb. 6.8 und 6.9).

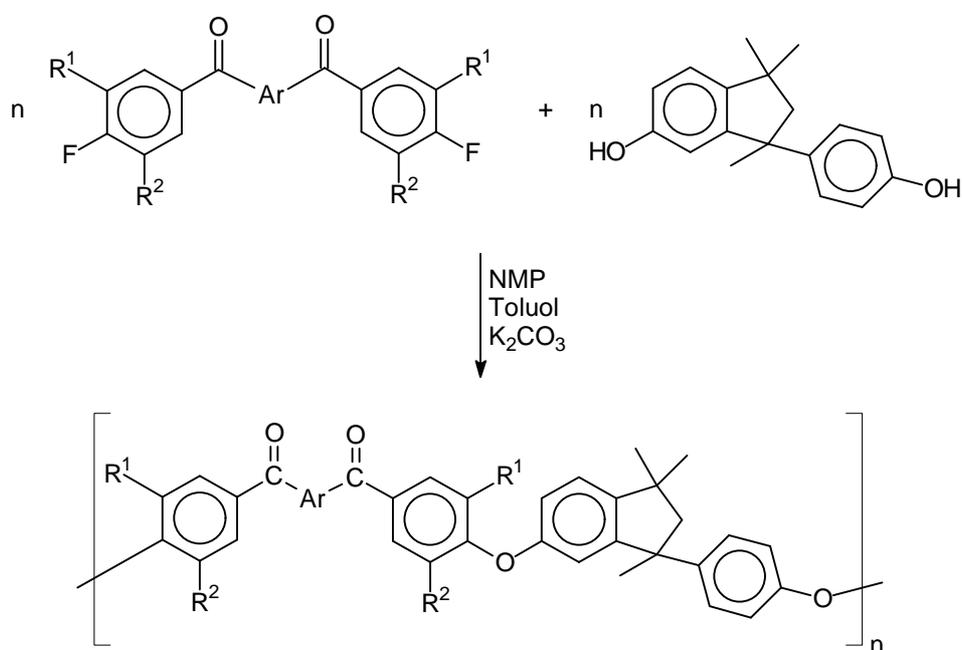
Bei Polymeren 3b mit einer zweiten Methylgruppe sollte sich dieser Trend noch verstärken. Die Selektivitäten werden auch nochmals etwas geringer, aber die Permeabilitätskoeffizienten steigen stark an und sind sogar größer als bei Polymer 1b. Zu dem Effekt der Versteifung der Segmentbewegungen kommt in diesem Fall noch ein deutlicher Anstieg des partiellen freien Volumens um ca. 30%, verglichen mit Polymer 2b (vgl. Kap. 5.4.4). Ein stark erhöhtes freies Volumen bewirkt aber nur dann eine stark verbesserte Permeabilität, wie es hier der Fall ist, wenn das freie Volumen auch in der Nähe des kritischen, den Gastransport kontrollierenden Segmentes lokalisiert ist. Dies ist hier genau der Fall, da die Methylgruppen, die das freie Volumen erhöhen, genau am kritischen Segment lokalisiert sind. Somit stützt das Verhalten von Polymer 3 unsere Vorstellung über das kritische Segment. Da sich dieser Effekt relativ gesehen auf die großen Gase stärker auswirkt, ist auch verständlich, warum die Selektivität geringer wird.

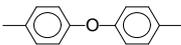
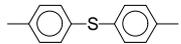
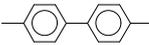
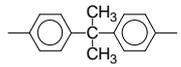
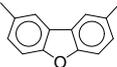
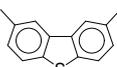
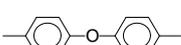
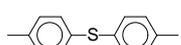
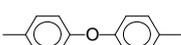
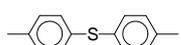
Die Polymere 4 zeigen für die  $O_2/N_2$ -Trennung geringfügig schlechtere Selektivitäten als die Polymere 1, wobei Polymer 4a eine geringere Selektivität als Polymer 4b aufweist. Für die  $O_2/CH_4$ -Trennung wird dieses Verhalten noch ausgeprägter, und die Selektivität von Polymer 4a ist deutlich geringer als für die Polymere 1. Bei diesen Polymeren ist das entscheidende Segment um einen Phenylring verkürzt, weshalb aber immer noch ähnliche Segmentbewegungen denkbar sind. Dennoch ist keine so gute Unterscheidung zwischen Sauerstoff und den größeren Gasen mehr möglich. Bei Polymer 4b ist dieses Verhalten weniger ausgeprägt, da es ein geringeres freies Volumen besitzt, wodurch die Permeabilität verringert und die Selektivität größer wird. Zusammenfassend kann man sagen, dass alle Ergebnisse unsere Vermutung über das den Gastransport kontrollierende Segment bestätigen und diese Annahme rechtfertigen.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese einer Reihe von Poly(etherketon)en mit Trimethylindan-Strukturelementen, und die Untersuchung ihrer Gastrennungseigenschaften. Durch gezielte Strukturvariationen sollte eine bereits bestehende Modellvorstellung über das den Gastransport kontrollierende Kettensegment verbessert und erhärtet werden.

Die Polymere waren durch nukleophile, aromatische Substitution in Lösung zugänglich.



Polymer	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	Ar
1a	H	
1b	H	
1c	H	
1d	H	
1e	H	
1f	H	
2a	H/CH <sub>3</sub>	
2b	H/CH <sub>3</sub>	
3a	CH <sub>3</sub>	
3b	CH <sub>3</sub>	
4a	H	
4b	H	
5	H	—, nur 1x C=O

Alle so erhaltenen Polymere liegen als weiße bis leicht bräunliche, faserige Feststoffe vor und sind in Chloroform, THF, DMSO und hochsiedenden amidischen Lösungsmitteln (z. B. DMF, DMAc) löslich. Mit Ausnahme von Polymer 3a bilden alle stabile Filme. Die in der GPC bestimmten Molmassen liegen zwischen 20.000 und 200.000 g/mol, wobei in allen Fällen ein kleiner Teil an cyclischen Oligomeren zu beobachten ist. Die Glasübergangstemperaturen liegen hoch, zwischen 170°C und 230°C. Die Polymere sind vollständig amorph, es werden in der DSC keine Schmelzpeaks beobachtet.

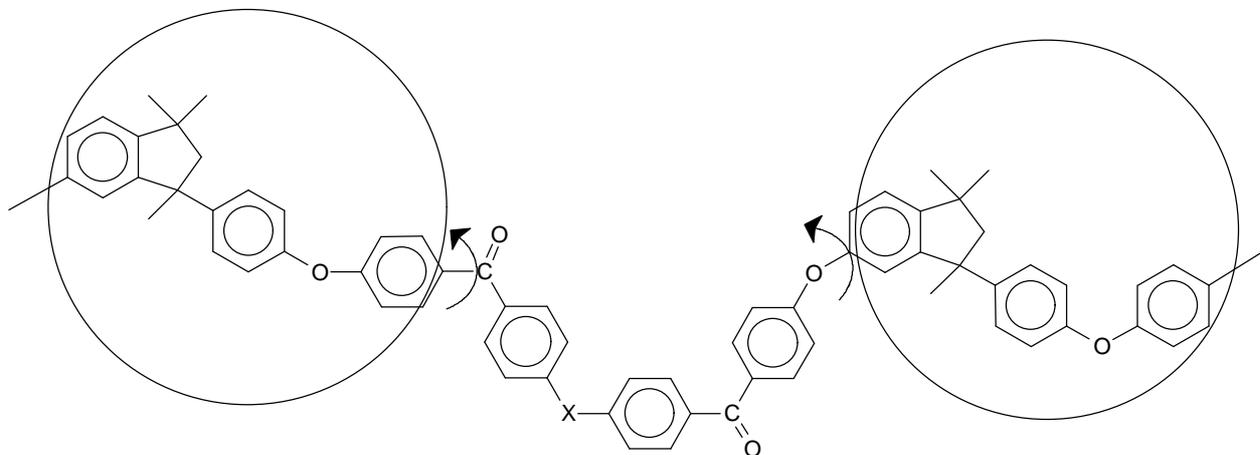
In der vorliegenden Arbeit wurde, verglichen mit früheren Arbeiten, ein neuer Syntheseweg eingeschlagen, weshalb sich die Abfolge der Carbonyl- und Ethergruppen im Polymer verändert hat. So waren aber die durch Friedel-Crafts-Acylierung hergestellten Monomere leichter und besser zu reinigen. Es konnte aber

gezeigt werden, dass sich durch diese veränderte Funktionalitätsabfolge die physikalischen Eigenschaften (vor allem  $T_g$ ) kaum verändern.

Die Polymere wurden als Membranmaterialien zur Gastrennung untersucht. Die Permeabilitätskoeffizienten für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Methan wurden bestimmt und daraus ideale Selektivitäten ermittelt.

Allgemein wird angenommen, dass der Gastransport durch eine dichte, homogene Membran über "Sprünge" durch Kanäle zwischen Kompartimenten des freien Volumens erfolgt. Diese Kanäle werden durch thermische Kettensegmentbewegungen innerhalb der Polymerhauptkette geöffnet. Ziel ist es, das den Gastransport kontrollierende Kettensegment zu identifizieren.

In früheren Arbeiten wurde eine Modellvorstellung entwickelt, welches Kettensegment den Gastransport kontrolliert. Durch Vergleich der Permeationsergebnisse der Polymere 1 mit diesen älteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass diese Modellvorstellung auf die Polymere mit veränderter Funktionalitätsabfolge übertragen werden kann. Dabei werden die folgenden Segmentbewegungen als entscheidend betrachtet:



Die Indangruppen sind weitgehend fixiert und dienen als Angelpunkte für die Segmentbewegungen. In Einklang mit diesem Bild besitzt Polymer 1c eine geringere Selektivität, da durch die Biphenyleinheit kein Winkel in X eingebracht wird, und sich das Segment somit verlängert und die dadurch geöffneten Sprungkanäle größer werden. Deshalb wird die Unterscheidung zwischen den verschiedenen großen Gasmolekülen schlechter.

Die Versteifung des Segmentes durch die Methylgruppen der Polymere 2 und 3 sorgt dafür, dass die geöffneten Sprungkanäle kleiner werden, weshalb folglich auch die Permeabilitätskoeffizienten kleiner werden. Da sich dieser Effekt stärker auf die kleineren Gasmoleküle, die entsprechenden Permeabilitätskoeffizienten bleiben nahezu unverändert, als auf die größeren auswirkt, die den Kanal ohnehin kaum passieren können, sinken auch die Selektivitäten. Bei den Polymeren 3 wird dieser Effekt durch das stark erhöhte freie Volumen kompensiert, und die Permeabilitäten steigen.

Die Verkürzung der Wiederholungseinheit der Polymere 4 bewirkt eine Verschlechterung der Selektivitäten, da nur noch ähnliche Segmentbewegungen möglich sind, die aber keine so gute Größenunterscheidung mehr ermöglichen.

Alle Permeationsergebnisse erhärten die gewonnene Modellvorstellung, und es kann als gesichert angenommen werden, dass dieses Kettensegment den Gastransport in dieser Reihe von Polymeren kontrolliert.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Messgeräte

Alle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 300 (300 MHz), alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf einem Bruker ARX 300 (75 MHz), die IR-Spektren mit dem Bruker FT-IR-Spektrophotometer IFS 55 aufgenommen.

Die GPC-Analysen wurden auf einem Waters Gerät mit folgenden Spezifikationen durchgeführt:

Pumpe: Fa. Waters, Mod. 510

UV-Detektor: Waters 486 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )

RI-Detektor: Waters 410

Flussrate: 0,5 mL/min

Kalibrierstandard: Polystyrol

Eluenten: THF bzw.  $\text{CHCl}_3$

Säulensätze:

THF: Waters Ultrastyrigel<sup>®</sup>, Porengröße:  $10^4$  und  $10^5 \text{ \AA}$ ;

Styrigel HR-2, Ausschlussgrenze (PS, THF): bis  $20 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$

$\text{CHCl}_3$ : Showa Denko: Shodex K-802.5, K-804, K-805;

Ausschlussgrenze (PS, THF):  $2 \cdot 10^4$ ,  $4 \cdot 10^5$  und  $4 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$

Sämtliche DSC-Analysen wurden mit einem Perkin Elmer 7 Series/UNIX DSC 7-Gerät ausgeführt.

Die Elementaranalysen wurden durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität München.

Die MALDI-TOF Spektren wurden an einem Bruker Biflex III aufgenommen.

## 8.2 Chemikalien

Alle verwendeten Lösungsmittel waren destilliert oder nach gängigen Methoden getrocknet. N-Methyl-2-pyrrolidon wurde einen Tag über Phosphorpentoxid zum Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert, danach wurde mehrere Tag in einer Stickstoffatmosphäre über Calciumhydrid erhitzt und erneut destilliert. Es wurde über Molsieb gelagert und vor Verwendung erneut destilliert.

3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol wurde von der Bayer AG zur Verfügung gestellt und aus Toluol umkristallisiert.

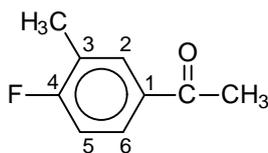
Alle weiteren Chemikalien wurden von Aldrich oder Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 8.3 Monomersynthesen

### 8.3.1 4-Fluor-3-methylacetophenon

37,5 g (0,280 mol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 100 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 18,4 g (0,233 mol) Acetylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend werden 25,0 g (0,228 mol) 2-Fluortoluol zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, 8%-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert (95-97°C, 10 mbar). Man erhält 30,7 g (88,5%) einer farblosen Flüssigkeit.

Charakterisierung:



Elementaranalyse: C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>FO, M = 152,17 g/mol

ber.: C: 71,04 % H: 5,96 %

gef.: C: 70,76 % H: 6,11 %

IR (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1686 (C=O), 1611, 1591, 1499 (C=C), 1292, 1259, 1176 (ar-C-F).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 2,29 (s, 3H, ar-CH<sub>3</sub>), 2,54 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 7,03 (t, J=9,0 Hz, 1H, H5), 7,73-7,80 (m, 2H, H2, H6).

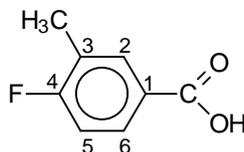
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 14,5 (ar-CH<sub>3</sub>), 26,5 (COCH<sub>3</sub>), 115,1 (d, J<sub>C-F</sub>=23,7 Hz, C5), 125,3 (d, J<sub>C-F</sub>=18,3 Hz, C3), 128,3 (d, J<sub>C-F</sub>=9,2 Hz, C6), 132,1 (d, J<sub>C-F</sub>=6,7 Hz, C2), 133,3 (d, J<sub>C-F</sub>=3,8 Hz, C1), 164,4 (d, J<sub>C-F</sub>=253,3 Hz, C4), 196,7 (C=O).

### 8.3.2 4-Fluor-3-methylbenzoesäure

In einem 4 Liter Dreihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 295 g (7,38 mol) Natriumhydroxid in 1500 ml Wasser gelöst und auf 5 °C gekühlt. Anschließend werden 353 g (2,21 mol) Brom so zugetropft, dass die Temperatur unter 10 °C bleibt. Nach vollendeter Zugabe wird auf 0 °C gekühlt und 113,6 g (0,744 mol) 4-Fluor-3-methylacetophenon so zugetropft, dass die Temperatur unter 10 °C bleibt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und 2,5 Stunden gerührt. Das gebildete Bromoform kann im Scheidetrichter entfernt werden. Die wässrige Lösung wird mit 32,5 g Natriumdisulfit in 500 ml Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abgetrennt,

mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 74,4 g (64,9%) farblose Kristallnadeln.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_8H_7FO_2$ ,  $M = 154,14$  g/mol

ber.: C: 62,34 % H: 4,58 %

gef.: C: 61,89 % H: 4,62 %

Schmelzpunkt: 163 °C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3420 (COOH), 1683 (C=O), 1618, 1591 (C=C), 1443 ( $\delta$  as, -CH<sub>3</sub>), 1328, 1304, 1265 ( $\delta$  sy, -CH<sub>3</sub>), 1187, 1124, 1109 (ar-C-F).

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  (ppm): 2,28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,24 (t,  $J_{H-H/H-F}=8,9/9,3$  Hz, 1H, H5), 7,79-7,90 (m, 2H, H2, H6).

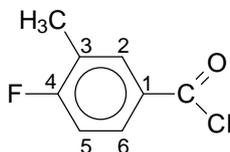
<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  (ppm): 14,8 (CH<sub>3</sub>), 116,0 (d,  $J_{C-F}=23,0$  Hz, C5), 125,5 (d,  $J_{C-F}=17,7$  Hz, C3), 127,8 (C1), 130,2 (d,  $J_{C-F}=9,3$  Hz, C6), 133,9 (d,  $J_{C-F}=6,5$  Hz, C2), 164,3 (d,  $J_{C-F}=249,6$  Hz, C4), 167,3 (COOH).

### 8.3.3 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid

In einer Stickstoffatmosphäre werden 14,0 g (90,8 mmol) 4-Fluor-3-methylbenzoesäure und 24,0 g (201,7 mmol) Thionylchlorid auf 90°C erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert.

Durch Destillation des Rohproduktes im Vakuum wird eine farblose Flüssigkeit (55-58°C/10 mbar) erhalten. Die Ausbeute beträgt 14,5 g (92,6 %).

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_8H_6ClFO$ ,  $M = 172,58$  g/mol

ber.: C: 55,68 % H: 3,50 %

gef.: C: 55,53 % H: 3,59 %

IR (Film):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 1775, 1748 (COCl), 1612, 1587, 1499 (C=C), 1450 ( $\delta$  as, -CH<sub>3</sub>), 1278, 1252, 1147, 1120 (ar-C-F).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,10 (t,  $J_{H-H/F-H}=8,4/9,5$  Hz, 1H, H5), 7,93-7,96 (m, 2H, H2, H6).

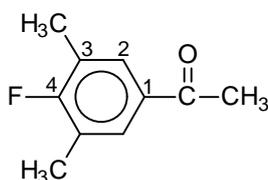
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 14,0 (CH<sub>3</sub>), 115,4 (d,  $J_{C-F}=23,7$  Hz, C5), 125,8 (d,  $J_{C-F}=188,3$  Hz, C3), 128,7 (d,  $J_{C-F}=3,1$  Hz, C1), 131,2 (d,  $J_{C-F}=9,9$  Hz, C6), 134,8 (d,  $J_{C-F}=7,2$  Hz, C2), 165,3 (d,  $J_{C-F}=257,9$  Hz, C4), 166,7 (COCl).

### 8.3.4 3,5-Dimethyl-4-fluoroacetophenon

In 125 ml trockenem Dichlormethan werden 30,6 g (229 mmol) Aluminiumchlorid suspendiert und unter Stickstoffatmosphäre im Eisbad gekühlt. Dann werden 15,0 g (191 mmol) Acetylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend gibt man vorsichtig, portionsweise 22,6 g (182 mmol) 2-Fluor-m-xylol zu, wobei es zu einer heftigen Reaktion kommt. Es wird noch zwei

Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach für 5,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird zwei mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8%-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Man erhält 25,4 g (84,0 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{10}H_{11}FO$ ,  $M = 166,19$  g/mol

ber.: C: 72,27% H: 6,67%

gef.: C: 71,56% H: 6,80%

Siedepunkt: 88°C, 2 mbar

IR (Film):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 2960; 2927; 1683; 1617; 1597; 1488; 1456; 1435; 1418; 1384; 1360; 1319; 1258; 1181; 1095; 980; 945; 898; 876; 728.

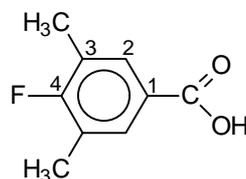
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 2,25 (d,  $J_{H-F} = 2,3$  Hz, 6H, ar- $CH_3$ ); 2,50 (s, 3H,  $COCH_3$ ); 7,58 (d,  $J_{H-F} = 7,1$  Hz, 2H, H2).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 14,5 (d,  $J_{C-F} = 4,1$  Hz, ar- $CH_3$ ); 26,4 (s,  $COCH_3$ ); 124,7 (d,  $J_{C-F} = 18,8$  Hz, C3); 129,5 (d,  $J_{C-F} = 6,5$  Hz, C2); 132,6 (d,  $J_{C-F} = 3,4$  Hz, C1); 162,9 (d,  $J_{C-F} = 252,4$  Hz, C4); 196,9 (C=O).

### 8.3.5 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoesäure

61,2 g (1,53 mol) Natriumhydroxid werden in 320 ml Wasser gelöst und auf 5°C gekühlt. Dann werden 73,4 g (0,459 mol) Brom zugetropft und die Temperatur dabei unter 10°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird wiederum auf 5°C gekühlt und anschließend 25,4 g (0,153 mol) 3,5-Dimethyl-4-fluoracetophenon zugetropft. Es wird dabei darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 10°C steigt. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt und für weiter 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das gebildete Bromoform entfernt und die Reaktionsmischung mit 15 g Natriumdisulfit gelöst in 230 ml Wasser versetzt. Anschließend wird mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die Säure als leicht gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 15,9 g (61,8 %) hellgelbe Nadeln.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_9H_9FO_2$ ,  $M = 168,16 \text{ g/mol}$

ber.: C: 64,28% H: 5,39%

gef.: C: 62,72% H: 5,30%

Schmelzpunkt: 173°C

IR (KBr):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : 2976; 2928; 1679; 1617; 1601; 1425; 1320; 1261; 1200; 1114;  
907; 777; 699.

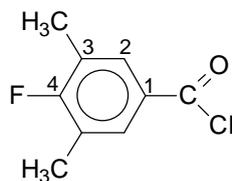
$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta \text{ (ppm)}$ : 2,25 (d,  $J_{\text{H-F}} = 2,1 \text{ Hz}$ , 6h  $\text{CH}_3$ ); 7,68 (d,  $J_{\text{H-F}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H, H2); 12,83 (schwach, COOH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm): 14,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 4,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 124,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 18,8$  Hz, C3); 126,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3,5$  Hz, C1); 130,8 (d,  $J_{\text{C-F}} = 6,5$  Hz, C2); 162,3(d,  $J_{\text{C-F}} = 148,9$  Hz, C4); 167,0(s, C=O).

### 8.3.6 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid

15,5 g ( 92,2 mmol) 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoesäure werden mit 21,2 g (178 mmol) Thionylchlorid versetzt und unter Schutzgas auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach fünf Stunden wird überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und anschließend das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Man erhält 16,35 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClFO}$ ,  $M = 186,61$  g/mol

ber.: C: 57,93% H: 4,32%

gef.: C: 57,73% H: 4,00%

Siedepunkt:  $50^\circ\text{C}$ , 0,1 mbar

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2928; 1751; 1595; 1484; 1385; 1319; 1303; 1217; 1137; 1026; 975; 955; 899; 799.

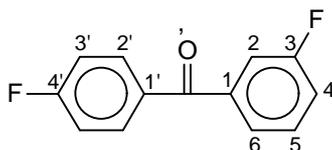
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 2,29 (d,  $J_{\text{H-F}} = 2,3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,78 (d,  $J_{\text{H-F}} = 6,7$  Hz, 2H, H2).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 14,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 4,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 125,7(d,  $J_{\text{C-F}} = 18,8$  Hz, C3);  
128,3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7,0$  Hz, C1); 132,7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7,0$  Hz, C2);  
164,4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 256,5$  Hz, C4); 167,3 (s,  $\text{C=O}$ ).

### 8.3.7 3,4'-Difluorbenzophenon

8,7 g (65,0 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 25 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 10,0 g (63,1 mmol) 3-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend werden 6,1 g (63,1 mmol) Fluorbenzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8 %-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 5,8 g (42,1%) weißen Feststoff.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}$ ,  $M = 218,20$  g/mol

ber.: C: 71,56% H: 3,70%

gef.: C: 71,46% H: 4,23%

Siedepunkt: 103-105°C/ 1 mbar

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069; 1651; 1600; 1585; 1506; 1483; 1440; 1286; 1232; 1149; 1119; 1097; 889; 854; 798; 757.

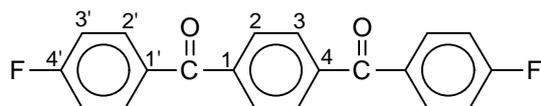
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,18 (t,  $J_{\text{H-H,H-F}} = 8,6$  Hz, 2H, H3'); 7,26-7,33 (m, 1H, H4); 7,43-7,55 (m, 3H, H2, H5, H6); 7,82-7,87 (m, 2H, H2').

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 115,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21,7$  Hz, C3'); 116,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 22,9$  Hz, C2); 119,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21,1$  Hz, C4); 125,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 2,9$  Hz, C6); 130,1 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8,2$  Hz, C5); 132,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9,4$  Hz, C2'); 133,3 (C1'); 139,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 6,5$  Hz, C1); 162,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 148,3$  Hz, C3); 165,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 254,7$  Hz, C4').

### 8.3.8 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol

2,4 g (17,6 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 15 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 1,7 g (8,4 mmol) Terephthalsäuredichlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend werden 1,35 g (14,0 mmol) Fluorbenzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abgetrennt und aus Isopropanol umkristallisiert wird. Dabei bilden sich 1,03 g (38,1 %) feine weiße Kristalle.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{20}H_{12}F_2O_2$ ,  $M = 322,31$  g/mol

ber.: C: 74,53 % H: 3,75 %

gef.: C: 74,21 % H: 3,68 %

Schmelzpunkt: 222°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 1646; 1597; 1505; 1495; 1399; 1307; 1280; 1238; 1153; 1116;  
1012; 968; 929; 864; 842; 812; 743.

$^1H$ -NMR ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm): 7,43 (t,  $J = 8,7$  Hz, 4H, H3'); 7,88-7,92 (m, 8H, H2', H2).

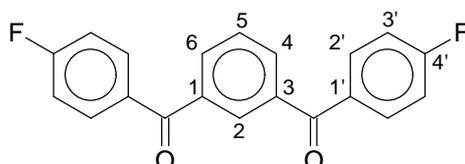
$^{13}C$ -NMR ( $d_7$ -DMF):  $\delta$  (ppm): 116,7 (d,  $J_{C-F} = 22,3$  Hz, C3'); 130,5 (s, C2); 133,8 (d,  $J_{C-F} = 9,4$  Hz, C2'); 134,5 (s, C1'); 141,4 (s, C1); 166,4 (d,  $J_{C-F} = 252,4$  Hz, C4'); 195,0 (s, C=O).

### 8.3.9 1,3-Bis-(4-fluorbenzoyl)benzol

3,6 g (27,0 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 40 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 5,0 g (24,6 mmol) Isophthalsäuredichlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend werden 4,9 g (51,0 mmol) Fluorbenzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird dann für 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 200 ml Eis gegeben. Der dabei ausfallende Feststoff wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

Wasser, 8 %-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt und der bei der Hydrolyse ausgefallene Feststoff werden vereinigt und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 2,4 g (30,3%) weiße, schimmernde Kristallplättchen.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $M = 322,31 \text{ g/mol}$

ber.: C: 74,53% H: 3,75%

gef.: C: 74,48% H: 3,70%

Schmelzpunkt:  $180^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : 3063; 1656; 1598; 1506; 1407; 1285; 1268; 1240; 1156; 1114; 1001; 941; 913; 849; 811; 742.

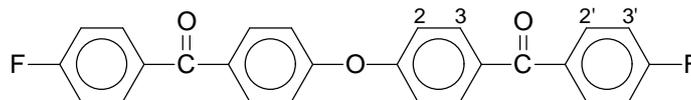
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,18 (t,  $J_{\text{H-H,H-F}} = 8,4 \text{ Hz}$ , 4H, H3'); 7,64 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,6 \text{ Hz}$ , 1H, H5); 7,84-7,89 (m, 4H, H2'); 8,00 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7,5 \text{ Hz}$ , 2H, H4,H6); 8,13 (s, 1H, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 115,7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21,7 \text{ Hz}$ , C3'); 128,6 (C5); 130,8 (C4,C6); 132,7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9,8 \text{ Hz}$ , C2'); 133,2 (C2); 133,3 (C1'); 137,8 (C1,C3); 165,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 255,3 \text{ Hz}$ , C4').

### 8.3.10 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylether

11,8 g (88 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 70 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 14,0 g (88 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine leicht gelbe, klare Lösung bildet. Nachdem sich eine vollständige Lösung gebildet hat, werden 6,8 g (40 mmol) Diphenylether zugegeben. Nach ca. 30 Minuten wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung auf 45 °C (Ölbad) erwärmt. Nach 6 Stunden bei 45 °C wird die Reaktionsmischung zur Hydrolyse auf 400 ml Eis gegeben. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF erhält man 12,6 g (75,9 %) farblose Kristallplättchen.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{26}H_{16}F_2O_3$ ,  $M = 414,40$  g/mol

ber.: C: 75,36% H: 3,89% F: 9,17%

gef.: C: 75,25% H: 3,78% F: 9,21%

Schmelzpunkt: 216°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3050; 1643; 1599; 1505; 1407; 1309; 1268; 1237; 1156; 1114;  
932; 855; 763.

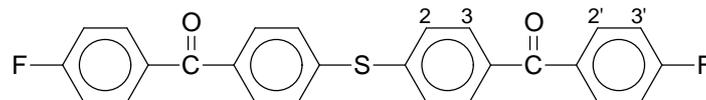
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,35 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, H2); 7,45 (t,  $J = 8,8$  Hz, 4H, H3');  
7,94 (m, 8H, H3, H2').

MALDI-TOF:  $m/z = 415$  ( $MH^+$ ).

### 8.3.11 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-diphenylsulfid

12,5 g (94 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 70 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 14,0 g (88 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine leicht gelbe, klare Lösung bildet. Anschließend werden 7,5 g (40 mmol) Diphenylsulfid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 4,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 200 ml Eis gegeben wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF erhält man 12,6 g (73,2 %) farblose Kristallplättchen.

Charakterisierung:



Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, M = 430,46 g/mol

ber.: C: 72,55% H: 3,75% F: 8,83% S: 7,43%

gef.: C: 72,45% H: 3,64% F: 8,92% S: 7,32%

Schmelzpunkt: 228°C

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1649; 1601; 1588; 1504; 1396; 1308; 1283; 1240; 1148; 1084;  
929; 852; 838; 756.

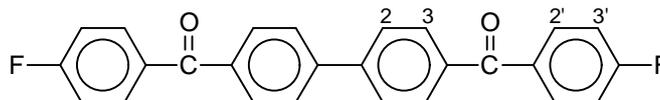
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7,44(t, J = 8,4 Hz, 4H, H3'); 7,65 (d, J = 8,4 Hz, 4H, H2);  
7,86 (d, J = 8,4 Hz, 4H, H3); 7,92-7,96 (m, 4H, H2').

MALDI-TOF: m/z = 430 (M<sup>+</sup>), 431 (MH<sup>+</sup>), 453 (MNa<sup>+</sup>).

### 8.3.12 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)-biphenyl

12,5 g (94 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 80 ml trockenem 1,2-Dichlorethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 14,0 g (88 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine Lösung bildet. Anschließend werden 6,2 g (40 mmol) Biphenyl portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 6 Stunden auf 100°C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 200 ml Eis gegeben wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird aus DMF umkristallisiert und man erhält 2,3 g (14,5%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{26}H_{16}F_2O_2$ ,  $M = 398,4$  g/mol

ber.: C: 78,38% H: 4,05% F: 9,54%

gef.: C: 77,96% H: 3,70% F: 9,39%

Schmelzpunkt: 267°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 1644; 1599; 1506; 1406; 1331; 1306; 1288; 1238; 1151; 1098;  
855; 755.

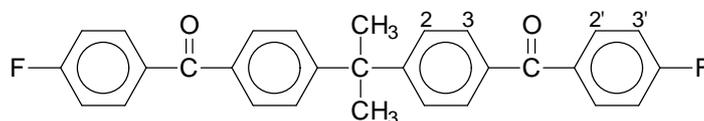
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,31 (t,  $J = 8,8$  Hz, 4H, H3'); 7,93 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, H2);  
7,99-8,06 (m, 8H, H3, H2').

MALDI-TOF:  $m/z = 399$  ( $MH^+$ ).

### 8.3.13 2,2-Di-(4-(4'-fluorbenzoyl)-phenyl)-propan

4 g (30 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 50 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 4,4 g (28 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine gelbe Lösung bildet. Anschließend werden 2,5 g (12,7 mmol) 2,2-Diphenylpropan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 7 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8 %-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird zunächst aus Isopropanol und anschließend 2 mal aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 2,4g (42,9%) leicht orange Kristallplättchen.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{O}_2$ ,  $M = 440,48 \text{ g/mol}$

ber.: C: 79,08% H: 5,03% F: 8,63%

gef.: C: 78,93% H: 5,08% F: 8,42%

Schmelzpunkt:  $162^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : 3072; 2961; 1649; 1601; 1503; 1407; 1317; 1302; 1282; 1225; 1158; 931; 859; 845; 771.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta \text{ (ppm)}$ : 1,75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,13 (t,  $J_{\text{H-H,H-F}} = 8,4/8,8 \text{ Hz}$ , 4H, H3'); 7,34 (d,  $J = 8,4 \text{ Hz}$ , 4H, H2); 7,70 (d,  $J = 8,4 \text{ Hz}$ , 4H, H3); 7,83 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8,8 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H-F}} = 5,3 \text{ Hz}$ , 4H, H2').

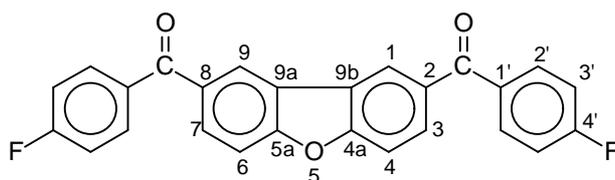
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,4 ( $\text{CH}_3$ ); 43,7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 115,4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 22,4$  Hz,  $\text{C}3'$ ); 126,8 ( $\text{C}2$ ); 130,0 ( $\text{C}3$ ); 132,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9,9$  Hz,  $\text{C}2'$ ); 133,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3,6$  Hz,  $\text{C}1'$ ); 135,3 ( $\text{C}4$ ); 154,7 ( $\text{C}1$ ); 165,4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 254,0$  Hz,  $\text{C}4'$ ); 194,8 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MALDI-TOF:  $m/z = 441$  ( $\text{MH}^+$ ), 463 ( $\text{MNa}^+$ ), 479 ( $\text{MK}^+$ ).

### 8.3.14 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzofuran

9,3 g (70 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 40 ml trockenem 1,2-Dichlorethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 10,0 g (63 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine hellgelbe Lösung bildet. Anschließend werden 5,0 g (30 mmol) Dibenzofuran zugegeben, worauf sich die Lösung dunkelrot färbt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 5,5 Stunden auf 85 °C erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8 %-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 0,94 g (7,6%) sandfarbene Kristalle.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_3$ ,  $M = 412,39$  g/mol

ber.: C: 75,73% H: 3,42%

gef.: C: 75,23% H: 3,49%

Schmelzpunkt: 185°C

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3053; 1653; 1631; 1598; 1505; 1467; 1406; 1325; 1272; 1240; 1201; 1154; 1119; 1095; 1023; 975; 953; 906; 849; 830; 812; 766.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7,12 (t,  $J_{\text{H-H,H-F}} = 8,8$  Hz, 4H, H3'); 7,62 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, H4); 7,80 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz,  $J_{\text{H-F}} = 5,3$  Hz, 4H, H2'); 7,92 (dd,  $J_1 = 8,8$  Hz,  $J_2 = 1,7$  Hz, 2H, H3); 8,34 (d,  $J = 1,3$  Hz, 2H, H1).

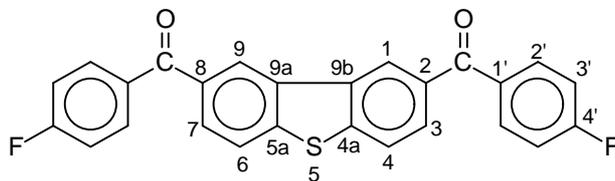
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 112,0 (C4); 115,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21,7$  Hz, C3'); 123,5 (C1); 123,9 (C9a); 130,3 (C3); 132,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9,4$  Hz, C2'); 133,2 (C2); 134,0 (d,  $J_{\text{C-F}} = 2,9$  Hz, C1'); 159,2 (C4a); 165,4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 154,5$  Hz, C4'); 194,4 (C=O).

### 8.3.15 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzothiophen

9,3 g (70 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 40 ml trockenem 1,2-Dichlorethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 10,0 g (63 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine gelbe Lösung bildet. Anschließend werden 5,5 g (30 mmol) Dibenzothiophen zugegeben, worauf sich die Lösung schnell schwarz färbt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 300 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8 %-iger Natronlauge und erneut Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 2,1g (8,5%) hellgrüne Nadeln.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{26}H_{14}F_2O_2S$ ,  $M = 428,45$  g/mol

ber.: C: 72,89% H: 3,29%

gef.: C: 72,23% H: 3,30%

Schmelzpunkt: 237°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3080; 1649; 1600; 1506; 1454; 1404; 1316; 1299; 1279; 1240; 1154; 1131; 1095; 1081; 1024; 1011; 981; 951; 934; 899; 849; 815; 789; 759.

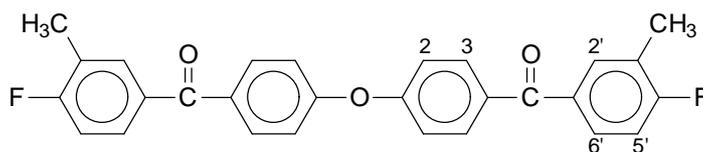
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,13 (t,  $J_{H-H,H-F} = 8,6$  Hz, 4H, H3'); 7,79-7,86 (m, 6H, H3, H2'); 7,92 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, H4); 8,52 (d,  $J = 1,5$  Hz, 2H, H1).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 115,7 (d,  $J_{C-F} = 62,8$  Hz, C3'); 122,8 (C4); 123,7 (C1); 128,6 (C3); 132,7 (d,  $J_{C-F} = 8,8$  Hz, C2'); 133,9 (d,  $J_{C-F} = 2,9$  Hz, C1'); 134,5 (C2); 135,1 (C9a); 144,2 (C4a); 165,5 (d,  $J_{C-F} = 254,1$  Hz, C4'); 194,7 (C=O).

### 8.3.16 4,4'- Bis-(4''-fluor-3''-methylbenzoyl)diphenylether

4,25 g (31,9 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 25 ml trockenem 1,2-Dichlorethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 5,0 g (29,0 mmol) 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine Lösung bildet. Anschließend werden 2,35 g (13,8 mmol) Diphenylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 8 Stunden auf 90 °C erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 250 ml Eis gegeben. Dabei fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der abgetrennt und zwei mal aus DMF umkristallisiert wird. Man erhält 3,1 g (51,0 %) leicht braune Kristalle.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{28}H_{20}F_2O_3$ ,  $M = 442,46$  g/mol

ber.: C: 76,01 % H: 4,56 %

gef.: C: 75,70% H: 4,55%

Schmelzpunkt: 210°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1649; 1594; 1496; 1411; 1313; 1291; 1264; 1232; 1191; 1164; 1114; 833; 764; 750.

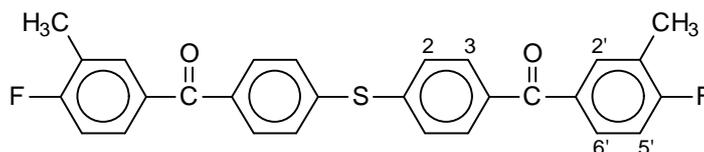
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 7,33-7,39 (m, 6H, H2, H5'); 7,71-7,73 (m, 2H, H6'); 7,80 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H, H2'); 7,94 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H, H3).

MALDI-TOF:  $m/z = 443$  ( $\text{MH}^+$ ).

### 8.3.17 4,4'-Bis-(4''-fluor-3''-methylbenzoyl)diphenylsulfid

4,0 g (30,0 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 25 ml trockenem 1,2-Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 5,0 g (29,0 mmol) 4-Fluor-3-methylbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine klare Lösung bildet. Anschließend werden 2,6 g (13,8 mmol) Diphenylsulfid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 200 ml Eis gegeben. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgetrennt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wird. Durch Umkristallisation aus DMF erhält man 4,34 g (68,8 %) farblose Kristallplättchen.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{28}H_{20}F_2O_2S$ ,  $M = 458,52 \text{ g/mol}$

ber.: C: 73,35 % H: 4,40 %

gef.: C: 72,30% H: 4,56 %

Schmelzpunkt: 229°C

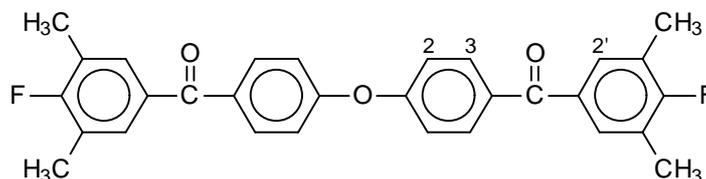
IR (KBr):  $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ : 1651; 1608; 1588; 1496; 1400; 1309; 1287; 1263; 1232; 1192; 1179; 1116; 1083; 973; 910; 858; 834; 761; 750.

MALDI-TOF:  $m/z = 459 \text{ (MH}^+)$ ,  $481 \text{ (MNa}^+)$ .

### 8.3.18 4,4'-Bis-(3'',5''-dimethyl-4''-fluorbenzoyl)diphenylether

2,0 g (15,0 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 15 ml trockenem 1,2-Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 2,6 g (13,9 mmol) 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine hellgelbe Lösung bildet. Anschließend werden 1,1 g (6,6 mmol) Diphenylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 8 Stunden auf 85°C erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 150 ml Eis gegeben. Die wässrige Phase wird zwei mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 8 %-iger Natronlauge, erneut Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zwei mal aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 1,3 g (41,7 %) sandfarbene Kristalle.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $C_{30}H_{24}F_2O_3$ ,  $M = 470,51$  g/mol

ber.: C: 76,58 % H: 5,14 %

gef.: C: 76,29 % H: 5,16 %

Schmelzpunkt: 136°C

IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3058; 2923; 1651; 1588; 1500; 1412; 1383; 1325; 1238; 1199;  
1165; 1125; 1010; 979; 954; 906; 877; 866; 849; 766.

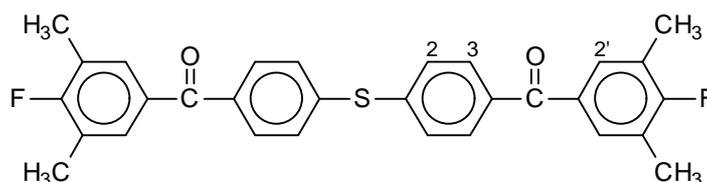
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 2,3 (d,  $J_{H-F} = 2,40$  Hz, 12H,  $CH_3$ ); 7,13 (d,  $J_{H-H} = 8,8$  Hz, 4H, H2); 7,46 (d,  $J_{H-F} = 7,06$  Hz, 4H, H2'); 7,80 (d,  $J_{H-H} = 8,8$  Hz, 4H, H3).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 14,7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 4,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 118,6 (s, C2); 124,7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 18,8$  Hz, C3'); 131,0(d,  $J_{\text{C-F}} = 5,9$  Hz, C2'); 132,3 (s, C3); 133,0(d,  $J_{\text{C-F}} = 3,5$  Hz, C1'); 133,4 (s, C4); 159,7 (s, C1); 162,6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 251,2$  Hz, C4'); 194,5 (s, C=O).

### 8.3.19 4,4'-Bis-(3'',5''-dimethyl-4''-fluorbenzoyl)diphenylsulfid

2,0 g (15,0 mmol) Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 15 ml trockenem 1,2-Dichlormethan suspendiert und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 2,6 g (13,9 mmol) 3,5-Dimethyl-4-fluorbenzoylchlorid zugegeben, worauf sich nach wenigen Minuten eine hellgelbe Lösung bildet. Anschließend werden 1,2 g (6,6 mmol) Diphenylsulfid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gehalten und dann für 6 Stunden auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Zur Hydrolyse des Katalysatorkomplexes wird auf ca. 250 ml Eis gegeben. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgetrennt und aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Man erhält 1,2g (37,8%) weißes Pulver.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $M = 486,57$  g/mol

ber.: C: 74,05% H: 4,97% S: 6,59%

gef.: C: 73,68% H: 4,90% S: 6,57%

Schmelzpunkt:  $161^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926; 1652; 1616; 1589; 1483; 1395; 1326; 1249; 1200; 1177; 1126; 1080; 1011; 977; 898; 851; 757.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm): 2,28 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 7,51-7,56 (m, 8H, H2, H2'); 7,75 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz, 4H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm): 14,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 124,8 (d,  $J_{\text{C-F}} = 11,2$  Hz, C3'); 130,7 (s, C2, C3); 131,2 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8,2$  Hz, C2'); 132,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3,5$  Hz, C1'); 136,4 (s, C1); 139,5 (s, C4); 162,3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 250,0$  Hz, C4'); 194,2 (s,  $\text{C=O}$ ).

## 8.4 Polymersynthesen

### 8.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymersynthese

Es werden equimolare Mengen 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol und der entsprechenden Difluorverbindung, sowie ca. 10 mol% Überschuss Kaliumcarbonat in der angegebenen Menge NMP und ca. 70 ml trockenem Toluol gelöst und am Wasserabscheider, gefüllt mit Molsieb  $4\text{\AA}$ , auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach sechs Stunden Rückfluss wird das Toluol im  $\text{N}_2$ -Strom ausgeblasen und abgelassen und die Temperatur auf  $180^\circ\text{C}$  erhöht. Nach der angegebenen Zeit ( $t_2$ ) bei  $180^\circ\text{C}$  wird die viskose Lösung abkühlen gelassen und mit THF verdünnt. Anschließend wird das Polymer in ca. 500 ml Methanol gefällt, abgetrennt und getrocknet. Das so erhaltene Polymer wird in THF gelöst und erneut in Methanol gefällt. Das Polymer wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei ca.  $50^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Polymere fallen als weiße bis leicht bräunliche faserige Feststoffe an.

Die Nummerierung der Polymere entspricht nicht den IUPAC-Normen. Die Polymere wurden entsprechend den Abbildungen nummeriert und die Nummerierung innerhalb einer Serie von Polymeren beibehalten. Bei einer Veränderung der Nummerierung werden neue Abbildungen gegeben.

### 8.4.2 Polymer 1a

967,70 mg (3,606 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

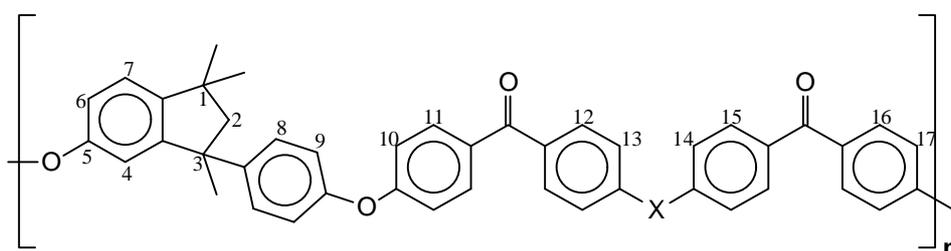
1494,38 mg (3,606 mmol) 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)diphenylether

1045,60 mg (7,565 mmol) Kaliumcarbonat

16 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3064; 2955; 2863; 1651; 1599; 1505; 1417; 1372; 1319; 1053;  
1014; 930; 836; 766.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  
2,19 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,38 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz;  
1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,79 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, 1H, H6), 6,88 (m, 11H,  
H4, H9, H10, H13, H14, H17); 7,11-7,15 (m, 3H, H7, H8);  
7,70-7,76 (m, 8H, H11, H12, H15, H16).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,8-  
162,1 (ar-C); 194,1 (C=O).

### 8.4.3 Polymer 1b

796,45 mg (2,968 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

1277,58 mg (2,968 mmol) 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)diphenylsulfid

862,53 mg (6,241 mmol) Kaliumcarbonat

13 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3056; 2965; 1651; 1505; 1395; 1161; 1014; 927; 854; 762.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  
2,20 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,38 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$   
Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,87-6,97  
(m, 7H, H4, H9, H10, H17); 7,11-7,15 (m, 3H, H7, H8);  
7,36 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz, 4H, H13, H14); 7,65 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$   
Hz, 4H, H12, H15); 7,68-7,74 (m, 4H, H11, H16).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,9-31,3 ( $\text{CH}_3$ ); 43,0 (C2); 50,9 (C1); 60,0 (C3); 117,2-  
162,7 (ar-C); 194,8 (C=O).

### 8.4.4 Polymer 1c

871,29 mg (3,247 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

1293,54 mg (3,247 mmol) 4,4'-Bis-(4''-fluorbenzoyl)biphenyl

954,00 mg (6,903 mmol) Kaliumcarbonat

14 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3034; 2955; 2862; 1655; 1593; 1498; 1415; 1308; 1239; 1166;  
1004; 926; 832; 760.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  
2,19 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,38 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$   
Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,89-6,99  
(m, 7H, H4, H9, H10, H17); 7,12-7,16 (m, 3H, H7, H8);  
7,64 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz, 4H, H13, H14); 7,74-7,80 (m, 8H,  
H11, H12, H15, H16).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,8-  
162,2 (ar-C); 194,8 (C=O).

#### 8.4.5 Polymer 1d

559,45 mg (2,085 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

918,30 mg (2,085 mmol) 2,2-Di-(4'-(4"-fluorbenzoyl)phenyl)propan

607,50 mg (4,396 mmol) Kaliumcarbonat

10 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3035; 2961; 2864; 1656; 1594; 1498; 1406; 1306; 1240; 1168;  
1107; 1080; 1015; 930; 836; 770.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,74 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,26 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,45 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,86 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,95-7,04 (m, 7H, H4, H9, H10, H17); 7,18-7,22 (m, 3H, H7, H8); 7,32 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, 4H, H13, H14); 7,69 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz, 4H, H12, H15); 7,78-7,82 (m, 4H, H11, H16).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,4-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 43,6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,7-162,1 (ar-C); 195,0 (C=O).

#### 8.4.6 Polymer 1e

568,63 mg (2,119 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

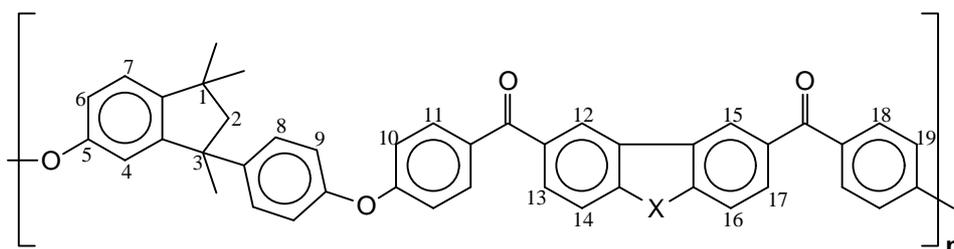
873,83 mg (2,119 mmol) 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzofuran

626,12 mg (4,530 mmol) Kaliumcarbonat

10 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058; 2956; 2862; 1657; 1594; 1499; 1412; 1343; 1309; 1240; 1198; 1167; 1120; 1013; 932; 845; 766.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,18 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,38 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,90-7,00 (m, 7H, H4, H9, H10, H19); 7,14 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, 3H, H7, H8); 7,55 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,6$  Hz, 2H, H14, H16); 7,71-7,76 (m, 4H, H11, H18); 7,87 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz, 2H, H13, H17); 8,33 (s, 2H, H12, H15).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 111,7-162,2 (ar-C); 194,6 (C=O).

#### 8.4.7 Polymer 1f

630,52 mg (2,350 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

1006,67 mg (2,350 mmol) 2,8-Bis-(4'-fluorbenzoyl)dibenzothiophen

684,28 mg (4,951 mmol) Kaliumcarbonat

10 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052; 2955; 2862; 1656; 1593; 1498; 1308; 1242; 1167; 1081; 1064; 1013; 972; 932; 826; 761.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,17 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,37 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,90-6,99 (m, 7H, H4, H9, H10, H19); 7,13 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, 3H,

H7, H8); 7,72-7,85 (m, 8H, H11, H13, H14, H16, H17, H18); 8,49 (s, 2H, H12, H15).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,7-162,3 (ar-C); 194,9 (C=O).

#### 8.4.8 Polymer 2a

783,01 mg (2,918 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

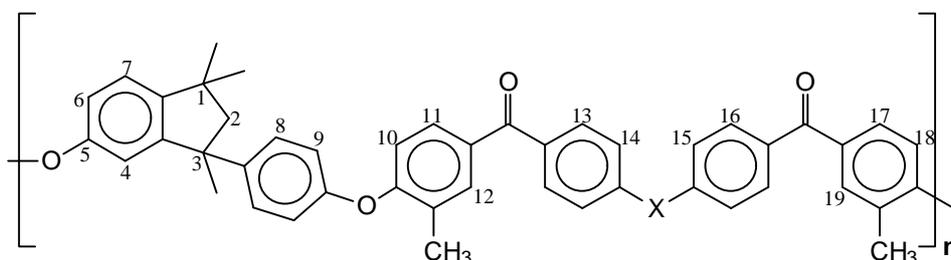
1291,04 mg (2,918 mmol) 4,4'-Bis-(4''-fluor-3''-methylbenzoyl)diphenylether

846,36 mg (6,124 mmol) Kaliumcarbonat

14 ml NMP

$t_2 = 15$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955; 1655; 1591; 1498; 1413; 1308; 1241; 1165; 1113; 1013; 969; 878; 830; 763.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,10 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,37 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,69 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 2,26 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,34 (s, 3H, ar- $\text{CH}_3$ ); 2,38 (s, 3H, ar- $\text{CH}_3$ ); 2,45 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,82-7,04 (m, 7H, H4, H6, H7, H14, H15); 7,11-7,20 (m, 6H, H8, H9, H10, H18); 7,57 (t,  $J_{\text{H-H}} = 6,8$

Hz, 2H, H11, H17); 7,74 (s, 2H, H12, H19); 7,84 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,4$  Hz, 4H, H13, H16).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 16,3 (ar- $\text{CH}_3$ ); 30,5-30,8 (ind- $\text{CH}_3$ ); 42,5 (C2); 50,3 (C1); 59,5 (C3); 115,8-160,0 (ar-C); 194,4 (C=O).

#### 8.4.9 Polymer 2b

875,09 mg (3,261 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

1495,24 mg (3,261 mmol) 4,4'-Bis-(4"-fluor-3"-methylbenzoyl)diphenylsulfid

949,20 mg (6,868 mmol) Kaliumcarbonat

16 ml NMP

$t_2 = 15$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2954; 1655; 1586; 1483; 1397; 1308; 1261; 1194; 1176; 1113; 1080; 1013; 969; 904; 828; 759.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,09 (s, 3H, ind- $\text{CH}_3$ ); 1,37 (s, 3H, ind- $\text{CH}_3$ ); 1,68 (s, 3H, ind- $\text{CH}_3$ ); 2,25 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,33 (s, 3H, ar- $\text{CH}_3$ ); 2,37 (s, 3H, ar- $\text{CH}_3$ ); 2,44 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,78-6,84 (m, 3H, H6, H10, H18), 6,89-6,95 (m, 3H, H4, H9); 7,18 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,2$  Hz, 3H, H7, H8); 7,44 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz, 4H, H14, H15); 7,53-7,58 (m, 2H, H11, H17); 7,72-7,74 (m, 6H, H12, H13, H16, H19).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 16,3 (ar- $\text{CH}_3$ ); 30,5-30,8 (ind- $\text{CH}_3$ ); 42,5 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 115,7-160,2 (ar-C); 194,7 (C=O).

#### 8.4.10 Polymer 3a

726,21 mg (2,706 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

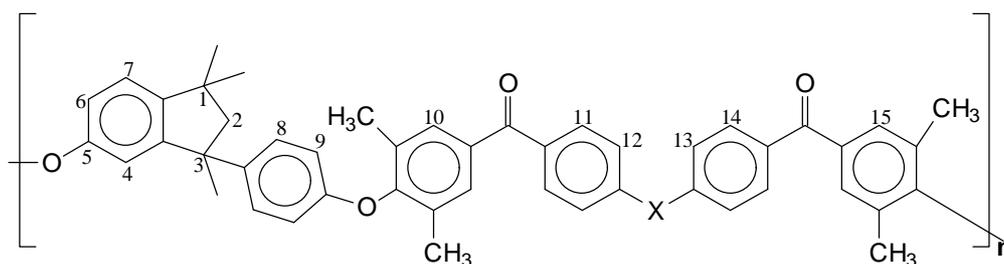
1273,30 mg (2,706 mmol) 4,4'-Bis-(3'',5''-dimethyl-4''-fluorbenzoyl)diphenylether

786,98 mg (5,694 mmol) Kaliumcarbonat

13 ml NMP

$t_2 = 20$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3038; 2955; 2861; 1656; 1591; 1501; 1478; 1414; 1380; 1320; 1221; 1163; 1123; 1011; 977; 901; 875; 829; 763.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,00 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,31 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,60 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 2,16-2,21 (m, 13H,  $\text{CH}_2$ , ar- $\text{CH}_3$ ); 2,36 (d,  $J_{\text{H-H}} = 12,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,50-6,66 (m, 3H, H6, H9); 6,84-7,07 (m, 5H, H4, H12, H13); 7,14-7,17 (m, 3H, H7, H8); 7,47-7,59 (m, 4H, H10, H15); 7,79-7,89 (m, 4H, H11, H14).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 16,6 (ar- $\text{CH}_3$ ); 30,3-30,8 (ind- $\text{CH}_3$ ); 42,2 (C2); 50,1 (C1); 59,7 (C3); 110,9-159,7 (ar-C); 195,0 (C=O).

### 8.4.11 Polymer 3b

657,52 mg (2,450 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol  
1192,21 mg (2,450 mmol) 4,4'-Bis-(3'',5''-dimethyl-4''-fluorbenzoyl)diphenylsulfid  
712,18 mg (5,153 mmol) Kaliumcarbonat  
12 ml NMP  
 $t_2 = 25$  h

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955; 2861; 1656; 1588; 1503; 1477; 1399; 1319; 1205; 1175;  
1124; 1081; 1012; 978; 901; 829; 782; 757.

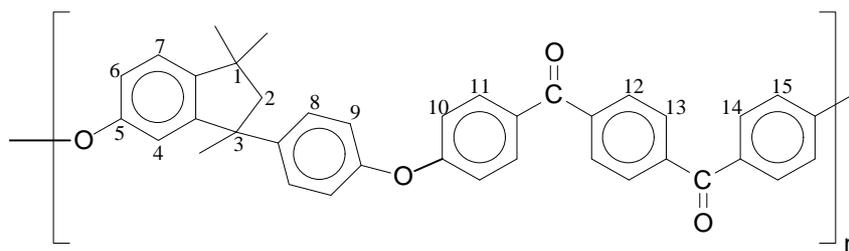
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 0,99 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 1,60 (s, 3H, in- $\text{CH}_3$ ); 2,14-2,19 (m, 13H,  $\text{CH}_2$ , ar- $\text{CH}_3$ ); 2,35 (d,  $J_{\text{H-H}} = 12,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,51-6,64 (m, 4H, H4, H6, H9); 7,02-7,03 (m, 3H, H7, H8); 7,47-7,53 (m, 8H, H10, H12, H13, H15); 7,77-7,80 (m, 4H, H11, H14).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 17,0-17,1 (ar- $\text{CH}_3$ ); 30,7-31,2 (ind- $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,5 (C1); 60,1 (C3); 111,3-156,9 (ar-C); 195,6 (C=O).

### 8.4.12 Polymer 4a

776,83 mg (2,895 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol  
933,03 mg (2,895 mmol) 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol  
840,41 mg (6,081 mmol) Kaliumcarbonat  
11 ml NMP  
 $t_2 = 4$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3037; 2956; 2863; 1655; 1593; 1498; 1416; 1308; 1241; 1169; 1111; 1014; 924; 837; 784; 751.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,19 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,38 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,79 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,1$  Hz, 1H, H6), 6,89-6,98 (m, 7H, H4, H9, H10, H15); 7,12-7,18 (m, 3H, H7, H8); 7,72-7,77 (m, 8H, H11, H12, H13, H14).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,5 (C1); 59,5 (C3); 116,8-162,6 (ar-C); 194,6 (C=O).

### 8.4.13 Polymer 4b

774,26 mg (2,885 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

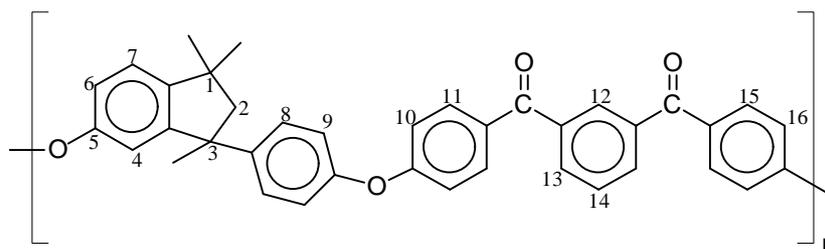
929,95 mg (2,885 mmol) 1,3-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol

842,00 mg (6,092 mmol) Kaliumcarbonat

11 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060; 2958; 2863; 1655; 1588; 1499; 1419; 1419; 1373; 1313; 1167; 1111; 1053; 1014; 987; 935; 917; 846; 748.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,69 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,25 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,2$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,45 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,86 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, 1H, H6), 6,95-7,04 (m, 7H, H4, H9, H10, H15); 7,19-7,22 (m, 3H, H7, H8); 7,57 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 1H, H14); 7,78-7,82 (m, 4H, H11, H15); 7,94 (dd,  $J_1 = 1,3$  Hz,  $J_2 = 7,6$  Hz, 2H, H13); 8,12 (s, 1H, H12).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,8-162,5 (ar-C); 194,5 (C=O).

#### 8.4.14 Polymer 5

1360,64 mg (5,070 mmol) 3-(4'-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol

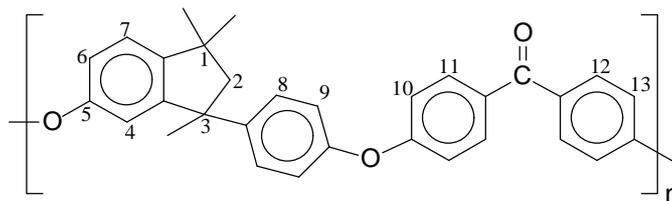
1106,36 mg (5,070 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon

1474,40 mg (10,668 mmol) Kaliumcarbonat

16 ml NMP

$t_2 = 4$  h

Charakterisierung:



IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3038; 2965; 2863; 1651; 1417; 1317; 1053; 1014; 928; 835; 767.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 1,01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,60 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  
2,18 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2,37 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13,0$   
Hz; 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6,78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2,3$  Hz, 1H, H6), 6,86-6,96  
(m, 7H, H4, H9, H10, H13); 7,12 (dd,  $J_1 = 2,3$  Hz,  $J_2 =$   
8,4 Hz, 3H, H7, H8); 7,66-7,71 (m, 4H, H11, H12).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30,5-30,8 ( $\text{CH}_3$ ); 42,6 (C2); 50,4 (C1); 59,5 (C3); 116,8-  
161,8 (ar-C); 194,2 (C=O).

## 9 Literaturverzeichnis

- 1) Siehe z.B. E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **1995**, S. 12; *Taschenbuch der Chemie* (Hrsg.: K. Schwister), 2. Aufl., Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, Leipzig, **1996**, S. 580.
- 2) J. A. Nollet, Nachdruck in *J. Membr. Sci.* **100**, 1 (1995).
- 3) D. Paul, *Chemie in unserer Zeit* **32/4**, 197 (1998).
- 4) V. Gekas, *Desalination* **68**, 77 (1988).
- 5) W. Pusch, A. Walch, *Angew. Chem.* **94**, 670 (1982).
- 6) H. Strathmann: „Membrans and Membran Separation Processes“, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publishers, Weinheim 1992, Vol. A16, S. 187.
- 7) I. Cabasso, „Membranes“ in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, Eds., Wiley & Sons, New York 1987, S. IX/509.
- 8) J. K. Mitchell, *Am. J. Med.* **7**, 36 (1830).
- 9) T. Graham, *Phil. Mag.* **32**, 401 (1866).
- 10) S. A. Stern, *J. Membr. Sci.* **94**, 1 (1994).
- 11) S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.* **38**, 117 (1963).
- 12) W. J. Koros, G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.* **83**, 1 (1993).
- 13) R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, Wiley, New York, **1993**.
- 14) *Polymeric Gas Separation Membranes* (Hrsg.: D. R. Paul, Yu. P. Yampol'skii), CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**.
- 15) ChemManager 9/96, GIT Verlag.
- 16) I. Cabasso in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 9, 2. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 509-579.
- 17) R. R. Zolandz, G. K. Fleming in: W. S. W. Ho, K. K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, **1992**, S. 78-94.

- 18) W. J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* **175**, 181 (2000).
- 19) P. S. Puri, *La Chimica e l'Industria*, **78**, 815 (1989):
- 20) R. Prasad, F. Notaro, D. R. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 225 (1994).
- 21) L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **62**, 165 (1991).
- 22) A. Fick, *Ann. Phys. Chem.* **94**, 59 (1955).
- 23) S. von Wroblewski, *Ann. Phys. Chem.* **8**, 29 (1879).
- 24) G. J. Van Amerongen, *Rubber Chem. Technol.* **37**, 1065 (1964).
- 25) D. W. van Krevelen, „*Properties of Polymers*“, 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Co., New York **1976**, S. 403.
- 26) J. Brandrup, H. E. Immergut, „*Polymer Handbook*“, 3. Edi., John Wiley & Sons Inc., New York, **1989**, S. 231.
- 27) L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, *J. Membr. Sci.* **35**, 4970 (1994).
- 28) J. D. Way, D. L. Roberts, *Sep. Sci. Technol.* **27**, 29 (1991).
- 29) J. Koresh, A. Soffer, *Sep. Sci. Technol.* **22**, 973 (1987).
- 30) B. N. Nair, H. Suematsu, M. Aizawa, K. Keizer, S.-I. Nakao, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **77**, 325 (1997).
- 31) S. Morooka, K. Kusakabe, *MRS Bull.* **24(3)**, 25 (1999):
- 32) M. Tsapatis, G. R. Gavalas, *MRS Bull.* **24(3)**, 30 (1999).
- 33) G. A. Shakespear, H. A. Daynes, *Proc. R. Soc. London A* **97**, 273 (1920).
- 34) H. A. Daynes, *Proc. R. Soc. London A* **97**, 286 (1920).
- 35) B. S. Pivovar, Y. Wang, E. L. Cussler, *J. Membr. Sci.* **154**, 155 (1999).
- 36) D. R. Paul, W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14**, 675 (1976).
- 37) D. R. Paul, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 294 (1979).
- 38) W. J. Koros, D. R. Paul, G. S. Huvard, *Polymer* **20**, 956 (1979).
- 39) J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci., Part A-2* **8**, 1979 (1970).
- 40) R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 437 (1979).
- 41) V. M. Shah, S. A. Stern, P. J. Ludovice, *Macromolecules* **22**, 4660 (1989).

- 42) H.-G. Elias, *Polymer Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag, Zug, Heidelberg, Oxford **1996**.
- 43) H. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **93**, 2062 (1990).
- 44) E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden, D. Feil, *J. Membr. Sci.* **73**, 247 (1992).
- 45) F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **94**, 3192 (1991).
- 46) W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.* **13**, 339 (1988).
- 47) J. Y. Park, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **125**, 23 (1997).
- 48) S. A. Stern, S. Trohalaki, *ACS Symp. Ser.* **423**, 22 (1990).
- 49) D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3.Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**, S.71.
- 50) R. N. Haward, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C4**, 191 (1970).
- 51) G. Maier, *Angew. Chem.* **110**, 3128 (1998).
- 52) V. P. Shantarovich, I. B. Kevdina, Y. P. Yampolskii, A. Y. Alentiev, *Macromolecules* **33**, 7453 (2000).
- 53) W. Brandt, S. Berko, W. W. Walker, *Phys. Rev.* **120**, 1280 (1960).
- 54) H. A. Hristov, B. Bolan, A. F. Yee, L. Xie, D. W. Gidley, *Macromolecules* **29**, 8507 (1996).
- 55) S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A. K. St. Clair, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **27**, 1887 (1989).
- 56) J. S. McHattie, W. J. Koros, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **29**, 731 (1991).
- 57) F. R. Sheu, R. T. Chern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **27**, 1121 (1989).
- 58) Z. Wang, T. Chen, J. Xu, *Macromolecules* **33**, 5672 (2000).
- 59) Z. Wang, T. Chen, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1725 (1997).
- 60) K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K. Okamoto, *Polymer* **33**, 585 (1992).
- 61) C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **155**, 145 (1999).
- 62) M. E. Rezac, B. Schoberl, *J. Membr. Sci.* **156**, 211 (1999).

- 63) H. Kita, T. Inada, K. Tanaka, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.* **87**, 139 (1994).
- 64) Y. Liu, M. Ding, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **58(3)**, 485 (1995).
- 65) O. M. Ekiner, R. A. Hayes, P. Manos, US Patent 5,085,676 (1992).
- 66) R. Mahajan, C. M. Zimmerman, W. J. Koros, *ACS Symposium Series* **733**, 277 (1999).
- 67) R. Mahajan, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2692 (2000).
- 68) C. M. Zimmerman, W. J. Koros, *Macromolecules* **32**, 3341 (1999).
- 69) W. Zhou, X. Gao, F. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 855 (1994).
- 70) X. Gao, F. Lu, *Polymer* **37**, 249 (1996).
- 71) A. B. Fuertes, *J. Membr. Sci.* **177**, 9 (2000).
- 72) G. Maier, D. Yang, O. Nuyken, *Macromol. Chem.* **194**, 1901 (1993).
- 73) G. Maier, M. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2421 (1997).
- 74) G. Maier, M. Wolf, M. Bleha, Z. Pientka, *J. Membrane Sci.* **143**, 105 (1998).
- 75) G. Maier, M. Wolf, M. Bleha, Z. Pientka, *J. Membrane Sci.* **143**, 115 (1998).
- 76) N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.*, 4173 (1952).
- 77) M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart **1991**.
- 78) R. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 415 (1962).
- 79) Autorenkollektiv, „*Organikum*“, 19. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1993**, S. 341.
- 80) M. V. Sargent, P. O. Stransky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **35**, 1 (1984).
- 81) C. Eaborn, J. A. Sperry, *J. Chem. Soc.*, 5077 (1961).
- 82) J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymeren*, 1. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim **1980**, S. 25.
- 83) V. L. Rao, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem. Phys.*, **C35(4)**, 661 (1995).
- 84) G. Maier, D. Yang, O. Nuyken, *Polymer Bull.* **28**, 135 (1992).
- 85) U. S. Patent 3, 065, 205 (1962), Inv.: W. H. Bonner.
- 86) Br. Patent 971 227 (1964), Inv.: I. Goodman, J. E. McIntyre, W. Russell.
- 87) M. I. Litter, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **23**, 2205 (1985).

- 88) Ger. 2650943 (1977), Raychem. Corp., Erf.: K. J. Dahl, *Chem. Abstr.*, **87**, 40068 (1977).
- 89) R. A. Clendinning, A. G. Farnham, W. F. Hall, R. N. Johnson, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **5**, 2375 (1967).
- 90) B. E. Jennings, M. E. B. Jones, J. B. Rose, *J. Polym. Sci., Part C* **16**, 715 (1967).
- 91) G. Maier, D. Yang, O. Nuyken, *Makromol. Chem.* **194**, 1901 (1993).
- 92) S. Maiti, B. K. Mandal, *Prog. Polym. Sci.* **12**, 111 (1986).
- 93) P. A. Staniland: „Poly(etherketone)s“ in: *Comprehensive Polymer Science*, Sir G. Allen, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Eds., Pergamon Press, Oxford **1989**, S.V/483.
- 94) V. R. Durvasula, F. A. Stuber D. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, 661 (1989).
- 95) E. Radlmann, W. Schmidt, G. E. Nischk, *Macromol. Chem.* **130**, 45 (1969).
- 96) D. M. White, T. Takekoshi, F. J. Williams, H. M. Relles, P. E. Donahue, H. J. Klopfer, G. R. Loucks, J. S. Manello, R. O. Matthews, R. W. Schluenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1635 (1981).
- 97) T. Takekoshi, *Polym. J.* **19**, 191 (1989).
- 98) S. K. Park, S. Y. Kim, *Macromolecules* **31**, 3385 (1998).
- 99) R. Hecht, Dissertation, Universität Bayreuth, 1993.
- 100) D. Yang, Dissertation, Universität Bayreuth, 1992.
- 101) M. Wolf, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- 102) M. Burger, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.
- 103) W. Heitz, *Angew. Chem.* **82**, 675 (1970).
- 104) W. Heitz, *Z. Anal. Chem.* **277**, 323 (1975).
- 105) H. R. Allock, *J. Macromol. Sci., Rev. macromol. Chem.* **C4**, 149 (1970).
- 106) J. A. Semleyn, *Adv. Polym. Sci.* **21**, 41 (1976).
- 107) P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, S. J. Havens, *Polymer* **29**, 358 (1988).
- 108) R. Hecht, Dissertation, Bayreuth 1993.

- 109) B. Vollmert, „*Grundriß der Makromolekularen Chemie*“, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe **1985**, S.IV/146.
- 110) G. Maier, Habilitationsschrift, TU München 1995.
- 111) Y. MI, S. A. Stern, *J. Membr. Sci.* **77**, 41 (1993).
- 112) K. Matsumoto, P. Xu, *J. Membr. Sci.* **81**, 23 (1993).
- 113) S.-S. A. Pavlova, G. I. Timofeeva, I. A. Renova, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 1175 (1993).
- 114) M. R. Coleman, W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.* **32**, 1915 (1994).
- 115) Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninimiya, T. Sakakibara, T. Tamari, *J. Membr. Sci.* **111**, 169 (1996).
- 116) J. D. Schultze, M. Böhning, J. Springer, *J. Macromol. Chem.* **194**, 431 (1993).
- 117) D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part A-2* **7**, 1811 (1969).
- 118) I. Kresse, A. Usenko, J. Springer, V. Privalko, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **37**, 2183 (1999).
- 119) Z.-K. Xu, M. Böhning, J. Springer, F. P. Glatz, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **35**, 1855 (1997).
- 120) C. D. Hurd, G. L. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2795 (1959).
- 121) C. C. Lee, A. Piorko, B. R. Steele, U. S. Gill, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **256**, 303 (1983).
- 122) J. Gripenberg, T. Hase, *Acta Chem. Scand.* **20**, 8 (1966).