

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität – Membranmaterialien mit Zukunft?

(Von der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel als Dissertation angenommene Arbeit)

Autorin:
K. Heinrich

**wissen
schafft
nutzen**

GKSS 2009/6

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität – Membranmaterialien mit Zukunft?

(Von der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel als Dissertation angenommene Arbeit)

Autorin:

K. Heinrich

(Institut für Polymerforschung)

Die Berichte der GKSS werden kostenlos abgegeben.
The delivery of the GKSS reports is free of charge.

Anforderungen/Requests:

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
Bibliothek/Library
Postfach 11 60
21494 Geesthacht
Germany
Fax.: +49 4152 87-1717

Als Manuskript vervielfältigt.
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

ISSN 0344-9629

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152) 87-0
Max-Planck-Straße 1 · 21502 Geesthacht / Postfach 11 60 · 21494 Geesthacht

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität – Membranmaterialien mit Zukunft?

(Von der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel als Dissertation angenommene Arbeit)

Kathleen Heinrich

160 Seiten mit 66 Abbildungen und 41 Tabellen

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue PIM-Polymere zu synthetisieren, die als technische Membranen zur Stofftrennung eingesetzt werden können. Dazu bedarf es löslicher Polymere, die eine genügend hohe Molmasse besitzen, um die erforderlichen filmbildenden Eigenschaften aufzuweisen. Anschließend sollten die Eigenschaften der Polymere als Membranmaterial in der organophilen Nanofiltration und der Gaspermeation untersucht werden.

Zuerst wurde versucht, die PIM-1-Struktur durch geeignete Reaktionen zu modifizieren, wobei die filmbildenden Eigenschaften erhalten bleiben müssen, um defektfreie Membranen herstellen zu können. Die Modifizierung der PIM-1-Struktur erfolgte durch Bromierungs- und Sulfonierungsversuche sowie durch Hydrolyse der Nitrilgruppe mit anschließender Veresterung. Die Bromierung führte zum Kettenabbau des Polymers, so dass die Filmbildung nicht mehr möglich war. Eine Sulfonierung von PIM-1 war auch mit Sulfonierungsreagenzien verschiedener Stärke nicht möglich. Die Hydrolyse der Nitrilgruppe und die weitere Umsetzung zum Methylester verliefen erfolgreich. Sowohl die freie Carbonsäure als auch der Ester sind jedoch in allen üblichen Lösemitteln unlöslich, quellen aber mit Lösemitteln sehr stark. Deshalb konnten aus den Produkten keine Filme hergestellt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden anschließend neue Polymerstrukturen mit intrinsischer Mikroporosität synthetisiert.

Mittels Polykondensationsreaktionen wurden 9 filmbildende und 13 niedermolekulare nicht-filmbildende Polymerstrukturen synthetisiert. Durch Dichtemessungen und Bestimmung des Van der Waals Volumen mittels HyperChem[®] wurde ein Anteil an freiem Volumen der filmbildenden Polymere von mehr als 20 % bestimmt. Dieser Wert ist sehr gut mit PIM-1 vergleichbar.

Die Molmassenverteilung und die intrinsische Viskosität der Polymere wurden mittels Gel-permeationschromatographie bestimmt. Aus den Messergebnissen konnte ein Schwellenwert von $M_w \sim 60.000 \text{ g/mol}$ und eine intrinsische Viskosität von $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ermittelt werden, oberhalb derer flexible, mechanisch stabile Filme von $10\text{--}150 \mu\text{m}$ Dicke erhalten werden konnten.

Durch Extraktion von PIM-1 mit DMAc konnten die zyklischen von den linearen Anteilen in zwei Fraktionen getrennt werden. Beide Fraktionen wurden mittels der statischen Lichtstreuung auf ihre Gyrationradien hin untersucht, um Rückschlüsse auf die Geometrie der Teilchen ziehen zu können. Der Gyrationradius der in DMAc unlöslichen Fraktion (cyclischer Anteil) wurde zu $19,5 \text{ nm}$ bestimmt, wogegen aufgrund der niedrigen Molmasse der in DMAc löslichen Fraktion (linearer Anteil) kein geeignetes Zimm-Diagramm und damit auch kein Gyrationradius erhalten werden konnte. Ein Vergleich der Gyrationradien und damit ein Rückschluss auf die Geometrie der Teilchen konnte nicht erreicht werden.

Die Ergebnisse der Gaspermeationsmessungen mit Filmen von $80\text{--}120 \mu\text{m}$ Dicke zeigten, dass die synthetisierten Polymere hohe O_2 -Permeabilitäten von $700\text{--}1500 \text{ Barrer}$ und O_2/N_2 -Selektivitäten von $2,4\text{--}3,4$ erreichen.

Im Bereich der organophilen Nanofiltration wurden Kompositmembranen auf PAN-, PANGMA- und PVDF-Trägern hergestellt, wobei mit PAN als Träger sowohl hohe Flüsse als auch eine gute Rückhaltung erzielt wurden. Die Membranen wurden auf ihr Permeationsverhalten

und auf ihre Rückhaltung hin untersucht. Die Messungen wurden in n-Heptan, Aceton, Toluol und Methanol durchgeführt. Für die Rückhaltung wurde die Modellverbindung Hexaphenylbenzol, für die Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze (MWCO) wurde niedermolekulares, breitverteiltes Polystyrol verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität hervorragend für die organophile Nanofiltration in unpolaren Lösemitteln geeignet sind.

Polymers of intrinsic microporosity – membrane materials for the future?

Abstract

Aim of this work was to synthesize new polymers of intrinsic microporosity for technical membrane applications. Therefore soluble polymers with high molecular weight and film-forming properties were needed. Membranes, prepared from film-forming polymers were analyzed in gas permeation and nanofiltration measurements.

At first it was tried to modify the molecular structure of PIM-1 by different reactions without the destroying of film-forming properties. For modification of PIM-1 bromination, sulphonation, hydrolysis and esterification were used. Bromination resulted in chain degradation and therefore no film-forming polymer was obtained. Sulphonation did not change the structure as analyzed by IR- and NMR-spectroscopy. Hydrolysis of the cyano group followed by esterification was successful but resulted in a non-soluble polymer. Because of these results new polymers with intrinsic microporosity were synthesized.

By polycondensation reaction 9 film-forming and 13 polymers of low molecular weight were synthesized. By way of density measurements and calculation of the Van der Waals volume by HyperChem[®] a fractional free volume of 20 % was determined. This is comparable to PIM-1.

The molecular weight distribution and the intrinsic viscosity were analyzed by gel permeation chromatography. From these measurements was conducted that an average molecular weight of about 60,000 g/mol and an intrinsic viscosity of 20 cm³/g are the threshold values for film-forming properties. From polymers with high molecular weight, mechanically stable films in the range of 10–150 μm thickness were prepared.

By extraction of PIM-1 with DMAc cyclic and linear fractions were separated. Both fractions were analyzed by static light scattering experiments to get informations of their molecular structure. The radius of gyration of the cyclic fraction, which is insoluble in DMAc, was estimated to 19.5 nm. In contrast the molecular weight of the linear fraction was too low to get a radius of gyration from the Zimm-plot. Therefore a comparison of the gyration radii respective a conclusion on the geometry of the particles was not possible.

The gas permeation measurements with thick films (80–120 μm) showed, that the newly synthesized polymers of intrinsic microporosity have high oxygen permeabilities in the range of 700–1500 Barrer and O₂/N₂ selectivities between 2.4–3.4.

For organophilic nanofiltration measurements composite membranes with a PAN-, PANGMA- and PVDF support layer were prepared. The membranes were tested in gas permeation and retention measurements. Hexaphenylbenzene, dissolved in n-heptane, acetone, toluene and methanol, was used as a model compound in the retention measurements and polystyrene of low molecular weight was used for estimation of the molecular weight cut-off. The highest fluxes and highest retentions could be achieved when using a PAN-support. The results show, that the polymers of intrinsic microporosity are suited outstandingly for organophilic nanofiltration in non-polar solvents.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2005 bis Januar 2009 im GKSS-Forschungszentrum im Institut für Polymerforschung in der Abteilung PMS angefertigt.

In der Abteilung PMS werden Polymere für verschiedene Membranprozesse entwickelt und ihre Anwendung für die Praxis untersucht.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Volker Abetz danke ich an dieser Stelle sowohl für die Möglichkeit, am Institut für Polymerforschung in Geesthacht meine Doktorarbeit durchzuführen als auch den Fortgang der Doktorarbeit zu betreuen.

Herrn Dr. Detlev Fritsch danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas und die vielen Diskussionen, die mich besonders fachlich als auch persönlich vorangebracht haben.

Dr. Gisela Bengtson, Silke Dargel, Dr. Thomas Emmeler, Petra Merten und Silvio Neumann trugen jederzeit zu einer netten Arbeitsatmosphäre bei und halfen mit ihrer praktischen Unterstützung, z. B. der Synthese von Monomeren, dem Gelingen meiner Doktorarbeit. Ihnen sei hiermit herzlichst gedankt.

Herrn Dr. Peter Simon danke ich für die Unterstützung auf dem Gebiet der Gelpermeationschromatographie sowie der Lichtstreuung. Er stand mir bei Fragen jederzeit hilfreich und geduldig zur Seite.

Für die lockere Arbeitsatmosphäre danke ich auch den übrigen Kolleginnen und Kollegen des Institutes. Sie trugen dazu bei, dass ich mich im Institut sehr wohl gefühlt habe.

Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung des Projektes „Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Entwicklung in der Industrie“, in denen ich mit meiner Doktorarbeit einen Teil zur Bearbeitung des Projektes beitragen konnte.

Geesthacht, Januar 2009

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vii
1 EINLEITUNG	1
1.1 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität	2
1.1.1 Synthese, Struktur und Eigenschaften von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität	2
1.1.2 Anwendungspotenzial von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität	4
1.2 Zielsetzung	6
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	8
1.3 Eigenschaften von Polymeren	8
1.3.1 Aufbau	8
1.3.2 Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung	8
1.3.3 Die Glasübergangstemperatur T_g und freies Volumen	10
1.4 Gelpermeationschromatographie mit Brechungsindex-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektor	12
1.4.1 Gelpermeationschromatographie	12
1.4.2 Brechungsindexdetektion	14
1.4.3 Viskositätsdetektion	14
1.4.4 Lichtstreuendetektion	15
1.5 Polykondensationsreaktionen	17
1.6 Membranen	18
1.6.1 Einführung	18
1.6.2 Aufbau und Herstellung von Membranen	19
1.6.3 Membrancharakterisierung	20
1.6.3.1 Selektivität, Rückhalt und Fluss	20
1.6.3.2 Gaspermeationsmessungen	22
1.6.3.3 Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze	24
1.6.4 Transportmodelle	24
1.6.4.1 Gastransport durch Membranen	24
1.6.4.2 Transportprozesse in der organophilen Nanofiltration	26
1.6.5 Membrananwendungen	27
1.6.5.1 Gasseparation	27
1.6.5.2 Organophile Nanofiltration	28
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
1.7 PIM-1	31
1.7.1 Synthese von PIM-1	31
1.7.2 Charakterisierung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie	36
1.7.3 Untersuchung der Zyklenbildung	38
1.7.3.1 DMAc-Extraktion von PIM-1	39
1.7.3.2 Das Brechungsindexinkrement von PIM-1	40
1.7.3.3 Charakterisierung der PIM-1-Fractionen mittels statischer Lichtstreuung	43
1.7.4 Organische Basen in der PIM-1 Synthese	44
1.8 Modifizierungsreaktionen der PIM-1 Struktur	45
1.8.1 Hydrolyse der Cyanogruppen in PIM-1	46
1.8.2 Methylierung von hydrolysiertem PIM-1 mit Diazomethan	47

1.8.3	Versuch der Sulfonierung der PIM-1-Struktur	49
1.8.4	Bromierung der PIM-1 Struktur	52
1.8.5	Zusammenfassung der Modifizierungsreaktionen	55
1.9	Synthese weiterer Polymere mit intrinsischer Mikroporosität	55
1.9.1	Polymerisationen mit 9,10-Ethanoanthracene-2,3,6,7-tetrol (CO1)	56
1.9.2	Polymerisationen mit 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',7,7'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan (CO2)	63
1.9.3	Polykondensation mit Comonomer 3 (CO3)	69
1.9.4	Polykondensationen mit Dibromspirobisindan (CO6).....	73
1.9.5	Polykondensationen mit Tetrafluorcyanopyridin (CO4)	77
1.9.6	Polykondensationen mit Tetrafluorditrifluormethylbenzen (CO5).....	81
1.9.7	Zusammenfassung der Syntheseergebnisse	84
1.10	Charakterisierung ausgewählter Membraneigenschaften.....	85
1.10.1	Bestimmung des Freien Volumens (fractional free volume (FFV))	85
1.10.1.1	Dichte der Polymerfilme	86
1.10.1.2	Berechnung des Freien Volumens.....	90
1.10.1.3	PALS-Untersuchungen an PIM-1-CO1-40	93
1.10.2	Gaspermeationsmessungen	94
1.10.3	Nanofiltrationsmessungen.....	100
1.10.3.1	Quellverhalten	102
1.10.3.2	Lösemittelflüsse	104
1.10.3.3	Rückhaltemessungen.....	105
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	114
5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	116
1.11	Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien	116
1.12	Messmethoden und Geräte	117
1.12.1	NMR-Spektroskopie	117
1.12.2	Infrarotspektroskopie	117
1.12.3	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	117
1.12.4	Extraktion der linearen Anteile	119
1.12.5	Bestimmung des Brechungsindexinkrementes	119
1.12.6	Säulenchromatographie.....	120
1.12.7	Dünnschichtchromatographie	120
1.12.8	Dickenmessung.....	120
1.12.9	Gaspermeabilitätsmessungen	121
1.12.10	Dichtemessungen	123
1.12.11	Nanofiltration.....	124
1.12.11.1	Herstellung der Kompositmembranen.....	124
1.12.11.2	Versuchsaufbau für die Nanofiltration	125
1.12.11.3	Messung der Lösemittelflüsse	125
1.12.11.4	Durchführung der Rückhaltemessungen	126
1.12.12	Quellverhalten von PIM-1	127
1.13	Monomersynthesen	127
1.13.1	Tetrabromspirobisindan (CO3).....	127
1.13.2	Dibromspirobisindan (CO6)	128
1.14	Polymersynthesen.....	128
1.14.1	Darstellung von PIM-1	129
1.14.2	Darstellung und Charakterisierung neuer Homopolymerstrukturen	130
1.14.3	Darstellung und Charakterisierung der Copolymere.....	132
1.14.3.1	Copolymere mit 9,10-Ethanoanthracene-2,3,6,7-tetrol (CO1).....	133
1.14.3.2	Darstellung der Copolymere mit 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',7,7'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan (CO2).....	134

1.14.3.3	Darstellung der Copolymere mit 4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (CO3).....	134
1.14.3.4	Darstellung der Copolymere mit 4-Cyanotetrafluorpyridin (CO4) und 1,6-Ditrifluormethyltetrafluorbenzol (CO5).....	135
1.14.3.5	Darstellung der Copolymere mit 7,7'-Dibrom-5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan CO6.....	136
1.14.3.6	Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie.....	137
1.15	Versuche zur Modifizierung von PIM-1	138
1.15.1	Hydrolyse der CN-Gruppen mit KOH/THF	138
1.15.2	Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan	139
1.15.3	Versuch der Sulfonierung von PIM-1	140
1.15.4	Versuch der Bromierung von PIM-1	141
1.15.5	Versuch der Alkylierung der Copolymere aus CO4	142
	Literaturverzeichnis	143

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 01. Strukturformel und 3D-Modell von PIM-1 – Abbildung aus [3].	2
Abbildung 02. Monomere mit Spiroatom (links, TTSBI) und eingeschränkter Drehmöglichkeit	3
Abbildung 03. Robesonplot aus dem Jahr 1991 für das Gaspaar Sauerstoff/Stickstoff – Abbildung aus [8].	5
Abbildung 04. Freies Volumen in Abhängigkeit der Temperatur.	11
Abbildung 05. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität – Abbildung nach [3].	18
Abbildung 06. Schematische Darstellung des Membranprozesses	19
Abbildung 07. Aufbau von Membranen.	19
Abbildung 08. Bestimmung des time-lag θ .	23
Abbildung 09. Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität und des Molmassenmittelwertes M_w von der Reaktionszeit (rot – Molmasse M_w , blau – intrinsische Viskosität)...	34
Abbildung 10. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PIM-1 in CDCl_3 .	35
Abbildung 11. Überlagerung der RI-Signale des cyclischen (grün) und linearen (rot) Anteils von PIM-1	39
Abbildung 12. Bestimmung des Brechungsindexinkrementes von Polystyrol in Chloroform.	41
Abbildung 13. Ermitteltes dn/dc von PIM-1 in Chloroform.	42
Abbildung 14. Zimm-Plot der cyclischen Anteile.	43
Abbildung 15. Ausgewählte organische Basen für die PIM-Synthese.	44
Abbildung 16. FTIR-Spektrenvergleich der Hydrolysereaktion	47
Abbildung 17. FTIR-Spektrum des mit Diazomethan umgesetzten PIM-1-Hydrolyseproduktes	48
Abbildung 18. Ergebnis des Sulfonierungsansatzes 3.	50
Abbildung 19. Überlagerung der Molmassenverteilungen des Ausgangsmaterials PIM-1 (grün), S-1 (dunkelblau) und S-3 (hellblau).	51
Abbildung 20. Überlagerung der Molmassenverteilung aus der Viskositätsauswertung der Bromierungsprodukte (Br-1: dunkelblau, Br-2: hellblau, Br-3: rot) und des Ausgangsmaterials PIM-1 (grün).	54
Abbildung 21. FTIR-Spektrenvergleich von Versuch 3 (unten) und PIM-1 (oben).	55
Abbildung 22. Ausgewählte Monomere zur Modifizierung des PIM-1-Polymergerüsts.	56
Abbildung 23. 9,10-Ethanoanthracen-2,3,6,7-tetrol.	57

Abbildung 24. ^1H -NMR-Spektrum von Homopolymer CO1 in Chloroform/Trifluoressigsäure 3+1.	58
Abbildung 25. Struktur des CO1-Copolymers.	59
Abbildung 26. ^1H -NMR von CO1-20 in CDCl_3	60
Abbildung 27. Auswertung der Signale der ^1H -NMR-Spektren zwischen 6,0 – 7,5 ppm zur Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere.	61
Abbildung 28. Struktur von CO2.	64
Abbildung 29. ^1H -NMR-Spektrums des Homopolymers mit CO2 als Monomer in CDCl_3	65
Abbildung 30. Struktur des CO2-Copolymers.	65
Abbildung 31. ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers mit 50 % CO2 in CDCl_3	67
Abbildung 32. Auswertung der Signale im Bereich von 6,0 – 7,5 ppm für die PIM-1-CO2- Copolymere.	68
Abbildung 33. ^1H -NMR Spektrum von Tetrabromspirobisindan in DMSO.	70
Abbildung 34. Mögliche Sequenz des CO3-Homopolymers.	71
Abbildung 35. Struktur des CO3-Copolymeren.	72
Abbildung 36. ^1H -NMR-Spektrum des Comonomers 6, nach der Säulenchromatographie – in DMSO- d_6	74
Abbildung 37. Isomeren der Dibromverbindungen.	75
Abbildung 38. ^1H -NMR-Spektrum der aromatischen Protonen der Isomeren.	75
Abbildung 39. Strukturformel des CO4-Copolymers.	76
Abbildung 40. 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pyridincarbonitril.	77
Abbildung 41. Struktur des Copolymers mit 50 % CO4.	78
Abbildung 42. ^1H -NMR-Spektrum der Modellverbindung in CDCl_3	80
Abbildung 43. Comonomer 5.	81
Abbildung 44. ^1H -NMR-Spektrum des Homopolymers mit Comonomer 5.	83
Abbildung 45. Struktur des Copolymers aus CO5.	83
Abbildung 46. Masse des Polymerfilmes CO1-40 in Luft.	87
Abbildung 47. Auftrieb des geeichten Glaskörpers in FC 77.	88
Abbildung 48. Masse des Polymerfilmes CO1-40 in FC 77.	89
Abbildung 49. Beispiel zur FFV-Berechnung: $m = 0,6$ und $n = 0,4$	91
Abbildung 50. O_2/N_2 Selektivität in Abhängigkeit von der O_2 Permeabilität.	99
Abbildung 51. Zusammensetzung der Kompositmembranen für die Nanofiltration.	101
Abbildung 52. SEM-Aufnahme einer Kompositmembran – PIM-1 auf PAN-Träger.	102
Abbildung 53. Veranschaulichung des Quellvorganges.	102

Abbildung 54. Form der Quellprobe.....	103
Abbildung 55. Hexaphenylbenzol (HPB).....	105
Abbildung 56. Auswertung der Rückhaltemessungen mittels GPC in THF.	107
Abbildung 57. Ergebnisse der Rückhaltemessungen auf verschiedenen Trägern – Messungen in n-Heptan.....	108
Abbildung 58. HPB-Rückhaltung aus n-Heptan und Lösemittelfluss verschiedener Membranen.....	109
Abbildung 59. HPB-Rückhaltung in verschiedenen Lösemitteln.....	110
Abbildung 60. Langzeitbetrachtung des Rückhalts von HPB in n-Heptan.....	112
Abbildung 61. Lösemittelfluss in Abhängigkeit der Zeit – Lösung enthält HPB.....	112
Abbildung 62. Schematischer Aufbau der verwendeten GPC-Anlage.....	118
Abbildung 63. Schema der Gaspermeationsapparatur.....	121
Abbildung 64. Aufbau der Messvorrichtung.....	123
Abbildung 65. Laborapparatur zur Herstellung der Kompositmembranen.....	124
Abbildung 66. Millipore Zelle.....	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 01. Bedingungen und Ergebnisse der PIM-1-Synthese verschiedener Autoren.....	32
Tabelle 02. GPC-Ergebnisse der verschiedenen PIM-1-Ansätze.....	37
Tabelle 03. Ergebnisse der Extraktion mit DMAc.	39
Tabelle 04. Brechungsindexinkremente der PIM-1-Fractionen in ml/g bei 620 nm.	42
Tabelle 05. Ergebnisse der PIM-1 Synthesen mit organischen Basen.	45
Tabelle 06. Zusammenstellung der Sulfonierungsversuche.....	49
Tabelle 07. GPC-Ergebnisse der Sulfonierungsansätze.	51
Tabelle 08. Zusammenstellung der Bromierungsversuche von PIM-1.	52
Tabelle 09. GPC-Ergebnisse der Bromierungsversuche.	53
Tabelle 10. Bestimmung der realen Copolymerzusammensetzung mittels ¹ H-NMR.	62
Tabelle 11. GPC-Daten der Copolymere mit CO1 in Chloroform.....	62
Tabelle 12. GPC-Daten der Copolymere mit CO2.....	66
Tabelle 13. Auswertung der Copolymerzusammensetzung mit CO2 mittels ¹ H-NMR.....	68
Tabelle 14. GPC-Ergebnisse der CO3-Polymere.	72
Tabelle 15. GPC-Daten der CO6-Copolymere.....	76
Tabelle 16. GPC-Ergebnisse der CO4-Polymere – gemessen in Chloroform.....	78
Tabelle 17. GPC-Daten der CO5-Polymere.	84
Tabelle 18. Filmbildende Polymere für weitere Untersuchungen.....	85
Tabelle 19. Zusammenstellung der Ergebnisse der Dichtemessungen.....	90
Tabelle 20. Van der Waals Volumina der HyperChem-Simulationen.	92
Tabelle 21. Berechneter Anteil an freiem Volumen der filmbildenden Polymere.....	93
Tabelle 22. Polymere mit einem hohen Anteil an freiem Volumen (FFV).....	93
Tabelle 23. Permeabilitäten in [Barrer] der filmbildenden Polymere im Vergleich zu PIM-1.....	96
Tabelle 24. Diffusionskoeffizienten S der filmbildenden Polymere.	97
Tabelle 25. Löslichkeitskoeffizienten S der filmbildenden Polymere.	98
Tabelle 26. Selektivitäten α der Einzelgase über Stickstoff – X/N ₂	99
Tabelle 27. Ergebnisse der Quellversuche.	103
Tabelle 28. Zusammenstellung der Parameter zur Herstellung der Kompositmembranen....	104
Tabelle 29. Ergebnisse der Flussmessungen.	104
Tabelle 30. Molmassenausschlussgrenzen (MWCO-Werte) für PIM-1	111
Tabelle 31. Verwendete Chemikalien.	116
Tabelle 32. Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Geräte in der GPC-Anlage.....	118

Tabelle 33. Ausgangsstoffe und Ausbeuten der Homopolymere.	130
Tabelle 34. GPC-Ergebnisse der synthetisierten Homopolymere; gemessen in Chloroform.	132
Tabelle 35. Copolymere mit CO1.	133
Tabelle 36. Ergebnisse der Elementaranalyse für die Copolymere mit CO1.	133
Tabelle 37. Copolymere mit CO2.	134
Tabelle 38. Copolymere mit CO3.	135
Tabelle 39. Copolymere mit CO4 und CO5.	135
Tabelle 40. Copolymere mit CO6.	137
Tabelle 41. GPC-Ergebnisse der Copolymere – gemessen in Chloroform.	137

1 Einleitung

Polymere finden sich vielfältig in der Natur und als Kunststoffe in vielen Bereichen des täglichen Lebens. Natürliche Polymere sind z. B. Cellulose und Seide, allgemein bekannte synthetische Polymere sind z. B. Polystyrol und Polyethylen. Durch verschiedene Synthesemethoden können eine Vielzahl von Polymeren mit unterschiedlichen Strukturen und damit Eigenschaften hergestellt werden. Eine Eigenschaft von hochmolekularen Polymeren ist es, in Form von Membranen, Stoffe voneinander zu trennen. Bei Membranprozessen werden aus einem Volumenstrom zwei Ströme unterschiedlicher Konzentration erhalten. Auf diese Weise können Gasgemische, homogene Lösungen, Emulsionen und Suspensionen aufgearbeitet werden. Der Membranprozess ist oftmals energetisch günstiger und umweltfreundlicher als konventionelle Verfahren wie z. B. Extraktion oder Destillation. Der Einsatz von Polymeren in verschiedenen Membranverfahren wird durch die physikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der Polymere bestimmt. Die Leistungsfähigkeit eines Polymers als Membranmaterial wird beeinflusst durch die Glasatemperatur des Polymers, den Aufbau der Membran und die Wechselwirkung zwischen Polymer und Stoffstrom. So ist z. B. in glasartigen Polymeren die Kettenbeweglichkeit eingefroren, womit eine Permeation von Substanzen durch das Polymer erschwert ist, aber eine gute Trennung durch Siebeffekte erreicht wird. Demgegenüber bewirkt die hohe Kettenbeweglichkeit in gummiartigen Polymeren eine schnelle Permeation, die jedoch oftmals mit geringen Trenneigenschaften verbunden ist. Die Aufgabe des Membranentwicklers ist es, Membranen zu entwickeln, die sowohl selektiv sind als auch eine hohe Permeabilität aufweisen. Eine ungewöhnliche Gruppe von Polymeren hat bei den Membranentwicklern besonderes Interesse geweckt: Polymere mit einem hohen Anteil an freiem Volumen. Dazu gehört z. B. das hochpermeable Poly(trimethylsilyl)propin (PTMSP). Es wurde 1983 erstmals synthetisiert und 1984 als hochpermeables Membranpolymer für die Gastrennung entdeckt [1]. Es handelt sich dabei um ein glasartiges Polymer mit einem hohen Anteil an freiem Volumen und einer außergewöhnlich hohen Gaspermeabilität. Der Nachteil von PTMSP ist der schnelle Verlust des freien Volumens und der Permeabilität im Membranprozess, die niedrige Selektivität sowie die mangelnde Beständigkeit gegen UV-Licht, Sauerstoff und erhöhte Temperaturen [2]. Modifizierungen der Struktur durch Einbringen unterschiedlicher Substituenten haben bis heute keinen Erfolg für eine kommerzielle Anwendung gebracht. 2004 wurden erstmals Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM) beschrieben [3]. PIM's haben ebenfalls ein hohes freies Volumen und bilden mechanisch und thermisch stabile Filme. Bald darauf wurde

ihr Potential als mögliches Membranpolymer erkannt, da es in Gaspermeationsmessungen sehr hohe Permeabilitäten kombiniert mit guten Selektivitäten zeigte [4]. Das bis heute aus dieser Gruppe am besten untersuchte Polymer mit intrinsischer Mikroporosität ist PIM-1, welches das Hauptthema dieser Doktorarbeit ist.

1.1 *Polymere mit intrinsischer Mikroporosität*

1.1.1 **Synthese, Struktur und Eigenschaften von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität**

Bei den Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität handelt es sich um Leiterpolymere, die vorwiegend aus planaren aromatischen Einheiten aufgebaut sind. Sie werden durch Polykondensation unter Bildung von Dibenzodioxaneinheiten nach dem Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution hergestellt [3, 5].

Als Ausgangsstoffe dienen mehrfach halogenierte und mehrfach hydroxylierte aromatische Verbindungen. Zwei nebeneinander stehende funktionelle Gruppen reagieren als eine funktionelle Gruppe, da die intramolekulare Ringbildung bei der Dioxanbildung begünstigt ist.

Auf diesem Syntheseweg können sowohl Netzwerke durch die Synthese multifunktionaler Monomere als auch lineare Ketten aus tetrahalogenierten und tetrahydroxylierten Verbindungen synthetisiert werden. Das Polymergerüst enthält außerdem Spirozentren oder Stellen, an denen nur eine eingeschränkte Drehung möglich ist [5]. Ein effizientes Aneinanderpacken der Polymerketten ist daher nicht möglich und es wird auf diese Weise ein hoher Anteil an freiem Volumen erzeugt. Dieses Volumen bleibt erhalten, da aufgrund eingeschränkter Rotationsmöglichkeiten entlang der Polymerkette keine Neuorientierung der Konformation stattfinden kann. Abbildung 1 zeigt die Strukturformel der Polymersequenz von PIM-1 und dessen 3D-Modell:

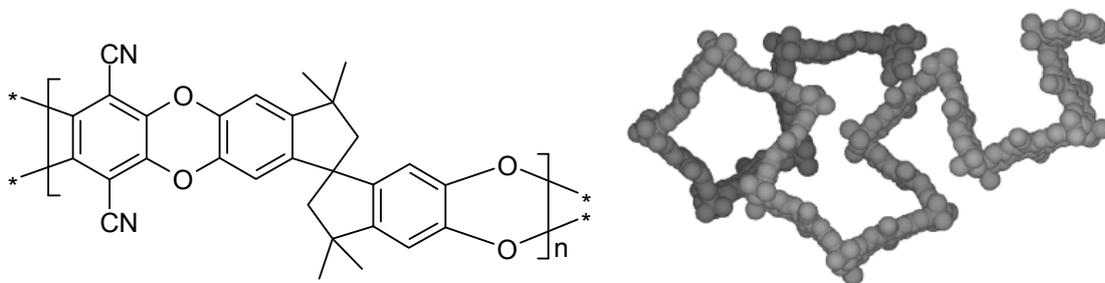


Abbildung 1. Strukturformel und 3D-Modell von PIM-1 – Abbildung aus [3].

Die Richtungsänderung innerhalb der Polymerketten wird bei PIM-1 durch 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI) verursacht. Das Spiroatom in TTSBI hat aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs eine tetraedrische Struktur und erzwingt dadurch eine Änderung der Raumrichtung der polymeren Leiterstruktur. Die 3D-Darstellung in Abbildung 2 verdeutlicht die Richtungsänderung am Spiroatom im TTSBI:

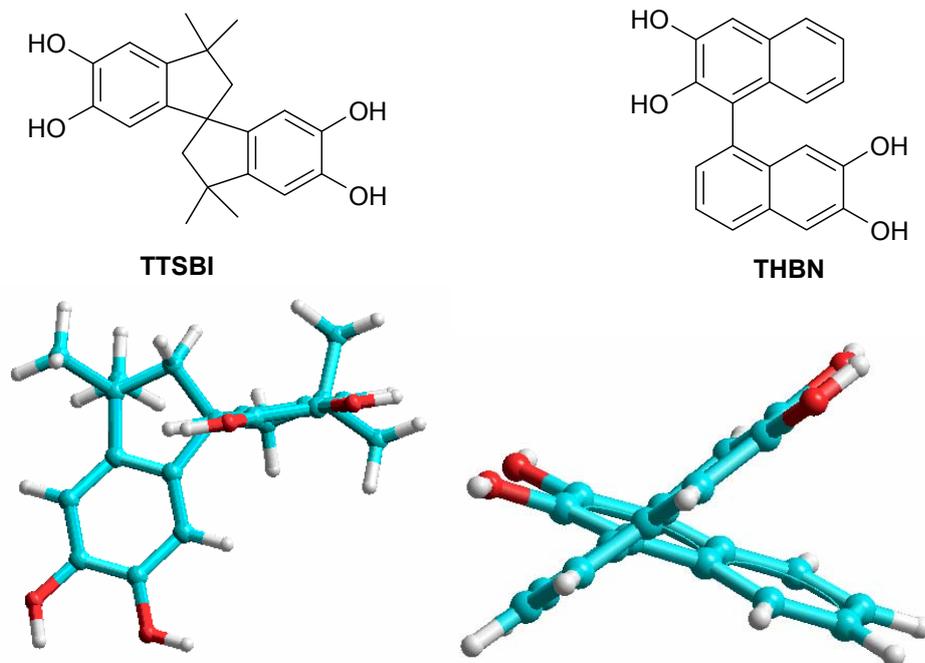


Abbildung 2. Monomere mit Spiroatom (links, TTSBI) und eingeschränkter Drehmöglichkeit (rechts, THBN).

Eine andere Möglichkeit, die Packungsdichte der Polymerketten zu verringern, sind Verbindungen, bei denen die Drehung um eine Einfachbindung durch abstoßende Wechselwirkungen behindert ist. Ein Beispiel ist das ebenfalls in Abbildung 2 dargestellte Tetrahydroxybinaphthyl (THBN). Die 3D-Darstellung zeigt den Blick seitlich auf die Ringebene der Aromaten. Dabei ist sehr gut der Winkel zu erkennen, den die Aromaten aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen einnehmen.

PIM-1 ist ein in Chloroform und Tetrahydrofuran lösliches Polymer, das in Lösung grünlichgelb fluoresziert. Die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie ergab, dass Polymere mit einer massengewichteten Molmasse (M_w) von bis zu 200.000 g/mol synthetisiert wurden [6]. Aus Chloroform- und THF-Lösungen werden stabile und klare Filme erhalten. BET-Messungen deuten auf die Anwesenheit von Mikro- und Mesoporen hin, wobei der Anteil an Mesoporen im Film geringer ist als im Pulver [7]. Das totale Porenvolumen von PIM-1 wurde zu $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei

einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,98$ bestimmt. Für die innere Oberfläche wurden Werte zwischen 500–900 m^2/g ermittelt [3, 5, 7]. PIM-1 zeigt bis 370 °C keine Glasübergangstemperatur und keinen Schmelzpunkt [3]. Weiteres Erwärmen führt zur Zersetzung der Polymerketten. PIM-1 ist ein glasartiges Polymer [7].

1.1.2 Anwendungspotenzial von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität

PIM-1 wurde 2005 erstmals in Gaspermeationsmessungen untersucht [8]. Die Ergebnisse waren sehr hohe Gaspermeabilitäten kombiniert mit guten Selektivitäten im Vergleich zu einer Vielzahl von anderen Membranpolymeren. So wurden z. B. für Sauerstoff eine hohe Permeabilität von 370 Barrer und eine O_2/N_2 -Selektivität von 4,0 gemessen. In der Gruppe der Polymere mit einem hohen freien Volumen nimmt PIM-1 neben Teflon AF [9] und PTMSP [10] eine besondere Stellung ein, da glasartige Polymere aufgrund der starren Polymerstruktur gewöhnlich niedrige Permeabilitäten zeigen [21]. PTMSP zeigt eine Sauerstoffpermeabilität von 9000 Barrer [10]. Im Vergleich zu PIM-1 ist die Selektivität von PTMSP-Membranen mit 1,4 deutlich niedriger. Die Unterschiede in den Permeationseigenschaften sind zum einen ein anderer Transportmechanismus in PTMSP [11] und unterschiedlich breite Porengrößenverteilungen. So wurden für PIM-1 Porengrößen zwischen 5–7 nm und für PTMSP Porengrößen zwischen 7–12 nm bestimmt [4]. Die porenähnlichen Zwischenräume in PTMSP sind damit zum einen größer und weisen zudem eine breitere Verteilung der Porendimensionen auf, was zu einer besseren Diffusion der Gasteilchen, aber auch zu schlechteren Trenneigenschaften führt. Die engere Porengrößenverteilung sowie die kleineren Poren im PIM-1 bewirken einen effektiveren Molekularsiebeffekt.

Für PIM-1 sind die Gaspermeabilitäten auch für Gase wie CO_2 und CH_4 sehr hoch. Die hohe Permeabilität wird in diesen Fällen vorwiegend durch die sehr gute Löslichkeit im Membranpolymer hervorgerufen [6].

1991 zeigte L.M. Robeson [12] den Stand der Technik für Membranen in der Gasseparation. Im sogenannten Robesonplot wurden die Selektivitäten verschiedener Gaspaare gegen die Permeabilität des schnelleren Gases doppelt-logarithmisch aufgetragen. Darin sind die Daten einer Vielzahl von Polymeren enthalten, welche im Hinblick auf Selektivität und Permeabilität untersucht wurden. Die Ergebnisse ergaben einen Trend in Form eines linearen

Zusammenhangs, der die obere Grenze (upper bound) des Stands der Technik darstellt (Abbildung 3):

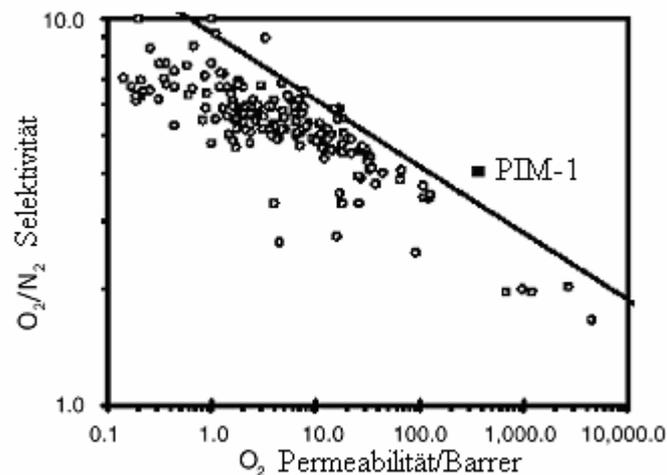


Abbildung 3. Robesonplot aus dem Jahr 1991 für das Gaspaar Sauerstoff/Stickstoff –Abbildung aus [8].

Der Plot in Abbildung 3 zeigt das Permeationsverhalten des Gaspaars Stickstoff/Sauerstoff. Man erkennt, dass hochpermeable Membranen in den meisten Fällen eine geringe Selektivität aufweisen und umgekehrt. Für die Membranentwicklung ist der Bereich oberhalb der „upper bound“ erstrebenswert. In diesem Bereich ist PIM-1 zu finden.

2008 [13] wurde der Stand der Technik für Membranen in der Gastrennung nochmals überprüft. Im Vergleich zum ersten Robesonplot ergaben sich nur geringe Änderungen im Verlauf der upper bound – Geraden. Neben PIM-1 und PIM-7 [14] wurden seit 1991 z. B. verschiedene aromatische Polyimide entwickelt, welche ebenfalls über der upper bound liegen [15]. Das Interesse der Membranentwickler für Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, insbesondere für PIM-1, ist nach wie vor sehr hoch, da es zu diesem Zeitpunkt aufgrund der bisher untersuchten Membraneigenschaften einer Vielzahl von kommerziell erhältlichen Membranpolymeren überlegen ist.

Pervaporationsmessungen zeigten, dass mit einem Film aus PIM-1 eine 10-fache Anreicherung von Phenol aus Wasser erreicht werden konnte. Das Membranpolymer wird daher als organophil bezeichnet. Der Lösemittelfluss betrug bis zu $0,67 \text{ kg/m}^2\text{h}$ [7]. Die Beständigkeit gegenüber Phenol und der relativ hohe Lösemittelfluss versprechen einen erfolgreichen Einsatz in der organophilen Nanofiltration. Somit stellt dieser Bereich ein weiteres potentielles Einsatzgebiet für PIM-1 dar.

Verschiedene vernetzte und unvernetzte PIM's, darunter auch PIM-1, wurden im Hinblick auf die reversible Adsorption von Wasserstoff hin untersucht [16]. Die Wasserstoffspeicherung spielt in der Entwicklung von umweltfreundlichen Kraftstoffen eine große Rolle [17]. Aufgrund der Mikroporosität und der damit verbundenen großen inneren Oberfläche der PIM's werden erhebliche Mengen an Wasserstoff adsorbiert. Vernetzte und unvernetzte PIM's zeigen dabei große Unterschiede bezüglich der Menge an adsorbierten Wasserstoff. So können z. B. mit dem vernetzten Triptycen-enthaltenden PIM (Trip-PIM) bis zu 2,71 Masseprozent Wasserstoff bei 10 bar adsorbiert werden [18], während unter den gleichen Bedingungen mit dem unvernetzten PIM-1 bis zu 1,45 Masseprozent Wasserstoff adsorbiert werden. Der Vergleich zeigt, dass die vernetzten PIM's deutlich mehr Wasserstoff adsorbieren. Vernetzte PIM-Polymere sind daher PIM-1 im Bereich der Wasserstoffspeicherung vorzuziehen.

1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, PIM-1 als vielversprechendes Membranmaterial für die Gaspermeation weiter zu verbessern. Des Weiteren sollen PIM-1 und weitere Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, die während der Doktorarbeit synthetisiert werden, als potentiell Membranmaterial im Bereich der organophilen Nanofiltration untersucht werden.

Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Synthese und Modifizierung der PIM-1-Struktur mit dem Ziel, die Stabilität des Membranmaterials zu erhöhen.
- Synthese filmbildender Polymere mit intrinsischer Mikroporosität durch Auswahl geeigneter Monomere, welche die herausragenden Eigenschaften des PIM-1 möglichst übertreffen. Die Darstellung der Polymere soll durch Polykondensation ausgewählter Tetrahydroxy- und Tetrafluormonomere analog der Synthese von PIM-1 erfolgen:

Alle neuen Polymere werden mittels NMR-Spektroskopie und vor allem der Gelpermeationschromatographie charakterisiert.

Filmbildende Polymere sollen anschließend in der Gaspermeation und in der organophilen Nanofiltration untersucht werden.

Die Arbeit ist in 3 Hauptteile gegliedert:

Der 1. Teil dieser Arbeit ist der theoretische Hintergrund. Er beinhaltet die Grundlagen für das Verständnis der vorliegenden Arbeit. Dort werden ausgewählte Polymereigenschaften, die Gelpermeationschromatographie als Charakterisierungsmethode für die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität und Membraneigenschaften und -anwendungen beschrieben.

Der 2. Teil der Arbeit stellt die Ergebnisse vor und diskutiert sie. Dort werden die durchgeführten Polymersynthesen, die Charakterisierung der Produkte und die Ergebnisse der neu synthetisierten Polymere in der Gaspermeation und Nanofiltration vorgestellt.

Der 3. Teil ist der experimentelle Teil. Dort werden die verwendeten Apparaturen und Messmethoden aufgelistet und die Synthesen beschrieben.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Eigenschaften und Charakterisierungsmethoden von Polymeren, die Polykondensation sowie einige Grundlagen zu den Membranen und Membranprozessen beschrieben, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit beitragen. Des Weiteren wird auf die Grundlagen der Gasseparation und Nanofiltration kurz eingegangen, da diese Bereiche für die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität eine mögliche Anwendung darstellen.

1.3 Eigenschaften von Polymeren

1.3.1 Aufbau

„Ein Polymer (> altgriech. *polý* „viel“; *méros*, „Teil“) ist eine Substanz, die aus Molekülen aufgebaut ist, die sich durch vielfache Wiederholung von konstitutiven Einheiten (Grundbausteinen) auszeichnen und die so groß sind, dass sich ihre Eigenschaften bei Zugabe oder Wegnahme einer oder weniger der konstitutiven Einheiten nicht wesentlich ändern“ [19]. Die Makromoleküle unterteilt man nach Art der Kettenatome, der konstitutiven Repetiereinheiten, der Grundbausteine und der Molekülarchitektur. Die konstitutive Repetiereinheit ist die kleinste, regelmäßig wiederkehrende Einheit im Polymermolekül (z. B. $-\text{CH}_2-$ in Polyethylen). Die Grundbausteine der Polymere werden aus Monomeren gebildet. Polymere, welche nur eine Art von Grundbausteinen enthalten, werden als Homopolymere bezeichnet, bei mindestens zwei Arten von Grundbausteinen spricht man von Copolymeren. Die Grundbausteine in Copolymeren können z. B. statistisch oder alternierend in die Polymerkette eingebaut sein. Eine Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren ist z. B. die Kernresonanzspektrometrie.

1.3.2 Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung

Der Polymerisationsgrad P beschreibt die Anzahl der Grundbausteine M_0 in einem Polymermolekül M und ist folgendermaßen definiert:

$$P = \frac{M}{M_0} \quad (1)$$

Polymere bestehen aus Molekülen unterschiedlicher Länge und Molmasse und folglich unterschiedlichen Polymerisationsgraden. Die Häufigkeit einer bestimmten Molmasse in einem Präparat wird durch die Molmassenverteilung wiedergegeben. Sie lässt sich durch Mittelwerte und Streuung charakterisieren. Mittelwerte sind z. B. das Zahlenmittel M_n , das Massenmittel M_w und das Zentrifugenmittel M_z , wobei M_z in dieser Arbeit nicht näher betrachtet wird. Die Uneinheitlichkeit U oder Polydispersität D ist ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung.

M_n (engl. n-number) ist das gewogene arithmetische Mittel der Molmasse einer Polymerprobe, bei dem die Molmassenwerte M_i mit ihrer absoluten Häufigkeit N_i gewichtet sind. Der Zusammenhang ist in Gleichung 2 wiedergegeben:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad (2)$$

M_n ist identisch mit dem Mittelwert der Zahlen- oder Häufigkeitsverteilung der Molmasse. Experimentell lässt sich M_n z. B. durch Osmosemessungen bestimmen.

M_w ist das gewogene arithmetische Mittel der Molmassen einer Polymerprobe, bei dem die Molmassenwerte M_i mit ihren Massenbrüchen w_i gewichtet sind. Der Zusammenhang für M_w mit M_i und w_i ist in Gleichung 3 wiedergegeben:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \sum_{i=1}^k w_i M_i \quad (3)$$

M_w lässt sich z. B. experimentell mit der Methode der statischen Lichtstreuung bestimmen.

Das Zahlenmittel der Molmasse M_n ist im Vergleich zum Massenmittel M_w bei polydispersen Proben kleiner.

Die Standardabweichung σ ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung. Anstelle der Standardabweichung wird die Uneinheitlichkeit U oder Polydispersität D verwendet. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$U \equiv \frac{M_w}{M_n} - 1 = D - 1 \quad (4)$$

Bei $U = 0$ bzw. $D = 1$ besitzen alle Makromoleküle einer Probe die gleiche Molmasse, die Probe ist monodispers. Für synthetische Polymere gilt: $U > 0$ bzw. $D > 1$. Die Proben sind polydispers.

Die Breite und Form der Molmassenverteilung lässt sich durch die Art des Reaktionsmechanismus und den Reaktionsbedingungen beeinflussen. So führen anionische Polymerisationen zu engen Molmassenverteilungen bzw. nahezu monodispersen Polymeren, Polykondensationen sowie radikalische Polymerisationen gewöhnlich zu breiten Molmassenverteilungen bzw. polydispersen Polymeren.

Eine geeignete Messmethode zur Bestimmung aller oben beschriebenen Molmassenmittelwerte sowie der Molmassenverteilungsfunktion ist die Gelpermeationschromatographie [20]. Diese Methode wird für die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität verwendet.

1.3.3 Die Glasübergangstemperatur T_g und freies Volumen

Die Glasübergangstemperatur T_g ist die Temperatur, bei der eine Umwandlung einer mehr oder weniger harten, nicht-kristallinen, glasartigen Substanz in eine gummiartige bis zähflüssige Masse stattfindet [19]. Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur ist die thermische Energie groß genug, um Widerstände der Kettenbeweglichkeit zu überwinden. So ändern sich das Volumen und die Enthalpie der Probe merklich und damit auch andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. Steifigkeit, Viskosität und Dichte. Das Verhalten ist damit zu erklären, dass beim Abkühlen eines Polymers die Rotationsbewegungen der Ketten eingefroren und beim Erwärmen aufgetaut werden. Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt den Kristallinitätsgrad und den Anteil an freiem Volumen. Je langsamer eine Polymerschmelze abgekühlt wird, desto mehr Zeit bleibt den Polymerketten, kristalline Strukturen zu bilden. Die Glasübergangstemperatur und der Kristallinitätsgrad sind abhängig von der chemischen Struktur des Polymers, der Molmasse, dem Verzweigungs- und Vernetzungsgrad und der Abkühlgeschwindigkeit. So bewirken aromatische und heterocyclische Gruppen sowie große Seitengruppen, wie z. B. tert-Butylgruppen eine höhere Glastemperatur. Kristalline Polymere besitzen durch ihre höhere Packungsdichte einen niedrigeren Anteil an freiem Volumen als amorphe Polymere. Die Bestimmung der Glastemperatur erfolgt mit Thermoanalysemethoden

wie Differenzthermoanalyse oder Differentialkalorimetrie. Dabei werden die Energien der Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Das freie Volumen (V_f) eines Polymers beschreibt den Raum, der nicht mit Polymersegmenten besetzt ist. Der mit dem Polymer ausgefüllte Raum entspricht dem Van der Waals Volumen bei 0 K (V_0). Das freie Volumen ist temperaturabhängig und ist die Differenz des Volumens bei einer bestimmten Temperatur (V_T) und dem Van der Waals Volumen (V_0) [21]:

$$V_f = V_T - V_0 \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

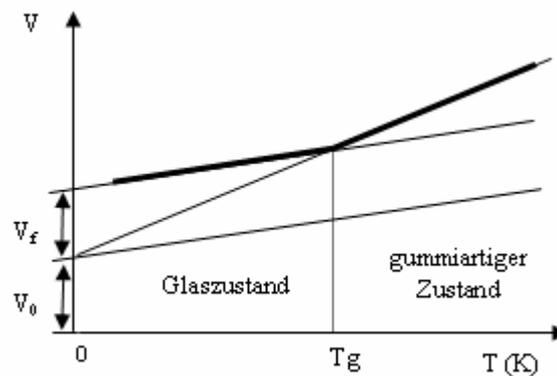


Abbildung 4. Freies Volumen in Abhängigkeit der Temperatur.

Wie Abbildung 4 zeigt, bleibt unterhalb der Glasübergangstemperatur der Anteil an freiem Volumen konstant, während oberhalb von T_g das freie Volumen stetig größer wird. Der Anteil an freiem Volumen (v_f), auch fractional free volume genannt (FFV), ist folgendermaßen definiert:

$$v_f = \frac{V_T - V_0}{V_T} \quad (6)$$

Für glasartige Polymere wurde ein v_f von ungefähr 2,5 % gefunden [21]. Für Polytrimethylsilylpropin (PTMSP) wurde ein v_f von bis zu 32 % bestimmt [22]. Der Anteil an freiem Volumen beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Moleküle durch die Polymermembran.

Freies Volumen, Glasübergangstemperatur und Kristallinität bestimmen die Permeabilität bei Membranprozessen. Hochkristalline Polymere zeigen niedrige Gaspermeabilitäten, da durch

die geordnete Struktur und die damit verbundene hohe Dichte ein niedriger Anteil an freiem Volumen vorliegt und die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt ist.

Glasartige Polymere zeigen durch die starr angeordneten Polymerketten geringere Permeabilitäten als Elastomere, aufgrund des Molekularsiebeffektes aber eine höhere Selektivität. Ausnahmen sind z. B. Polytrimethylsilylpropin (PTMSP), Polyphenylenoxid (PPO) und Polyvinyltrimethylsilan (PVTMS) und die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität.

1.4 Gelpermeationschromatographie mit Brechungsindex-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektor

1.4.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC oder SEC (engl. size exclusion chromatography)) ist eine spezielle Form der Flüssigchromatographie und dient der Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren. Bei dieser Methode wird eine verdünnte Polymerlösung über eine mit einem gequollenen Gel gefüllte Säule gepumpt und fraktioniert. Das Ergebnis der Fraktionierung ist ein Elugramm, in welchem das Detektorsignal gegen die Zeit aufgetragen ist.

Die Polymermoleküle werden nach ihrem hydrodynamischen Volumen V_h fraktioniert. Das hydrodynamische Volumen entspricht der Molekülgröße, die ein Polymermolekül aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösemittel einnimmt. Das hydrodynamische Volumen V_h wird nach

$$V_h = \left(\frac{4\pi}{3} \right) R_h^3 \quad (7)$$

berechnet. R_h ist dabei der hydrodynamische Radius. Dieser steht mit der Molmasse in folgender Beziehung:

$$R_h = \Phi \cdot [\eta] \cdot M \quad (8)$$

Dabei ist $[\eta]$ die intrinsische Viskosität oder Grenzviskositätszahl und Φ eine Konstante.

Die Fraktionierung wird durch das Gesamtvolumen des Gelbettes in der Säule bestimmt. Das Gesamtvolumen der Säulenfüllung setzt sich aus dem Zwischenkornvolumen (V_0), dem Porenvolumen (V_p) und dem Volumen der Polymermatrix (V_{Gel}) zusammen. Sehr großen Molekülen steht nur das Zwischenkornvolumen zur Verfügung; sie passieren die Säule ohne Verzögerung und erscheinen zuerst im Elugramm. Diese Moleküle haben eine Größe

oberhalb der Ausschlussgrenze. Für sehr kleine Polymermoleküle steht sowohl das gesamte Porenvolumen V_P als auch das Zwischenkornvolumen zur Verfügung; ihre Aufenthaltszeit in der Säule ist am längsten und sie erscheinen daher zuletzt im Elugramm. Den übrigen Molekülen steht nur ein Teil der Poren zur Verfügung, so dass sie eine Retentionszeit erfahren, welche zwischen den Retentionszeiten der größten und kleinsten Moleküle liegt. Die Aufenthaltszeit in der Säule wird durch den scheinbaren Verteilungskoeffizienten K_d bestimmt und steht mit dem Elutionsvolumen V_e im folgenden Zusammenhang:

$$V_e = V_0 + K_d V_i \quad (9)$$

K_d ist eine Stoffkonstante und gibt die Verteilung einer Substanz zwischen dem Lösemittel innerhalb und außerhalb der Gelkörper wieder. K_d hängt von der Molekülgröße, der Porengröße und Art des Gels, dem Lösemittel, der Temperatur und dem Verzweigungsgrad der gelösten Moleküle ab. Aufgrund dieser Vielzahl von Einflussfaktoren auf K_d ist eine Kalibrierung der Säulen notwendig, um Molmassenmittelwerte bestimmen zu können. Die Kalibrierung erfolgt mit Polymerstandards enger Molmassenverteilung über einen für die Auswertung unbekannter Proben relevanten Molmassenbereich. Die Massen am Peakmaximum gehen dabei in die Eichkurve ein. Bei der universellen Kalibrierung wird das Produkt aus $\log(M \cdot [\eta])$ gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Mit dieser Kalibrierkurve können alle geknäuelten Polymermoleküle ausgewertet werden. Für unbekannte Polymerproben wird die intrinsische Viskosität durch Verwenden eines Viskositätsdetektors erhalten.

Die Konzentration der eluierenden Polymermoleküle wird durch Konzentrationsdetektoren bestimmt, bei denen das Messsignal proportional der Konzentration ist. Dazu gehören z. B. der UV/VIS- und der Brechungsindexdetektor. Durch die Fraktionierung der Polymerprobe in der Säule liegen in den Durchflusszellen der Detektoren Polymerproben enger Molmassenverteilung vor. Daraus wird die integrale Molmassenverteilung berechnet:

$$W(M) = \int_0^M w(M) dM \quad (10)$$

Durch Differentiation der Gleichung (10) erhält man die differentielle Molmassenverteilung [20].

1.4.2 Brechungsindexdetektion

Der Brechungsindex n ist das Verhältnis von Einfallswinkel α zu Brechungswinkel β :

$$n = \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} \quad (11)$$

Der Brechungsindex ist eine dimensionslose Größe, die mit steigender Temperatur größer wird. Der Wert ist abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes.

Weiterhin wird der Wert durch die Polarisierbarkeit und die Dichte der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Der Brechungsindex wird umso größer, je mehr Elektronen die Moleküle enthalten und je beweglicher die Elektronen sind.

Der Brechungsindex wird in der Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der Konzentration genutzt. Dort wird die Richtungsänderung des einfallenden Lichtstrahls in der Probenlösung gegenüber dem reinen Lösemittel gemessen. Das dadurch erhaltene Messsignal ist proportional der Konzentration.

Der Brechungsindexdetektor reagiert empfindlich auf Änderungen in den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck und Flussrate. Der Vorteil dieses Detektors liegt jedoch darin, dass eine Vielzahl von Substanzen detektiert werden kann, d. h. er ist universell einsetzbar. So sind charakteristische Merkmale, wie z. B. eine chromophore Gruppe im Polymergerüst, nicht notwendig. Der Brechungsindexdetektor registriert alle Molmassen mit der gleichen Auflösung.

1.4.3 Viskositätsdetektion

Für die Charakterisierung einer Polymerprobe mittels Gelpermeationschromatographie ist die intrinsische Viskosität von besonderer Bedeutung.

Wird ein Polymerteilchen zwischen die Flüssigkeitsschichten eines Lösemittels platziert, wird die Strömung der Flüssigkeit behindert. Es kommt zu einer Erhöhung der Dissipationsenergie, welche bei konstanter Scherrate zu einer erhöhten Viskosität führt. Aus diesem Grund ist die Viskosität einer Polymerlösung größer als die des reinen Lösemittels. Die Erhöhung der Viskosität wird schon bei niedrigen Polymerkonzentrationen erreicht. Bei stark verdünnten Polymerlösungen werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigbar. Der Grenzwert der Viskosität $[\eta]$ wird bei der Extrapolation der Konzentration gegen null erreicht und wird Grenzviskositätszahl oder intrinsische Viskosität genannt (Gleichung 12).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta / \eta^* - 1}{c} \quad (12)$$

In Gleichung 12 sind η – die Viskosität der Polymerlösung, η^* - die Viskosität des Lösemittels und c die Polymerkonzentration. Die intrinsische Viskosität ist eine charakteristische Eigenschaft des gelösten Stoffes und hat die Dimension eines spezifischen Volumens. Die Größe ist abhängig von der Molekülgröße, Molekülform, der Temperatur und dem Lösemittel. So ist die intrinsische Viskosität geringer, je kompakter die Molekülform und je höher die Temperatur ist. Die Bestimmung der intrinsischen Viskosität mit Hilfe eines Gelpermeationschromatographen erfolgt mit einem Differentialviskosimeter [23], welcher zu den molmassensensitiven Detektoren gehört. Dort wird die Viskosität des Lösemittels und der Polymerlösung gemessen. Die Viskosität wird in Durchflusskapillaren bestimmt, in denen der Druckabfall, d. h. die Druckdifferenz am Eingang und Ausgang der Kapillare, gemessen wird. Der Druckabfall ist bei Verwendung eines Differenzdruckumformers proportional der Viskosität der die Kapillare durchströmenden Lösung.

Die Bestimmung der Molmasse erfolgt mit der Mark-Houwink Beziehung:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (13)$$

Die Konstanten K und a erhält man für bekannte Polymer-Lösemittelsysteme in Tabellenwerken [24] oder durch eine Eichkurve, indem engverteilte Polymerproben bekannter Molmasse vermessen werden und die intrinsische Viskosität gegen die Molmasse aufgetragen wird. Die durch die Gelpermeationschromatographie gemessene intrinsische Viskosität ist ein Mittelwert, da die Polymerproben in der Regel polydispers sind.

1.4.4 Lichtstreuung

Ein elektromagnetisches Wechselfeld induziert in einem Teilchen einen Dipol, welches anschließend mit der Frequenz des einfallenden Wechselfeldes schwingt und dabei elektromagnetische Strahlung, d. h. Streustrahlung, aussendet. Die Streustrahlung wird in alle Raumrichtungen, außer der Oszillationsrichtung des Dipols, emittiert. Die Fundamentalgleichung der Lichtstreuung lautet:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 \quad (14)$$

$$\text{mit } K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (15)$$

K ist eine Konstante und fasst optische und numerische Konstanten zusammen. Bei Makromolekülen treten intramolekulare Interferenzen der austretenden Streustrahlung auf, was zu einer Verringerung der Streuintensität führt. Die beobachtete Streuintensität ist abhängig vom Streuwinkel; je größer der Streuwinkel θ , desto geringer ist die Streuintensität. Quantitativ wird dies durch den Streufaktor $P(\theta)$ beschrieben; der Streufaktor ist der Quotient aus der Streuintensität des Teilchens beim Winkel θ und der Streuintensität des gleichen Teilchens ohne Berücksichtigung der intramolekularen Interferenz. Dieser Streufaktor muss in der Lichtstreugleichung (16) berücksichtigt werden und ergibt damit:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{P(\theta)M} + 2A_2c + 3A_3c^2 \quad (16)$$

Bei $\theta = 0^\circ$ ist $P(\theta) = 1$. Bei diesem Winkel verhält sich ein großes Teilchen wie ein kleines Teilchen.

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung ist die Messung des mittleren Molgewichtes M_w einer Polymerprobe möglich, sowie die Quantifizierung thermodynamischer Parameter wie den Virialkoeffizienten und die Form und Größe eines Makromoleküls. Die Virialkoeffizienten beschreiben quantitativ die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösemittel bei einer bestimmten Temperatur. Bei starker Verdünnung werden die Virialkoeffizienten vernachlässigbar. Für Lichtstremessungen ist die Kenntnis des Brechungsindexinkrementes dn/dc notwendig. Er beschreibt die Konzentrationsschwankungen in Volumenelementen einer Lösung und kann mit Hilfe eines Differentialrefraktometers bestimmt werden.

Eine Methode zur Auswertung eines Streuexperimentes ist die Methode nach Zimm. Dort wird $(Kc/R(\theta))$ gegen $(\sin^2(\theta/2) + kc)$ aufgetragen. Dabei wird je eine Gerade bei konstanter Konzentration und bei konstantem Winkel erhalten. Die Extrapolation der erhaltenen Geraden führt zur Bestimmung der massengewichteten Molmasse M_w sowie des Gyrationradius R_g und des zweiten Virialkoeffizienten A_2 .

Mit Lichtstredetektoren in der Gelpermeationschromatographie kann die Molmasse jeder Fraktion absolut bestimmt werden. Das Messsignal ist dabei proportional dem Produkt aus der Konzentration und der Molmasse ($c \cdot M$). Damit werden größere Signale für höhere Molmassen erhalten, d. h. hohe Molmassen werden bei der Detektion stark bevorzugt und liefern intensive Signale, während niedrige Molmassen im Rauschen verschwinden [20].

Als Detektoren dienen z. B. Kleinwinkel- und Vielwinkellichtstredetektoren (MALLS – multi angle light scattering detector). Die Molmassenbestimmung der PIM's erfolgte mit einem MALLS. Dort sind die für die Auswertung berücksichtigten Winkel weit von dem auf die Probe einfallenden Laserlicht entfernt. Es können Molmassen im Bereich von $10^3 - 10^6$ g/mol und einem Radius von 10–50 nm bestimmt werden [25].

1.5 Polykondensationsreaktionen

Unter einer Polykondensation versteht man eine Polyreaktion, bei der unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen bi- oder multifunktionelle Grundeinheiten zu einem Polymer reagieren. Die Grundeinheiten können Monomere oder während der Reaktion gebildete Oligomere und Präpolymere sein. Während bifunktionelle Monomere in der Regel zu linearen Molekülen führen, bilden multifunktionelle Verbindungen verzweigte Polymere oder Netzwerke. Die Polykondensation gehört zu den Stufenwachstumsreaktionen.

Voraussetzungen für den Ablauf der Reaktion sind ein hoher Umsatz, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und eine möglichst einheitliche Reaktion, d. h. Nebenreaktionen wie die Deaktivierung funktioneller Gruppen oder Zyklenbildung dürfen nicht auftreten. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich z. B. durch die Verwendung von Katalysatoren erreichen, ein hoher Umsatz durch Abführen des niedermolekularen Abspaltungsproduktes. Allgemein unterscheidet man zwei Monomertypen zur Darstellung von Polykondensaten: Die eingesetzten Monomere können die verschiedenen funktionellen Gruppen A und B

- a) an einem Molekül (A-B) oder
- b) an verschiedenen Molekülen (A-A + B-B) enthalten.

Die Polykondensation führt allgemein zu breiten Molmassenverteilungen. Die Bildung von Blockcopolymeren mit definierter Blocklänge ist nicht möglich.

Die Synthese der PIM's erfolgt mittels einer Polykondensation. Das allgemeine Reaktionsschema zeigt Abbildung 5:

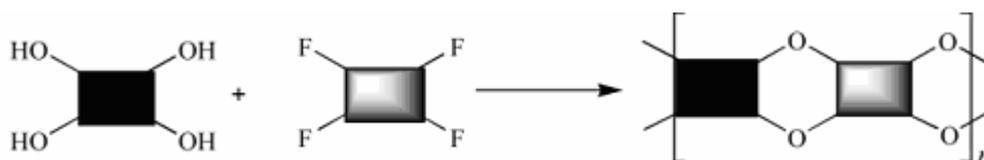


Abbildung 5. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität – Abbildung nach [3].

Bei den eingesetzten Monomeren handelt es sich um multifunktionelle Verbindungen, welche sich aber durch die Bildung der Dioxaneinheit bifunktionell verhalten. Dies konnte Eastmond et al. [26] anhand von Modellverbindungen zeigen. Er setzte Cyanodifluorbenzole mit Catecholen um, wobei nur die Benzodioxanprodukte entstanden.

Demnach läuft die PIM-Synthese nach dem zweiten Typ (A-A + B-B) ab.

Bezüglich der Nebenreaktionen deuten Untersuchungen von Kricheldorf et al. auf die Zyklenbildung während der PIM-1 Synthese hin [27, 28]. Dort untersuchte er die Reaktionsprodukte mit Hilfe von MALDI-TOF Messungen und wies Zyklen mit einer Molmasse von bis zu 13000 Da nach.

1.6 Membranen

1.6.1 Einführung

Membranen (lat. membrana = Häutchen) sind flächige, teildurchlässige Strukturen, die für zumindest eine Komponente eines sie berührenden Fluids (Flüssigkeit oder Gas) permeabel, für andere hingegen undurchlässig sind [10]. Die Membran ist dabei eine eigene Phase.

In der belebten Natur stellen Membranprozesse bei Pflanzen und Tieren die Grundlage für die Regelung des Stofftransportes dar. Beispiele für natürliche Membranen sind die Haut, die für Sauerstoff permeabel ist, und die Nierenzellen, über welche Salze und Giftstoffe ausgeschieden werden [29]. Die Prozesse laufen dabei sehr selektiv und effizient ab, was für die Entwicklung synthetischer Membranen als Vorbild dient. Als Membranwerkstoffe können anorganische Materialien, wie z. B. Keramik, Glas, Metall, und organische oder anorganische Polymere eingesetzt werden. Die Polymere können modifizierte Naturstoffe, wie z. B. Celluloseacetat, oder rein synthetische Polymere, wie z. B. Polyamid oder Polysiloxane, sein. Der Vorteil keramischer Membranen liegt in der hohen Temperaturstabilität, so dass ihre Hauptanwendung oberhalb von 200 °C liegt. Dagegen sind sie mechanisch sehr empfindlich und sehr teuer. Organische Polymermembranen haben sich in der Membrantechnik durchgesetzt, da sie wesentlich günstiger, leichter herzustellen und einfacher in bestehende Prozesse zu integrieren sind.

Bei dem Trennprozess mit Membranen werden aus einem Zulaufstrom (Feed) zwei Ströme unterschiedlicher Konzentration (Retentat und Permeat) erzeugt. Ein allgemeines Schema zum Ablauf von Membranprozessen ist in Abbildung 6 dargestellt:

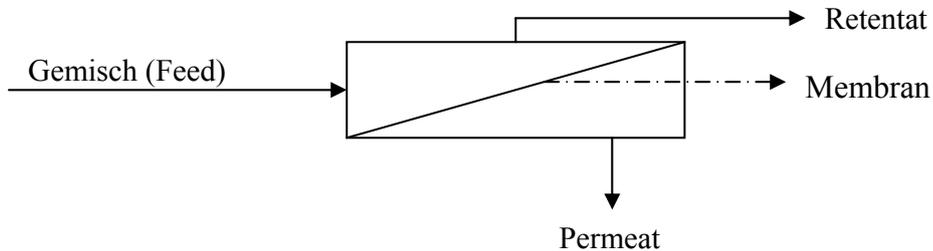


Abbildung 6. Schematische Darstellung des Membranprozesses.

Das Retentat ist dabei der von der Membran zurückgehaltene Anteil, das Permeat der durch die Membran gelassene Anteil. Dabei kann sowohl das Retentat als auch das Permeat der gewünschte Produktstrom sein. Triebkräfte von Membranprozessen sind z. B. Druckunterschiede, Konzentrationsdifferenzen oder Unterschiede im elektrischen Potential. Die Triebkraft ist abhängig von dem jeweiligen Membranprozess.

1.6.2 Aufbau und Herstellung von Membranen

Polymermembranen werden anhand ihrer Oberfläche, ihres Aggregatzustandes, nach ihrer Herkunft (natürlich oder synthetisch), nach der Membranstruktur, der Zusammensetzung und dem elektrochemischen Verhalten beschrieben. Die Oberflächen können porös oder dicht sein. Poröse Membranen enthalten Oberflächenöffnungen ≥ 2 nm. Nicht-poröse oder dichte Membranen enthalten Poren ≤ 2 nm. Dieser Wert entspricht der Grenze des Auflösungsvermögens des Rasterelektronenmikroskopes, so dass unter diesem Wert die Grenzen zwischen dicht und porös verschwimmen.

Bei Betrachtung der Querschnittsfläche wird die Unterscheidung von symmetrischen und asymmetrischen Membranen deutlich (Abbildung 7).

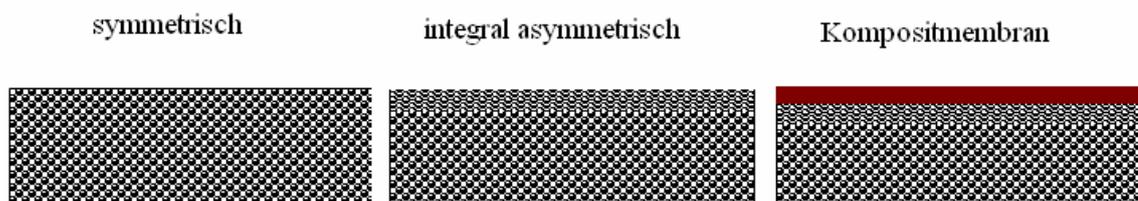


Abbildung 7. Aufbau von Membranen.

Eine symmetrische Membran besitzt eine gleichförmige Struktur über die gesamte Membrandicke, die Poren besitzen an der Ober- und Unterseite der Membran die gleiche Größe.

Asymmetrische Membranen bestehen aus einer sehr dünnen Deckschicht (0,1–0,5 μm) und einer porösen Stützschiicht mit einer Dicke von 50 und 150 μm . Die Porengröße der Deckschichtoberfläche ist kleiner als die der Unterseite der Stützschiicht. Die dichte Schicht ist üblicherweise die Trennschiicht, welche den Transportwiderstand ausübt. Die darunter liegende poröse Schicht dient der mechanischen Stabilisierung der aktiven Schicht.

Die trennaktive Schicht und die poröse Schicht in asymmetrischen Membranen können aus dem gleichen Polymer oder aus verschiedenen Polymeren zusammengesetzt sein. Im zweiten Fall spricht man von Kompositmembranen. In Abbildung 7 ist die trennaktive Schicht der Kompositmembran farblich hervorgehoben. Die trennaktive Schicht in Kompositmembranen wird z. B. durch einseitige Beschichtung eines Trägers hergestellt (dip-coating). Dabei wird eine mikroporöse Trägermembran soweit in eine Polymerlösung getaucht, dass nur eine einseitige Benetzung erfolgt. Andere Möglichkeiten zu Herstellung von Kompositmembranen sind in-situ Polymerisationen oder Plasmapolymersation auf einem Träger [21, 30].

Der Aufbau von Membranen wird durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Poröse Membranen können z. B. durch Fällverfahren oder seltener durch Kernspurverfahren hergestellt werden. Dichte Polymermembranen werden z. B. durch den Phaseninversionsprozess oder durch Lösemittelverdampfung erhalten. Für diese Arbeit steht die Membranherstellung über Lösemittelverdampfung im Vordergrund, da auf diese Weise sowohl die Kompositmembranen (nach Aufbringen der Deckschicht durch dip-coating) als auch freistehende Filme für die Bestimmung der Permeabilität erhalten wurden. Freistehende Filme werden bei genügend hoher Molmasse des Polymers erhalten, da hier die Polymerketten untereinander verhaken können.

1.6.3 Membrancharakterisierung

1.6.3.1 Selektivität, Rückhalt und Fluss

In der Mikro- und Nanofiltration sowie in der Wasserentsalzung wird der Rückhalt R und der Lösemittelfluss durch die Membran bestimmt. Der Rückhalt ist die Aufkonzentrierung einer gelösten Substanz und berechnet sich nach:

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (17)$$

Dabei bedeuten c_F die Konzentration der gelösten Substanz im Feed und c_P die Konzentration im Permeat. Der Wert für R kann zwischen 0 % (kein Rückhalt) und 100 % (komplette Rückhaltung der gelösten Komponente) liegen.

Als Selektivität wird die Fähigkeit einer Membran bezeichnet, zwischen den Komponenten einer Mischung aus Gasen oder Flüssigkeiten zu unterscheiden. Die Selektivität wird auch als Trennfaktor α bezeichnet und berechnet sich nach:

$$\alpha = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} = \frac{y_A / (1 - y_A)}{x_A / (1 - x_A)} \quad (18)$$

y_A und y_B bezeichnen die Konzentrationen der Komponenten A und B im Permeat und x_A und x_B sind die Konzentrationen der Komponenten A und B im Feed. Der Trennfaktor α wird auf die Weise berechnet, dass der Wert größer als eins wird, d. h. die permeablere Komponente wird mit y_A bzw. x_A bezeichnet.

Der Lösemittelfluss beschreibt die Permeation des Lösemittels durch die Membranfläche pro Zeit unter einem gegebenen Druck. Die Einheit des Lösemittelflusses wird z. B. als $l/m^2 \text{ h bar}$ angegeben. Bei der Permeation von Gasen und Dämpfen durch die Membran muss berücksichtigt werden, dass das Volumen druck- und temperaturabhängig ist. Um Gasflüsse untereinander vergleichen zu können, muss das Volumen unter Standardbedingungen, welche bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273 K) und 1,013 bar liegen, angegeben werden. Nach der allgemeinen Gasgleichung

$$V = \frac{R \cdot T \cdot n}{p} \quad (19)$$

ergibt sich mit $R = 0,08314 \text{ bar}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$ für 1 mol eines idealen Gases ein Volumen von 22,4 l. In der Einheit des Flusses für Gase und Dämpfe erscheint daher zusätzlich STP, welches für „standard temperature and pressure“ steht oder im deutschen N für Normbedingung.

Die Angabe der Permeabilität für Gase und Dämpfe lautet z. B.: $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ cmHg}$.

1.6.3.2 Gaspermeationsmessungen

Die Permeabilität ist ein intrinsischer Parameter des Membranmaterials und wird durch die Struktur bestimmt. Die Struktur des Polymers beeinflusst auch die Glasübergangstemperatur und den Kristallinitätsgrad und damit den Anteil an freiem Volumen. Allgemein ist die Permeabilität in gummiartigen Polymeren höher als in glasartigen Polymeren, dagegen ist die Selektivität in glasartigen Polymeren größer als in Elastomeren. Ausnahmen sind z. B. Poly-(trimethylsilylpropin) (PTMSP) und Poly-(phenylenoxid) (PPO). Beide Polymere sind glasartig und weisen trotzdem höhere Gaspermeabilitäten als elastomere Polymere auf. Der Grund hierfür ist der hohe Anteil an freiem Volumen. In diese Gruppe gehören auch die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität. Im Gegensatz zu PTMSP haben diese neben einer hohen Permeabilität auch eine gute Selektivität, was für die Membranentwicklung von besonderem Interesse ist.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Permeabilität ist die time-lag-Methode. Mit ihr wird die Zeitverzögerung bei der Permeation von Gasen durch eine Membran bis zum Einstellen eines stationären Gleichgewichtes gemessen. Mit dieser Methode können erste Rückschlüsse auf die Membranleistung gezogen werden.

Die Permeabilität P eines Gases durch eine Membran steht mit der Löslichkeit S und der Diffusionsgeschwindigkeit D des Gases über die Gleichung

$$P = S \cdot D \quad (20)$$

im Zusammenhang. Die Löslichkeit von Gasen in Polymeren liegt im Allgemeinen bei $< 0,2 \%$ [21]. Eine höhere Löslichkeit im Membranpolymer haben leicht kondensierbare Gase und die Gase, welche stärkere Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial eingehen.

Die Selektivität ergibt sich aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in der Membran. Die Permeabilität von Gasen durch eine Membran kann z. B. mit Hilfe der time-lag-Methode bestimmt werden. Bei der Messung wird der Druck auf der Permeatseite kontinuierlich über eine bestimmte Zeit gemessen. Dieser Druck ist proportional zur Menge des permeierenden Gases und steigt deshalb an. Die Messwerte werden in einem Diagramm erfasst, aus welchem der time-lag durch Extrapolation der Geraden im stationären Zustand bestimmt wird. Die Auswertung der Messdaten zeigt schematisch Abbildung 8:

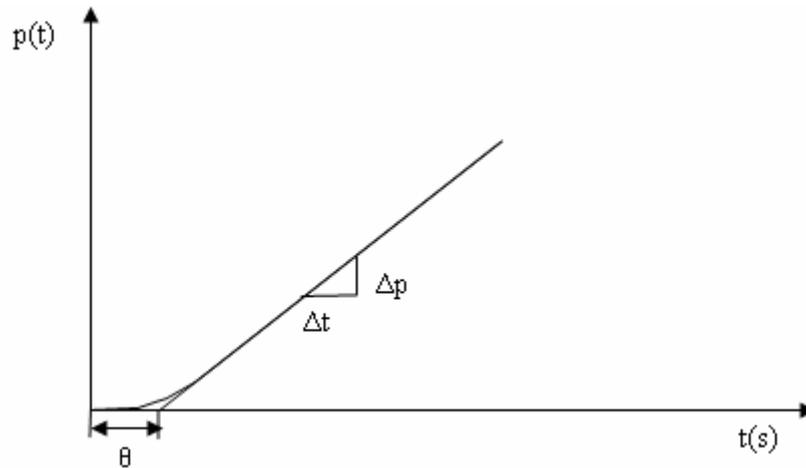


Abbildung 8. Bestimmung des time-lag θ .

Aus dem time-lag θ und der Membrandicke x kann der Diffusionskoeffizient D nach folgender Gleichung berechnet werden [107].

$$D = \frac{x^2}{6 \cdot \theta} \quad (21)$$

Das Diffusionsverhalten einer Komponente ist hauptsächlich abhängig von der Größe des Gasmoleküls. Danach besitzen kleine Gasmoleküle einen größeren Diffusionskoeffizienten als große. Bei starken Wechselwirkungen des Gases mit dem Membranpolymer kann eine Plastifizierung eintreten, was zu einer Erhöhung des freien Volumens führt.

Die Löslichkeit des Gases in der Membran wird durch Umformen der Gleichung (20) zu

$$S = \frac{P}{D} \quad (22)$$

berechnet.

Aus den Verhältnissen der einzelnen Permeabilitäten kann der ideale Trennfaktor α berechnet werden:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \quad (23)$$

α wird als idealer Trennfaktor bezeichnet, weil die Gase einzeln vermessen und die Wechselwirkungen von Gasmischungen nicht mit in die Betrachtung einbezogen werden.

1.6.3.3 Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze

Die Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze dient der Charakterisierung von Ultrafiltrations- [21, 30] und Nanofiltrationsmembranen [31, 32]. Die Molmassenausschlussgrenze (engl. molecular weight cut-off, MWCO) ist als diejenige Molmasse definiert, welche zu 90 % von der Membran zurückgehalten wird. Der Wert wird aus einer Summenkurve erhalten, bei der die Rückhaltung als Funktion der Molmasse aufgetragen ist. Der Schnittpunkt mit der Kurve bei einer Rückhaltung von 90 % ergibt die Molmassenausschlussgrenze. Die Grenze wird als Molmasse angegeben, woraus folgt, dass alle Molmassen, welche größer als die angegebene Molmasse sind, zu mehr als 90 % zurückgehalten werden. Die Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze erfolgt durch Rückhaltungsmessungen, bei denen Lösungen von Testsubstanzen mit einer breiten Molmassenverteilung, z. B. Polystyrol oder eine Mischung von Substanzen mit definierter Molmasse, wie z. B. Farbstoffe oder Vitamine, verwendet werden. Zur Auswertung der Messungen werden z. B. die GPC- oder HPLC-Analytik verwendet, indem die Konzentrationen an Testsubstanz im Feed, Retentat und Permeat bestimmt werden. Die Messbedingungen wie der Druck, die Art der Testzelle, die Testsubstanz(en), das Lösemittel und die Molmassenverteilung der verwendeten Testsubstanzen müssen genau angegeben werden. Nur so können Ergebnisse, welche mit verschiedenen Membranen erhalten wurden, untereinander verglichen werden [21].

1.6.4 Transportmodelle

1.6.4.1 Gastransport durch Membranen

Der Transport von Gasen durch Membranen kann durch poröse und porenfreie Membranen erfolgen. In porösen symmetrischen Membranen liegen Porenfluss und Fluss in sorbierter Phase nebeneinander vor. Das verwendete Transportmodell ist dabei abhängig von der Porengröße [30]. So wird der Porenfluss bei niedrigen Drücken und kleinem Porendurchmesser als Knudsen-Fluss bezeichnet. In diesem Fall ist die mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens größer als der Porendurchmesser in der Membran. Bei höheren Drücken und größeren Poren wird der Transport z. B. über die Stefan-Maxwell-Beziehung oder nach Hagen-Poiseuille beschrieben.

Der Trennfaktor in porösen symmetrischen Membranen ist abhängig von der Wurzel der Molmasse der zu trennenden Komponenten:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}} \quad (24)$$

Der Transport durch nicht-poröse Membranen kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Dazu gehören das Lösungs-Diffusionsmodell, das Modell des freien Volumens sowie das Doppelsorptionsmodell, wobei die letztgenannten Modelle Erweiterungen des Lösungs-Diffusionsmodells sind.

Die Trennung durch eine nicht-poröse Membran nach dem *Lösungs-Diffusions-Modell* wird durch drei Teilschritte beschrieben:

- a) Sorption der Moleküle an der Membranoberseite
- b) Diffusion der Gasmoleküle durch die Membran
- c) Desorption der Moleküle an der Membranunterseite

Die Sorption und Desorption folgen bei niedrigen Konzentrationen des Gases in der Membranphase dem Henry'schen Gesetz.

$$p_i = H_c c_i \quad (25)$$

Dabei ist H_c der Henry'sche Koeffizient und c_i die Konzentration des Gases in der Membranphase. Die Diffusion durch die Membran folgt dem ersten Fick'schen Gesetz mit D_s als den Diffusionskoeffizienten:

$$J_D = -D_s \frac{dc_i}{dx} \quad (26)$$

Aus Gleichung 25 und 26 ergibt sich nach weiteren Umformungen die Transportgleichung des Lösungs-Diffusionsmodells:

$$J_i = D_s S \frac{p_H - p_N}{x} \quad (27)$$

S bezeichnet den Löslichkeitskoeffizienten und ist gleich dem reziproken Henry-Koeffizienten. Das Produkt aus $(D_S \cdot S)$ ergibt den Permeabilitätskoeffizienten P. p_H und p_N sind der Druck der Hochdruck- und Niederdruckseite.

Eine weitere Möglichkeit, den Transport durch nicht-poröse Membranen zu beschreiben ist das *Modell des freien Volumens*. Es bezieht die Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf die Permeation mit ein. Zudem wird durch einen höheren Anteil an freiem Volumen die Möglichkeit von Bewegungen der Kettensegmente erhöht, was zu einer Erhöhung der Diffusivität führt [33].

Abschließend soll noch das *Doppelsorptionsmodell* (engl. dual sorption mode) genannt werden. Es berücksichtigt häufige Abweichungen vom Henry'schen Gesetz. Dies ist z. B. für den Gastransport in glasartigen Polymeren der Fall. Dabei wird angenommen, dass neben der Löslichkeit des Gases im Membranpolymer eine Immobilisierung der Gasteilchen in Hohlräumen stattfindet [34]. Nach Vieth besteht der Transportprozess danach aus einer Kombination eines linearen Prozesses nach Henry und einem nicht-linearen Bereich nach Langmuir [35]. Der Ansatz des Doppelsorptionsmodells lautet [36]:

$$P_o = D_s S \left[1 + \frac{FK}{1 + bp} \right] \quad (28)$$

In Gleichung 28 ist F der Quotient aus dem Langmuir- und dem Henry-Diffusionskoeffizienten, b ist die Affinitätskonstante der Lochplätze und K beschreibt die relative Größe des Verhältnisses der nach beiden Mechanismen gelösten Gasanteile im Polymer. Dieses Modell ist ein Ansatz zur Beschreibung des Gastransportes durch ein Polymer mit intrinsischer Mikroporosität, da die Membran sowohl porenähnliche Zwischenräume und somit ein extrem großes freies Volumen als auch eine dichte Polymermatrix bildet.

1.6.4.2 Transportprozesse in der organophilen Nanofiltration

Der Transportprozess in der organophilen Nanofiltration wird durch die Wechselwirkungen zwischen Membranmaterial und Feedgemisch sowie den Bestandteilen im Feed untereinander bestimmt [37, 38]. Zur Beschreibung des Transportes organischer Flüssigkeiten durch die Membran dient wie bei der Gasseparation das Lösungs-Diffusionsmodell [39, 40]. Die Bedingung zur Anwendbarkeit dieses Modells ist der rein diffusive Transport durch die

Membran. Kopplungen zwischen den Partialflüssen der permeierenden Moleküle werden vernachlässigt. Aus dem Lösungs-Diffusionsmodell wurde folgende Flussgleichung abgeleitet [41]:

$$J_i = \frac{c_i D_i V_i}{RTx} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (29)$$

Dabei bedeuten c die Konzentration des Stoffes i in der Membran, D der Diffusionskoeffizient des Stoffes i in der Membran, V das molare Volumen des Stoffes i , x die Membrandicke, Δp der Transmembrandruck und $\Delta \pi$ die Differenz des osmotischen Druckes in Permeat und Feed.

Es gibt mehrere Erweiterungen des Lösungs-Diffusionsmodells, die im folgenden nur kurz genannt werden. So z. B. das Lösungs-Diffusionsmodell unter Berücksichtigung von Fehlstellen, welches den konvektiven Transport durch die Membran einbezieht [42]. Die Permeation verschiedener organischer Lösemittel und Wasser durch hydrophobe Polymermembranen wurde durch Machado et al. mit einem Widerstandsmodell beschrieben [43]. Abschließend soll noch das Surface-Pore-Flow Modell genannt werden. Die Polymermembran wird dabei als mikroporöse Matrix mit zylindrischen Poren betrachtet [44].

1.6.5 Membrananwendungen

Membranen werden zur Trennung von Gasen, Lösemittelgemischen und Lösungen eingesetzt. Dazugehörige Membranprozesse sind z. B. die Gasseparation, Umkehrosmose, Pervaporation und Nanofiltration. In dieser Arbeit wird näher auf die Gasseparation und die organophile Nanofiltration eingegangen, da dies potenzielle Anwendungsfelder für Polymere mit intrinsischer Mikroporosität darstellen.

1.6.5.1 Gasseparation

Die Gasseparation ist ein Prozess, bei dem Gase oder Dämpfe durch eine Membran getrennt werden. Die treibende Kraft ist die Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf- und Permeatseite. In erster Näherung entspricht diese Differenz bei Gasen dem Partialdruck. Die kommerzielle Nutzung der Gasseparation ist der Entwicklung von integral-asymmetrischen Membranen durch Loeb und Sourirajan zu verdanken [45]. Asymmetrische Membranen besitzen eine sehr dünne Trennschicht und damit einen höheren Fluss, welcher für die kommerzielle Nutzung von Bedeutung ist.

Anwendungen der Gasseparation finden sich heute z. B. in der Wasserstoffabtrennung [46, 47], der Inertgasherstellung [48], der Kohlendioxidabtrennung aus Erdgas [49] und der Heliumrückgewinnung von Tauchgasen [50].

Es können sowohl poröse als auch nicht-poröse Membranen eingesetzt werden, wobei in der Gasseparation porenfreie Membranen eine größere Bedeutung erlangt haben, da mit porösen Membranen nur sehr niedrige Selektivitäten erreicht werden. Die bisher einzige kommerzielle Nutzung von porösen Membranen im Bereich der Gasseparation ist die Anreicherung von $^{234}\text{UF}_6$. Die dort erreichte Selektivität liegt bei 1,0064 [21]. Um eine genügend hohe Anreicherung zu erhalten, müssen mehrere Membranmodule hintereinandergeschaltet werden.

Da der Fluss umgekehrt proportional zur Membrandicke ist (siehe Gleichung 27) werden für die Gasseparation entweder asymmetrische Membranen oder Kompositmembranen eingesetzt. Beide Typen besitzen eine sehr dünne selektive Trennschicht, welche durch eine poröse Stützschiicht mechanisch stabilisiert wird (siehe Abschnitt 1.6.2). Beispiele für Membranpolymere in der Gasseparation sind Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyimide und Polysulfon.

1.6.5.2 Organophile Nanofiltration

In der organophilen Nanofiltration (engl. organic-solvent nanofiltration) werden niedermolekulare Substanzen (200–1000 Da) aus organischen Lösungen abgetrennt [51]. Wirtschaftlich nutzbare Polymermembranen müssen lösemittel-, druck- und temperaturstabil sein sowie eine hohe Rückhaltung und einen hohen Lösemittelfluss aufweisen. Der Lösemittelfluss ist abhängig vom Quellungsgrad im verwendeten Lösemittel [37]. Der Quellungsgrad beschreibt die Aufweitung des Membranpolymers durch die Wechselwirkung mit dem Lösemittel.

Ein Vorteil der organophilen Nanofiltration ist, dass sie sich relativ einfach in bestehende Prozesse integrieren lässt. Im Vergleich zu anderen Aufarbeitungsmethoden, wie z. B. Destillation oder Extraktion, wird weniger Energie verbraucht, wodurch Kosten eingespart werden können [60].

Ein Nachteil bei der Verwendung von Polymermembranen ist die Kompaktierung der Membranstruktur bei hohen Drücken, die zu einem starken Abfall des Lösemittelflusses führen.

Die organophile Nanofiltration ist, verglichen mit der wässrigen Nanofiltration, ein junger Prozess, da die anfangs untersuchten Membranpolymere instabil gegenüber organischen Lösemitteln waren oder eine schlechte Trennleistung aufwiesen [51]. Seitdem wurden einige lösemittelstabile Polymere entwickelt. Dazu gehören z. B. ein modifiziertes poröses Poly-(acrylnitril) (PAN), beschichtet mit vernetztem Polydimethylsiloxan [52, 53], oder beschichtet mit vernetztem bromhaltigem Poly-(phenylenoxid)-derivat [54]. Eine besonders lösemittelstabile Membran ist ein nachträglich mit Ammoniak vernetztes Copolymerisat aus Acrylnitril und Glycidylmethacrylat (PANGMA) [55]. Weitere Beispiele für lösemittelstabile Membranpolymere sind Polyphosphazen (PPZ) [56], Polyetheretherketon (PEEK) [57] und Polybenzimidazol (PBI) [58].

Als Membranen werden hauptsächlich Kompositmembranen eingesetzt, deren sehr dünne selektive Schicht durch eine Trägermembran gestützt wird. Die als Trägermembran verwendeten Polymere müssen ebenfalls lösemittelstabil sein und in ihrem Quellverhalten ähnliche Eigenschaften wie das Polymer der Trennschicht aufweisen. Als Trägermembranen für Kompositmembranen in der organophilen Nanofiltration werden meist lösemittelstabile Ultrafiltrationsmembranen verwendet.

Möglichkeiten zur Charakterisierung der Membranen sind MWCO-Experimente, Rückhalte-messungen und Messungen der reinen Lösemittelflüsse. Verschiedene Lösemittel bewirken eine unterschiedlich starke Quellung des Membranpolymers und führen damit zu verschiedenen Ergebnissen. Die Bedingungen für die Untersuchungen einer neu entwickelten Membran mit Modellsubstanzen müssen mit dem angestrebten Einsatzgebiet vergleichbar sein.

Der bisher im Großmaßstab am erfolgreichsten umgesetzte Nanofiltrationsprozess in organischen Lösemitteln ist der Max-Dewax-Prozess [59, 60]. Das dort eingesetzte Membranpolymer ist ein Polyimid und kommerziell unter dem Namen STARMEM[®] erhältlich. Der Nanofiltrationsprozess dient der Entparaffinierung von Rohölgemischen. Durch Einsatz dieser Membran wurden enorme Kosten gespart, da Verdampfungs- und Destillierprozesse durch den Membranprozess ersetzt und prozessbedingte Emissionen vermindert wurden. Die dafür gebaute großtechnische Anlage steht in Beaumont (Texas) in der Exxon Mobil Raffinerie.

Aktuell gibt es eine Vielzahl von Versuchen im Labormaßstab. So z. B. werden Membranen für die Rückgewinnung und Rezyklierung von Homogenkatalysatoren in der

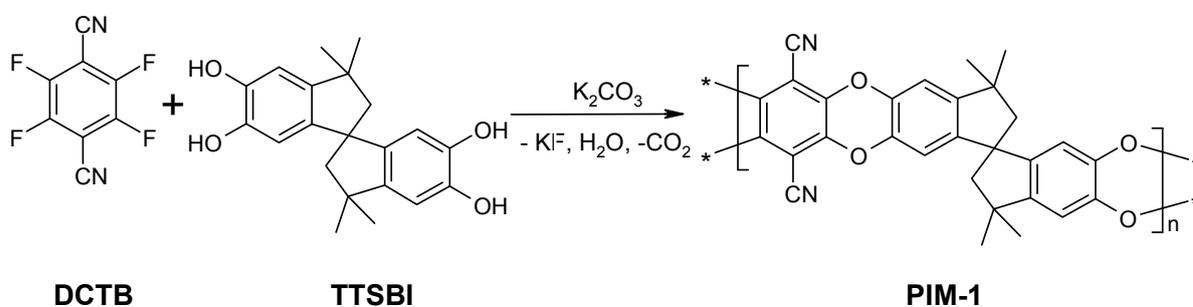
Hydroformylierung [61] und der Abtrennung von Peptiden und Antibiotika aus Fermentationsreaktoren [62] getestet. Besonders die Rückgewinnung von Homogenkatalysatoren aus chemischen Reaktionen wird intensiv verfolgt, da der Membranprozess unter schonenderen Bedingungen als z. B. das Abdestillieren des Lösemittels nach der Synthese abläuft. Damit kann der Aktivitätsverlust der Katalysatoren bestenfalls verhindert werden, wodurch enorme Kosten und Zeit für mehrstufige Synthesen der Liganden eingespart werden könnten.

3 Ergebnisse und Diskussion

1.7 PIM-1

1.7.1 Synthese von PIM-1

PIM-1 ist ein Polykondensationsprodukt aus Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI). PIM-1 wurde erstmals im Jahr 2005 von Budd et al. beschrieben [7]. Es ist das erste synthetisierte Polymer aus einer Reihe von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität. Neben PIM-7 [14] hat es die größte Bedeutung erlangt und ist Hauptthema dieser Arbeit. Nachstehend ist das allgemeine Reaktionsschema 1 zur Darstellung von PIM-1 aufgeführt:



Reaktionsschema 1. Synthese von PIM-1.

Zur Bildung der Phenolationen wird die anorganische Base Kaliumcarbonat verwendet. Die Synthese wird nach Budd et al. [7] bei 70 °C innerhalb von drei Tagen durchgeführt. Während der Reaktionszeit fällt das Polymer als leuchtendgelber Niederschlag aus. Das Polymer ergibt in Chloroform und Tetrahydrofuran eine gelbgrün-fluoreszierende Lösung. Die PIM-1-Synthese wurde von weiteren Arbeitsgruppen nach verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse der PIM-1-Synthese unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur – T, Zeit – t, c_{Mon} – Monomerkonzentration) zusammen:

Tabelle 1. Bedingungen und Ergebnisse der PIM-1-Synthese verschiedener Autoren.

Nr.	Löse- mittel	T (°C)	t (h)	c_{Mon} ($w_{\text{Monomer}}/w_{\text{LM}}$ (%))	M_w (g/mol)	M_w/M_n	Lit.
1	DMF	65	72	8	270.000	2,8	[7]
2	NMP, DMSO, Sulfolan	20–140, stufenweise erhöht	26	20 (silyliertes TTSBI)	45.000– 61.000	5,1–11,9	[27]
3	DMF, NMP, DMSO, Sulfolan	70–120	48-72	6	15.000– 93.600	3,3–11,5	[28]
(4)	DMAc/ Toluol	155	ca. 10min	32 (DMAc)	131.00– 257.000	1,7–2,5	[63]

Budd et al. arbeiteten mit einer Monomerkonzentration von 8 % (Versuch 1 in Tabelle 1). Es wurde ein Molmassenmittelwert M_w von 270.000 g/mol und eine Polydispersität von 2,8 erreicht. Durch die starre Struktur der Monomere und der daraus resultierenden starren Polymerketten wurde von der Entstehung linearer, in sich verdrehter Ketten ausgegangen. Kricheldorf et al. untersuchte die Reaktion im Hinblick auf die Entstehung von Zyklen (Versuch 2 und Versuch 3 in Tabelle 1). In einer ersten Arbeit setzte Kricheldorf silyliertes TTSBI ein, und variierte Lösemittel, das stöchiometrische Verhältnis und die Temperatur der Reaktion [28]. Das Polymer mit dem höchsten Molmassenmittelwert, $M_w = 61.000$ g/mol, und einer Polydispersität von 5,08 wurde in NMP erhalten. Die Monomerkonzentration betrug 20 % und war damit mehr als doppelt so hoch. Die zweite Untersuchung zur Zyklenbildung wurde mit nicht-silyliertem TTSBI und DCTB durchgeführt (Versuch 3 in Tabelle 1). Als Lösemittel wurden DMF, DMSO und Sulfolan verwendet, die Monomerkonzentration betrug 6 % und war damit etwas niedriger als von Budd et al. Das Polymer mit der höchsten Molmasse von $M_w = 140.000$ g/mol und einer Polydispersität von 5,5 wurde in DMSO erhalten. Die „schnelle Methode“ zur Darstellung von PIM-1 wurde 2008 publiziert (Versuch 4 in Tabelle 1). Die Synthese der Polymere mit intrinsischer Mikroporosität nach dieser Methode war in dieser Doktorarbeit nicht mehr möglich, da zu diesem Zeitpunkt die experimentellen Arbeiten für die Dissertation bereits abgeschlossen waren. Dennoch wird am Ende des Kapitels kurz darauf eingegangen.

PIM-1 wurde in dieser Arbeit unter den Reaktionsbedingungen von Kricheldorf et al. (Versuch 3 Tabelle 1) synthetisiert. Ausgehend von dieser Reaktion sollte im Rahmen dieser Doktorarbeit PIM-1 sicher und in ausreichender Menge synthetisiert werden, um später ausgewählte Reaktionen am Polymergerüst durchführen zu können. Zudem sollten weitere Polymere mit intrinsischer Mikroporosität analog der Synthese von PIM-1 synthetisiert werden. Beide Ansätze, sowohl die Modifizierung des PIM-1-Gerüsts als auch die Synthese weiterer Polymere mit intrinsischer Mikroporosität sollten dazu beitragen, ein Polymer mit noch besseren Eigenschaften zu entwickeln.

Die Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, um eine Oxidation des bei der Reaktion entstehenden Phenolates zu vermeiden. Die Edukte Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI) wurden in einem Molverhältnis von 1:1 eingesetzt, die Base in einem leichten Überschuss von DCTB : Kaliumcarbonat = 1 : 2,1. Die Monomerkonzentration betrug 6,3 %. DCTB und TTSBI lösen sich vollständig in Dimethylformamid (DMF), während Kaliumcarbonat weitgehend unlöslich ist. Am Beginn der Reaktion liegt damit bereits eine Suspension vor. Kaliumcarbonat wurde vor der Zugabe zur Reaktionslösung fein gemörsert, um eine größere Kontaktfläche zur DMF-Lösung zu erhalten. Die Reaktionsmischung wurde während der gesamten Reaktionszeit intensiv gerührt. Auf diese Weise wurde das Kaliumcarbonat gleichmäßig in der Reaktionsmischung verteilt. Die geringe Menge an gelösten Kaliumionen bildet die Phenolationen, welche ebenfalls schlecht löslich sind und weitgehend ausfallen. Mit den in der Lösung befindlichen Phenolationen wird die Polykondensation weitergeführt. Das Besondere an der Synthese ist, dass das Kettenwachstum des ausgefallenen Polymers weitergeht. Dies wurde überprüft, indem im Verlauf der Reaktionszeit mehrere Proben aus der Reaktionsmischung entnommen wurden. Der darin enthaltene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die auf diese Weise aufgearbeiteten Proben wurden mittels Gelpermeationschromatographie (siehe Abschnitt 1.7.2 und 1.12.3) analysiert. Abbildung 9 zeigt die Entwicklung der intrinsischen Viskosität und des Molmassenmittelwertes M_w in Abhängigkeit von der Reaktionszeit:

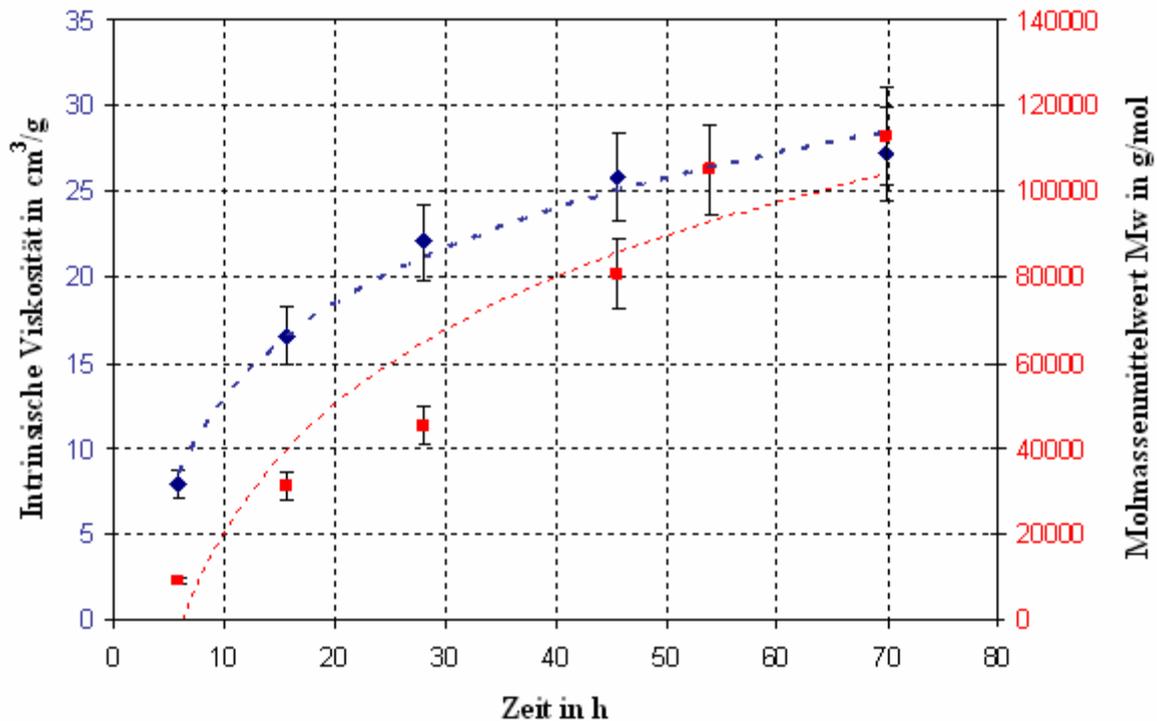


Abbildung 9. Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität und des Molmassenmittelwertes M_w von der Reaktionszeit (rot – Molmasse M_w , blau – intrinsische Viskosität).

Die Messwerte in Abbildung 9 konnten gut mit einer logarithmischen Funktion angepasst werden. Damit streben der Molmassenmittelwert und die intrinsische Viskosität einem Grenzwert entgegen, was sinnvoll ist, da das Polymer nur so lange wächst, wie reaktive Monomer-, Oligomer- und Polymereinheiten vorhanden sind. Der anfänglich stärkere Anstieg der dargestellten Funktion kann damit erklärt werden, dass die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge bis zu einer Molmasse von ca. 10.000 g/mol zunimmt und daher mehr reaktive Spezies in der Reaktionsmischung enthalten sind. Bei Überschreiten der Molmasse von 10.000 g/mol fällt mehr Polymer aus und das Kettenwachstum wird langsamer. Zu erkennen ist dies an der stärker werdenden Trübung der Reaktionsmischung. Unterhalb der Molmasse von 10.000 g/mol konnte keine Probe durch Ausfällen in Methanol erhalten werden. Nach ca. 48 Stunden wird ein weitgehend konstanter Wert erreicht.

Nach drei Tagen wurde das Polymer in Wasser ausgefällt, um die in der Reaktionsmischung enthaltenen Salze aus dem Polymer herauszuwaschen. Bei den Salzen handelte es sich um überschüssiges Kaliumcarbonat und während der Reaktion entstandenes Kaliumfluorid. Um im Polymer eingeschlossenes Lösemittel zu entfernen, wurde das nach dem Filtrieren getrocknete Polymer nochmals in Methanol gerührt. In Methanol quillt das Polymer, so dass eingeschlossene Stoffe durch Diffusion herausgelöst werden.

Auf diese Weise entstand PIM-1 mit einer genügend hohen Molmasse und intrinsischen Viskosität. Das Polymer bildete aus einer 5 %-igen Chloroformlösung einen stabilen Film.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PIM-1 ist in Abbildung 10 dargestellt:

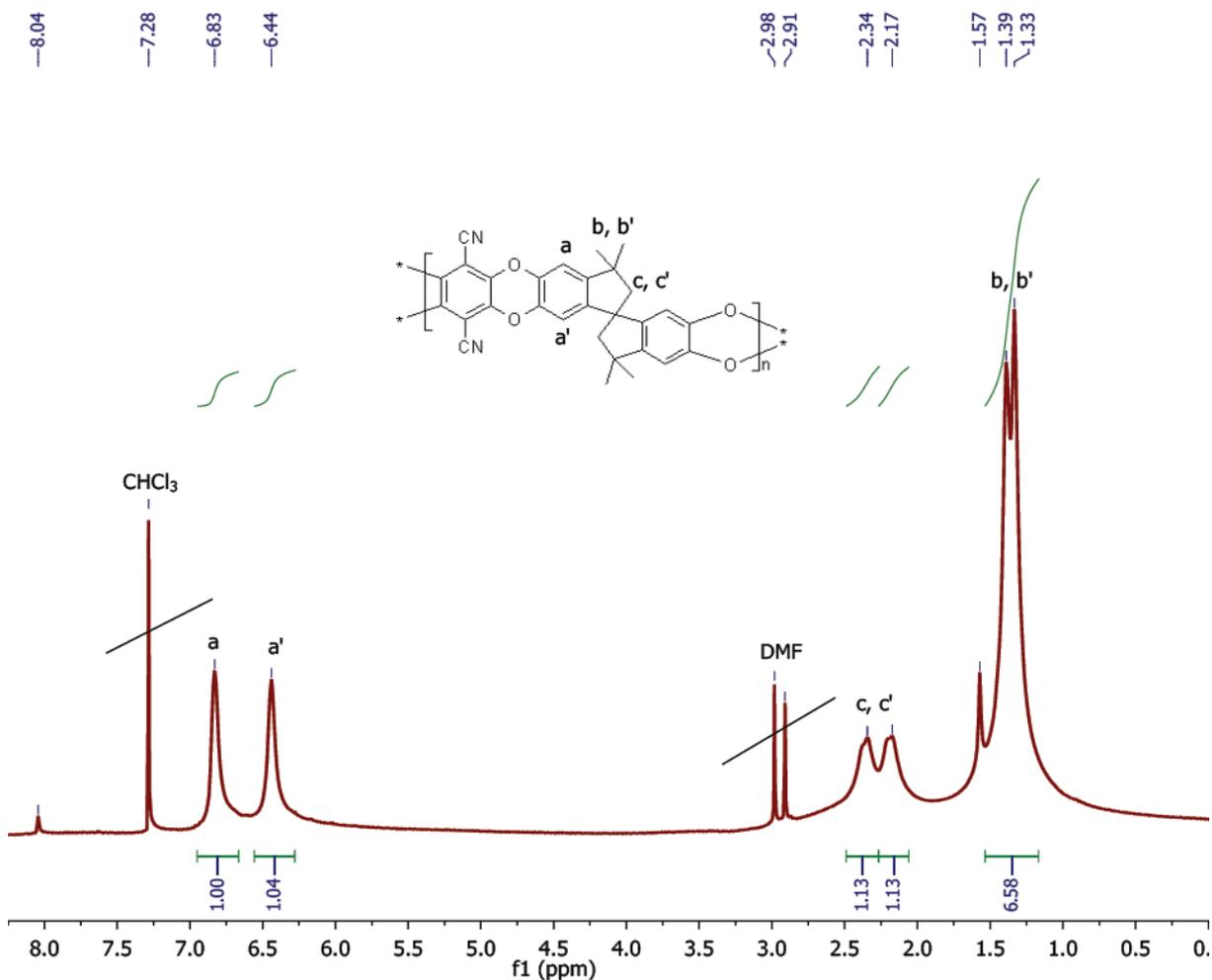


Abbildung 10. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PIM-1 in CDCl_3 .

Nach Abschluss der präparativen Arbeiten publizierten Du et al. 2008 [63] eine „schnelle Methode“ zur Darstellung von PIM-1. Im Gegensatz zu Budd et al. [7] wurde die Reaktion in Dimethylacetamid (DMAc) unter Zugabe von Toluol durchgeführt. Die intensive Durchmischung wurde mit einem Homogenisator erreicht. Die Reaktionszeit beträgt nur ca. 10 min, was eine enorme Zeitersparnis darstellt.

Daher wurde versucht, PIM-1 auf Grundlage dieser Vorschrift herzustellen. Da kein Homogenisator vorhanden war, wurde die Reaktion unter intensivem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers durchgeführt. Die Versuche führten zu Polymeren mit geringer Molmasse, welche aus Chloroform keinen Film bildeten. Damit wurde gezeigt, dass ein Homogenisator und eine sehr hohe Rührgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen notwendig sind. Bei

näherer Betrachtung der Reaktionsbedingungen ist festzustellen, dass diese Art der Durchführung für kleine Mengen im Labormaßstab geeignet ist; für große Ansätze, z. B. 1 kg, wäre das Aufheizen innerhalb kürzester Zeit nur schwer möglich. Zudem ist die während der Reaktion stark wachsende Viskosität in einem größeren Rührreaktor für eine gleichmäßige Durchmischung problematisch.

Spätere Synthesen wurden daher vorerst weiter nach der Methode von Kricheldorf et al. durchgeführt.

1.7.2 Charakterisierung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie

Die synthetisierten Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie untersucht. Als Detektoren dienten der Brechungsindexdetektor zur Bestimmung der Konzentration und zwei molmassensensitive Detektoren, d. h. ein Viskositäts- und ein Mehrwinkel-Lichtstredetektor. Das GPC-System wurde mittels Polystyrolstandards enger Molmassenverteilung kalibriert. Die Auswertung der Elugramme erfolgte auf Basis der universellen Kalibration. Die konventionelle Auswertung, d. h. die direkte Auswertung gegen Polystyrol, war nicht geeignet, da die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität eine sehr starre Leiterstruktur besitzen, während Polystyrol aufgrund von Einfachbindungen aus flexibleren Ketten besteht. Dieser Unterschied führt dazu, dass die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität und Polystyrol in Lösung ein unterschiedliches hydrodynamisches Volumen besitzen. Für die universelle Kalibration wird die intrinsische Viskosität benötigt, was durch die Verwendung des Viskositätsdetektors realisiert wurde. Für den Mehrwinkel-Lichtstredetektor war die Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc notwendig (Abschnitt 1.7.3.2).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der GPC-Auswertung für verschiedene PIM-1-Ansätze zusammengestellt. An jedem neuen Messtag wurde vor der ersten und nach der letzten Probe ein Polystyrolstandard injiziert, um Probleme durch Anlagendefekte oder falsch eingestellte Parameter innerhalb der Software frühzeitig zu erkennen.

Tabelle 2. GPC-Ergebnisse der verschiedenen PIM-1-Ansätze.

Nr.	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (ml/g)	Film ja/nein
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n		
1	45.000	2,5	38.000	1,7	10,9	n
2	31.000	7,3	41.000	1,2	12,1	n
3	99.000	9,7	100.000	2,8	30,1	j
4	128.000	17,6	128.000	3,1	36,2	j
5	115.000	8,4	96.000	4,1	29,8	j
6	63.000	3,1	50.000	3,2	15,7	n
7	87.000	21,0	79.000	2,0	31,9	j
8	unlöslich in Chloroform und THF					n
9	194.000	17,6	173.000	1,8	42,4	j
10	78.000	11,2	80.000	1,9	24,1	j
11	73.000	4,3	73.000	2,8	34,6	j

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass nicht alle Versuche zu einem filmbildenden Polymer führten. Die filmbildenden Strukturen sind von besonderem Interesse, da nur so defektfreie Membranen gebildet werden können. Filmbildende Polymere bestehen aus langen Ketten mit hohen Molmassen, welche während der Verdampfung des Lösemittels untereinander verhaken können. Anhand der Daten lässt sich ein Grenzwert für die intrinsische Viskosität und für die Molmassenmittelwerte ableiten, oberhalb derer sich filmbildende Polymere bilden. Danach weisen alle filmbildenden Polymere intrinsische Viskositäten von über 20 cm³/g und Molmassenmittelwerte von mind. 60.000 g/mol auf. Unterhalb dieser Grenze finden sich die nicht-filmbildenden Strukturen.

Nach Flory [64] wird eine Polydispersität von 2 erreicht, wenn bei einer Polykondensation ausschließlich lineare Produkte entstehen. Die Polydispersitäten der Viskositätsauswertung liegen zwischen 2,5, was fast ausschließlich auf die Entstehung linearer Polymerketten schließen lässt, und 21,0, was auf einen hohen Anteil an Zyklen hindeutet. Die stark schwankenden Polydispersitäten machen deutlich, dass die Synthese von PIM-1 trotz gleicher Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Ergebnissen führt.

Die niedrigen Polydispersitäten der Lichtstreuung sind darauf zurückzuführen, dass vornehmlich die hohen Molmassen detektiert werden, da größere Makromoleküle stärker streuen. Der niedermolekulare Anteil bleibt bei der Auswertung weitgehend unberücksichtigt, so dass eine engere Molmassenverteilung und daraus ein kleineres M_w/M_n resultiert.

1.7.3 Untersuchung der Zyklenbildung

Allgemein ist die Entstehung von Zyklen bei Polykondensationen zu jeder Zeit der Reaktion möglich. So untersuchte Kricheldorf et al. die Zyklenbildung bei Stufenwachstumsreaktionen anhand von Polyestern, Polycarbonaten und Polyetherketonen [65]. Die Zyklen wurden durch MALDI-TOF-Messungen (matrix assisted matrix laser desorption ionization – time of flight) nachgewiesen. Wie in Abschnitt 1.7.1 erwähnt, untersuchte Kricheldorf et al. auch die Entstehung von Zyklen [27, 28]. PIM-1 besitzt im Gegensatz zu den von Kricheldorf et al. untersuchten Polyetherketonen eine starrere Struktur. Dennoch wies er auch bei PIM-1 mit Hilfe von MALDI-TOF-Messungen Zyklen nach. Als kleinster Zyklus wurde das Trimer nachgewiesen. Die Entstehung dieses kleinen Zyklus deutete auf die Flexibilität des Spirozentrums hin. In der wissenschaftlichen Fachwelt werden die Ergebnisse der MALDI-TOF-Messungen kritisiert. So wird darauf hingewiesen, dass die MALDI-TOF-Messungen ein falsches Bild der Reaktionsprodukte liefern, da die linearen Bestandteile, welche den Hauptanteil in PIM-1 bilden sollen, durch die vornehmliche Detektion der Zyklen übergangen werden. Zudem weisen Budd et al. auf die starre Struktur von PIM-1 hin, die eine Bildung von Zyklen nahezu ausschließt. Kricheldorf et al. weist jedoch daraufhin nach, dass die Zyklen nicht besser fliegen [28] und damit die Detektion von Zyklen nicht bevorzugt wird.

Miranda et al. untersuchten mittels Positronenvernichtungsspektroskopie die Lebensdauer von Positronen in PIM-1. Dabei konnte ein ungewöhnliches Temperaturverhalten nachgewiesen werden, was sich deutlich von anderen Polymeren unterscheidet. So ist erst ein Anstieg der Positronenlebensdauer zu beobachten, die jedoch später deutlich sinkt. Eine mögliche Erklärung wurde darin gesehen, dass bei steigender Temperatur das Polymergerüst zusammensinkt [66]. Damit wäre eine gewisse Beweglichkeit des Polymergerüsts der PIM-1 Struktur gegeben und die Entstehung von Zyklen durchaus möglich. Auch Heuchel et al. konnte durch Atompckungsmodelle ebenfalls eine eingeschränkte Flexibilität der Polymerketten nachweisen [67].

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten auf die Möglichkeit der Entstehung von Zyklen hin. In dieser Arbeit wurde nun versucht, die Bildung von Zyklen mittels Lichtstreuung nachzuweisen. Sollten Stäbchen (lineare Anteile) und Zyklen während der Reaktion entstehen, sollte ein unterschiedlicher Gyrationradius, welcher die Geometrie der Teilchen bestimmt, gefunden werden.

1.7.3.1 DMAc-Extraktion von PIM-1

Kricheldorf et al. erhielten die cyclischen Anteile von PIM-1 durch Extraktion der linearen Anteile mit Dimethylacetamid (DMAc) [27]. DMAc wurde auch in dieser Arbeit zur Extraktion verwendet. PIM-1 wurde in einem Zentrifugenröhrchen mit DMAc versetzt, ca. ½ Stunde gerührt, der unlösliche Teil abzentrifugiert und die überstehende Lösung, welche die linearen Bestandteile enthält, abgenommen und am Rotationsverdampfer eingengt. Die beiden Fraktionen wurden mit Methanol gewaschen. Der Anteil an Zyklen (c. A.) betrug je nach Molmasse des Polymers bis zu 85 % (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Ergebnisse der Extraktion mit DMAc.

	PIM-1, hochmolekular	PIM-1, niedermolekular
Einwaage in g	0,1632	0,1636
Rückstand c. A. in g	0,1397	0,0605
c. A. in %	85,6	36,9

Die cyclische und lineare Fraktion wurden mittels Gelpermeationschromatographie analysiert. Abbildung 11 zeigt die Überlagerung der RI-Signale des niedermolekularen PIM-1:

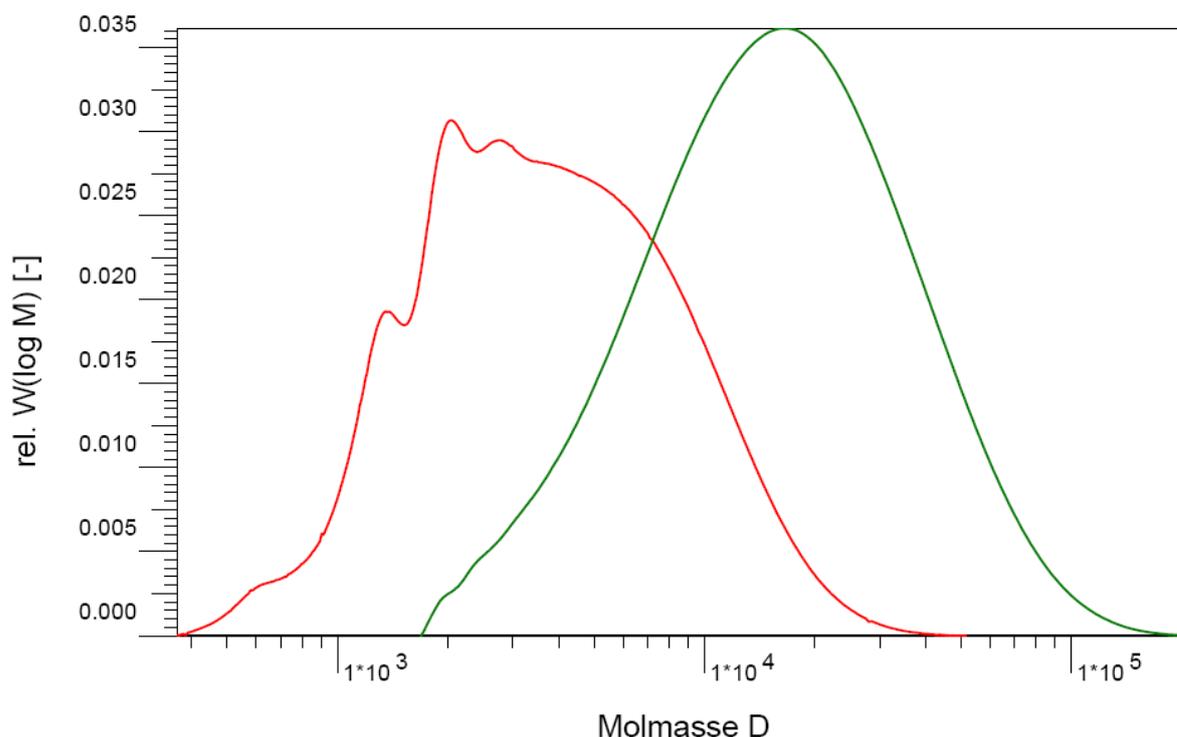


Abbildung 11. Überlagerung der RI-Signale des cyclischen (grün) und linearen (rot) Anteils von PIM-1.

Die linearen Anteile von PIM-1 sind vorwiegend im niedermolekularen Bereich zu finden. Ein Teil der Molmassenverteilungskurve überlappt den cyclischen Anteil. Der Molmassenmittelwert M_w beträgt für den linearen Anteil 5.000 g/mol, für die cyclischen

Anteile 21.000 g/mol. Der Molmassenmittelwert $M_w = 5.000$ g/mol des linearen Anteils ist damit relativ niedrig und kann für die Auswertung der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung problematisch sein, da Molmassen von mind. 10.000 g/mol aufgrund der höheren Streuintensität größerer Moleküle erwünscht sind. Die Untersuchung wurde dennoch weitergeführt und zuerst sowohl von der linearen als auch von der cyclischen Fraktion das Brechungsindexinkrement in Chloroform bestimmt.

1.7.3.2 Das Brechungsindexinkrement von PIM-1

Das Brechungsindexinkrement ist die Änderung des Brechungsindex einer Lösung bei minimaler Änderung der Konzentration. Es ist notwendig zur Beschreibung von Konzentrationsfluktuationen in einer Polymerlösung, welche durch die Bewegung der Teilchen hervorgerufen wird. Die Bestimmung von dn/dc mit verschiedenen Polymerlösungen niedriger Konzentration ergibt in den meisten Fällen eine Gerade, welche die Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergibt. Die Steigung der Geraden entspricht dem Brechungsindexinkrement.

Die Kenntnis des Brechungsindexinkrementes dn/dc war notwendig, um die GPC-Daten, welche mit einem Lichtstredetektor erhalten wurden, auswerten zu können und mittels statischer Lichtstreuung den Gyrationradius der cyclischen und linearen Fraktion von PIM-1 zu bestimmen.

Das Brechungsindexinkrement für PIM-1 in Chloroform ist bisher nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde zuerst eine Substanz vermessen, deren Brechungsindexinkrement publiziert ist. Dazu wurde ein Polystyrolstandard mit einer Molmasse von 100.000 g/mol ausgewählt. Der Literaturwert für Polystyrol in Chloroform beträgt $0,149 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Laserwellenlänge von 633 nm [24].

Zur Bestimmung des dn/dc wurden sieben Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1–10 mg/ml in Chloroform hergestellt. Die realen Konzentrationen wurden genau bestimmt, indem sowohl das Polymer als auch das Lösemittel auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von drei Nachkommastellen eingewogen wurden. Über die Dichte von Chloroform ($\rho = 1,4817 \text{ g/ml}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [68]) konnte das Volumen des Lösemittels bestimmt werden. Die Messungen wurden mit einem Differentialrefraktometer bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde gewählt, weil die Polymercharakterisierung mittels GPC bei dieser Temperatur erfolgte. Die Laserwellenlänge des Differentialrefraktometers betrug 620 nm und liegt damit etwas niedriger als die für den Literaturwert verwendete Laserwellenlänge. Für Polystyrol nimmt der Wert für das Brechungsindexinkrement mit steigender Wellenlänge des Lasers ab [69]. Für die

Bestimmung des Polystyrols in Chloroform bei 620 nm wird daher ein höherer Wert für das Brechungsindexinkrement erwartet. Abbildung 12 zeigt die graphische Auswertung der Messergebnisse:

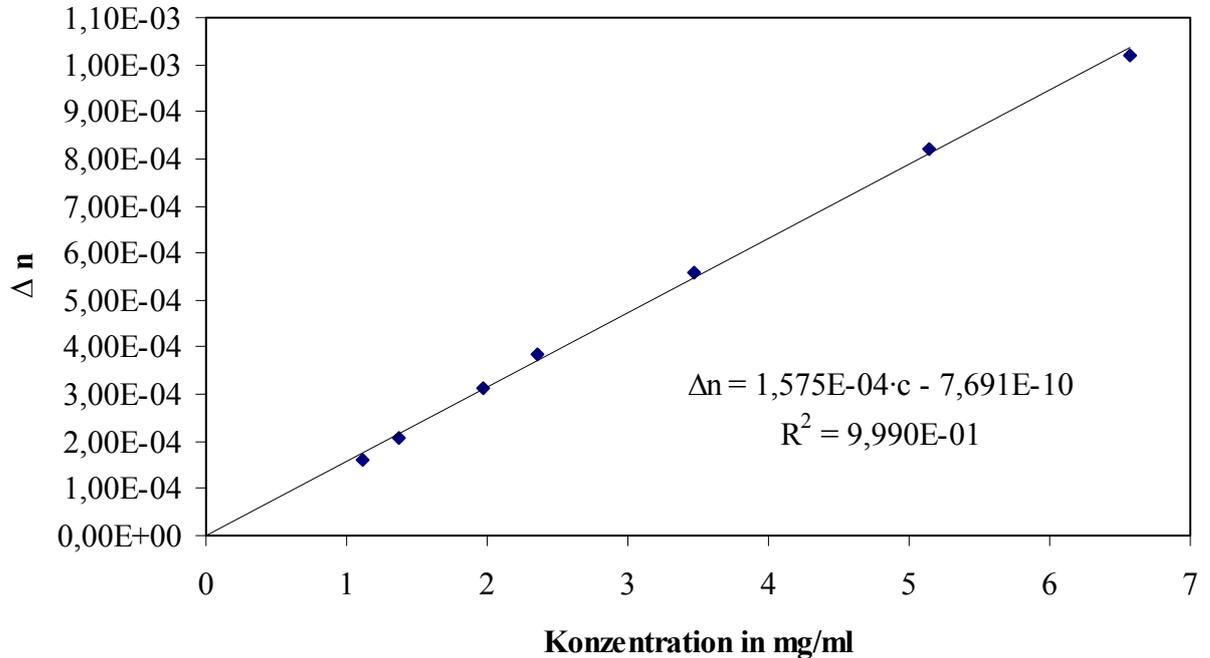


Abbildung 12. Bestimmung des Brechungsindexinkrements von Polystyrol in Chloroform.

Alle Messpunkte liegen sehr gut auf einer Geraden. Aus der Steigung der Geraden ergab sich ein dn/dc von $0,157 \pm 0,002$ ml/g. Damit liegt das experimentell bestimmte Brechungsindexinkrement höher als der Literaturwert, was den Erwartungen entspricht. Die höhere Messtemperatur von 30 °C im Vergleich zum Literaturwert (25 °C) und der Zusatz von Amylen im verwendeten Chloroform müssen bei der Beurteilung des Messwertes mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Die Bestimmung des dn/dc von PIM-1 in Chloroform wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Abbildung 13 zeigt die graphische Auswertung der Messergebnisse:

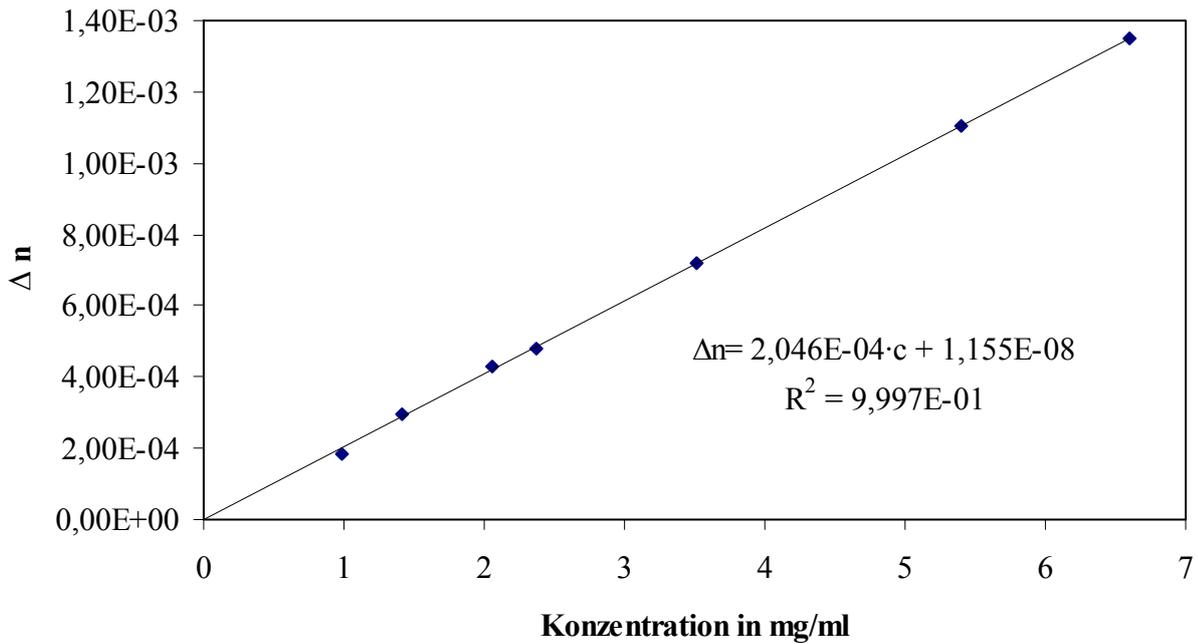


Abbildung 13. Ermitteltes dn/dc von PIM-1 in Chloroform.

Die Messwerte liegen ebenfalls sehr gut auf einer Geraden. Der experimentell ermittelte Wert für PIM-1 beträgt $0,205 \pm 0,002$ ml/g. Dieser Wert konnte mehrmals reproduziert werden.

Die cyclischen und linearen Anteile von PIM-1 wurden analog bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4. Brechungsindexinkremente der PIM-1-Fractionen in ml/g bei 620 nm.

	PIM1, niedermolekular	PIM-1, hochmolekular
lineare Anteile	0,201	0,205
cyclische Anteile	0,201	0,210
Mischung beider Anteile	0,203	0,201

Die Brechungsindexinkremente der verschiedenen Fraktionen führen zu Ergebnissen zwischen 0,201–0,210 ml/g. Die maximale Abweichung beträgt 5 %. Das Brechungsindexinkrement ist demnach für lineare und cyclische Anteile gleich. Die statische Lichtstreuung sowie die GPC-Messungen mit dem Lichtstredetektor werden mit dem Wert 0,2 ml/g ausgewertet.

1.7.3.3 Charakterisierung der PIM-1-Fractionen mittels statischer Lichtstreuung

Die Polymerfraktionen wurden mittels statischer Lichtstreuung bei Raumtemperatur

(ca. 23 °C) untersucht. Dazu wurden Polymerlösungen in Chloroform mit Konzentrationen zwischen 1–5 g/l hergestellt. In Abbildung 14 ist der Zimm-Plot, erhalten aus der cyclischen Fraktion, dargestellt:

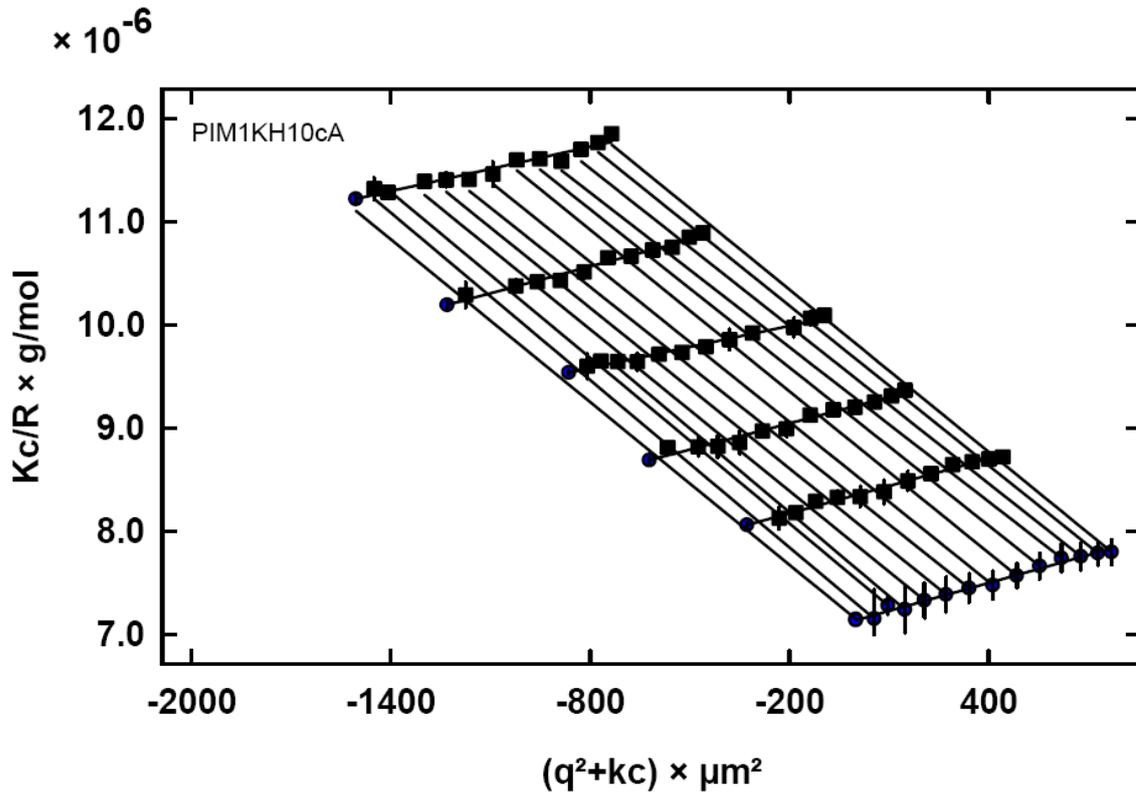


Abbildung 14. Zimm-Plot der cyclischen Anteile.

Die Auswertung des Zimm-Plottes in Abbildung 14, erhalten von der cyclischen Fraktion, ist sehr gut möglich. Es wurden folgende Werte erhalten:

M_w :	140.000 g/mol
A_2 :	$3,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3/\text{g}$
R_g :	19,48 nm

Der Molmassenmittelwert M_w ist im Vergleich zur GPC-Lichtstreuerauswertung ($M_w = 96.000 \text{ g/mol}$) deutlich höher. Die Auswertung der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung nach der Methode von Berry führten zu einem M_w von 137.000 g/mol und nach Guinier zu einem M_w von 136.000 g/mol. Ein Grund für die Abweichung der GPC-Lichtstreuerauswertung zu den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung kann sein, dass die niedermolekularen Anteile unterschiedlich stark in die Auswertung eingehen.

Die statische Lichtstreuung mit der linearen Fraktion führte zu einem einem Zimm-Plot (wird nicht gezeigt), in dem die Messwerte sehr stark streuen. Eine Auswertung und damit die Bestimmung des Gyrationradius konnten nicht erfolgen, was nach Kenntnis des Molmassenmittelwertes von $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ erwartet wurde. Ein Vergleich der Gyrationradien und damit Rückschlüsse auf die Molekülarchitektur der beiden Fraktionen waren damit nicht möglich.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung blieben aus.

1.7.4 Organische Basen in der PIM-1 Synthese

Die Verwendung von Kaliumcarbonat als Base ist ein Nachteil in der PIM-1 Synthese, da Kaliumcarbonat kaum in DMF löslich ist. Die Konzentration an Kaliumionen im Lösemittel ist sehr niedrig, so dass die für die Reaktion wichtigen Phenolationen nur in geringer Menge gebildet werden können. Die gleichmäßige Verteilung und ein intensiver Kontakt zwischen Lösemittel und Kaliumcarbonat kann nur durch intensives Rühren der Reaktionsmischung und einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche der Kaliumcarbonatteilchen erreicht werden. Ein weiterer Nachteil ist die Entstehung von Wasser. Wasser hydratisiert die Phenolationen und vermindert dadurch ihre Reaktivität. Aus diesen Gründen wurde versucht, Kaliumcarbonat durch starke organische Basen zu ersetzen, welche in DMF löslich sind. Die Bildung der Phenolationen sollte damit sofort nach Zugabe der Base eintreten. Um dies zu erreichen, wurden stark basische Amine ausgewählt. Die Strukturen zeigt Abbildung 15:

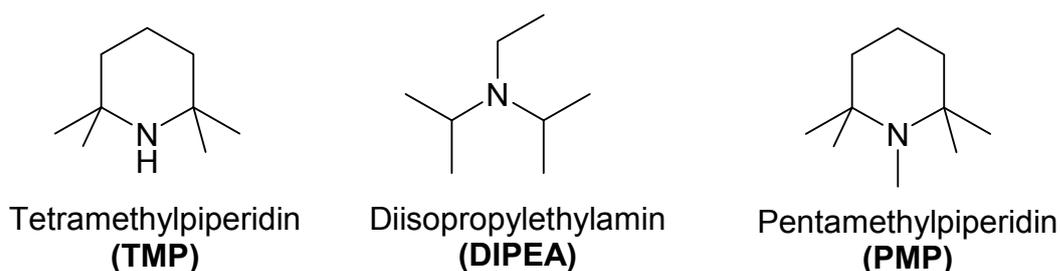


Abbildung 15. Ausgewählte organische Basen für die PIM-Synthese.

Tetramethylpiperidin (TMP) ist ein sekundäres Amin, Diisopropylethylamin (DIPA) und Pentamethylpiperidin (PMP) sind tertiäre Amine. Allgemein sind sekundäre Amine basischer als primäre Amine und tertiäre Amine [70]. Demnach ist TMP am stärksten basisch. Die Reihenfolge wird durch die folgenden pKa-Werte bestätigt: DIPEA – 11,4 [71], PMP – 11,25 [72], TMP – 11,07 [73].

Die Reaktionen wurden nach den gleichen Bedingungen wie für PIM-1 beschrieben (siehe Abschnitt 1.7.1) durchgeführt. Auch bei diesen Synthesen konnte ein Niederschlag von PIM-1 kurz nach Beginn der Reaktion beobachtet werden. Die erhaltenen Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Ergebnisse der PIM-1 Synthesen mit organischen Basen.

Base	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (cm ³ /g)
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
TMP	42.000	4,5	38.000	3,8	22,1
DIPA	1.200	1,7	1.200	1,3	8,6
PMP	36.000	2,0	33.000	2,3	17,7

Mit Tetramethylpiperidin als Base wurden der höchste Molmassenmittelwert und die höchste intrinsische Viskosität erreicht. Das Ergebnis stimmt damit gut mit der Basizität überein, die für TMP als sekundäres Amin am größten ist. Das mit TMP als Base erhaltene Polymer bildete aus 5 %-iger Chloroformlösung einen Film, der jedoch leicht brüchig ist. Der mit dieser Base erreichte Molmassenmittelwert und die intrinsische Viskosität sind noch zu niedrig, sie liegen aber an der Grenze zu guten mechanischen Eigenschaften. PMP ergab ein Polymer mit ähnlich guten Ergebnissen, doch für einen mechanisch stabilen, freistehenden Film reichte die Molmasse nicht aus. Mit DIPEA wurde ein Polymer mit sehr niedriger Molmasse und intrinsischer Viskosität (1200 g/mol, 8,57 cm³/g) erhalten. Es ist als Ersatz für Kaliumcarbonat als am wenigsten geeignet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Polymerisation mit organischen Basen prinzipiell möglich ist. Die Reaktion findet zu Anfang in homogener Phase statt, doch fällt auch hier das Polymer während der Reaktion bei zunehmender Molmasse aus. Optimierungen in der Reaktionsführung könnten zu höheren Molmassen und intrinsischen Viskositäten der Polymere führen. Eine Verbesserung der Ergebnisse der PIM-1 Synthese im Vergleich zur Verwendung von Kaliumcarbonat ist jedoch nicht zu erwarten. Daher wird Kaliumcarbonat als preiswertere Substanz weiterhin in der PIM-1 Synthese verwendet werden.

1.8 Modifizierungsreaktionen der PIM-1 Struktur

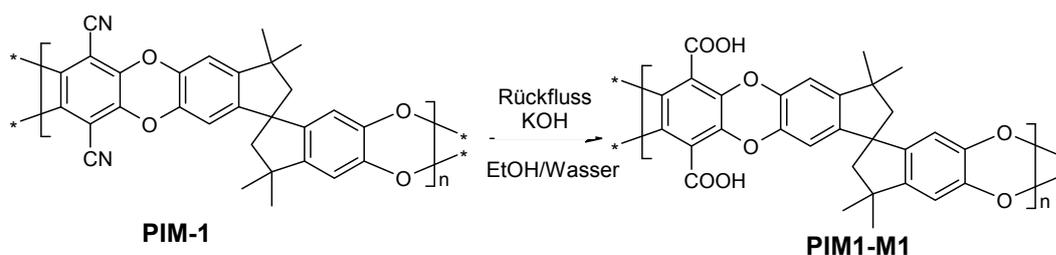
PIM-1 zeigte in Gaspermeationsmessungen herausragende Eigenschaften bezüglich der Permeabilität und der Selektivität von Gasen [8]. Ein Nachteil ist die im Laufe der Zeit nachlassende Gaspermeabilität. Diese Änderung deutet auf die Alterung des

Membranmaterials hin. Die Alterung wurde bereits bei verschiedenen glasartigen Polymeren festgestellt und untersucht [74]. Durch Modifizierungsreaktionen sollte die Leistung von PIM-1 als Membranpolymer verbessert werden.

Das Einbringen weiterer sperriger Substituenten in die Polymerkette ist ein geeigneter Ansatzpunkt, um Kompaktierungen des Membranmaterials zu verhindern und somit das freie Volumen zu erhalten. In PIM-1 bietet die Cyanogruppe eine Möglichkeit für Modifizierungsreaktionen. Diese kann z. B. verseift werden, wonach weitere Reaktionen möglich sind. Die Ergebnisse der Modifizierungsreaktionen sind in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

1.8.1 Hydrolyse der Cyanogruppen in PIM-1

PIM-1 enthält neben einem hohen Anteil an aromatischen Einheiten Cyanogruppen. Die Hydrolyse der Cyanogruppen führt zu Carboxylgruppen, die weiter umgesetzt werden können. Für die Umsetzung der Nitrilgruppen im PIM-1-Gerüst wurde eine im Jahr 2006 veröffentlichte Durchführung von Liou et al. [75] ausgewählt. Dort wurden die an ein aromatisches System gebundenen Nitrilgruppen (4,4'-Dicyano-4''-N-carbazolyltriphenylamin) in einem Ethanol/Wasser-Gemisch in Gegenwart von Kaliumhydroxid zu den entsprechenden Carboxylgruppen hydrolysiert. Die chemische Umgebung der Nitrilgruppen entspricht der von PIM-1. Unter den gleichen Bedingungen wurden die Nitrilgruppen in PIM-1 zu den Carboxylgruppen umgesetzt (Reaktionsschema 2):



Reaktionsschema 2. Verseifung der Cyanogruppen in PIM-1.

Die Reaktion verlief heterogen, d. h. das Polymer lag während der gesamten Reaktionszeit gequollen vor. Das Produkt ist ein hellgelbes Pulver, welches in Chloroform und THF nicht mehr löslich ist. Auch in N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Benzylalkohol und Trifluoressigsäure konnte keine Lösung hergestellt werden. Nur in einem Gemisch aus Chloroform/Trifluoressigsäure konnte eine Lösung hergestellt werden.

Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spektroskopie (Abbildung 16).

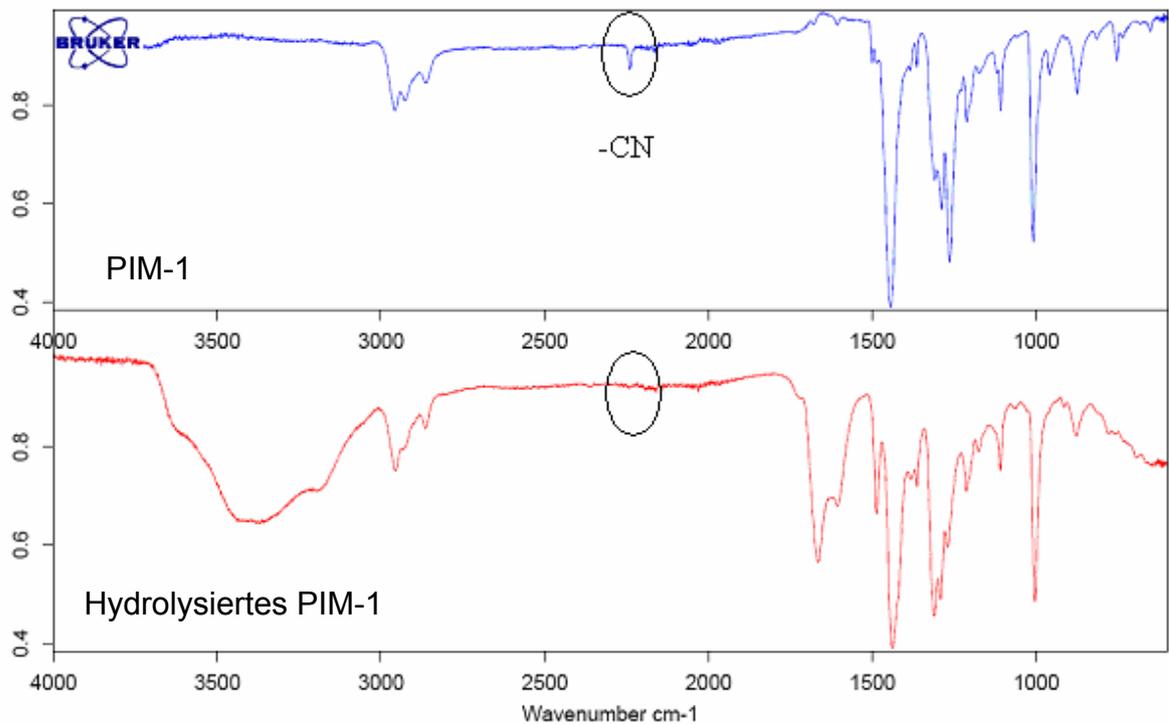


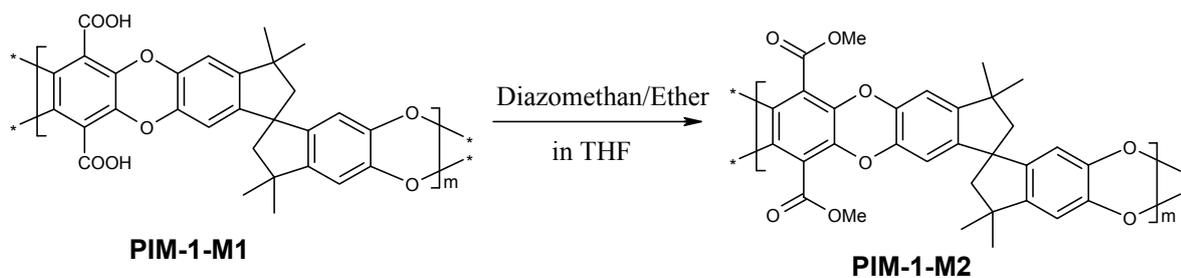
Abbildung 16. FTIR-Spektrenvergleich der Hydrolysereaktion.

Im unteren Teil der Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die $C\equiv N$ -Schwingung bei 2240 cm^{-1} nahezu verschwunden ist und eine sehr breite OH-Valenzschwingung bei ca. 3200 cm^{-1} auftritt. Eine weitere starke Schwingungsbande ist bei 1665 cm^{-1} zu finden. Diese Schwingungsbande entspricht der Carbonylgruppe $-C=O$, welche im Bereich von $1850\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ liegt. Damit verlief die Umsetzung der Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe erfolgreich.

Von dieser Verbindung ausgehend wurde in einem nächsten Schritt versucht, die erhaltene Carboxylgruppe zu methylieren.

1.8.2 Methylierung von hydrolysiertem PIM-1 mit Diazomethan

Für diese Umsetzung wurde Diazomethan als Methylierungsreagenz gewählt, da es schnell und eindeutig reagiert. Die Veresterung der Carboxylgruppe wurde nach einer Vorschrift von de Boer und Backer durchgeführt [76].



Reaktionsschema 3. Veresterung der Carboxylgruppe mit Diazomethan.

Während der gesamten Reaktion lag keine Lösung vor. Jedoch quillt das verseifte PIM-1 in THF und sollte aus dem gequollenen Zustand heraus reagieren. Vom Produkt wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und mit der Ausgangsverbindung verglichen (Abbildung 17).

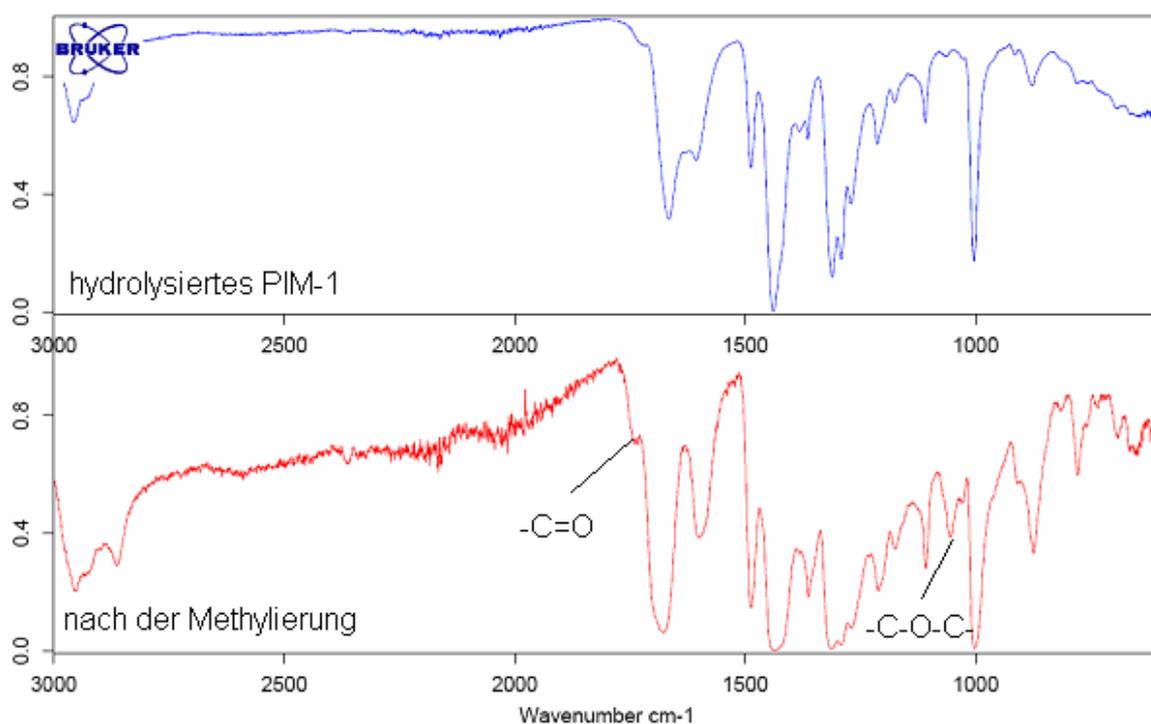


Abbildung 17. FTIR-Spektrum des mit Diazomethan umgesetzten PIM-1-Hydrolyseproduktes.

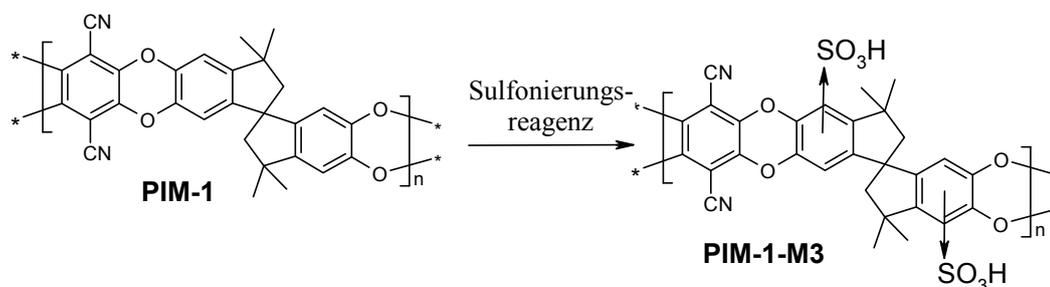
Das Produkt ist weder in Chloroform noch in THF löslich. Bei erfolgreicher Umsetzung sollten stark ausgeprägte Banden von C=O-Valenzschwingungen zwischen $1730\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ und C-O-C-Valenzschwingungen zwischen $1300\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ zu sehen sein [81]. Im Bereich zwischen $1730\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ ist eine schwache Ausprägung neben der C=O-Bande bei 1674 cm^{-1} zu erkennen. Der Bandenbereich zwischen $1300\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ zeigt eine zusätzliche Schwingung bei 1054 cm^{-1} . Damit hat eine Umsetzung zum Methyl ester stattgefunden. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist die Membranherstellung aus einer

Polymerlösung nicht gewährleistet. Daher wurde eine andere Möglichkeit gesucht, die PIM-1-Struktur zu modifizieren.

1.8.3 Versuch der Sulfonierung der PIM-1-Struktur

Die Sulfonierung stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Eigenschaften des Polymers zu verändern. Mit Sulfonsäuregruppen im Polymergerüst wird die Hydrophilie gesteigert, wodurch die Quellung einer organophilen Nanofiltrationsmembran in einer Vielzahl von hydrophoben organischen Lösemitteln vermindert und damit der Rückhalt erhöht wird.

In Gegenwart von Schwefelsäure oder Oleum sind die Aromaten für eine Sulfonierung zugänglich. Die allgemeine Durchführung ist in Reaktionsschema 4 dargestellt:



Reaktionsschema 4. Versuch der Sulfonierung von PIM-1.

Für die Durchführung wurden Trimethylsilylchlorosulfonat und Oleum als Sulfonierungsreagenzien ausgewählt. Die Sulfonierung sollte am leichtesten mit Oleum erreicht werden, da es das stärkste Sulfonierungsreagens ist. Die Umsetzung mit Oleum wurde ohne und mit Lösemittel durchgeführt. Die verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Zusammenstellung der Sulfonierungsversuche.

Versuch	Sulfonierungsreagenz	Lösemittel	Literatur
S-1	Trimethylsilylchlorosulfonat	Dichlorethan	[77]
S-2	Oleum 65 %	-	[78]
S-3	Oleum 65 %	Chloroform	[79]

Versuch 2 führte zu einem dunkelbraunen Produkt, was auf eine Oxidation des Polymers hindeutete. Das braune Pulver war weder in Chloroform noch in THF löslich, so dass keine

GPC-Analyse durchgeführt werden konnte. Eine genauere Untersuchung dieses Produktes blieb aus, da für Membranmaterialien filmbildende Eigenschaften gefordert sind.

Die Produkte aus Versuch 1 und 3 wurden mittels IR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie untersucht.

Abbildung 18 zeigt die IR-Spektren des Ausgangsmaterials PIM-1 (oben) und dem Produkt der Sulfonierungsreaktion S-3 (unten) mit dem für die Auswertung relevanten Bereich von $600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$:

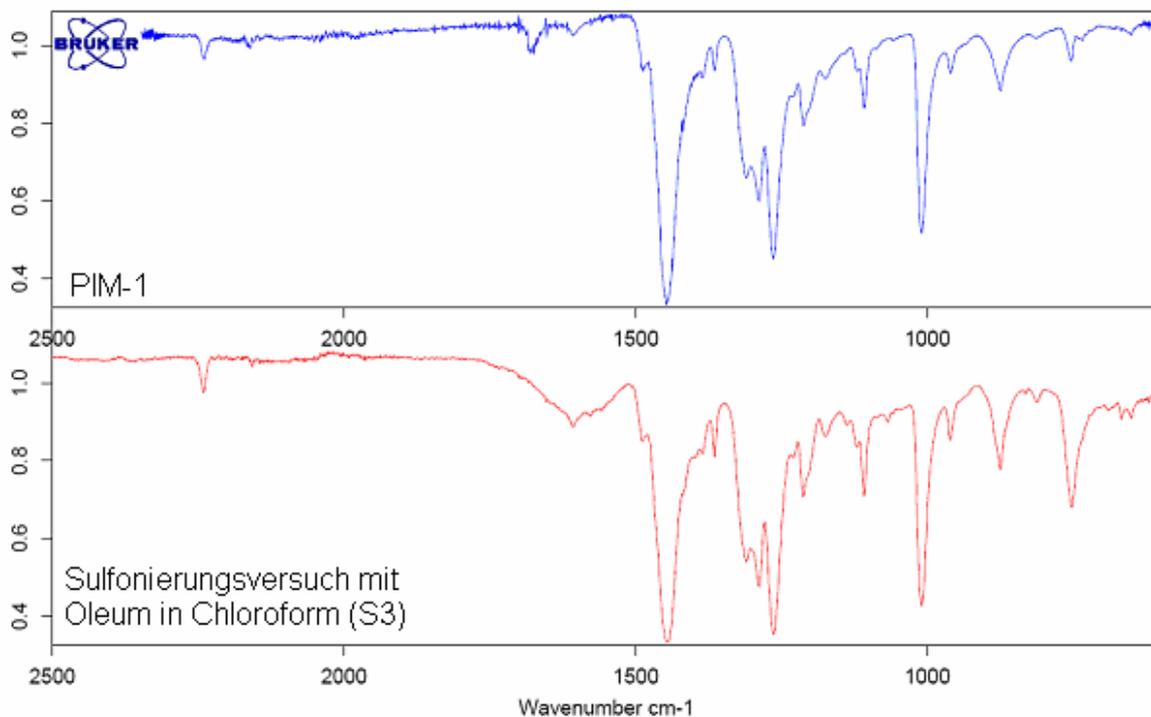


Abbildung 18. Ergebnis des Sulfonierungsansatzes 3.

Bei erfolgreicher Sulfonierung treten SO_2 -Valenzschwingungen für organische Sulfonylverbindungen bei $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ und bei $1200\text{--}1145\text{ cm}^{-1}$ auf.

Die in Abbildung 18 dargestellten Spektren zeigen nur schwache Unterschiede. In keinen der aufgenommenen IR-Spektren sind Banden im Schwingungsbereich der Sulfonylgruppen zu erkennen. Die Umsetzung zum sulfonierten Polymer verlief demnach nicht erfolgreich.

Die Produkte wurden zusätzlich mittels Gelpermeationschromatographie untersucht, um einen möglichen Kettenabbau zu prüfen. Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt:

Tabelle 7. GPC-Ergebnisse der Sulfonierungsansätze.

Versuch	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (cm ³ /g)
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
PIM-1	87.000	6,7	79.000	2,1	28,4
1	70.000	9,9	86.000	2,3	26,7
2	nicht messbar				
3	76.200	7,5	76.000	3,1	30,2

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, sind die Polydispersitäten (M_w/M_n) der Sulfonierungsversuche etwas höher, was auf eine breitere Molmassenverteilung und damit auf einen leichten Kettenabbau hindeutet. Um den Kettenabbau zu überprüfen, wurden die Molmassenverteilungen der Viskositätsauswertung der Sulfonierungsproben und des Ausgangsmaterials PIM-1 überlagert. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 dargestellt:

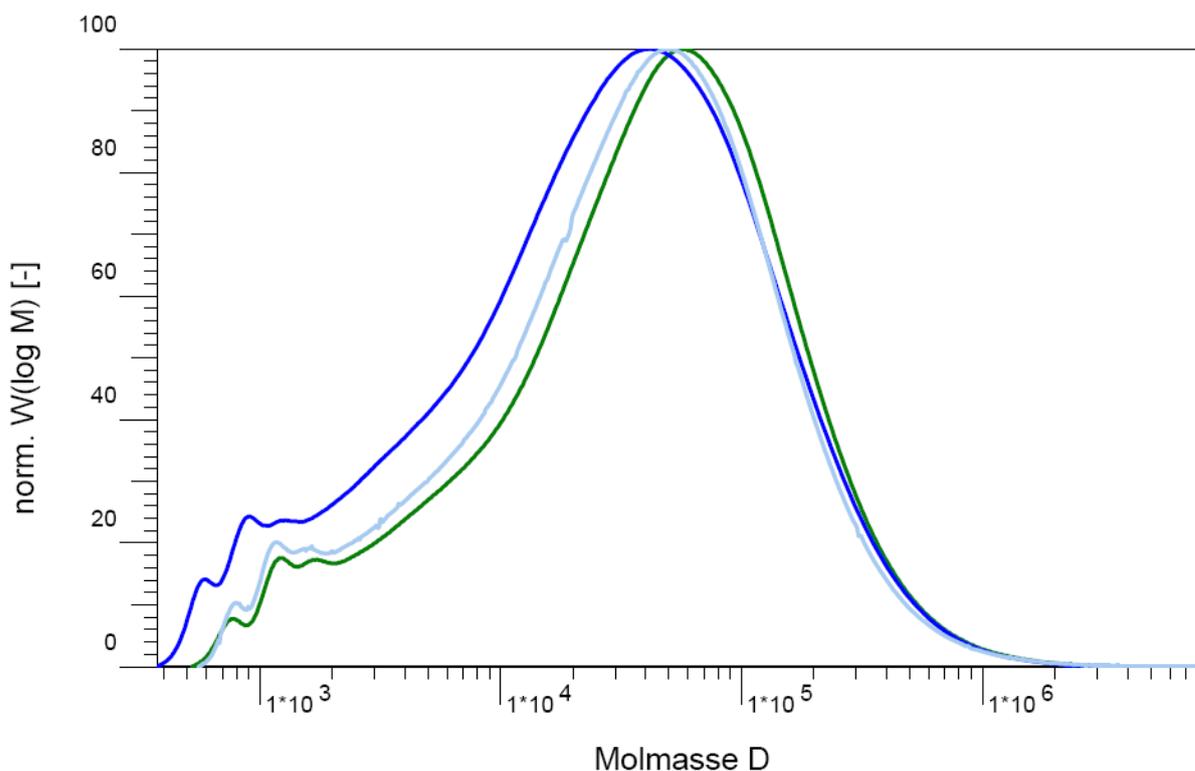


Abbildung 19. Überlagerung der Molmassenverteilungen des Ausgangsmaterials PIM-1 (grün), S-1 (dunkelblau) und S-3 (hellblau).

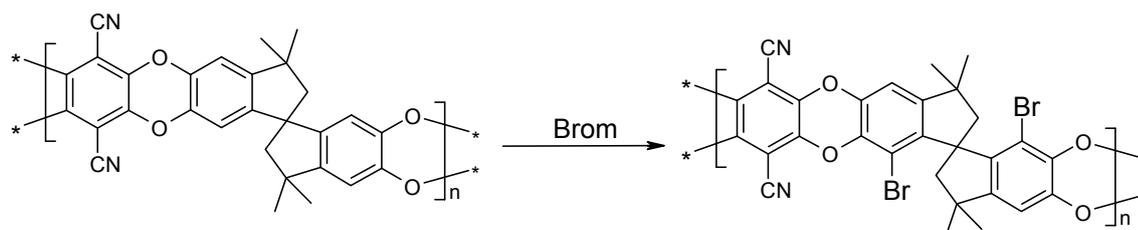
Bei genauerer Betrachtung der Molmassenverteilungen in Abbildung 19 wird ersichtlich, dass nach den Sulfonierungsversuchen (blaue Kurven) im Vergleich zu PIM-1 (grüne Kurve) der niedermolekulare Anteil geringfügig steigt. Dabei ist der Kettenabbau bei dem Sulfonierungsversuch S-1 (dunkelblaue Kurve) stärker ausgeprägt als bei der Umsetzung mit Oleum in Chloroform (hellblaue Kurve). Diese Änderung stimmt mit den höheren

Polydispersitäten überein. Durch Verwendung von Chloroform als Lösemittel in Versuch S-3 wurde damit die Stärke des Sulfonierungsmittels Oleum enorm abgeschwächt.

Die Modifizierung des PIM-Materials durch Sulfonierungsreaktionen wurde aufgrund der unzureichenden Ergebnisse nicht weiter verfolgt.

1.8.4 Bromierung der PIM-1 Struktur

Ist es möglich, Bromsubstituenten in die PIM-1 Struktur einzuführen, können z. B. über Suzuki-Kupplungen an den C-Br-Bindungen Alkylsubstituenten eingebracht werden. Daher wurde versucht, das PIM-1-Gerüst über Bromierungsreaktionen zu modifizieren. Dabei sollten nur zwei der zur Verfügung stehenden aromatischen Protonen je Monomereinheit substituiert werden, um nicht zu starre Polymerketten zu erhalten. Reaktionsschema 5 zeigt die allgemeine Vorgehensweise:



Reaktionsschema 5. Bromierung von PIM-1.

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, PIM-1 zu bromieren. In Versuch 1 und Versuch 2 wurde kein Lösemittel verwendet. Das Polymer wurde mit Bromdampf behandelt. Die nachstehende Tabelle 8 stellt die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche zusammen.

Tabelle 8. Zusammenstellung der Bromierungsversuche von PIM-1.

Versuch	Bromierungsreagenz	Bedingungen	Literatur
1	Bromdampf	kein LM	[80]
2	Bromdampf	kein LM, Feuchtigkeitsausschluss	[80]
3	Brom	Chloroform	[87]

Die Produkte wurden auf ihre Filmbildungseigenschaften hin untersucht und die Molmassenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Tabelle 9. GPC-Ergebnisse der Bromierungsversuche.

Versuch	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (cm ³ /g)
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
PIM-1	116.000	8,5	120.000	3,2	35,9
1	45.000	3,1	53.000	1,8	23,5
2	98.000	7,8	91.000	1,9	31,4
3	117.000	13,1	90.000	3,2	36,9

Die Ergebnisse der GPC-Messungen in Tabelle 9 zeigen für den 1. Bromierungsversuch eine deutlich geringere Molmasse und intrinsische Viskosität. Dieses Ergebnis deutet auf einen Kettenabbau hin. Erklärt werden kann dies damit, dass bei der Reaktion Bromwasserstoff entsteht. In Kombination mit Spuren von Wasser, welche im Polymer eingeschlossen sein können, entsteht die stark saure Bromwasserstoffsäure, welche das Polymer angreifen kann. Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Versuch das Polymer vor Beginn der Reaktion mit Methanol behandelt, um durch eine Quellung des Polymers restliches Wasser zu entfernen. Das Polymer wurde anschließend getrocknet und während der Reaktion mit einem Trockenrohr auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet. Zudem wurde die Verweilzeit des Bromdampfes im Polymer verkürzt, indem der Bromdampf mit einem leichten Stickstoffstrom durch das Polymer geleitet wurde. Mit dem auf diese Weise behandeltem Polymer konnte nach der Aufarbeitung ein Film aus Chloroformlösung hergestellt werden. Die GPC-Ergebnisse des Versuchs 2 zeigen höhere Molmassenmittelwerte und eine höhere intrinsische Viskosität im Vergleich zum Versuch 1 aber niedrigere Molmassenmittelwerte und eine niedrigere intrinsische Viskosität im Vergleich zur Ausgangsverbindung PIM-1. Damit muss auch unter diesen Versuchsbedingungen ein Kettenabbau stattgefunden haben, der jedoch wesentlich geringer ausgeprägt ist.

Versuch 3 wurde in Chloroform durchgeführt. Die GPC-Daten zeigen, dass die intrinsische Viskosität gleich bleibt. Die höhere Polydispersität und die niedrigeren Molmassen in der Lichtstreuerauswertung deuten dennoch auf einen leichten Kettenabbau hin.

Zur Verdeutlichung der GPC-Ergebnisse wurden die Molmassenverteilungen aus der Viskositätsauswertung überlagert (Abbildung 20):

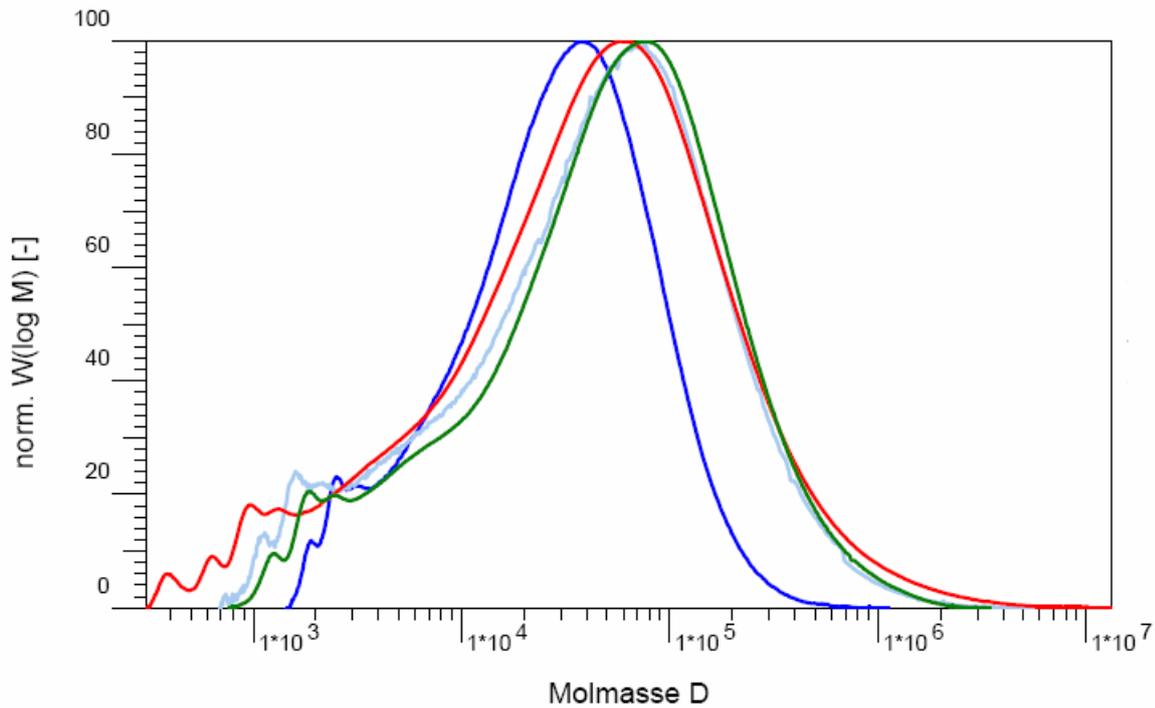


Abbildung 20. Überlagerung der Molmassenverteilung aus der Viskositätsauswertung der Bromierungsprodukte (Br-1: dunkelblau, Br-2: hellblau, Br-3: rot) und des Ausgangsmaterials PIM-1 (grün).

In Abbildung 20 ist sehr deutlich die starke Verschiebung der Molmassenverteilungskurve des ersten Bromierungsversuches Br-1 (dunkelblau) zu niedrigeren Molmassen hin zu erkennen. Die Bromierungsversuche Br-3 (rot) und Br-2 (hellblau) zeigen einen höheren Anteil im niedermolekularen Bereich, was den leichten Kettenabbau bestätigt.

Von den Produkten aus Versuch 3 wurden FTIR-Spektren aufgenommen und mit dem Ausgangsmaterial PIM-1 verglichen. Bei erfolgreichem Verlauf der Bromierung am Aromaten werden Gerüstschwingungen zwischen $1075\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum erwartet. Im Fall der Bromierung der Alkylwasserstoffatome der Pentanringe im Spirobisindan sind Schwingungen im Bereich von $680\text{--}515\text{ cm}^{-1}$ zu sehen [81]. Abbildung 21 zeigt den Vergleich von Ausgangsmaterial PIM-1 zu Bromierungsprodukt Br-3:

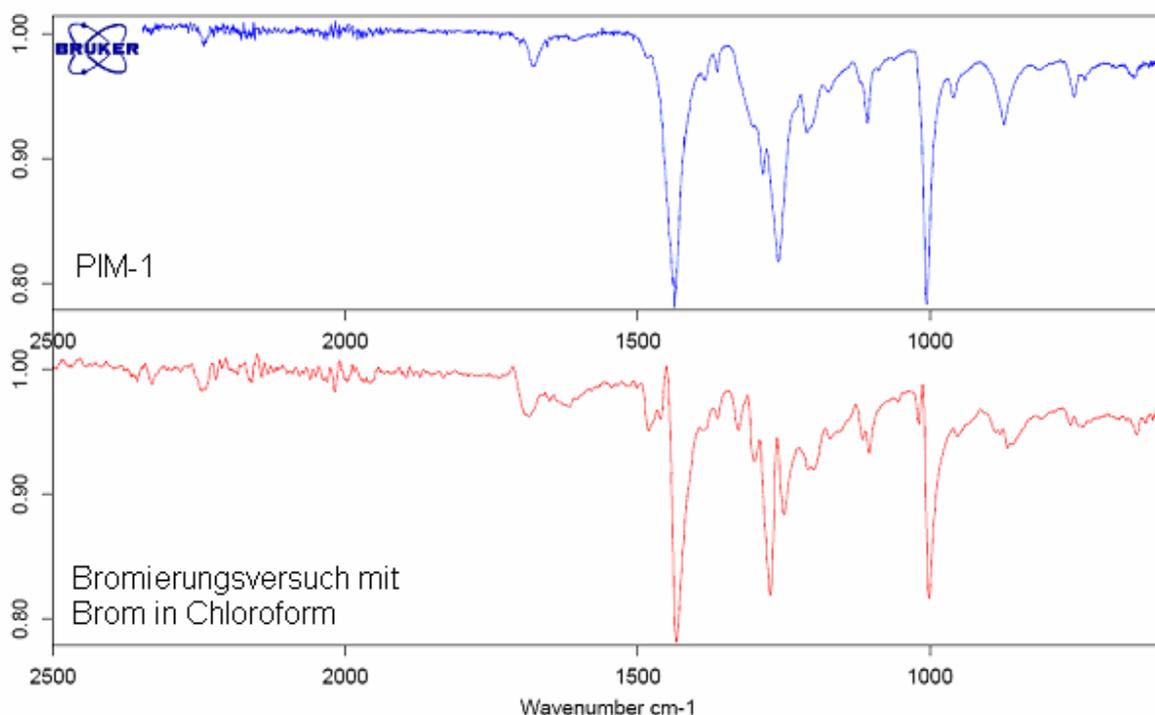


Abbildung 21. FTIR-Spektrenvergleich von Versuch 3 (unten) und PIM-1 (oben).

Der FTIR-Spektrenvergleich zeigt keine Schwingungsbanden für eine erfolgreiche Bromierung am Aromaten. Es konnten ebenfalls keine Banden nachgewiesen werden, die auf eine Bromierung an den Pentanringen hindeuten.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass unter den Bedingungen keine Bromierung der PIM-1-Struktur erreicht werden konnte.

1.8.5 Zusammenfassung der Modifizierungsreaktionen

PIM-1 zu modifizieren erwies sich als sehr schwierig. Die direkte Polymermodifizierung führte entweder zum unlöslichen Produkt (Verseifung), keiner Reaktion (Sulfonierung) oder zum Kettenabbau (Bromierung). Verseiftes unlösliches PIM-1 wird auch durch Methylierung nicht wieder löslich. Für die Membranherstellung sind jedoch lösliche, filmbildende Polymere erforderlich, um defektfreie Trennschichten zu erhalten.

1.9 *Synthese weiterer Polymere mit intrinsischer Mikroporosität*

Die Modifizierungsreaktionen, ausgehend von PIM-1, führten nicht zu filmbildenden Polymeren mit den gewünschten Eigenschaften. Daher musste die Modifizierung über einen anderen Weg erreicht werden. Das Einführen von Bromsubstituenten in das Polymergerüst

kann auch über bromierte Monomere realisiert werden. Dies ist eine der Möglichkeiten, auf welche im folgenden eingegangen wird. Zudem wurden eine Reihe anderer Monomere ausgewählt, welche sich entweder

- durch eine besonders starre Struktur auszeichnen - um die Packungsdichte weiter zu verringern – oder
- Stellen im Molekül aufweisen, welche für weitere Reaktionen zugänglich sind.

Bei der Synthese wurde in erster Linie angestrebt, entweder Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) oder Spirobisindan (TTSBI) vollständig durch das entsprechende Monomer zu ersetzen. Abbildung 22 gibt einen Überblick über die Monomere, welche in das Polymergerüst von PIM-1 eingebaut werden sollen.

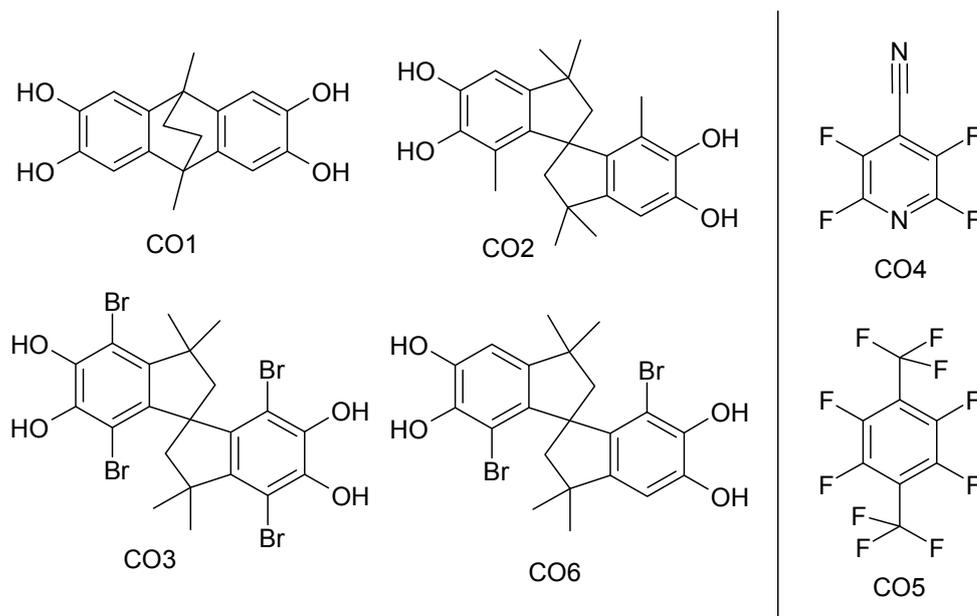


Abbildung 22. Ausgewählte Monomere zur Modifizierung des PIM-1-Polymergerüsts.

Die Monomere aus Abbildung 22 können in 2 Klassen eingeteilt werden: Links sind Tetrahydroxymonomere, rechts Tetrafluormonomere zu finden. Bei den Tetrahydroxymonomeren handelt es sich, abgesehen von CO1, um modifizierte Spirobisindane.

1.9.1 Polymerisationen mit 9,10-Ethanoanthracene-2,3,6,7-tetrol (CO1)

Bei dem Monomer CO1 handelt es sich um eine Verbindung, die nicht kommerziell erhältlich ist. Sie wurde innerhalb der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Bengtson auf Basis einer Vorschrift

von Musgrave synthetisiert [82]. Abbildung 23 zeigt die Struktur des Comonomer 1 als Strichformel und dreidimensionale Struktur.

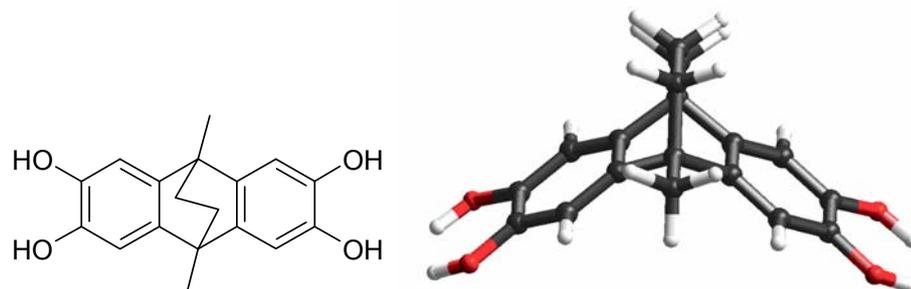
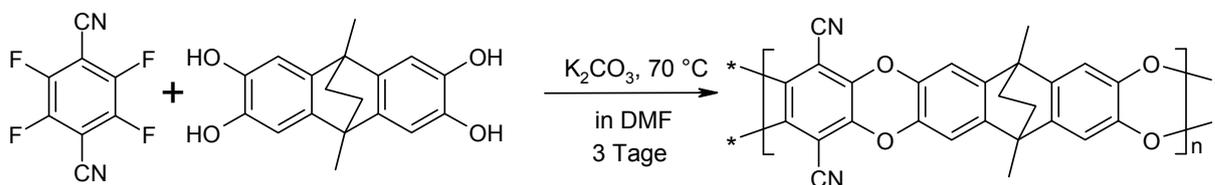


Abbildung 23. 9,10-Ethanoanthracen-2,3,6,7-tetrol.

Wie aus der Struktur ersichtlich ist, handelt es sich bei dieser Tetrahydroxyverbindung um eine äußerst starre Struktur. Durch die Ethanbrücke ähnelt CO1 einem Dach mit großer Verwindungssteifigkeit, das insgesamt die Kettensteifigkeit von PIM-1 übertreffen sollte. Im Polymergerüst soll diese Form verhindern, dass sich die Polymerketten dicht aneinanderlagern können. Die Folge davon sollte ein hohes freies Volumen sein.

Zuerst wurde versucht, TTSBI vollständig durch CO1 zu ersetzen. Die Durchführung ist analog zur Synthese von PIM-1 (Abschnitt 1.7.1). In Reaktionsschema 6 sind die Bedingungen und Strukturen dargestellt:



Reaktionsschema 6. Synthese des Homopolymers mit CO1.

Wie bei der Synthese von PIM-1, entstand auch hier nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag. Nach dreitägiger Reaktionszeit wurde ein orangebraunes Pulver isoliert, welches in Chloroform nur durch Zugabe von Trifluoressigsäure vollständig löslich ist. In einer Vielzahl von anderen polymerüblichen Lösemitteln, wie z. B. DMAc und DMF, ist es nicht löslich. Die Bestimmung der Molmassenmittelwerte mittels Gelpermeationschromatographie konnte nur von dem in Chloroform löslichen Anteil durchgeführt werden und ergibt deshalb wahrscheinlich zu niedrige Werte.

Vom Produkt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum in einem Gemisch aus Chloroform/Trifluoressigsäure (3+1) aufgenommen. Das Spektrum zeigt Abbildung 24:

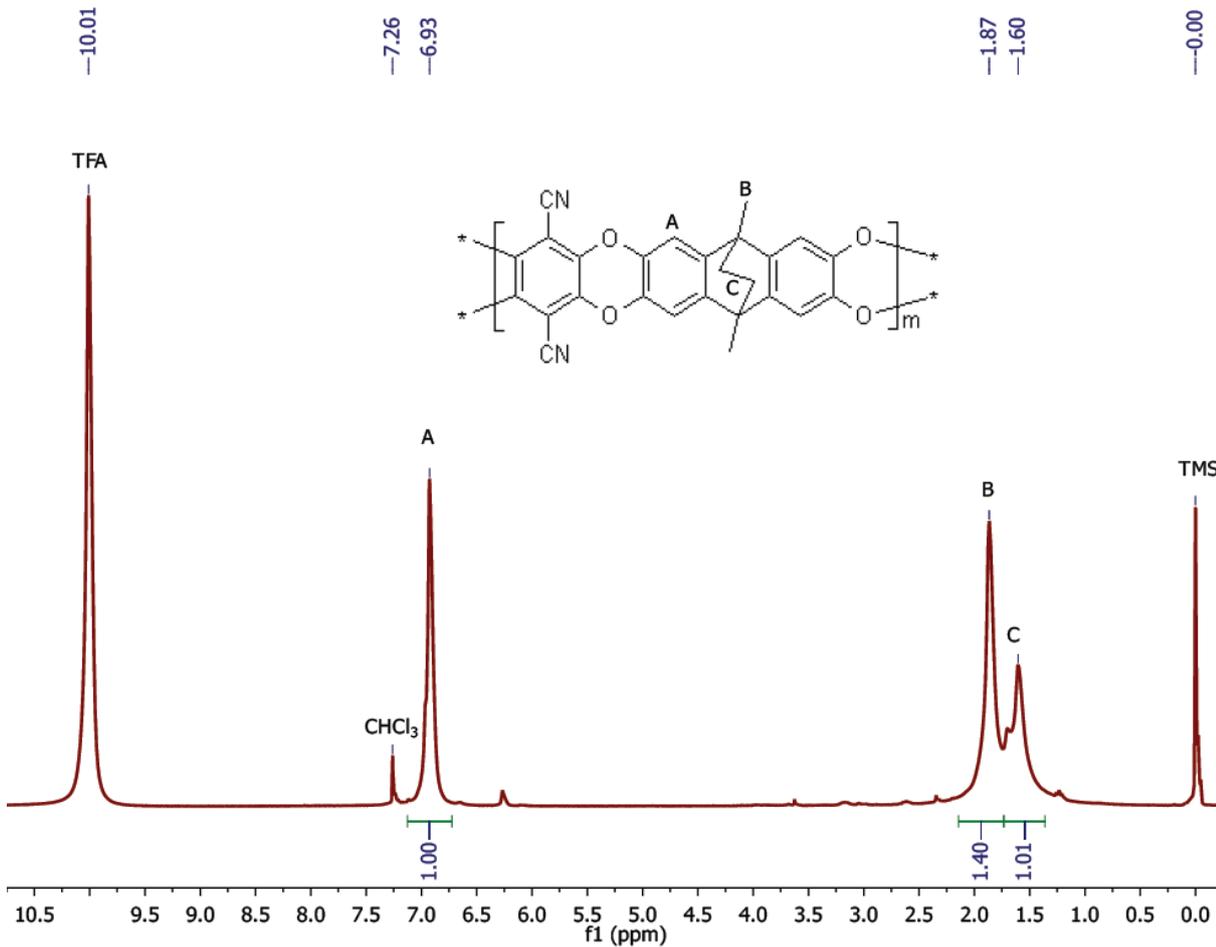


Abbildung 24. ^1H -NMR-Spektrum von Homopolymer CO1 in Chloroform/Trifluoressigsäure 3+1.

In Abbildung 24 finden sich bei 6,97 ppm die aromatischen Protonen (A), bei 1,90 ppm die Protonen der Methylgruppen (B) und bei 1,66–1,74 ppm die Protonen der Methylengruppen (C). Aus den Integralen konnte folgende Zusammensetzung berechnet werden:

$$\text{A} : \text{B} : \text{C} = 4 \text{ H} : 5,16 \text{ H} : 3,36 \text{ H}.$$

Die Wasserstoffanteile der Methylene- und Methylgruppen sind demnach etwas niedriger. Ein Grund liegt in der ungenügenden Auflösung dieser Peakgruppen.

Zusätzlich wurde die Zusammensetzung des Homopolymers mittels Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt:

best. C 72,2 %, H 3,35 %, N 6,79 %

ber. C 74,6 %, H 3,37 %, N 6,70 %

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen einen Kohlenstoffgehalt, der um mehr als 2 % niedriger ist, als der berechnete Anteil. Die Erklärung der Abweichung könnte z. B. darin liegen, dass durch niedrige Molmassen des Polymers der Einfluss der Endgruppen größer wird. So führt ein höherer Anteil an Fluorendgruppen zu einem geringeren Kohlenstoffanteil.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte die Struktur des Homopolymers bestätigt werden. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit in Chloroform, THF und anderen polymerüblichen Lösemitteln wie NMP, DMAc und DMSO konnte kein stabiler Film hergestellt werden. Lösemittelgemische mit Trifluoressigsäure ergeben auch für filmbildende Polymere keinen stabilen Film, da die Lösemittelkomponenten unterschiedlich schnell abdampfen.

Da mit CO1 kein filmbildendes Homopolmyer erhalten wurde, wurde in einem weiteren Schritt versucht, Copolymere zu synthetisieren. Das Ziel der nächsten Versuche war es, einen möglichst hohen Anteil an CO1 in das PIM-1 Gerüst einzubauen, um durch das Comonomer die Kettensteifigkeit von PIM-1 zu erhöhen und damit das freie Volumen und die Permeationseigenschaften.

Die Synthese der Copolymere erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie für PIM-1 beschrieben (Abschnitt 1.7.1). Die Struktur des Copolymers ist in Abbildung 25 dargestellt:

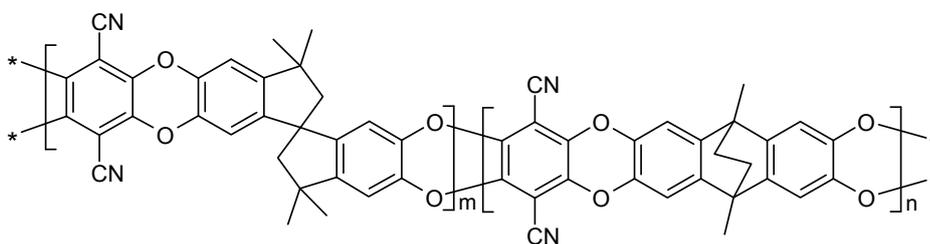


Abbildung 25. Struktur des CO1-Copolymers.

Bis zu einem Comonomeranteil von 50 % wurden in Chloroform lösliche, filmbildende Polymere erhalten. Im Gegensatz zu PIM-1 ist die Löslichkeit der Copolymere in THF sehr schlecht; es bilden sich Suspensionen. Insgesamt wurden sechs Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen an CO1 synthetisiert. Die Zusammensetzung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Da der Umsatz fast 100 % beträgt, sind beide

Tetrahydroxymonomere vollständig in das Polymer eingebaut worden. Dies wurde durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt. In Abbildung 26 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Copolymers mit 20 % CO1 dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden dabei nach PIM-1-Anteil und CO1-Anteil getrennt voneinander bezeichnet. Die Großbuchstaben bezeichnen die Wasserstoffatome im Comonomeranteil, die kleinen Buchstaben bezeichnen den PIM-1-Anteil. Die Nomenklatur des PIM-1-Anteils wird auch bei den nächsten Copolymeren beibehalten, die entsprechenden Comonomeranteile werden jeweils neu bezeichnet.

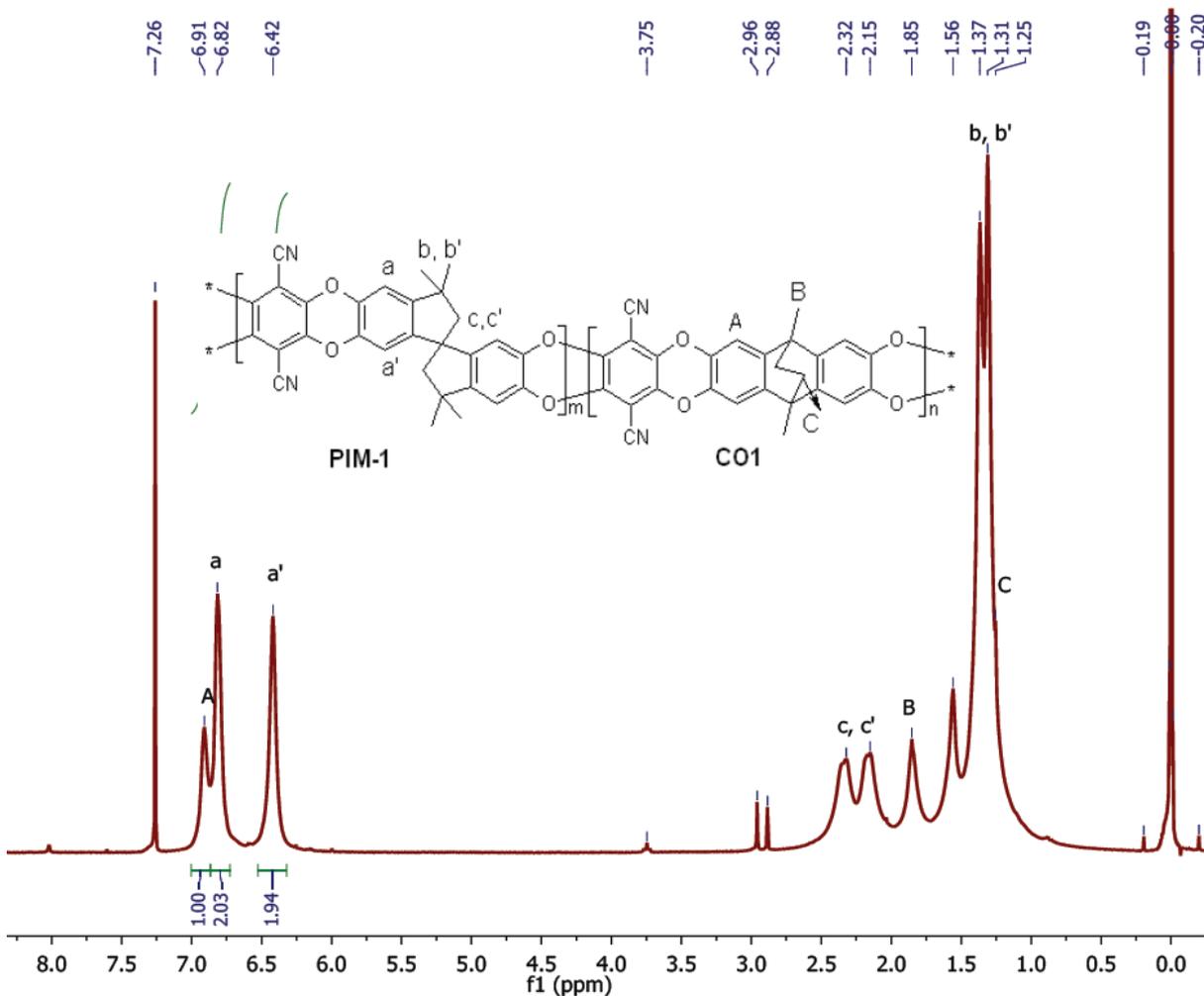


Abbildung 26. $^1\text{H-NMR}$ von CO1-20 in CDCl_3 .

Bei hohem Feld erscheinen die Methyl- und Methylenprotonen. Da die Methylenprotonen des CO1 (1,25 ppm) zu einem großen Teil unter den Methylprotonen des PIM-1 (1,31 ppm – 1,37 ppm) liegen, ist eine Auswertung in dem Bereich zwischen 0,5 ppm – 2,5 ppm nicht möglich. Daher wurden die Signale der aromatischen Protonen zwischen 6,0 ppm – 7,5 ppm für die Auswertung verwendet. Die aromatischen Protonen des PIM-1 ergeben zwei Signale bei 6,42 ppm und 6,82 ppm (a, a'). Die aromatischen Protonen des Anthracens in CO1 erscheinen als ein breites Signal bei 6,91 ppm (A). Das Verhältnis der Flächen unter den

Signalen verändert sich bei steigendem Anteil an CO1. Daraus kann die Zusammensetzung der Copolymere ermittelt werden. Der für die Auswertung verwendete Spektrenbereich der einzelnen Copolymere ist in Abbildung 27 dargestellt:

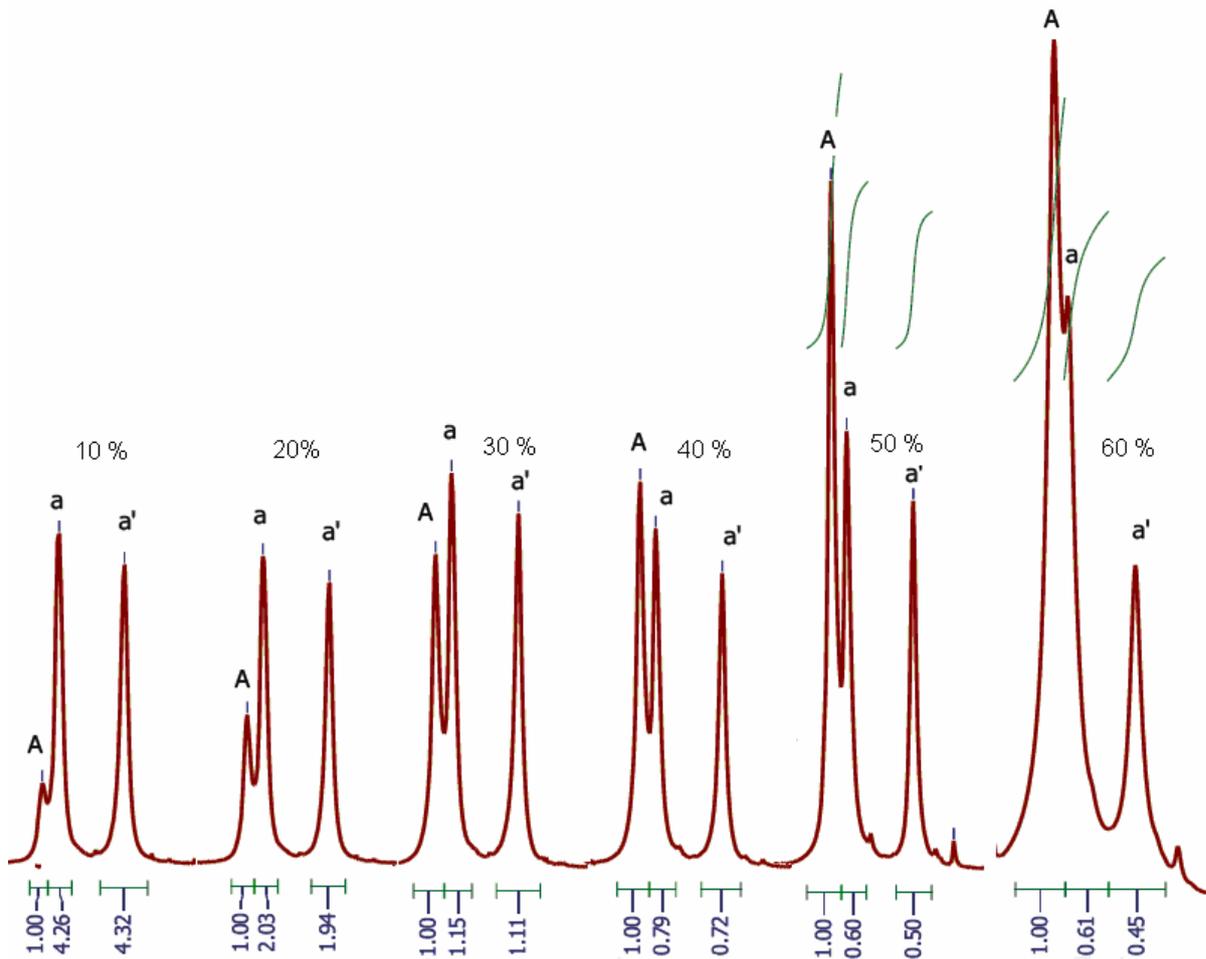


Abbildung 27. Auswertung der Signale der ^1H -NMR-Spektren zwischen 6,0 – 7,5 ppm zur Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere.

Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Integrale aus den ^1H -NMR-Spektren nach

$$\text{CO1 (\%)} = \frac{A}{a + a' + A} \cdot 100 \% \quad (30)$$

berechnet. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Auswertung der CO1-Copolymere zusammengestellt:

Tabelle 10. Bestimmung der realen Copolymerzusammensetzung mittels ¹H-NMR.

theoretischer Anteil CO1 (%)	Integral A (CO1)	Integral a + a' (TTSBI)	exp. ermittelte Zusammensetzung	Umsatz (%)
10	1	8,58	10,4	90
20	1	3,97	20,1	93
30	1	2,26	30,7	97
40	1	1,51	39,8	98
50	1	1,10	47,6	97
60	1	1,06	48,5	98

Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren führt zu dem Ergebnis, dass die angestrebte Zusammensetzung in fast allen Copolymeren erreicht wurde. Die Abweichung der experimentell ermittelten zur theoretischen Zusammensetzung ist bei dem Copolymer mit 60 % CO1 am größten, wobei dies darauf zurückgeführt werden kann, dass das Signal des CO1-Anteils mit einem Teil des Signals von PIM-1 bei 6,82 ppm stark überlagert. Die Auswertung wird dadurch ungenau. Eine Computersimulation, in dem dieser Bereich besser aufgelöst wird, änderte das Ergebnis nicht. Daher ist es möglich, dass aufgrund der höheren Steifigkeit des Comonomers CO1 nur ein Anteil von ca. 50 % in das Polymergerüst eingebaut wird.

Wie oben bereits erwähnt, sind die Copolymere in Chloroform vollständig löslich. Daher war die Charakterisierung mittels GPC möglich. Das Homopolymer ist nur zu einem geringen Teil in Chloroform löslich, so dass die Probenlösung vor der GPC-Analyse filtriert werden musste. Daher beziehen sich die Ergebnisse der GPC-Analyse des Homopolymers nur auf den löslichen Anteil. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse zusammen gestellt:

Tabelle 11. GPC-Daten der Copolymere mit CO1 in Chloroform.

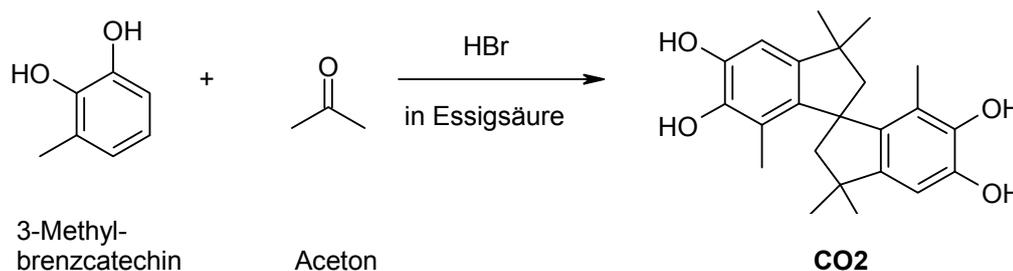
CO1-Anteil (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. cm ³ /g
		M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
0	86	99.000	9,9	100.000	2,8	30,1
10	90	185.000	18,7	155.000	2,2	43,2
20	93	129.000	13,6	109.000	2,5	40,2
30	97	136.000	11,0	121.000	4,0	33,5
40	90	163.000	10,7	151.000	2,7	29,8
50	94	80.000	4,4	105.000	1,9	27,6
60	95	28.000	11,0	30.000	2,2	21,7
100	94	32.000	10,5	40.000	2,0	11,0

Die Molmassenwerte M_w fallen ab einem Anteil von 50 % CO1 stark ab. Die Polymere mit einem Anteil > 50 % CO1 bilden aus Chloroformlösung keinen Film, da die Molmassen zu

niedrig sind. Das Copolymer mit 50 % bildet aus Chloroformlösung einen Film, dieser ist jedoch im Vergleich zu den Filmen mit niedrigerem Comonomeranteil sehr leicht brüchig. Die Stabilität liegt damit an der Grenze zu guten mechanischen Eigenschaften. Durch Optimierung der Synthesebedingungen sollten sich die Molmasse und damit die Filmbildung sowie die mechanischen Eigenschaften noch verbessern lassen. Die intrinsischen Viskositäten der neuen Copolymere nehmen mit zunehmendem Comonomer-Anteil ab. Die Polydispersitäten der Viskositätsauswertung liegen mit Werten zwischen 10,5–18,7 sehr hoch und sind damit höher als die Polydispersität von PIM-1. Dies deutet auf Zyklenbildung während der Reaktion hin. Die Synthese des Copolymers CO1-50 führt zu einer Polydispersität von 4,4. Aus dem Vergleich von 4,4 nach der Viskositätsauswertung zu 2,0 nach Flory kann darauf geschlossen werden, dass ein hoher Anteil an linearem Produkt während der Reaktion entstanden ist.

1.9.2 Polymerisationen mit 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3',7,7'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan (CO2)

CO2 ist ein Derivat des Spirobisindans. Es enthält an den aromatischen Ringen je eine Methylgruppe. Dabei handelt es sich um eine neue Verbindung, welche innerhalb der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Bengtson synthetisiert wurde. Die Synthese wurde analog einer Patentvorschrift aus dem Jahr 1998 [83], in welchem die Synthese des Spirobisindans beschrieben wurde, durchgeführt. Dazu wurden 3-Methylbrenzcatechin und Aceton in Gegenwart von Bromwasserstoff und Essigsäure umgesetzt (Reaktionsschema 7).



Reaktionsschema 7. Synthese des Comonomers CO2.

Unter den Reaktionsbedingungen wurde mit einer Ausbeute von 99 % die Struktur in Reaktionsschema 7 erhalten, welche die geringste sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen am Aromaten und an den Pentanringen aufweist. Die Zusammensetzung konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden. Die Struktur von CO2 ist in Abbildung 28 dreidimensional veranschaulicht:

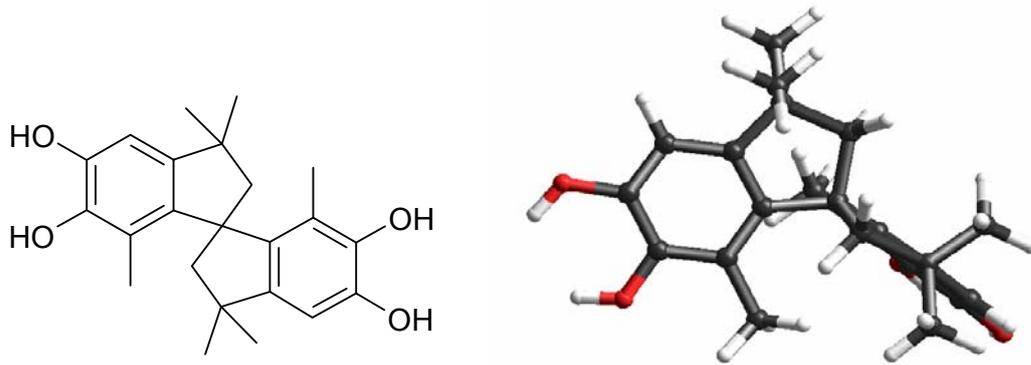
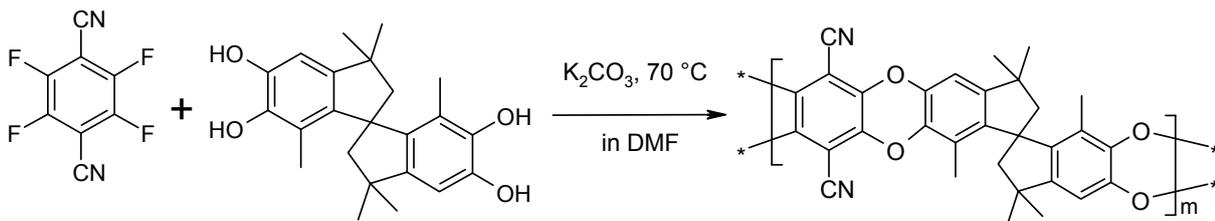


Abbildung 28. Struktur von CO₂.

Die dreidimensionale Struktur zeigt die raumfüllenden Methylsubstituenten. Im Polymergerüst verhindern die Methylgruppen eine dichte Packung der Polymerketten und erhöhen damit das freie Volumen. Mit dem Comonomer CO₂ wurde in einem nächsten Schritt versucht, ein neues Homopolymer zu synthetisieren (Reaktionsschema 8).



Reaktionsschema 8. Synthese des CO₂-Homopolymers.

Das entstandene Polymer ist in Chloroform löslich. Ein stabiler Film konnte nicht hergestellt werden. Dies deutet auf eine niedrige Molmasse hin, was durch GPC-Analysen bestätigt wird (Tabelle 12). Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

best. C 74,7 %, H 4,99 %, N 6,10 %

ber. C 76,2 %, H 4,95 %, N 5,73 %

Das ¹H-NMR-Spektrum des Homopolymers entspricht der vorgeschlagenen Struktur (Abbildung 29):

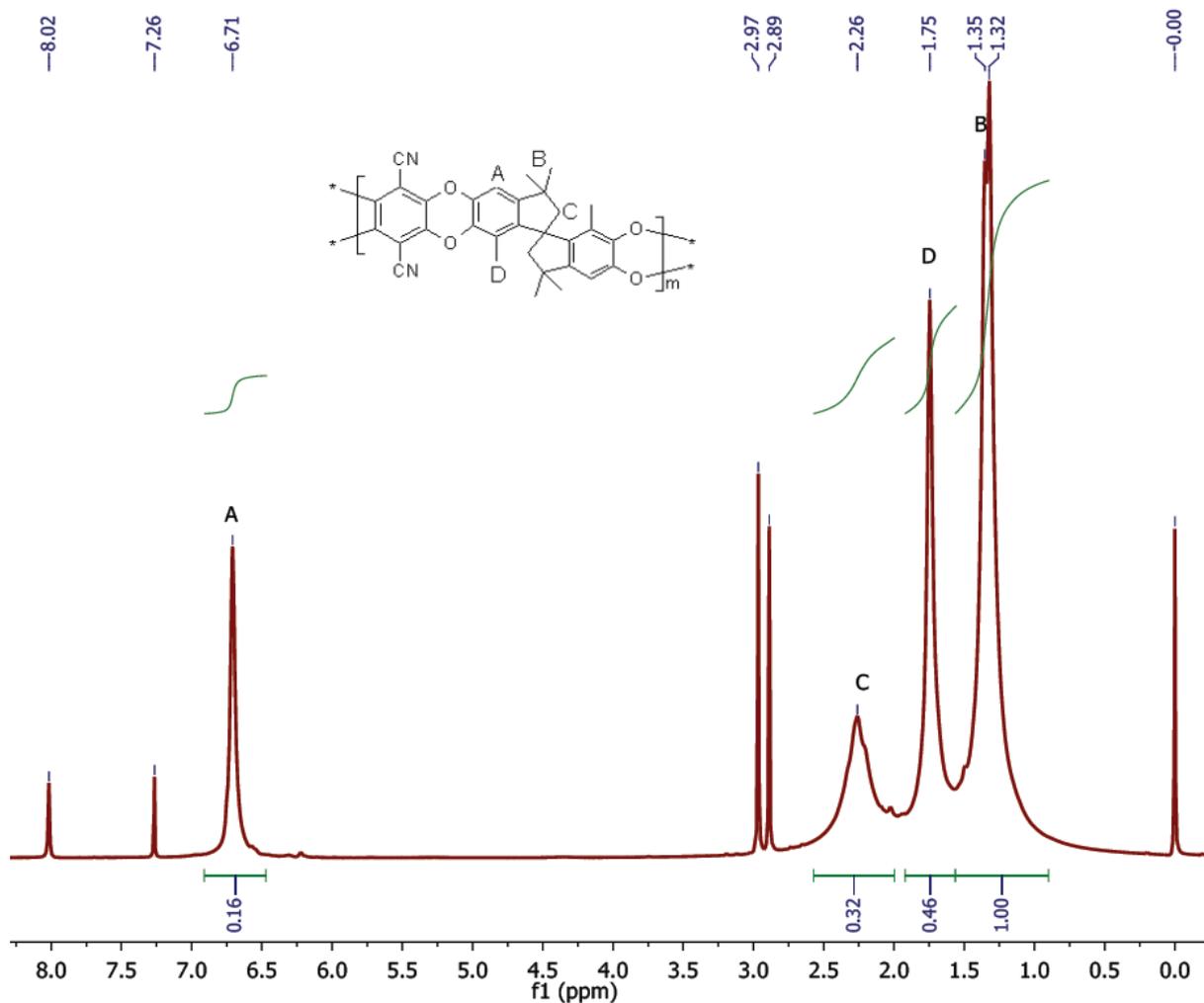


Abbildung 29. ^1H -NMR-Spektrums des Homopolymers mit CO_2 als Monomer in CDCl_3 .
Die Signale bei 2,97 ppm und 2,89 ppm zeigen Rückstände von DMF im Polymer.

Da das Homopolymer aus Chloroform keinen stabilen Film bildete, wurde in einem nächsten Schritt versucht, Copolymere mit PIM-1 herzustellen. Dazu wurden vier Copolymersynthesen durchgeführt, bei denen ein CO_2 -Anteil von 10 %, 40 %, 50 % und 70 % CO_2 angestrebt wurde. Die allgemeine Struktur des Copolymeren zeigt Abbildung 30:

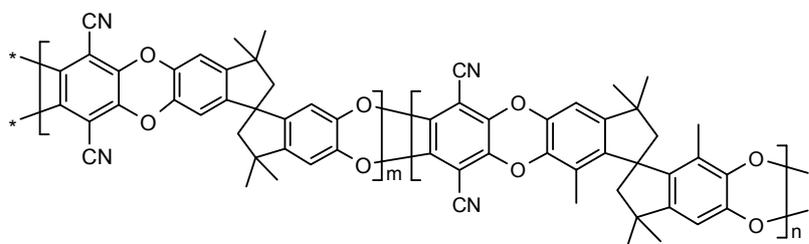


Abbildung 30. Struktur des CO_2 -Copolymers.

Nur das Copolymer mit einem Anteil von 10 % CO₂ bildete aus Chloroform einen Film. Dieses Polymer erreichte Molmassen von über 100.000 g/mol (M_w). Alle anderen Versuche führten zu Polymeren mit niedrigen Molmassen und niedrigen intrinsischen Viskositäten. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der GPC-Messungen zusammen gestellt:

Tabelle 12. GPC-Daten der Copolymere mit CO₂.

Anteil CO ₂ (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. cm ³ /g
		M_w (g/mol)	M_w/M_n	M_w (g/mol)	M_w/M_n	
10	98	117.000	11,9	107.000	2,1	30,8
40	92	30.000	2,9	34.000	1,8	15,5
50	90	37.000	5,9	43.000	2,4	22,1
75	98	31.000	5,9	30.000	2,0	16,9
100	99	33.000	4,0	38.000	1,7	13,9
100	100	27.000	3,8	41.000	1,2	12,4
100	100	22.000	7,6	27.000	2,4	13,2

Die Molmassenmittelwerte M_w der Lichtstreu- und Viskositätsauswertung stimmen gut überein. Die Polydispersitäten nach der Viskositätsauswertung sind, verglichen mit den meisten Copolymeren mit Comonomer 1, relativ niedrig, was auf das Entstehen von hauptsächlich linearen Polymermolekülen hindeutet. Das Copolymer mit 10 % CO₂ besitzt dagegen eine hohe Polydispersität ($M_w/M_n = 11,9$). Die Polydispersitäten nach der Lichtstreuenauswertung sind aufgrund der schwach streuenden niedermolekularen Anteile bei allen in Tabelle 12 aufgeführten Polymeren kleiner.

Von den dargestellten Copolymeren mit CO₂ als Comonomer wurden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen, um die Zusammensetzung zu ermitteln. Abbildung 31 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers mit einem Anteil von 50 % CO₂:

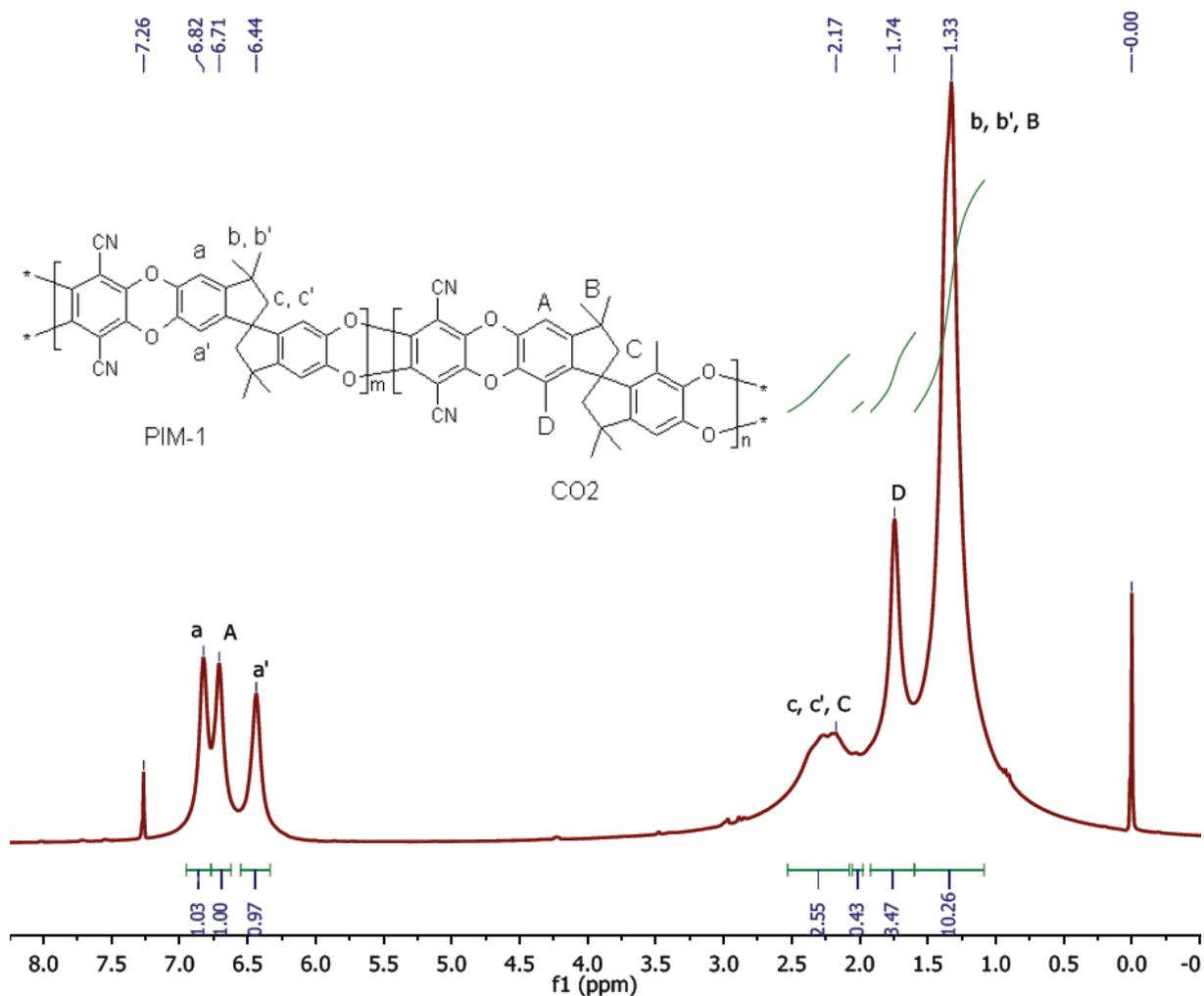


Abbildung 31. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymers mit 50 % CO_2 in CDCl_3 .

Analog zu den Copolymeren mit CO_1 gibt es hier zwei Signalgruppen, welche für die Auswertung herangezogen werden konnten. Bei tiefem Feld (6,0 ppm – 7,0 ppm) finden sich die Signale der aromatischen Protonen, wobei a und a' PIM-1 und A der Struktur CO_2 zugeordnet sind. Bei hohem Feld erscheinen die Signale der Methylgruppen der Aromaten tieffeldverschoben gegenüber den Methylgruppen des Pentanrings. Da die Auflösung dieser Signalgruppe schlechter ist und die Auswertung durch Spuren von Wasser beeinträchtigt werden könnte, wurden für die Auswertung die aromatischen Protonen herangezogen. Abbildung 32 zeigt die Signalgruppen der verschiedenen Copolymere:

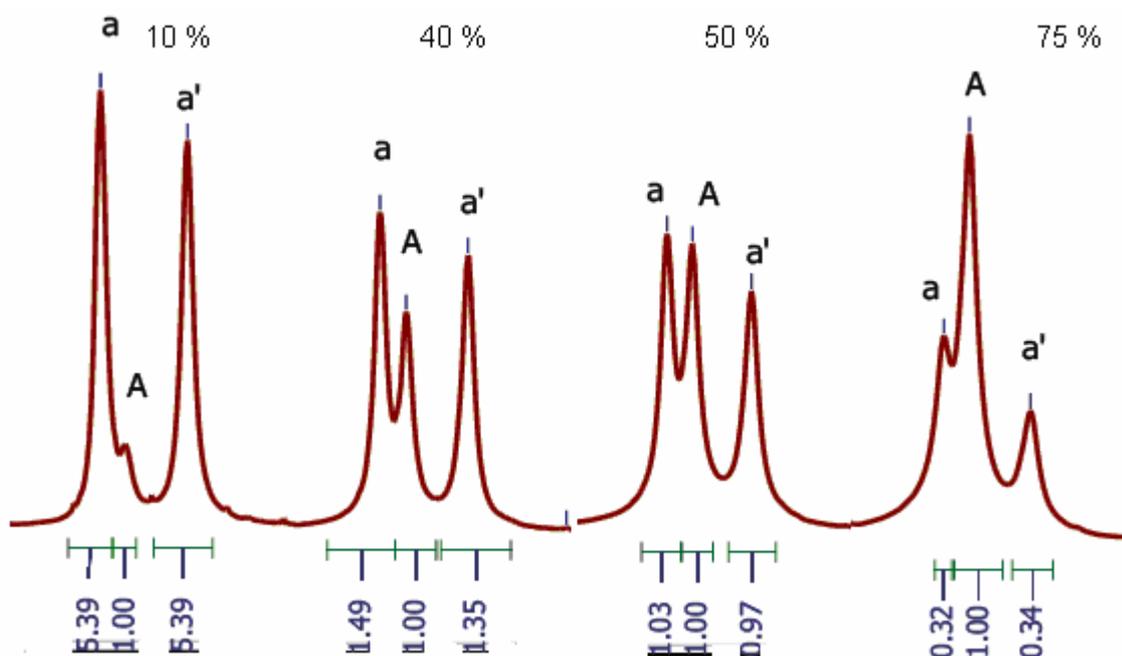


Abbildung 32. Auswertung der Signale im Bereich von 6,0 – 7,5 ppm für die PIM-1-CO₂-Copolymere.

Da die aromatischen Wasserstoffatome im Polymergerüst im Verhältnis PIM-1:CO₂ = 2:1 vorliegen, muss der Wert des Integrals von A (arom. Protonen von CO₂) mit 2 multipliziert werden. Daraus ergibt sich:

$$CO_2 (\%) = \frac{2A}{a + a' + 2A} \cdot 100 \% \quad (31)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. Auswertung der Copolymerzusammensetzung mit CO₂ mittels ¹H-NMR.

Anteil CO ₂ (%)	Integral A (CO ₂)	Integral a + a' (TTSBI)	exp. ermittelte Zusammensetzung	Ausbeute (%)
10	1	10,78	15,7	98
40	1	2,84	41,3	92
50	1	2,00	50,0	90
75	1	0,66	75,2	98

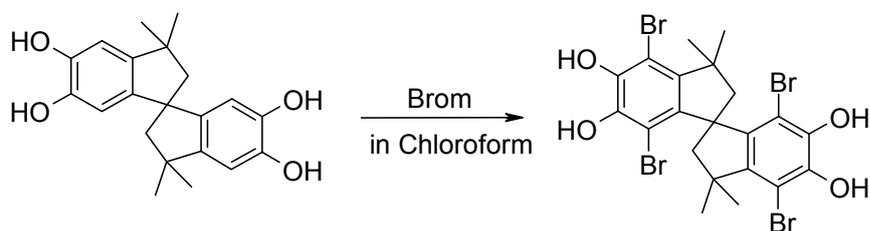
Die Werte in Tabelle 13 zeigen, dass abgesehen von CO₂-10 (ca. 5 %), eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell ermittelten und der theoretischen Zusammensetzung besteht. Die größere Abweichung für das Copolymer mit einem Anteil von 10 % CO₂ wird durch die Überlagerung der Protonensignale a + A erreicht. Mit Hilfe eines Computerfittings konnten die Signale besser aufgelöst werden. Die bessere Signalauflösung

wurde mit einer Lorentzfunktion erreicht. Das Ergebnis für die exp. ermittelte Zusammensetzung beträgt damit: 12,14 %. Da die Ergebnisse der Elementaranalyse für CO₂-10 sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, kann gesagt werden, dass die angestrebte Zusammensetzung erreicht wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Monomer CO₂ mit einem Anteil von bis zu 75 % erfolgreich in das Polymergerüst eingebaut wurde, wobei nur das Copolymer mit einem Anteil von 10 % CO₂ in Membrananwendungen untersucht wird. Nur dieses Polymer besitzt die für die Membranen erforderlichen filmbildenden Eigenschaften

1.9.3 Polykondensation mit Comonomer 3 (CO3)

Da die direkte Bromierung von PIM-1 nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte, wurde nun versucht, Bromsubstituenten über Monomere einzuführen. Diese sollten anschließend in das Polymergerüst eingebaut werden. Dazu wurde Spirobisindan an den aromatischen Ringen bromiert. Die Synthese wurde nach Molteni et al. [84] durchgeführt. Das allgemeine Reaktionsschema 9 lautet:



Reaktionsschema 9. Bromierung von Spirobisindan.

Da sich Spirobisindan nicht, wie bei Molteni beschrieben [84], in Chloroform löst, liegt zu Beginn der Reaktion eine Suspension vor. Während der dreitägigen Reaktionszeit entsteht eine rotbraune Reaktionslösung. Das bromierte Spirobisindan ist in Chloroform löslich. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt bildet orangebraune Kristalle. Die Ausbeute betrug 99 %. Die Umsetzung wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und das Produkt mittels ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 33) charakterisiert.

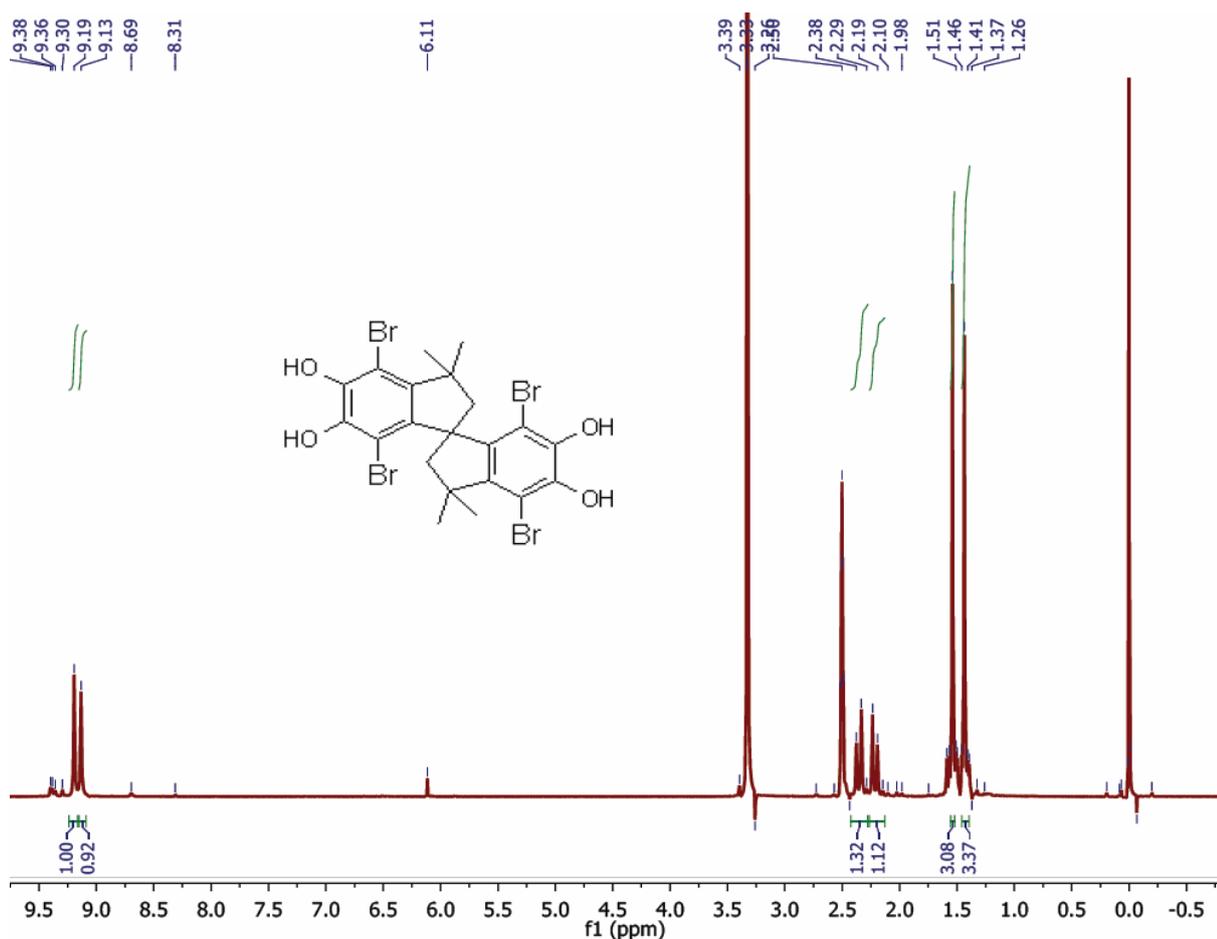


Abbildung 33. ¹H-NMR Spektrum von Tetrabromspirobisindan in DMSO.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist sehr gut zu erkennen, dass die aromatischen Protonen des Spirobisindan bei 6,2 ppm und 6,5 ppm nicht mehr vorhanden sind. Die Methyl- und Methylensignale befinden sich unverändert im Bereich von 1,5 ppm (Methylgruppen) bis 2 – 2,5 ppm (Methylengruppen).

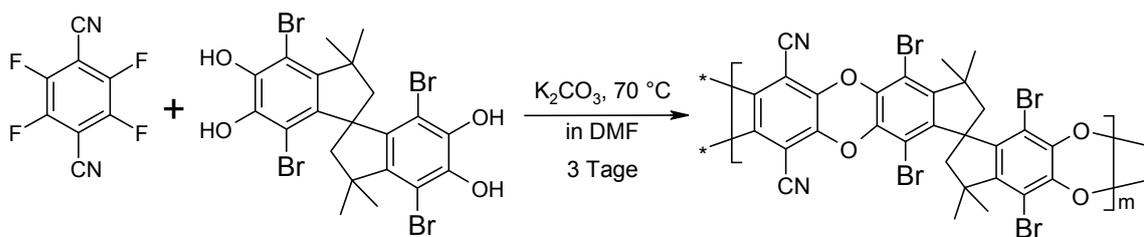
Die Elementaranalyse zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Werten.

best. C 38,1 %, H 3,29 %, Br 48,2 %

ber. C 38,4 %, H 3,07 %, Br 48,7 %

Das Produkt ist somit eindeutig identifiziert. Tetrabromspirobisindan ist auch in DMF löslich, was die anschließende Polykondensation ermöglicht.

Das bromierte Spirobisindan wurde mit DCTB zu einem Homopolymer umgesetzt (Reaktionsschema 10):



Reaktionsschema 10. Darstellung des Homopolymers aus CO₂.

Das Polymer ist nur unter Zugabe von Trifluoressigsäure in Chloroform löslich, in THF bildet sich eine Suspension. Die Quellung weist auf eine Vernetzung hin. Die Charakterisierung mittels GPC war damit nicht möglich. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen einen ca. 5 % höheren Kohlenstoffgehalt als berechnet wurde:

best. C 45,0 %, H 2,24 %, N 3,84 %, Br 40,2 %

ber. C 40,2 %, H 1,82 %, N 3,61 %, Br 41,2 %

Die Annahme einer Vernetzung ergibt folgende Sequenz der Polymerstruktur (Abbildung 34):

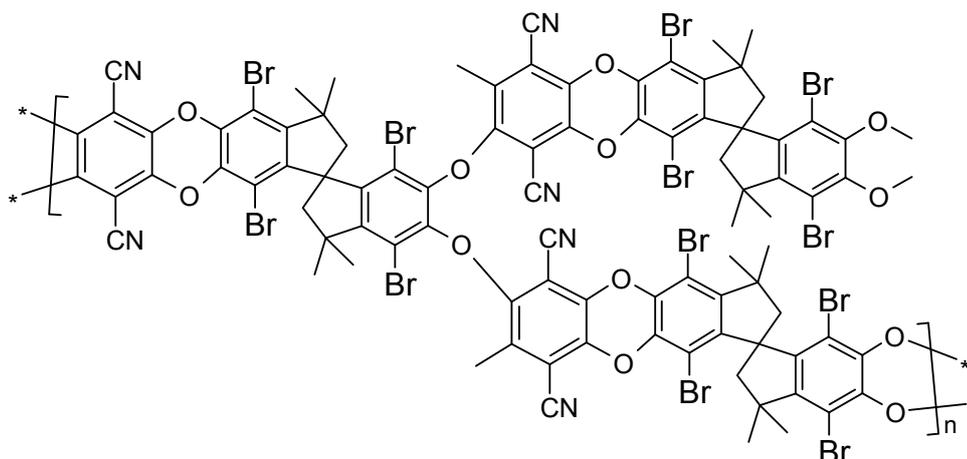


Abbildung 34. Mögliche Sequenz des CO₃-Homopolymers.

Die Berechnung der Elementzusammensetzung ergibt dabei folgende Werte:

C 45,76 %, H 2,53 %, N 3,52 %, Br 40,15 %

Diese Werte stimmen weitaus besser mit den experimentell ermittelten Werten überein, was die Annahme der Vernetzung unterstützt.

Da sich das Homopolymer in Chloroform, THF und einer Vielzahl von anderen polymerüblichen Lösemitteln wie z. B. DMF, DMAc und NMP nicht löste, war die Herstellung eines Polymerfilmes nicht möglich. Da dies für Membrananwendungen wichtig ist, wurde in einem

nächsten Schritt versucht, Copolymeren mit verschiedenen Anteilen an CO3 zu synthetisieren. Die Struktur des Copolymeren zeigt Abbildung 35:

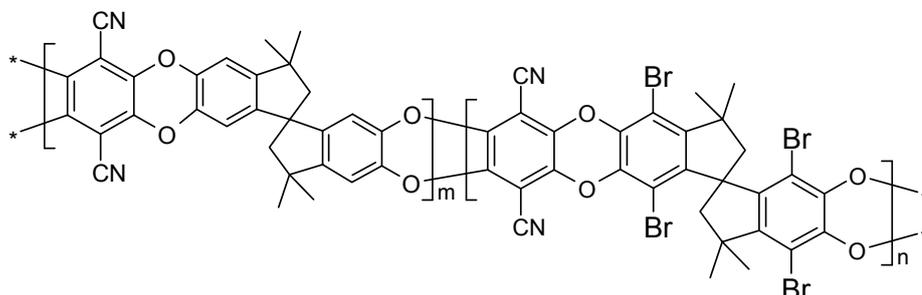


Abbildung 35. Struktur des CO3-Copolymeren.

Anders als das Homopolymerisat waren alle Copolymeren in Chloroform löslich. Die synthetisierten Polymere wurden mittels GPC-Analysen in Chloroform charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14. GPC-Ergebnisse der CO3-Polymere.

Anteil CO3 (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intrin. Visk. (cm ³ /g)
		M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
0	86	99.000	9,9	100.000	2,8	30,1
10	91	55.000	10,3	49.000	2,2	21,9
30	91	62.000	9,8	63.000	2,6	21,0
50 V1	98	27.000	4,8	24.000	2,3	12,5
50 V2	100	43.000	2,8	60.000	1,6	7,1
100	100	Analyse nicht möglich				

Die intrinsischen Viskositäten nehmen mit zunehmendem Anteil an Comonomer 3 ab. Nur mit dem Copolymer CO3-10 konnte ein Film aus 5 %-iger Chloroformlösung hergestellt werden. Der Film war jedoch leicht brüchig, so dass Versuche zur Gaspermeation nicht durchgeführt werden konnten. Das Homopolymer konnte mittels GPC nicht vermessen werden, da es in allen für die GPC zur Verfügung stehenden Lösemitteln nicht löslich war. Das filmbildende Copolymer mit einem Anteil von 10 % CO3 wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Die experimentellen und berechneten Werte sind nachfolgend aufgeführt:

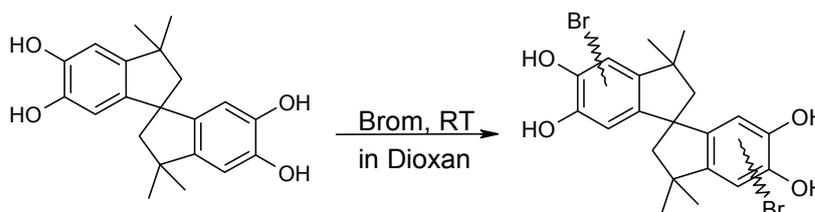
Copolymer (10 % CO3)	best.	C 69,8 %, H 4,04 %, N 5,94 %, Br 5,63 %
	ber.	C 72,6 %, H 4,15 %, N 5,84 %, Br 4,12 %

Die Elementaranalyse ergab im Vergleich zum berechneten Wert einen ca. 3 % niedrigeren Kohlenstoffanteil. Bei zusätzlicher Betrachtung der Ergebnisse der GPC-Analysen fällt auf, dass die Molmassenmittelwerte der mit CO₃ synthetisierten Copolymere im Vergleich zu einem filmbildenden PIM-1 relativ niedrig sind. Die niedrigen Molmassen entsprechen kurzen Polymerketten. Bei kurzen Polymerketten ist der Einfluss der Endgruppen größer, da mehr Endgruppen, in diesem Fall –OH und –F-Gruppen, enthalten sind. Dies wirkt sich damit auf die Elementzusammensetzung aus und führt zu einem geringeren Kohlenstoffanteil.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vollständige Bromierung des Spirobisindans durch die großen Bromsubstituenten zu einem sehr starren Monomer führt, mit dem es nicht möglich ist, genügend lange Polymerketten zu synthetisieren.

1.9.4 Polykondensationen mit Dibromspirobisindan (CO6)

Tetrabromspirobisindan konnte in Copolymerisationsreaktionen bis zu 10 % in die PIM-1 Struktur eingebaut werden und bildete stark brüchige Filme. Aus diesem Grund wurde versucht, ein Dibromspirobisindan zu synthetisieren, welches an jedem Aromaten monobromiert ist. Das Monomer müsste folglich weniger starr sein und die Polymersynthese zu flexibleren Ketten führen. Das allgemeine Reaktionsschema 11 lautet:



Reaktionsschema 11. Darstellung von Dibromspirobisindan.

Die Reaktion konnte nicht analog der Darstellung von Tetrabromspirobisindan in Chloroform hergestellt werden. Da Spirobisindan in Chloroform eine Suspension bildet und erst durch die Bromierung der Aromaten lösliche Produkte entstehen, werden die Moleküle, die bromiert wurden, vorzugsweise weiter bromiert. Die halbe Brommenge führt so zu einem Gemisch aus Tetrabromspirobisindan und nicht umgesetztem Spirobisindan. Die Darstellung des Dibromspirobisindans wurde daher in Dioxan durchgeführt. Die auf diese Weise durchgeführte Synthese basiert auf einer Vorschrift von Yanovskaya [85]. Spirobisindan und die Bromierungsprodukte sind in Dioxan gut löslich, so dass die gesamte Reaktion homogen verläuft. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet, da der Schmelzpunkt von Dioxan bei

12 °C liegt. Dioxan reagiert während der Reaktion mit Brom und überträgt dieses an den aromatischen Ring. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte komplex gebundenes Dioxan. Dieses konnte mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Cyclohexan (3:1) entfernt werden. In Abbildung 36 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produktes dargestellt:

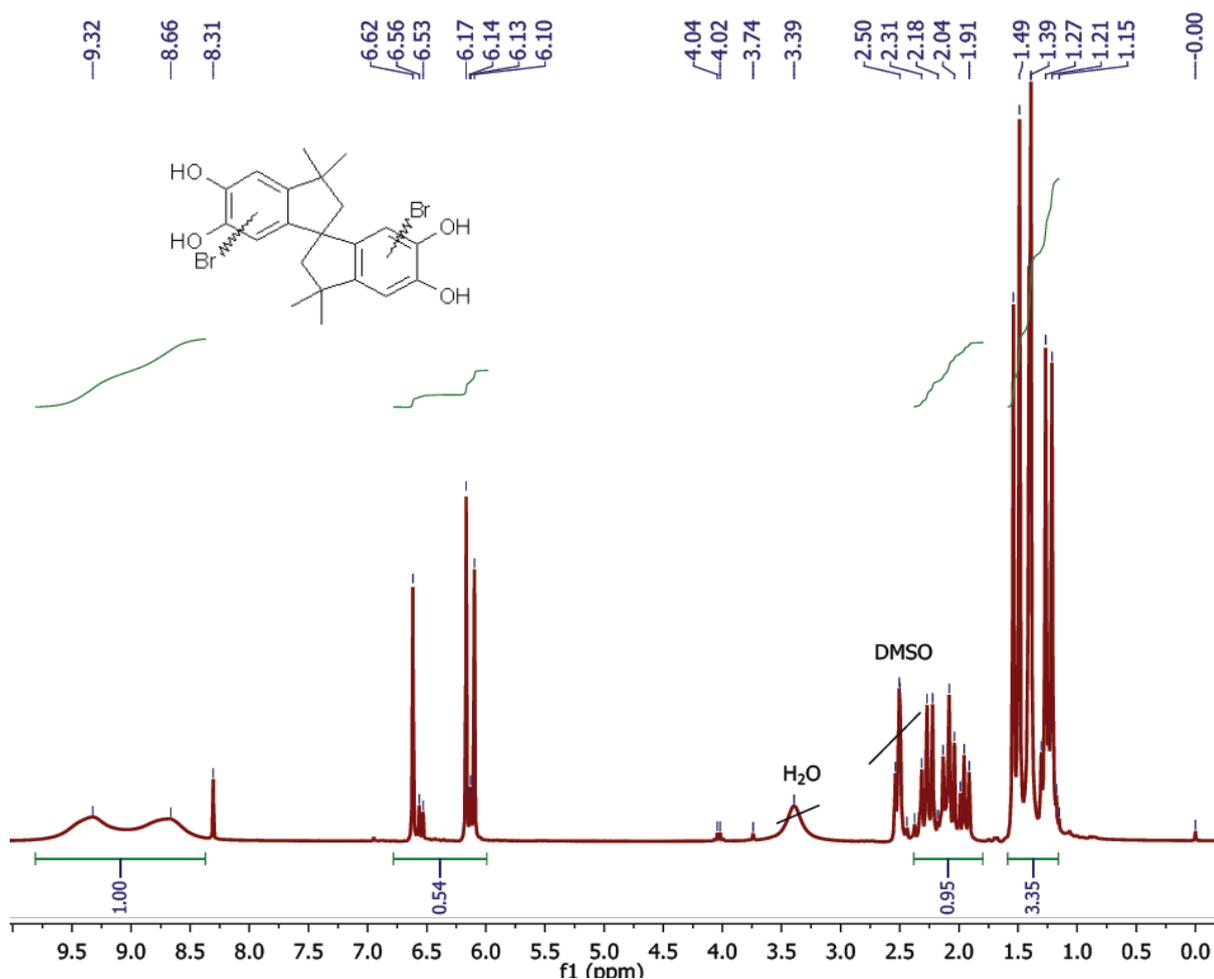


Abbildung 36. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Comonomers 6, nach der Säulenchromatographie – in DMSO-d_6 .

Nach Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist die Umsetzung zum Dibromspirobisindan gelungen. Allerdings sind mehrere Isomere der Dibromverbindung entstanden, die sich durch die chemische Verschiebung der aromatischen Protonensignale unterscheiden. Dies wurde durch Simulationen mit dem NMR-Programm MestRe ermittelt. Die möglichen Isomeren sind in Abbildung 37 dargestellt:

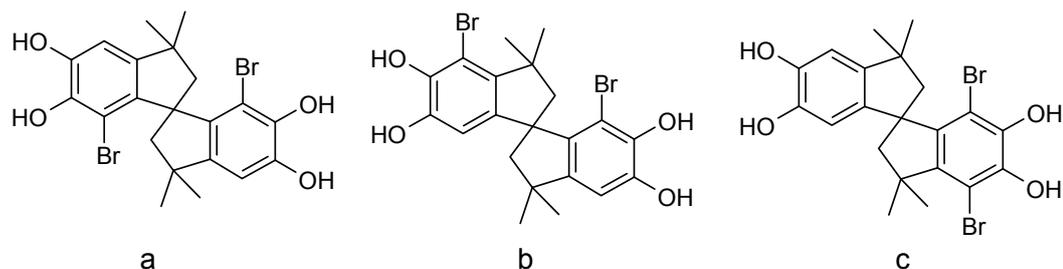


Abbildung 37. Isomeren der Dibromverbindungen.

Die Zuordnung zu den Protonensignalen im aromatischen Bereich ist in Abbildung 38 dargestellt:

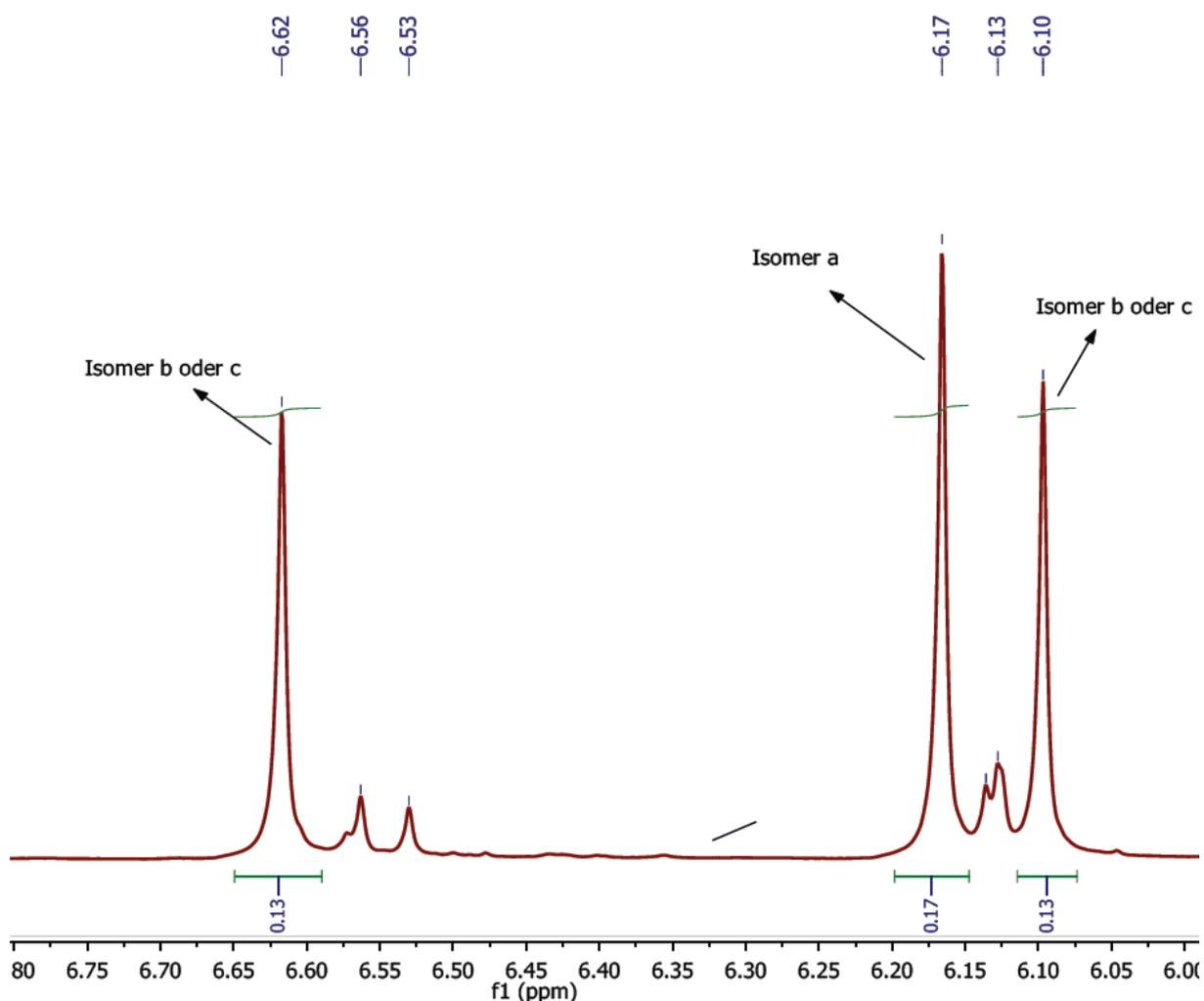


Abbildung 38. ^1H -NMR-Spektrum der aromatischen Protonen der Isomeren.

Aus Abbildung 38 wird ersichtlich, dass das Isomer a im Überschuss entsteht. Dies ist verständlich, da die sterische Hinderung durch die Methylgruppen für die Bromsubstituenten am geringsten ist. Die beiden anderen Signale entstehen im gleichen Verhältnis mit einem geringeren Anteil.

Die übrigen Signale können von mono- und tribromierten Verbindungen oder von nicht umgesetzten Spirobisindan stammen. Da ihr Anteil im Vergleich zu den Dibromverbindungen wesentlich geringer ist, wird darauf nicht weiter eingegangen.

Das Isomerengemisch wurde ohne vorherige Auftrennung in die Copolymersynthese eingesetzt. Eine der drei möglichen Copolymersequenzen zeigt Abbildung 39 :

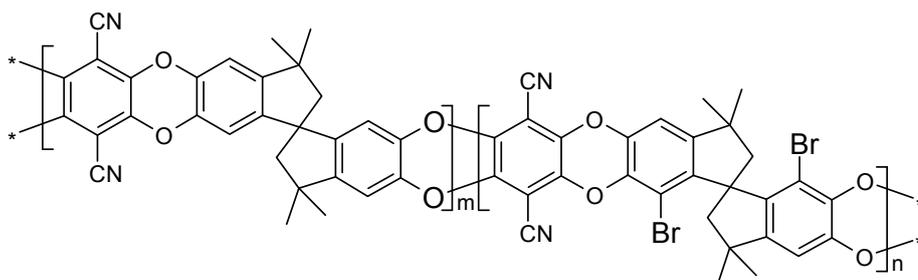


Abbildung 39. Strukturformel des CO4-Copolymers.

Es wurden Copolymere mit 30 % und 50 % CO6 synthetisiert. Das Copolymer mit 50 % CO6 war nicht in Chloroform löslich, dagegen aber in THF. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der GPC-Messungen zusammen gestellt.

Tabelle 15. GPC-Daten der CO6-Copolymere.

Anteil CO6 (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (cm ³ /g)
		M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
30 V1	96	41.000	2,4	33.000	1,8	13,2
30 V2	93	180.000	8,2	143.000	2,4	39,4
50*	86	12.000(UV)	2,4	11.000(RI)	2,7	n.b.

*in THF gemessen

Die beiden Copolymere mit 30 % CO6 unterscheiden sich in dem Molverhältnis von Dicyanotetrafluorbenzol zu CO6. Im 2. Versuch (30 V2) wurde das Comonomer CO6 in einem leichten Überschuss von 1 : 1,035 eingesetzt. Das so erhaltene Copolymer bildete aus 5 %-iger Chloroformlösung einen stabilen Film. Die filmbildenden Eigenschaften sind für weitere Untersuchungen als Membranpolymer interessant. Dagegen zeigt das Copolymer mit einem Anteil von 50 % CO6 ein anderes Löslichkeitsverhalten. Es quillt in Chloroform, während es in THF sehr gut löslich ist. Aus THF konnte kein Film hergestellt werden, was auf eine niedrige Molmasse hindeutete. Die Ergebnisse der GPC-Analyse in THF als Lösemittel

bestätigten die niedrige Molmasse und damit die schlechten Filmbildungseigenschaften. Für weitere Untersuchungen ist es daher uninteressant.

1.9.5 Polykondensationen mit Tetrafluorcyanopyridin (CO4)

Bisher wurden nur Monomere vorgestellt, welche das Spirobisindan ersetzt haben. In diesem Abschnitt werden Polymere beschrieben, bei denen Dicyanotetrafluorbenzol ersetzt wurde. Dafür wurde folgende Verbindung ausgewählt (Abbildung 40):

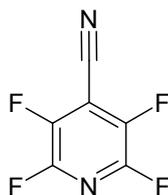
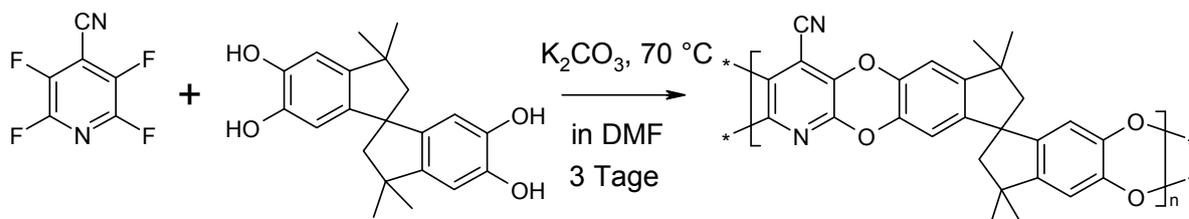


Abbildung 40. 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pyridinonitril.

Es handelt sich hierbei um eine Verbindung mit einem Heteroaromaten. Die Verbindung enthält Stickstoff im aromatischen Ring, welcher für nachfolgende Modifizierungsreaktionen am Polymer interessant ist. Der Pyridin-Stickstoff ermöglicht z. B. Alkylierungsreaktionen oder Protonierungen am Polymer.

Die Synthese des Homopolymers wurde bereits 2006 von Kricheldorf et al. beschrieben [86]. Dort wurden silyliertes Spirobisindan und Cyanotetrafluorbenzol als Ausgangsstoffe eingesetzt und Sulfolan und NMP als Lösemittel verwendet. Die GPC-Analyse der so erhaltenen Polymere in Chloroform ergab Molmassenmittelwerte von $M_n = 4300$ g/mol und $M_w = 39.000$ g/mol und eine Polydispersität von 9.

In dieser Arbeit wurde das Polymer analog den Bedingungen der PIM-1-Synthese hergestellt, d. h. in DMF als Lösemittel bei 70 °C und einer Reaktionsdauer von drei Tagen (Reaktionsschema 12):



Reaktionsschema 12. Synthese des pyridinhaltigen Homopolymers.

Das auf diese Weise dargestellte Homopolymer bildet aus Chloroform einen stabilen Film. Im Gegensatz zu PIM-1 ist die Chloroformlösung nicht gelbgrün fluoreszierend, sondern weist eine blaugrüne Fluoreszenz auf. Mittels Gelpermeationschromatographie wurde ein M_w mit der Viskositätsauswertung zu 73.000 g/mol (V1) und 113.000 g/mol (V2) bestimmt (Tabelle 16). Damit wurden in DMF mehr als doppelt so hohe Molmassen erhalten.

Da das Pyridinmonomer zu einem filmbildenden Homopolymer umgesetzt werden konnte, war davon auszugehen, dass ein Anteil von 50 % ebenfalls zu einem filmbildenden Polymer führen würde. Die Struktur des Copolymers ist in Abbildung 41 dargestellt.

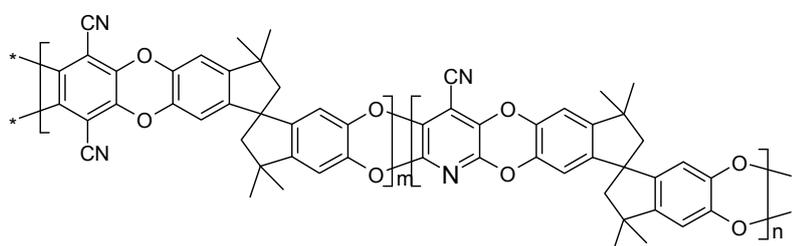


Abbildung 41. Struktur des Copolymers mit 50 % CO4.

Das Copolymer wurde ebenfalls mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Homopolymeren in Tabelle 16 zusammengestellt.

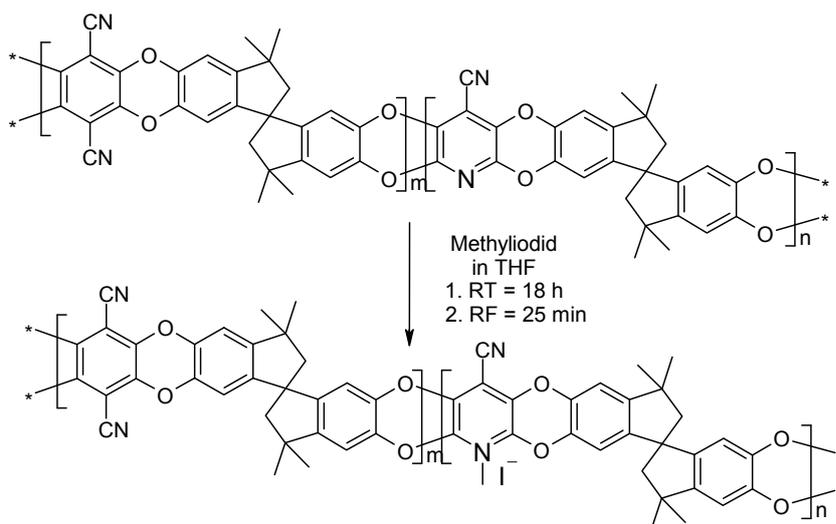
Tabelle 16. GPC-Ergebnisse der CO4-Polymere – gemessen in Chloroform.

Anteil CO4 (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk (cm ³ /g)
		M_w (g/mol)	M_w/M_n	M_w (g/mol)	M_w/M_n	
0	86	99.000	9,9	100.000	2,8	30,1
50	94	63.000	2,2	104.000	3,2	27,1
100 V1	96	73.000	4,3	56.000	2,2	22,5
100 V2	95	117.000	9,5	104.000	3,7	55,1

Aus beiden Ansätzen des Homopolymers und des Copolymers konnte aus Chloroform ein stabiler Film hergestellt werden. Die Molmassen sind damit ausreichend hoch. Bei Versuch 2 (100 V2) handelte es sich um die doppelte Ansatzmenge, ansonsten herrschten während der Reaktion die gleichen Bedingungen. Ein weiterer Unterschied zwischen V1 und V2 bestand darin, dass bei Versuch 2 der anhaftende Niederschlag am Kolbenrand einen Tag nach Reaktionsbeginn mit einem Spatel gelöst wurde, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten (siehe Abschnitt 1.7.1). Die in dieser Arbeit hergestellten pyridinhaltigen Polymere besitzen Polydispersitäten nach der Viskositätsauswertung zwischen 2,2 und 4,3.

Die Polydispersitäten liegen damit niedriger als die von Kricheldorf et al. [86]. Demnach sind während der Synthesen hauptsächlich lineare Leiterpolymere entstanden.

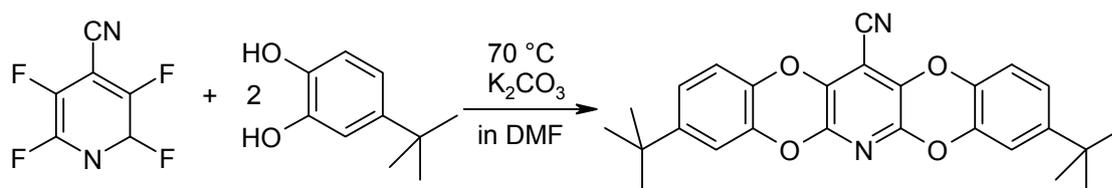
Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, ist der Einbau des Comonomers 4 interessant, da sich durch die Pyridinstruktur weitere Modifizierungsmöglichkeiten eröffnen. Zuerst wurde versucht, die Pyridineinheit mit Methyljodid zu methylieren (Reaktionsschema 13):



Reaktionsschema 13. Methylierung der Pyridineinheit des Copolymers mit 50 % CO₂.

Alkylierungsreaktionen werden gewöhnlich in Nitromethan, Acetonitril oder Alkohol durchgeführt [87], für Polymere wird z. B. NMP [88] oder DMF [89] verwendet. Die hier verwendete Ausgangsverbindung ist nur in THF und Chloroform löslich ist. Aus diesem Grund wurde THF als Lösemittel gewählt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das auf diese Weise behandelte Polymer aufgearbeitet und mittels ¹H-NMR untersucht. Es konnte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangspolymer gefunden werden. Versuche, das Pyridin-Stickstoffatom mit Salzsäure zu protonieren, führten ebenfalls zu keiner Veränderung der Ausgangsstruktur.

Da die Modifizierung des Polymers nicht erfolgreich verlief, wurde die Basizität des Pyridin-Stickstoffatoms anhand einer Modellverbindung untersucht. Dazu wurde folgende Substanz aus Tetrafluorcyanopyridin und 4-tert-Butylbrenzkatechin synthetisiert (Reaktionsschema 14):



Reaktionsschema 14. Synthese der pyridinhaltigen Modellverbindung.

Die Modellverbindung enthält zwei raumfüllende tert-Butylgruppen, wodurch die Aneinanderlagerung der sonst planaren Moleküle sterisch behindert wird. Die Substanz ist in THF und Chloroform löslich. Die Struktur konnte mittels ¹H-NMR (Abbildung 42) und Elementaranalyse (unten) bestätigt werden.

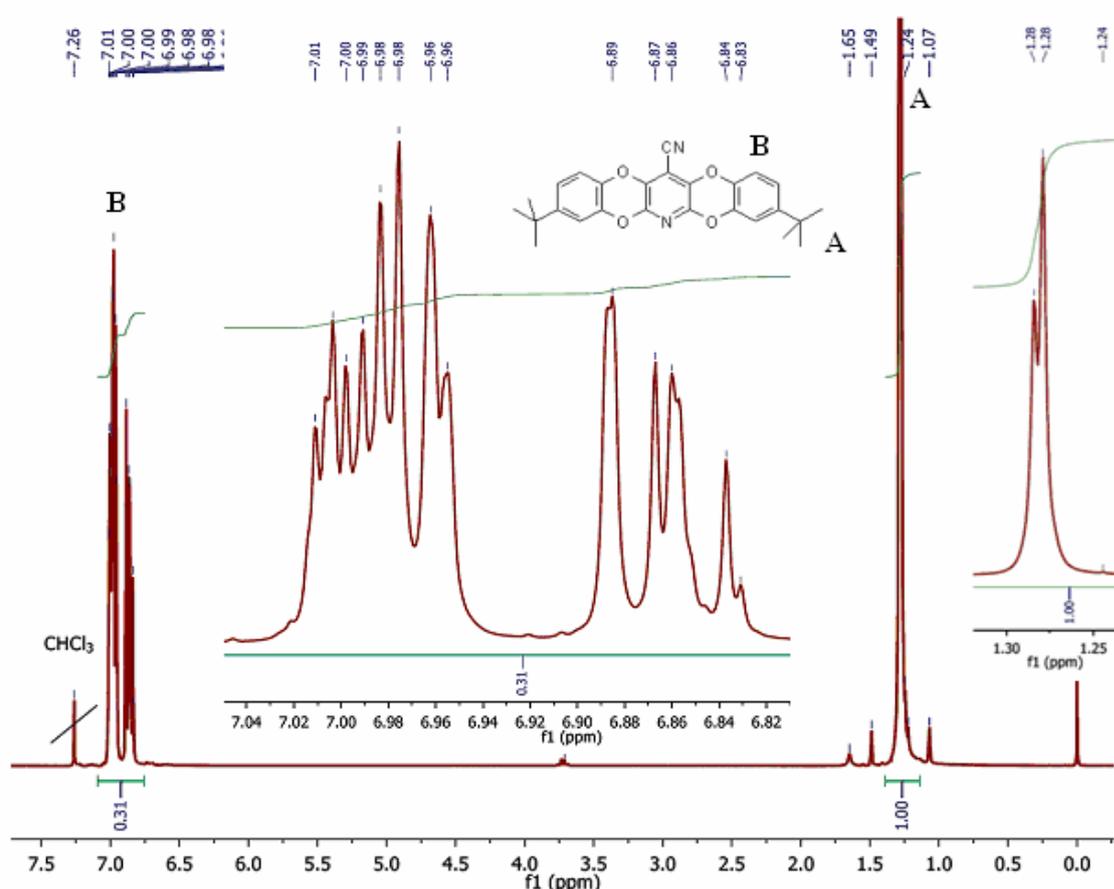


Abbildung 42. ¹H-NMR-Spektrum der Modellverbindung in CDCl₃.

Die Methylsignale erscheinen bei 1,23 ppm, die aromatischen Protonensignale zwischen 6,83 und 7,01 ppm. Die Auswertung der Protonensignale führt zu einem Verhältnis arom. H : Methyl-H = 1 : 3,23, was gut mit der Theorie übereinstimmt. Die Vergrößerung der Signalgruppen der aromatischen und aliphatischen Protonen zeigt die Aufspaltung in mehrere Signale. Das kann damit erklärt werden, dass die Synthese der Modellverbindung zu verschiedenen Stellungsisomeren führt. Da aber nur die unmittelbare chemische Umgebung

des Pyridinstickstoffs von Interesse war, war eine Reinigung der Modellverbindung nicht nötig.

Zusätzlich wurde die Elementzusammensetzung mittels Elementaranalyse bestimmt:

best. C 73,0 %, H 5,74 %, N 6,49 %

ber. C 72,9 %, H 5,65 %, N 6,54 %

In mehreren Versuchen wurde die Modellverbindung mit Salzsäure versetzt und mittels NMR untersucht. Wie das pyridinhaltige Polymer zeigte auch die Modellschubstanz keine Änderung gegenüber der Ausgangsverbindung. Daraus wurde geschlossen, dass die Basizität des Stickstoffatoms in der Pyridineinheit durch die übrigen Substituenten zu stark herabgesetzt ist, um alkyliert oder protoniert werden zu können.

Aufgrund dieser Ergebnisse blieben weitere Versuche zur Modifizierung der pyridinhaltigen Polymerstruktur aus.

1.9.6 Polykondensationen mit Tetrafluorditrifluormethylbenzen (CO5)

In Abbildung 43 ist die Struktur des Comonomers CO5 dargestellt. Die Struktur besitzt anstelle der Nitrilgruppen zwei Trifluormethylgruppen. Die CF₃-Gruppe gehört zu den polaren Substituenten, womit das Quellverhalten in der organophilen Nanofiltration beeinflusst werden kann. Sie aktiviert die C-F-Bindung am Aromaten und sollte damit die Polymerisation zu einem PIM ermöglichen.

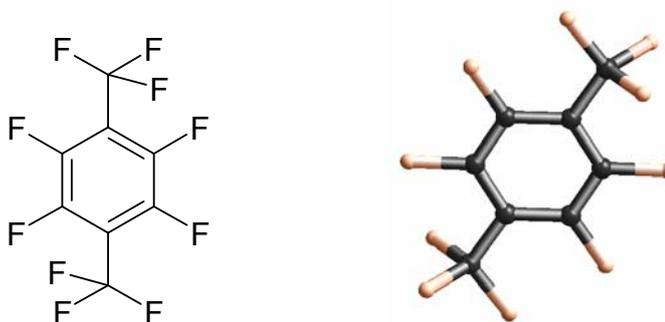
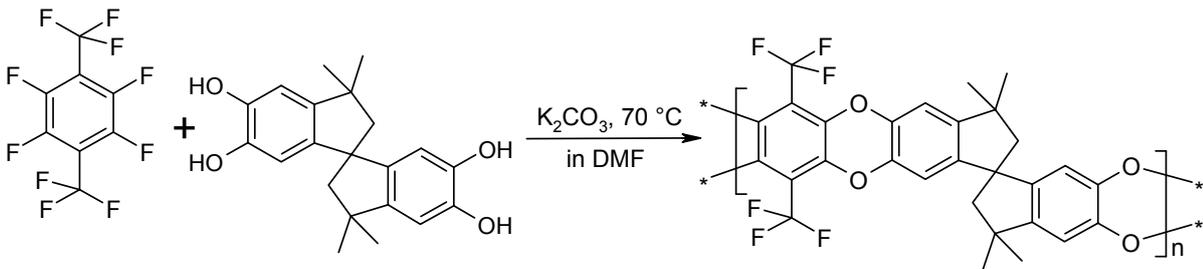


Abbildung 43. Comonomer 5.

Zuerst wurde versucht, ein Homopolymer zu synthetisieren (Reaktionsschema 15):



Reaktionsschema 15. Synthese des Homopolymers HP5.

Das Homopolymer ist ein weißgraues Pulver und ergibt in Chloroform und THF eine farblose klare Lösung.

Aus Chloroform- und THF-Lösung konnte mit diesem Polymer kein Film hergestellt werden. Es entstanden kleine brüchige Filmstückchen, was auf eine niedrige Molmasse hindeutete. Die niedrigen Molmassen konnten mit GPC-Messungen bestätigt werden (Tabelle 17). Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten.

best. C 62,2 %, H 3,62 %, F 21,5 %

ber. C 63,7 %, H 3,69 %, F 20,9 %

Vom Homopolymer wurde ein 1H -NMR-Spektrum in Chloroform aufgenommen (Abbildung 44):

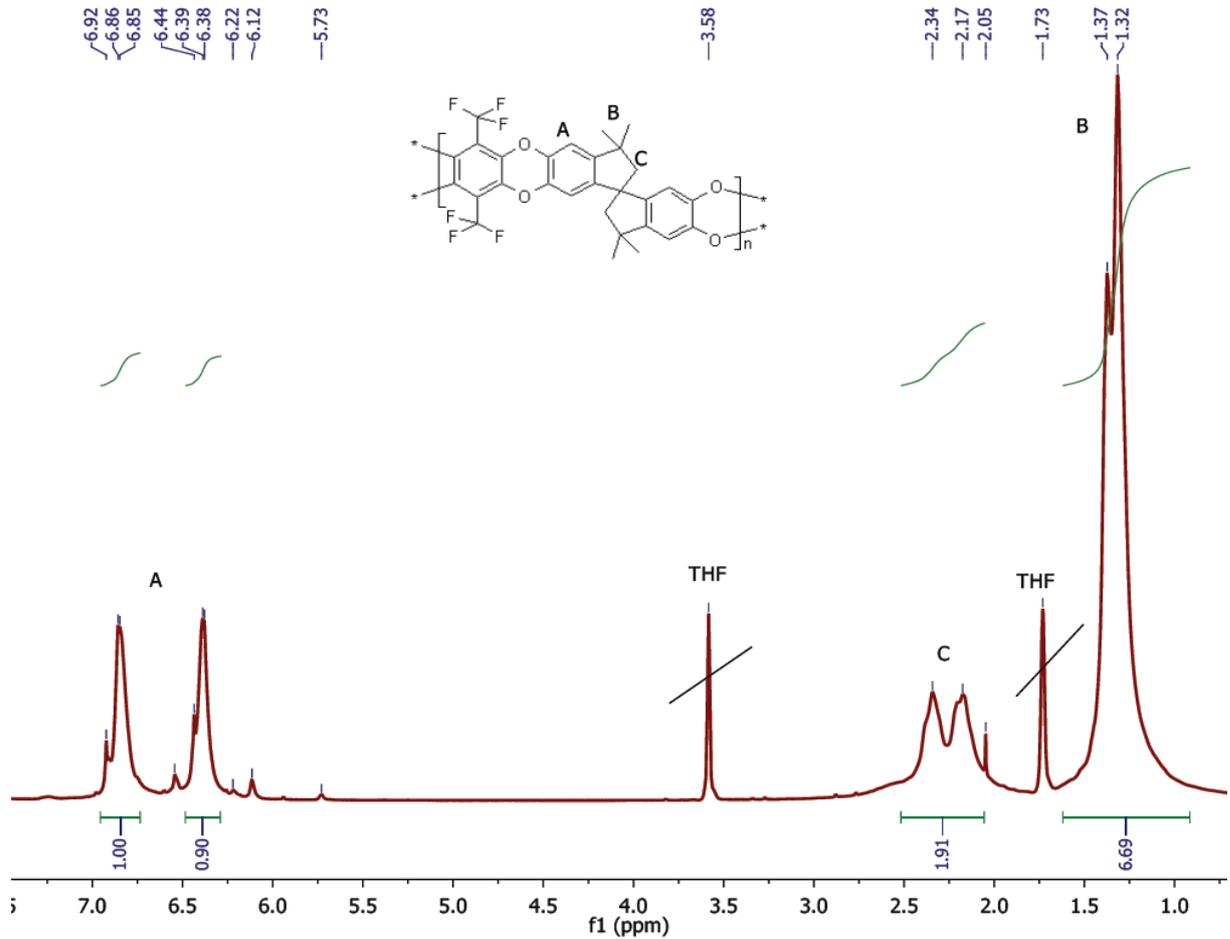


Abbildung 44. ^1H -NMR-Spektrum des Homopolymers mit Comonomer 5.

Die Zusammensetzung des Homopolymers mit Comonomer 5 konnte mit dem ^1H -NMR-Spektrum bestätigt werden. Die chemische Verschiebung der Methyl-, Methylen- und Aromatensignale entsprechen derjenigen von PIM-1.

Da mit dem Homopolymer keine genügend hohe Molmasse erreicht wurde, wurde in einem zweiten Schritt versucht, ein Copolymer mit 30 % CO5 herzustellen. Die Struktur des Copolymers ist in Abbildung 45 dargestellt:

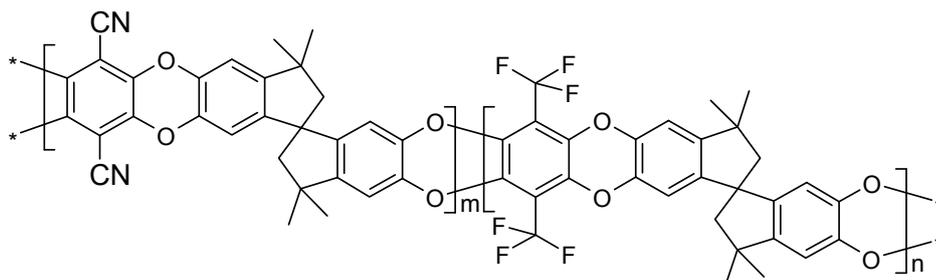


Abbildung 45. Struktur des Copolymers aus CO5.

Das Polymer ist ein in Chloroform lösliches, gelbgrünes Pulver. Aus Chloroformlösung konnte kein Film hergestellt werden, was ebenfalls auf eine niedrige Molmasse hindeutete. GPC-Analysen ergaben niedrige Molmassenmittelwerte und eine niedrige intrinsische Viskosität (Tabelle 19).

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des Copolymers zeigen besonders bei Kohlenstoff und Fluor große Abweichungen:

best. C 67,3 %, H 3,76 %, N 3,82 %, F 13,5 %

ber. C 72,1 %, H 4,17 %, N 4,26 %, F 6,25 %

Für Fluor wurde ein doppelt so großer Anteil bestimmt als die errechneten Werte ergeben. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass CO5 bevorzugt in das Polymer eingebaut wurde oder die Endgruppen jeweils durch CO5 gebildet werden.

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der GPC-Analysen von Homo- und Copolymer zusammengefasst:

Tabelle 17. GPC-Daten der CO5-Polymere.

Anteil CO5 (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk (cm ³ /g)
		M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
100	83	8.400	2,0	7.900	2,0	6,1
30	71	11.700	12,2	12.000	1,0	6,9

Wie aus Tabelle 17 ersichtlich, wurden sehr niedrige Molmassenmittelwerte und intrinsische Viskositäten erreicht, was zu nicht filmbildenden Eigenschaften führte. Optimierungen in der Reaktionsführung könnten zu besseren Ergebnissen führen. Dies wurde jedoch aus Zeitgründen nicht versucht.

1.9.7 Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Es wurden 22 neue Polymerstrukturen synthetisiert, von denen neun Polymere aus Chloroform einen stabilen Film bilden. Diese Polymere haben einen Molmassenmittelwert M_w von mehr als 60.000 g/mol und eine intrinsische Viskosität in Chloroform von mehr als 20 cm³/g. Diese Grenzwerte wurden bereits für die PIM-1-Strukturen erhalten (Abschnitt 1.7.2) und können damit auf Copolymerstrukturen erweitert werden. Einige der Comonomere konnten weder zu filmbildenden Homo- noch zu filmbildenden Copolymeren umgesetzt

werden. Dazu gehören das tetrabromierte CO3 und das trifluormethyl-enthaltende CO5. Eine mögliche Erklärung hierfür kann in der veränderten Reaktivität und der sterischen Hinderung durch die Substituenten (-Br und -CF₃) gesehen werden. Von den übrigen Monomeren konnte nur das pyridinhaltige Monomer CO4 zu einem filmbildenden Homopolymer umgesetzt werden. Die übrigen filmbildenden Polymere sind Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen an dem jeweiligen Comonomer. Für die Anwendung als Membranmaterialien sind nur die filmbildenden Polymere von besonderem Interesse. In Tabelle 18 sind diese Polymere zusammengestellt:

Tabelle 18. Filmbildende Polymere für weitere Untersuchungen.

COX-Anteil (%)	Ausbeute (%)	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. cm ³ /g
		M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
CO1-10	90	185.000	18,7	155.000	2,2	43,2
CO1-20	93	129.000	13,6	109.000	2,5	40,2
CO1-30	97	136.000	11,0	121.000	4,0	33,5
CO1-40	90	163.000	10,7	151.000	2,7	29,8
CO1-50	98	80.000	4,4	105.000	1,9	27,6
CO2-10	98	117.000	11,9	107.000	2,1	30,8
CO4-50	94	63.000	2,2	104.000	3,2	27,1
CO4-100	95	113.000	3,8	110.000	6,0	37,6
CO6-30	93	180.000	8,2	143.000	2,4	39,4

Damit standen für die weiteren Untersuchungen ein Homopolymer (CO4-100) und 8 Copolymere zur Verfügung. Von diesen Polymeren wurde der Anteil an freiem Volumen (FFV) bestimmt. Weiterhin wurden diese Polymere in Gaspermeationsmessungen und der organophilen Nanofiltration untersucht.

1.10 Charakterisierung ausgewählter Membraneigenschaften

1.10.1 Bestimmung des Freien Volumens (fractional free volume (FFV))

Ziel war es, weitere Polymere mit hohem freiem Volumen zu synthetisieren. Zur Bestimmung des Freien Volumens wurde von den filmbildenden Strukturen die Dichte bestimmt. Die Dichte geht später als spezifische Dichte in die Berechnung des freien Volumens ein. Die Ergebnisse sollten anschließend mit PIM-1 verglichen werden.

1.10.1.1 Dichte der Polymerfilme

Eine Eigenschaft von PIM-Polymeren ist der große Anteil an freiem Volumen, das verantwortlich für die hohen Gaspermeabilitäten ist [8]. Die Bestimmung des freien Volumens der neuen Polymere ist daher von großem Interesse, um die Ergebnisse mit PIM-1 vergleichen zu können.

Um den Anteil an freiem Volumen (FFV) zu bestimmen, war es notwendig, die Dichte der Polymerfilme zu messen. Die Dichte geht als spezifisches Volumen ($\frac{1}{\rho}$) in die Berechnung des FFV ein. Die Messung der Dichte beruhte auf dem „Archimedischen Prinzip“. Als Auftriebsmedium diente FC 77, ein perfluorierter Kohlenwasserstoff. FC 77 verhält sich inert gegenüber dem Polymer und bewirkt deshalb im Film keine Quellung. Die hohe Dichte dieser Flüssigkeit von 1,78 g/ml im Vergleich zur Polymerdichte ermöglicht eine genaue Bestimmung des Auftriebs. Die Bestimmung der Massen in Luft und im Fluorinert erfolgte mit einer Analysenwaage, mit welcher 5 Nachkommastellen angezeigt werden konnten. Da Fluorinert FC 77 trotz des Siedepunktes von ~100 °C eine relativ leichtflüchtige Substanz ist, kann die Dichte nur mit einer Genauigkeit von drei Nachkommastellen bestimmt werden. Die untersuchten Polymerfilme waren trocken und staubfrei. Aus den Messdaten wurden drei Kurven erhalten, aus denen die Werte für die Dichteberechnung entnommen wurden.

Beispielhaft wird eine Messung anhand der Kurven des Copolymers mit 40 % CO1 (CO1-40) ausgewertet. Die übrigen Messungen verliefen analog, so dass deren Ergebnisse in tabellarischer Form aufgeführt werden.

Abbildung 46 zeigt die Messdaten für die Masse des Polymerfilmes in Luft:

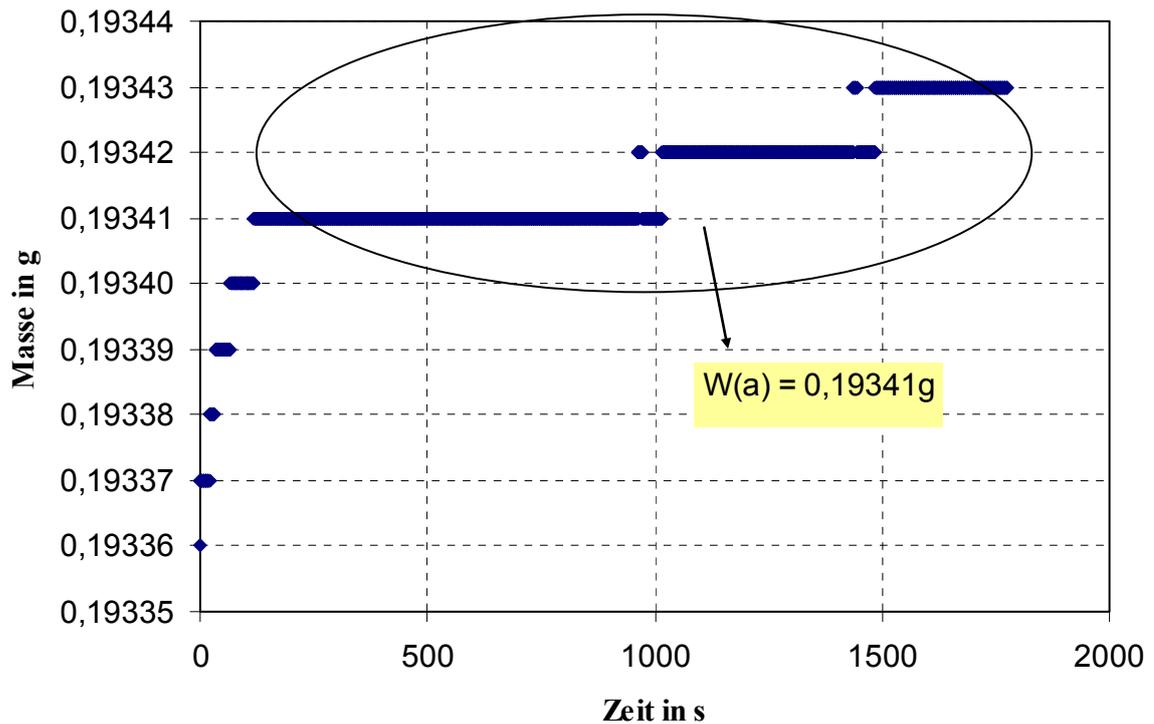


Abbildung 46. Masse des Polymerfilmes CO1-40 in Luft.

Abbildung 46 zeigt, dass nach ca. 100 s ein nahezu konstanter Wert erreicht wird, welcher sich in der fünften Nachkommastelle ändert. Für die Masse des Filmes wurde für den ausgewählten Bereich ein $W(a)$ von 0,19341 g ermittelt. Die zweite Messung diente zur Bestimmung der aktuellen Dichte des Fluorinerts. Damit wurden Temperaturunterschiede während der einzelnen Messungen berücksichtigt. Die Messung wurde mit einem geeichten Glaskörper mit einem Volumen von 10 ml durchgeführt. Dieser hatte ein Volumen von 10 cm^3 . Durch vollständiges Eintauchen des Glaskörpers in FC 77 konnte die Dichte des Fluorinerts erhalten werden [90]. Abbildung 47 zeigt den Kurvenverlauf dieser Messung.

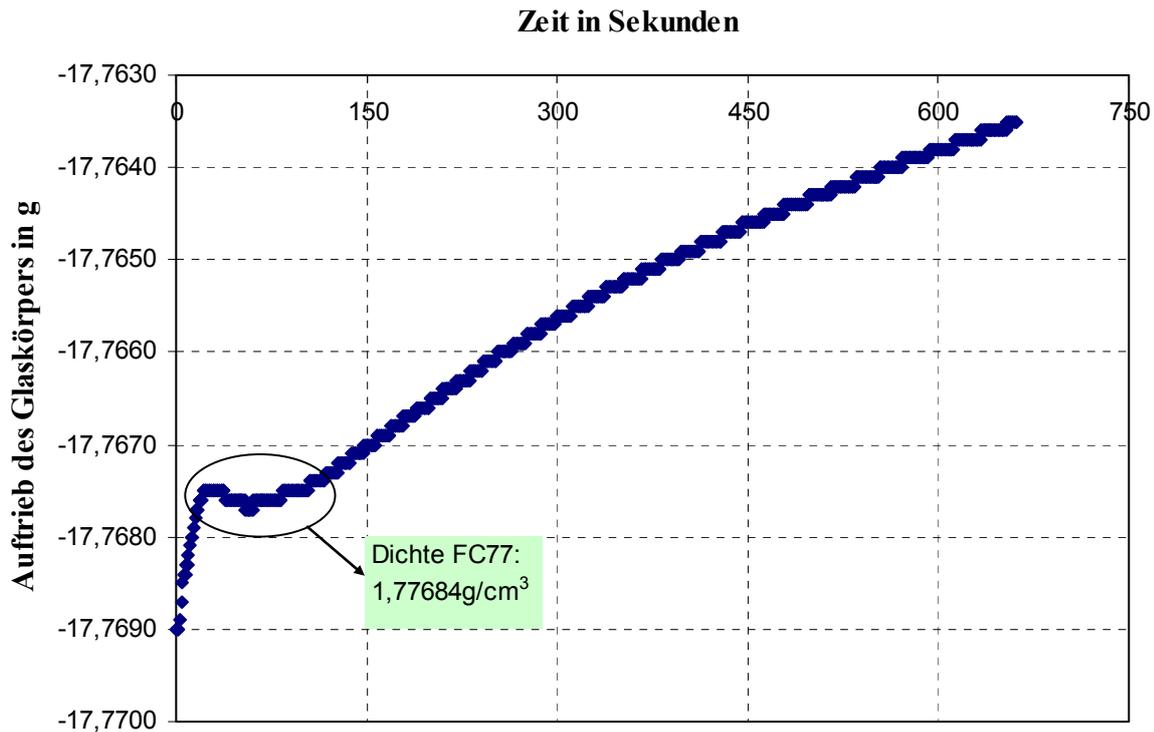


Abbildung 47. Auftrieb des geeichteten Glaskörpers in FC 77.

Zwischen 50–150 s wurde ein weitgehend konstanter Bereich erhalten, aus dem die Dichte von FC 77, ρ (FC 77), erhalten wurde. Der weitere Anstieg ist auf die Flüchtigkeit des Fluorinerts zurückzuführen. Durch den Dampfdruck der Flüssigkeit füllt sich der Innenraum der Analysenwaage mit dem Dampf des Fluorinerts und die Masse an Flüssigkeit im Becherglas wird geringer. Dies führt zu einem geringeren Auftrieb des Glaskörpers im Fluorinert, da weniger Flüssigkeit verdrängt werden kann.

Für die Dichtebestimmung des Fluorinerts wurde der Betrag des Mittelwertes des ausgewählten Bereiches durch das Volumen des Glaskörpers (10 cm^3) geteilt. In diesem Fall wurde eine Dichte von $1,7768 \text{ g/cm}^3$ bei 23 °C gemessen.

Die dritte Messung erfasste den Auftrieb des Polymerfilmes in FC 77. Da die Dichte des Filmes kleiner als die des Fluorinerts ist, musste der Polymerfilm durch eine spezielle Vorrichtung unter die Oberfläche des Fluorinerts gedrückt werden. Um einen möglichst geringen Austausch des Fluorinert-Dampfes über der Flüssigkeit mit der Raumluft zu verhindern, wurde der Polymerfilm durch die obere Öffnung der Waage unter die Flüssigkeitsoberfläche gedrückt. Die obere Fensteröffnung ist im Vergleich zu den Seitenfenstern der Waage wesentlich kleiner. Die Auswertung der Messdaten zeigt Abbildung 48.

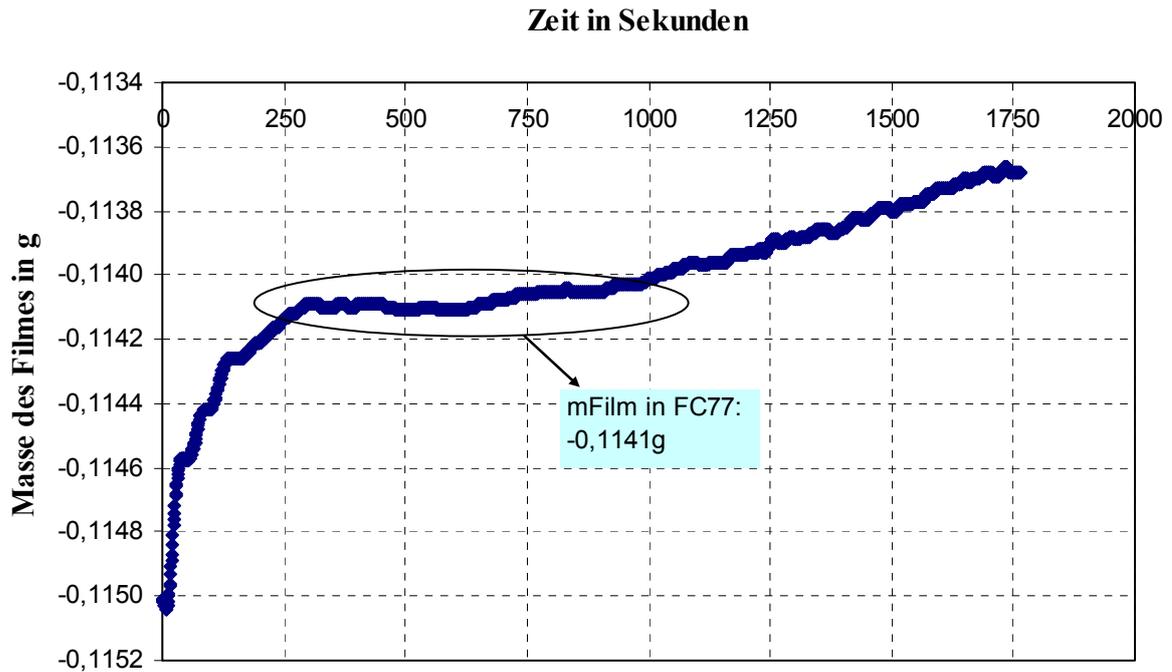


Abbildung 48. Masse des Polymerfilmes CO1-40 in FC 77.

Zwischen 250–1000 s wurde ein weitgehend konstanter Wert erreicht, aus welchem die Masse des Filmes in FC 77 von $W(\text{FC 77}) = -0,1141 \text{ g}$ ermittelt werden konnte.

Zusammengefasst wurden folgende Werte aus den Diagrammen (Abbildung 46 – Abbildung 48) ermittelt:

Gewicht des Filmes in Luft in g:	$W(a)$	= 0,1934 g
Dichte von FC 77 in g/cm^3 :	$\rho(\text{FC77})$	= 1,7768 g/cm^3
Gewicht des Filmes in FC 77 in g:	$W(\text{FC77})$	= - 0,1141 g

In die Formel 35 zur Berechnung der Dichte (Abschnitt 1.12.10) eingesetzt ergibt sich die Dichte des Polymerfilmes zu:

$$\rho(\text{Film}) = \frac{W(a) * \rho(\text{FC77})}{W(a) - W(\text{FC77})} = \frac{0,1934 \text{ g} * 1,7768 \text{ g/cm}^3}{0,1934 \text{ g} - (-0,1141 \text{ g})} = \underline{\underline{1,1175 \text{ g/cm}^3}}$$

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse aller Dichtebestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 19. Zusammenstellung der Ergebnisse der Dichtemessungen.

Polymer	W(a) in (g)	ρ (FC77) in (g/cm³)	W(FC77) in (g)	Dichte (g/cm³)
PIM-1	0,2266	1,7806	-0,1410	1,098
CO1-10	0,3708	1,7760	-0,2257	1,104
CO1-20 V1	0,2150	1,7787	-0,1415	1,073
CO1-20 V2	0,2153	1,7771	-0,1385	1,081
CO1-30	0,2839	1,7760	-0,1706	1,109
CO1-40	0,1934	1,7768	-0,1141	1,117
CO1-50	0,3354	1,7749	-0,1882	1,137
CO2-10	0,2950	1,7783	-0,1868	1,089
CO4-50	0,2009	1,7777	-0,1228	1,103
CO4-100	0,2125	1,7774	-0,1380	1,078
CO6-30	0,2233	1,7790	-0,1210	1,154

Die Dichten der Polymere liegen zwischen 1,078 g/cm³ (CO4-100) und 1,154 g/cm³ (CO6-30). Zum Vergleich wurde die Dichte von PIM-1 ebenfalls bestimmt, welche auch in diesem Bereich zu finden ist. Die größte Dichte weist das Copolymer aus dem Monomer Dibromspirobisindan auf (CO6-30). Dies erklärt sich durch die hohe molare Masse der Bromsubstituenten im Vergleich zum Wasserstoff. Die übrigen Dichtewerte liegen im üblichen Bereich vieler Polymere.

1.10.1.2 Berechnung des Freien Volumens

Die Dichtewerte gingen im nächsten Schritt als spezifische Dichte in die Berechnung des FFV ein. Der Anteil an freiem Volumen (FFV) wurde folgendermaßen berechnet [91]:

$$FFV = \frac{V - 1,3 \cdot V_w}{V} \quad (32)$$

Dabei bedeuten:

V – polymerspezifisches Volumen = $\frac{1}{\rho}$ (ρ = Dichte des Polymerfilms), cm³/g

V_w – spezifisches Van der Waals Volumen, cm³/g

Der Faktor 1,3 stellt nach Bondi [92] eine Beziehung zwischen dem Van der Waals Volumen und dem Volumen bei 0°K her [93]:

$$V_{0^\circ K} = 1,3 \cdot V_w \quad (33)$$

Das Van der Waals Volumen wurde mit dem Softwareprogramm HyperChem[®] bestimmt. Dieses Programm verwendet eine spezielle Gittermethode nach Bodor et al. [94] unter Verwendung der Atomradien nach Gavezzotti [95]. In diesem Programm ist es möglich, die energieärmsten Zustände der Moleküle darzustellen, woraus das Van der Waals Volumen berechnet wird. Der in diesem Programm ermittelte Wert bezog sich auf ein Molekül (Tabelle 20, Spalte 2). Mit der Avogadroschen Konstante $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ wurde das Volumen pro mol errechnet (Tabelle 20, Spalte 3). Die Ergebnisse der van der Waals Volumen des Homopolymers CO4-100 und das der Copolymere mit 50 % Comonomeranteil (CO1-50, CO4-50) konnten direkt in die FFV-Gleichung (32) übernommen werden. Die Van der Waals Volumina der übrigen Copolymere mit einem Comonomeranteil $< 50 \%$ wurden aus den Anteilen der entsprechenden Homopolymersequenzen errechnet.

Um dies besser zu verdeutlichen, wird dies am Beispiel des Copolymers CO1-40 gezeigt. Das Polymergerüst dieses Copolymers besteht zu 60 % aus PIM-1 Einheiten und zu 40 % aus CO1-Einheiten, d. h. $m = 0,6$ und $n = 0,4$ (Abbildung 49). Mit HyperChem[®] werden die Homopolymersequenzen dargestellt, d. h. PIM-1 und CO1-100. Dafür ergab sich für den Comonomeranteil CO1-100 = $363,0 \text{ \AA}^3/\text{Molekül}$ und für den Anteil an PIM-1 = $409,2 \text{ \AA}^3/\text{Molekül}$ (siehe Tabelle 20).

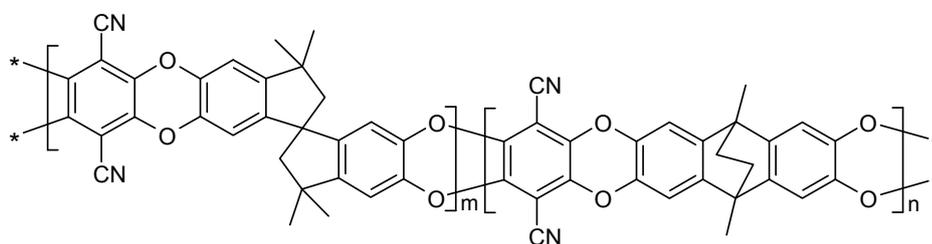


Abbildung 49. Beispiel zur FFV-Berechnung: $m = 0,6$ und $n = 0,4$.

Das Molekularvolumen wird bei HyperChem[®] als Volumen/Molekül ermittelt. Die molare Masse bezieht sich auf 1 mol eines Stoffes. Daher war es erforderlich, auch das Molekularvolumen auf 1 mol des Polymers umzurechnen. Dies erfolgte mit der Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Die Einheit \AA^3 wurde mit dem Faktor 10^{-24} in cm^3 umgerechnet, da

$1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$ entsprechen. Die Angabe in cm^3 ist wichtig, da die Dichte des Polymerfilmes in g/cm^3 angegeben wird. Mit diesen Einheiten kann später mit Formel 13 der Anteil an freiem Volumen (FFV) errechnet werden. FFV ist eine dimensionslose Größe.

Aus den mit HyperChem[®] errechneten Volumen für CO1-100 ergibt sich das van der Waals-Volumen zu

$$V_w = \frac{MV_{HC} \cdot N_A \cdot 10^{-24}}{M} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 363 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3}{420,4 \text{ g/mol}} = 0,520 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

Dabei bedeuten MV_{HC} das bei HyperChem[®] ermittelte Molekülvolumen, N_A die Avogadro-Konstante und M die molare Masse des entsprechenden Homopolymersegments. Tabelle 20 stellt die für die weitere Berechnung notwendigen Zwischenergebnisse zusammen. Dazu gehören das Molekularvolumen, die molare Masse und das Van der Waals Volumen der für die Berechnung verwendeten Polymersequenzen.

Tabelle 20. Van der Waals Volumina der HyperChem-Simulationen.

Polymersequenz	MV_{HC} ($\text{\AA}^3/\text{Molekül}$)	MV ($10^{26} \text{\AA}^3/\text{mol}$)	MV (cm^3/mol)	M (g/mol)	V_w (cm^3/g)
CO1-100	363,0	2,19	218,6	420,4	0,520
CO1-50	755,7	4,55	455,1	880,9	0,517
CO2-100	442,2	2,66	266,3	490,6	0,543
CO4-50	785,1	4,73	472,8	898,0	0,527
CO4-100	386,7	2,33	232,9	438,5	0,531
CO6-100	452,5	2,72	272,5	620,3	0,439
PIM-1	409,2	2,46	246,4	462,5	0,533

Die berechneten Van der Waals Volumina der Homopolymersequenzen gehen entsprechend der Copolymerzusammensetzung anteilig ein. Damit ergibt sich für das Van der Waals Volumen des Copolymers CO1-40 ($m = 0,6$, $n = 0,4$ (siehe Abbildung 49)):



Mit den Werten von V_w wurde nach Formel 32 der Anteil an freiem Volumen berechnet. Die Ergebnisse aller filmbildenden Polymere sind in Tabelle 21 aufgeführt. Für das Beispiel CO1-40 wurde berechnet:

$$FFV = \frac{V - 1,3 \cdot V_w}{V} = \frac{0,894 \text{ cm}^3 / \text{g} - 1,3 \cdot 0,528 \text{ cm}^3 / \text{g}}{0,894 \text{ cm}^3 / \text{g}} = \underline{0,232}$$

Damit ergibt sich für das Copolymer CO1-40 ein Anteil an freiem Volumen für 23,3 %. In Tabelle 21 sind die Ergebnisse aller Polymere zusammengestellt.

Tabelle 21. Berechneter Anteil an freiem Volumen der filmbildenden Polymere.

Polymer	V_w (cm ³ /g)	Dichte (g/cm ³)	Spez. Dichte (cm ³ /g)	FFV
PIM-1	0,533	1,098	0,911	0,239
CO1-10	0,531	1,104	0,906	0,237
CO1-20 V1	0,530	1,073	0,932	0,255
CO1-20 V2	0,530	1,081	0,925	0,263
CO1-30	0,529	1,109	0,902	0,237
CO1-40	0,528	1,118	0,894	0,232
CO1-50	0,526	1,137	0,880	0,222
CO2-10	0,534	1,089	0,918	0,244
CO4-50	0,532	1,103	0,907	0,237
CO4-100	0,531	1,078	0,928	0,231
CO6-30	0,505	1,154	0,867	0,243

Die Tabelle zeigt, dass das freie Volumen der synthetisierten Homo-und Copolymere mehr als 20 % beträgt. Der Anteil an freiem Volumen dieser Polymere ist daher mit PIM-1 vergleichbar. Die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität haben ein weitaus größeres freies Volumen als eine Vielzahl anderer glasartiger Polymere, deren Anteil bei ca. 2,5 % liegt [21]. Neben den PIM's sind nur wenige Polymere mit einem hohen Anteil an freiem Volumen bekannt. Andere als Membranmaterialien interessante Polymere mit einem hohen Anteil an freiem Volumen sind in Tabelle 22 zusammengestellt:

Tabelle 22. Polymere mit einem hohen Anteil an freiem Volumen (FFV).

Polymer	FFV (%)	Literatur
PTMSP	34,3	[96]
PIM's	22-26	-
PPO	19,4	[97]
Matrimid [®]	17,6	[97]
Polysulfon (PSf)	14,8	[97]

1.10.1.3 PALS-Untersuchungen an PIM-1-CO1-40

Das Copolymer PIM1-CO1-40 wurde mittels

Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie im Rahmen einer Diplomarbeit von Dennis Ehlers an der Christian-Albrechts Universität Kiel auf das freie Volumen hin untersucht [98]. Dazu wurde die ortho-Positronium-Lebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Das ungewöhnliche Temperaturverhalten, welches Miranda et al. [66] in PIM-1 gemessen hatte, wurde auch bei dem Copolymer PIM1-CO1-40 gefunden. Gewöhnlich steigt die Lebensdauer mit steigender Temperatur, da das freie Volumen größer wird. Bei PIM1-CO1-40 steigt die ortho-Positronium-Lebensdauer anfangs mit höher werdender Temperatur, und

sinkt danach wieder ab. Die Messungen konnten mehrmals reproduziert werden. Dabei ist der Abfall der ortho-Positronium-Lebensdauer im Vergleich zu anderen Polymeren das ungewöhnliche Resultat dieser Messung. Anhand dieser Ergebnisse wurden folgende Erklärungsansätze herausgearbeitet:

- ein negativer Ausdehnungskoeffizient (nicht bestätigt, noch nicht vollständig widerlegt)
- Ausdehnung von zusätzlich kleinen freien Volumenelementen, die nach Überschreiten einer minimalen Porengröße in die Auswertung zur Bestimmung der mittleren o-Positronium Lebensdauer eingehen
- thermisch induzierte Größenreduzierung durch Schwingungen an den Dioxan-Ringen

An dieser Stelle ist zu bemerken, dass keiner dieser Erklärungsansätze bisher bewiesen werden konnte. Da es durch BET-Messungen Hinweise auf das Vorhandensein von Mikro- und Mesoporen gibt und zudem eine Porengrößenverteilung vorliegt, scheint die Ausdehnung von freien Volumenelementen, die unterhalb einer minimalen Porengröße liegen, ein guter Erklärungsansatz zu sein. Bei Überschreiten dieser minimalen Porengröße werden so zusätzliche Volumenelemente in die Auswertung mit einbezogen, die sich in dem ungewöhnlichen Kurvenverhalten widerspiegeln.

1.10.2 Gaspermeationsmessungen

Ein Polymer lässt verschiedene Gase unterschiedlich schnell permeieren, so dass Polymere zur Gastrennung in Form von Membranen eingesetzt werden können. Die Grundcharakterisierung erfolgt mit der time-lag-Methode. Mit dieser Methode wird die Permeabilität von Einzelgasen durch einen dicken freistehenden Film (20–300 μm) bestimmt. Durch die Verwendung von Einzelgasen werden Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gasen bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Aus dem Verhältnis der Einzelgaspermeabilitäten wird der ideale Trennfaktor erhalten. Der Stand der Technik für Gaspermeationsmembranen wurde durch die Robeson upper bound (Abschnitt 1.1.2) graphisch erfasst. Der Bereich hoher Permeabilität liegt oberhalb der upper bound und ist für die Membranentwicklung von besonderem Interesse, da eine Kombination von hoher Permeabilität und hoher Selektivität angestrebt wird.

Mit Membranen aus PIM-1 wurde 2005 eine O₂-Permeabilität von 370 Barrer und eine O₂/N₂-Selektivität von 4,0 [8] gemessen. Diese Ergebnisse lagen damit im Bereich oberhalb der upper bound. Die Filme wurden nach dem Entfernen des Lösemittels Chloroform ohne weitere Vorbehandlung vermessen. Durch die Behandlung des Polymerfilms mit Methanol konnten vielfach höhere Permeabilitäten erreicht werden [99]. So wurde eine Sauerstoffpermeabilität von 1530 Barrer bestimmt, was einer 4-fach höheren Permeabilität entspricht. Dagegen wurde eine geringere Selektivität erhalten, d. h. für O₂/N₂ = 2,5. Die geringere Selektivität kann damit erklärt werden, dass durch die Methanolbehandlung das Polymer quillt und eine Neuorientierung der Polymerketten stattfindet. Nach dem Trocknen bleibt der aufgeweitete Zustand zu einem Teil erhalten, wobei der Molsieeffekt durch größere Zwischenräume vermindert wird.

Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, ob mit den in dieser Arbeit synthetisierten filmbildenden Polymerstrukturen bessere Gaspermeationseigenschaften als für PIM-1 erzielt werden können. Da für diese Polymere ein ähnlich hoher Anteil an freiem Volumen wie für PIM-1 bestimmt wurde, war davon auszugehen, dass ähnlich gute Ergebnisse in der Gaspermeation erzielt werden können. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, war es notwendig, alle Filme auf die gleiche Weise herzustellen. Die Probenvorbereitung bestand aus 4 Schritten, welche die Methanolbehandlung einschloss:

- a) Herstellung eines stabilen Films mit einer Dicke von 100–150 µm aus 5 %-iger Chloroformlösung
- b) Verdampfen des Lösemittels unter einem leichten Argon-Schutzgasstrom
- c) Methanolbehandlung über Nacht (12–16 h)
- d) Trocknen im Vakuumtrockenschrank über Nacht (12–16 h) bei 120 °C und <10 mbar, ölfreies Vakuum.

Die mit der time-lag-Methode gemessenen Permeabilitäten der Polymerfilme sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der PIM-1 Untersuchungen aus dem Jahr 2005 und 2008 mit aufgeführt.

Tabelle 23. Permeabilitäten in [Barrer] der filmbildenden Polymere im Vergleich zu PIM-1.

Nr.	Polymer	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
1	PIM-1 (2005 [8])	1300	660	370	92	2300	125
2	PIM-1 (2008) [99]	3300	1320	1530	610	11200	1160
3	PIM-1 (aus eigener Synthese)	3100	1300	1400	540	9800	1000
4	CO1-10	2000	880	800	290	6000	540
5	CO1-20	3200	1200	1500	590	10400	1200
6	CO1-30	2000	910	710	210	4900	320
7	CO1-40	3200	1300	1400	500	9600	830
8	CO1-50	2000	750	840	280	6500	480
9	CO2-10	2700	1100	1200	450	8300	830
10	CO4-50	2600	1100	1100	390	7400	690
11	CO4-100	2000	860	780	260	5300	450
12	CO6-30	3100	1300	1300	500	9500	930

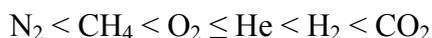
* 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = 3,35 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

Die Ergebnisse für Film Nr. 1 und Film Nr. 2 in Tabelle 23 sind die 2005 und 2008 publizierten Daten für PIM-1. Film Nr. 1 wurde weder mit Methanol behandelt noch vor der Messung im Vakuumtrockenschrank getempert. In den Zwischenräumen des Polymerfilmes sind daher Restlösemittel zu vermuten, welche die Gaspermeation behindern. Die höheren Gaspermeabilitäten für den PIM-1 Film Nr. 2 wurden durch die Vorbehandlung mit Methanol erhalten. Durch die Methanolbehandlung quillt der Polymerfilm, es wird auf diese Weise Wasserspuren und Lösemittelreste, welche in den Zwischenräumen enthalten sind, entfernt. Zudem erhöht sich durch den Quellvorgang die Beweglichkeit der Polymerketten, die sich so neu orientieren.

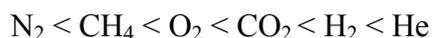
Mit dem PIM-1 aus eigener Synthese (Film Nr. 3) wurden ähnlich hohe Permeabilitäten erreicht, die im Vergleich zum PIM-1 Film Nr. 2 niedriger sind. Ein Grund hierfür könnte die Aufarbeitung des Polymers mit unterschiedlichen Lösemitteln sein. Das Polymer für den PIM-1 Film Nr. 3 wurde mit Wasser und Methanol gereinigt, das Polymer für den PIM-1 Film Nr. 2 wurde mit Wasser, Aceton und Dioxan gereinigt. Durch diese Prozedur wird ein unterschiedlicher Anteil an niedermolekularen Bestandteilen entfernt. Die Molmassenverteilung wird dadurch beeinflusst und damit die Struktur des Polymerfilms.

Mit den Filmen aus den in dieser Arbeit synthetisierten Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität wurden ebenfalls hohe Permeabilitäten gemessen. Für Sauerstoff wurden z. B. Werte zwischen 710 (CO1-30) – 1500 Barrer (CO1-20) und für Stickstoff Permeabilitäten zwischen 210 (CO1-30) – 590 Barrer (CO1-20) erhalten. Für die Copolymere mit CO1 als Comonomer konnte kein Trend mit steigendem Comonomeranteil beobachtet werden. Die Messwerte streuen zwischen 710 – 1500 Barrer für Sauerstoff und zwischen 210 – 590 Barrer für Stickstoff.

Die höchsten Permeabilitäten wurden mit Kohlendioxid gemessen, die niedrigsten für Stickstoff. Anhand der Permeabilitätsdaten ergibt sich damit die nachstehende Reihenfolge:



Die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität zeigen damit ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu anderen glasartigen Polymeren [100]:



Der Vergleich der beiden Reihen zeigt, dass die Gase Kohlendioxid und Helium sowie Wasserstoff und Helium vertauscht sind. Eine Erklärung hierfür findet man in der Betrachtung der Löslichkeitskoeffizienten.

Die Permeabilität wird nach $P = D \cdot S$ sowohl vom Diffusions- (D) als auch vom Löslichkeitskoeffizienten (S) bestimmt. Dabei bestimmt die Größe der Gasmoleküle die Diffusion durch das Membranpolymer während der Löslichkeitskoeffizient die Wechselwirkungen zwischen Gas und Membranpolymer wiedergibt. Die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten werden ebenfalls mit der time-lag Methode erhalten und sind in Tabelle 24 und Tabelle 25 zusammengestellt:

Tabelle 24. Diffusionskoeffizienten S der filmbildenden Polymere.

Nr.	Polymer	D (H ₂)	D (He)	D (O ₂)	D (N ₂)	D (CO ₂)	D (CH ₄)
1	PIM-1 Lit. (2005) [4]	1700	2700	81	22	26	7
2	PIM-1 (2008) [99]	5000	6800	390	160	160	71
3	PIM-1	4400	6300	350	140	140	60
4	CO1-10	3200	4600	210	80	90	35
5	CO1-20	4900	6600	370	165	160	70
6	CO1-30	3300	5000	170	50	70	20
7	CO1-40	4400	5600	320	120	120	40
8	CO1-50	3400	5000	220	90	90	33
9	CO2-10	4400	6300	310	130	130	55
10	CO4-50	4000	5500	280	110	120	40
11	CO4-100	3300	4700	200	71	84	28
12	CO6-30	4600	6200	330	130	130	53

D – Diffusionskoeffizient in $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabelle 25. Löslichkeitskoeffizienten S der filmbildenden Polymere.

Nr.	Polymer	S (H ₂)	S (He)	S (O ₂)	S (N ₂)	S (CO ₂)	S (CH ₄)
1	PIM-1 Lit. [4]	7,6	2,4	46	42	880	180
2	PIM-1 (2008) [99]	6,6	1,9	39	37	700	163
3	PIM-1	6,7	2,0	40	28	690	170
4	CO1-10	6,3	1,9	38	36	650	150
5	CO1-20	6,5	1,9	39	36	660	160
6	CO1-30	6,1	1,8	41	40	720	200
7	CO1-40	7,3	2,3	44	41	780	190
8	CO1-50	5,8	1,5	38	32	700	140
9	CO2-10	6,1	1,8	37	35	620	150
10	CO4-50	6,4	1,9	39	37	640	160
11	CO4-100	5,9	1,8	39	37	630	160
12	CO6-30	6,8	2,0	39	39	710	170

S - Löslichkeitskoeffizient in $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^3\text{cmHg}$

Die Betrachtung der Tabelle 24 und Tabelle 25 zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten der mit Methanol behandelten Filme im Vergleich zum unbehandelten PIM-1 (Zeile 2) erheblich angestiegen sind. Dies liegt an der Entfernung niedermolekularer Bestandteile durch Methanol aus den Zwischenräumen der Polymerketten. Die Diffusion der Gasteilchen durch die Membran wird weniger beeinträchtigt. Dagegen wird die Löslichkeit der Gasteilchen in der Membran weniger beeinflusst, da die chemische Struktur durch die Methanolbehandlung nicht verändert wird.

Kohlendioxid und Methan haben sehr hohe Löslichkeitskoeffizienten, was auf die starke Wechselwirkung dieser Gase mit dem Membranmaterial zurückzuführen ist.

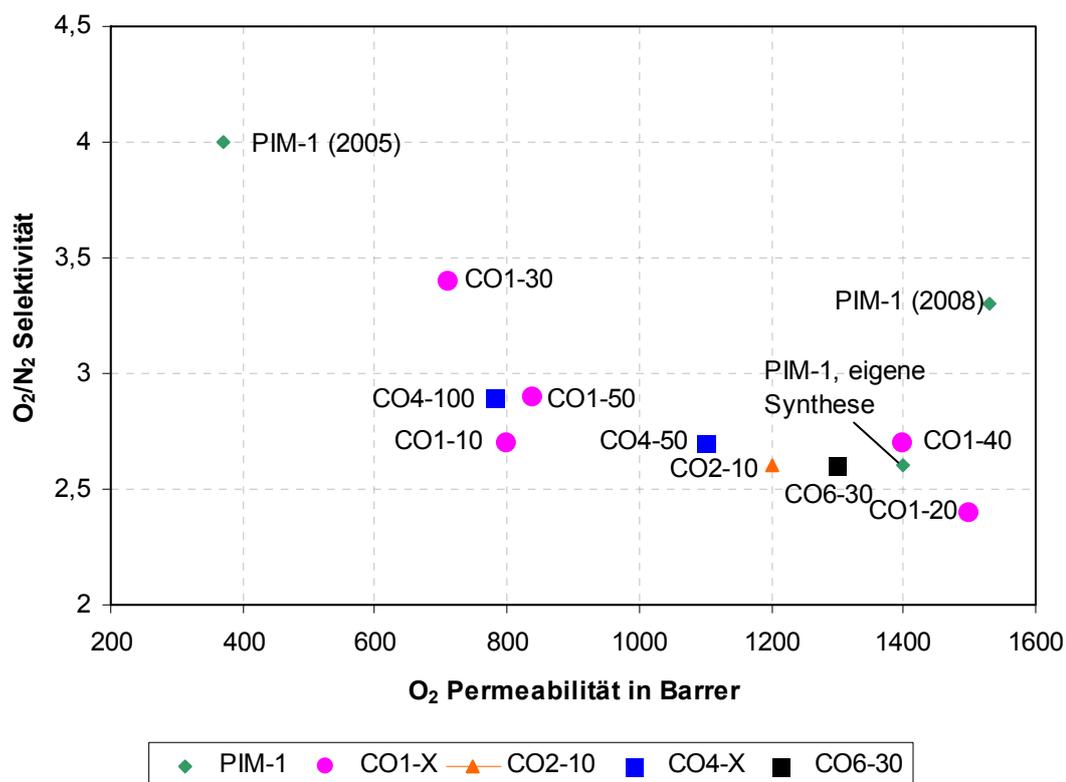
Diese Eigenschaft kompensiert die relativ geringe Diffusionsgeschwindigkeit und führt damit zu einer sehr hohen Permeabilität für CO₂.

Die aus der Permeabilität erhaltenen Selektivitäten verschiedener Gaspaare, sind in Tabelle 26 zusammengestellt. Die Trennung dieser Gaspaare ist in vielen Industriezweigen von besonderer Bedeutung.

Tabelle 26. Selektivitäten α der Einzelgase über Stickstoff – X/N₂.

Nr.	Polymer	H ₂ /N ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CH ₄ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
1	PIM-1 Lit. [8]	14	7,2	4,0	25	1,4	18,4	10,4
2	PIM-1 (aktuell) [99]	5,4	2,2	2,5	18	1,9	17,0	2,84
3	PIM-1 aus eigener Synthese	5,8	2,3	2,6	18	1,9	9,6	3,06
4	CO1-10	6,9	3,0	2,7	20	1,8	11,0	3,73
5	CO1-20	5,3	2,0	2,4	17	1,9	9,0	2,74
6	CO1-30	9,8	4,4	3,4	23	1,5	15,2	6,31
7	CO1-40	6,3	2,5	2,7	19	1,6	11,5	3,86
8	CO1-50	6,9	2,6	2,9	23	1,7	13,5	4,11
9	CO2-10	5,9	2,4	2,6	18	1,8	9,9	3,21
10	CO4-50	6,5	2,7	2,7	18	1,7	10,7	3,70
11	CO4-100	7,5	3,2	2,9	20	1,7	11,8	4,43
12	CO6-30	6,2	2,5	2,6	19	1,8	10,2	3,36

In Abbildung 50 ist die Abhängigkeit der Selektivität von der Permeabilität des schnelleren Gases, analog dem Robesonplot, dargestellt. Für die Darstellung wurde das Gaspaar O₂/N₂ ausgewählt.

Abbildung 50. O₂/N₂ Selektivität in Abhängigkeit von der O₂ Permeabilität.

Die genaue Betrachtung der Abbildung 50 zeigt, dass mit allen in dieser Arbeit hergestellten Polymere Permeabilitäten von über 600 Barrer erreicht wurden. Die geringste Permeabilität

wurde für das Copolymer CO1-30 erhalten, die höchste Permeabilität für das Copolymer CO1-20. Ein Trend kann dahingehend erkannt werden, dass mit steigender Permeabilität eine geringere Selektivität erhalten wurde.

Die Copolymere mit CO1 als Comonomer zeigen keine Reihenfolge mit zunehmendem Anteil an CO1, d. h. die Messwerte streuen. Die höchste O₂/N₂-Selektivität wurde mit dem Copolymer CO1-30 erreicht.

Abbildung 50 verdeutlicht die Unterschiede in der Herstellung der Polymerfilme. Die erstmals 2005 publizierte O₂-Permeabilität liegt im Vergleich zu den 2008 publizierten Werten um einen Faktor 4 niedriger. Das PIM-1 aus eigener Synthese erreicht eine ähnlich hohe Permeabilität aber eine geringere Selektivität. Ein Grund für diese Abweichung kann in der höheren Polydispersität der in dieser Arbeit synthetisierten Polymere im Vergleich zu den Polydispersitäten der von Budd et al. synthetisierten Polymere gefunden werden. Bei einer breiteren Molmassenverteilung sind die niedermolekularen Anteile nach dem Quellvorgang in Methanol eher flexibel. Daraus resultiert eine unterschiedlich starke Aufweitung und Anordnung der Polymersegmente.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den neuen Polymerstrukturen hohe Gaspermeabilitäten erhalten wurden. Dabei ist die Methanolbehandlung der Polymerfilme vor der Messung für das Erreichen hoher Permeabilitäten entscheidend. Die Permeationseigenschaften von PIM-1 konnten allerdings nicht verbessert werden.

1.10.3 Nanofiltrationsmessungen

In Untersuchungen zur Rückhaltung von Phenol aus wässrigen Lösungen mittels Pervaporation wurden die organophilen Eigenschaften von PIM-1 erkannt [7]. Bisher wurde nur PTMSP als ein Polymer mit großem freien Volumen auf dem Gebiet der organophilen Nanofiltration untersucht [101].

In dieser Arbeit soll die Anwendbarkeit von PIM-Polymeren als Membranmaterialien für die organophile Nanofiltration untersucht werden.

Dazu wurden technisch anwendbare Membranen, d. h. Kompositmembranen, hergestellt und untersucht. Die Membranen unterschieden sich in der Trennschicht und dem Träger. Die nachstehende Abbildung 51 zeigt die möglichen Bestandteile der Kompositmembran:

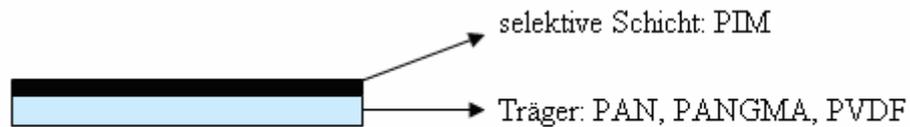


Abbildung 51. Zusammensetzung der Kompositmembranen für die Nanofiltration.

Die Trennschicht wurde mit Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration beschichtet (dip-coating). Die Dicke der Trennschicht ist umso größer, je höher die Konzentration der Polymerlösung ist. Auf diese Weise wird ein unterschiedlich hoher Lösemittelfluss erhalten, d. h. eine größere Dicke der selektiven Schicht führt zu einem niedrigeren Lösemittelfluss. Als Trägermembran wurden die lösemittelstabilen Ultrafiltrationsmembranen PAN, PANGMA und PVDF verwendet. PAN ist hydrolyse- und lösemittelbeständig. Es ist ein teilkristallines Polymer und besitzt hydrophile Eigenschaften. PANGMA ist ein vernetztes Copolymer aus Acrylnitril und Glycidylmethacrylat [102]. PVDF zeichnet sich durch seine hohe chemische Beständigkeit aus, sowohl gegenüber vielen anorganischen und organischen Flüssigkeiten als auch gegenüber Ozon. Der Einsatz als Membran ist in einem weiten pH-Bereich möglich.

Die Träger bewirken eine unterschiedlich starke Wechselwirkung mit der Trennschicht, wobei ein stabiler Zusammenhalt zwischen Träger und Trennschicht wichtig ist. Die Träger dienen der Stabilisierung der selektiven Schicht. Abbildung 52 zeigt eine Aufnahme einer Kompositmembran, welche durch Rasterelektronenmikroskopie erhalten wurde:

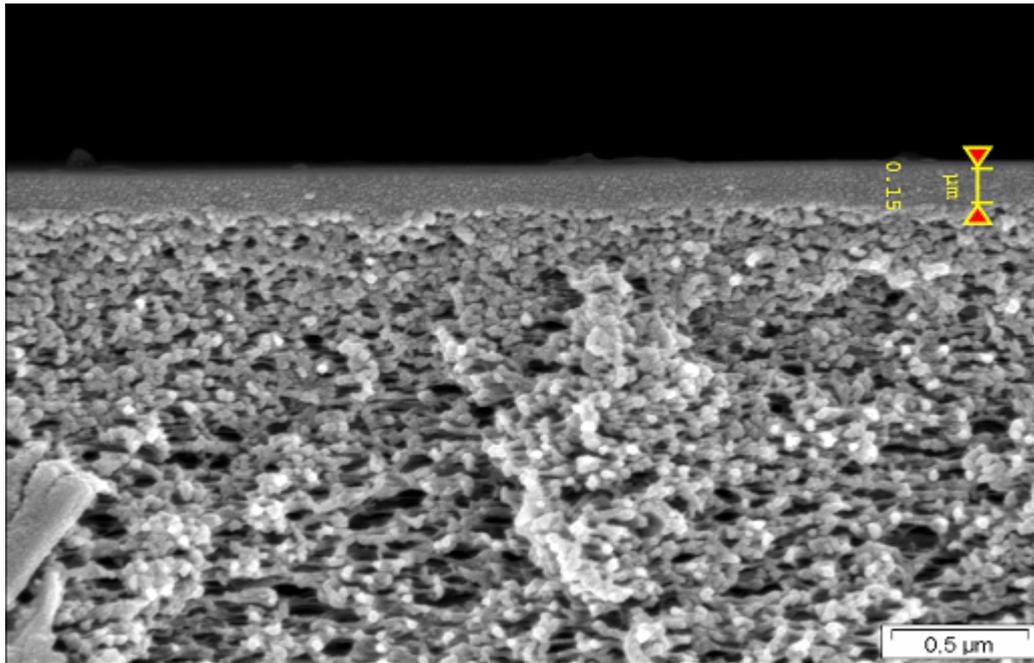


Abbildung 52. SEM-Aufnahme einer Kompositmembran – PIM-1 auf PAN-Träger.

Abbildung 52 zeigt deutlich die 150 nm dicke selektive Schicht, welche auf einem porösen Träger, in diesem Fall PAN, aufliegt.

Es wurden Rückhaltemessungen mit Hexaphenylbenzol, Flussmessungen mit verschiedenen Lösemitteln und das Quellverhalten der Filme untersucht.

1.10.3.1 Quellverhalten

Die Lösemittel rufen eine unterschiedlich starke Quellung der Membran hervor, was wiederum Auswirkungen auf die Rückhaltung und den Fluss hat. Die Quellung ist die durch Sorption hervorgerufene Anreicherung von Lösemittel zwischen den Polymerketten. Das Ausmaß der Quellung ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel. Die Stärke der Wechselwirkung reicht dabei nicht aus, um das Polymer vollständig zu lösen. Der Quellvorgang ist schematisch in Abbildung 53 verdeutlicht:

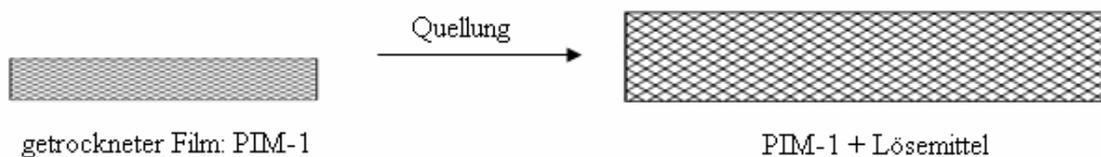


Abbildung 53. Veranschaulichung des Quellvorganges.

Dazu wurden diejenigen Polymerfilme verwendet, die in time-lag Messungen untersucht wurden. Diese wurden in dreieckige Stücke geschnitten und für mehrere Stunden in das jeweilige Lösemittel gelegt. Die Dicke der Filmstückchen lag zwischen 100–150 μm . Die Quellung wurde durch die Änderung der Masse und der Kantenlängen bestimmt. Für die Untersuchung wurde ein PIM-1 Polymerfilm in dreiecksförmige Teile (Abbildung 54) geschnitten, und die Masse sowie die Kantenlängen vor und nach der Behandlung mit dem Lösemittel bestimmt:

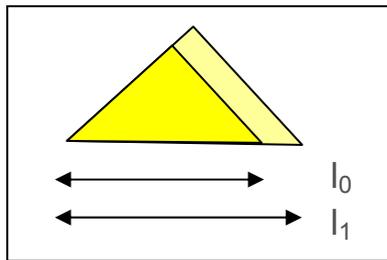


Abbildung 54. Form der Quellprobe.

Die Quellversuche wurden in n-Heptan, Ethanol, Methanol, Aceton und Toluol durchgeführt, da diese vielverwendete Lösemittel in der (chemischen) Industrie sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengestellt:

Tabelle 27. Ergebnisse der Quellversuche.

	n-Heptan	Ethanol	Aceton	Methanol	Toluol
$\Delta l/l_0$ (%)	15,6	17,8	18,2	15,6	32,1
$\Delta m/m_0$ (%)	44,4	52,0	51,6	44,2	147,5

Mit diesen Ergebnissen aus Tabelle 27 ergibt sich nachstehende Reihenfolge mit abfallender Quellung:

$$\text{Toluol} \gg \text{Aceton} = \text{Ethanol} > \text{n-Heptan} = \text{Methanol}$$

Damit quillt der Polymerfilm in Toluol am stärksten. Der Film war nach der Toluolbehandlung sehr weich. Das lässt sich auf starke Wechselwirkungen zwischen Toluol und dem Polymer zurückführen. Verständlich wird dieses Verhalten beim Vergleich der Strukturformeln von PIM-1 und Toluol. PIM-1 besteht zu einem großen Teil aus aromatischen Einheiten, Toluol selbst ist ebenfalls aromatisch. Wie auch bei der Vorhersage der Löslichkeit von niedermolekularen Stoffen in Lösemitteln, kann bei Polymeren annähernd davon ausgegangen werden, dass ähnliche Stoffe die größten Wechselwirkungen miteinander eingehen.

So ist n-Heptan ein aliphatischer unpolarer Kohlenwasserstoff. In n-Heptan fand die geringste Quellung statt. PIM-1 enthält in seinem Polymergerüst neben den Aromaten Nitrilgruppen, welche sehr polar sind. Die Wechselwirkung ist daher aufgrund der chemischen Verschiedenheit am geringsten. Ethanol und Aceton nehmen eine mittlere Position ein, wobei die stärkere Wechselwirkung im Vergleich zum n-Heptan auf die OH-Gruppen des Alkohols bzw. auf die Carbonylgruppe im Aceton zurückzuführen ist.

1.10.3.2 Lösemittelflüsse

Die Lösemittelflüsse wurden in einer 300 ml-Milliporezelle gemessen (siehe Abschnitt 1.12.11.3). Die Versuche liefen unter dead-end Bedingungen, d. h. die Versuchsdauer ist damit durch die Volumenabnahme des Feed aufgrund der Probenahme begrenzt. Diese einfache Methode dient zur ersten Charakterisierung einer Membran im Labormaßstab. Für die Versuche wurden Kompositmembranen mit PIM-Polymeren als selektiver Trennschicht auf verschiedenen Trägern verwendet. Die selektive Schicht wurde durch dip-coating der Trägermembran in THF-Lösung erhalten. Die Kompositmembranen unterschieden sich in weiteren Parametern, die in Tabelle 28 aufgeführt sind:

Tabelle 28. Zusammenstellung der Parameter zur Herstellung der Kompositmembranen

Konzentration	0,3 – 3,0 %
selektive Trennschicht	PIM-1, ausgewählte Copolymere dieser Arbeit, CO4-100
Lösemittel der Beschichtungslösung	THF, CHCl ₃ , THF/Ethylacetat,
Träger	PAN, PANGMA, PVDF

Von den Kompositmembranen wurden die Lösemittelflüsse in n-Heptan, Ethanol, Aceton und Toluol gemessen. Die Ergebnisse der bisher erfolgreichsten Nanofiltrationsversuche sind in Tabelle 29 zusammen gestellt:

Tabelle 29. Ergebnisse der Flussmessungen.

	Polymer	n-Heptan l/m² h bar	Ethanol l/m² h bar	Aceton l/m² h bar	Toluol l/m² h bar
PAN	PIM-1	7,4	2,3	71,4	20,0
	CO1-40	5,0	2,8	19,2	9,5
	CO4-100	11,0	8,3	106	41,0
PANGMA	PIM-1	n.a.	n.a.	n.a.	14,0
PVDF	PIM-1	7,7	n.a.	27,9	10,7

Die Konzentration der THF-Lösung betrug für die Beschichtung der PVDF-Membran 1,5 % und für PAN und PANGMA jeweils 1 %. Somit waren mittlere Konzentrationen der Beschichtungslösung im Vergleich zum in Tabelle 29 genannten Bereichs vorteilhaft, um geeignete Flüsse zu erhalten. Zu niedrige Konzentrationen erhöhten die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Fehlstellen in der selektiven Schicht, so dass zwar ein hoher Fluss aber ein geringer Rückhalt erreicht wurde. Zu hohe Konzentrationen reduzierten den Lösemittelfluss erheblich; eine industrielle Anwendung verlangt jedoch möglichst hohe Flüsse.

In Aceton wurden, unabhängig vom Träger und Polymer, die höchsten Flüsse, in Ethanol die niedrigsten Flüsse gemessen. Die Kompositmembran mit CO4-100 als selektive Trennschicht zeigte die höchsten Flüsse in allen untersuchten Lösemitteln.

1.10.3.3 Rückhaltemessungen

Die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität sollen als Membranmaterialien für die Abtrennung von Homogenkatalysatoren verwendet werden. Die Rückhaltung von Homogenkatalysatoren mit Membranen ist von großem Interesse [103, 104], da viele organische Synthesen mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt werden. Der Katalysator ist aufgrund des verwendeten Edelmetalls aber auch aufgrund der Liganden häufig sehr teuer. Die Abtrennung und Wiederverwendung würde daher enorme Kosten und Energie sparen. Um die Membranleistung beurteilen zu können, wurden die ersten Untersuchungen mit einer Modellverbindung durchgeführt. Dazu wurde Hexaphenylbenzol (HPB) ausgewählt, was in der Form annähernd einem dekorierten Katalysatorsystem entspricht. Abbildung 55 zeigt die Struktur von Hexaphenylbenzol:

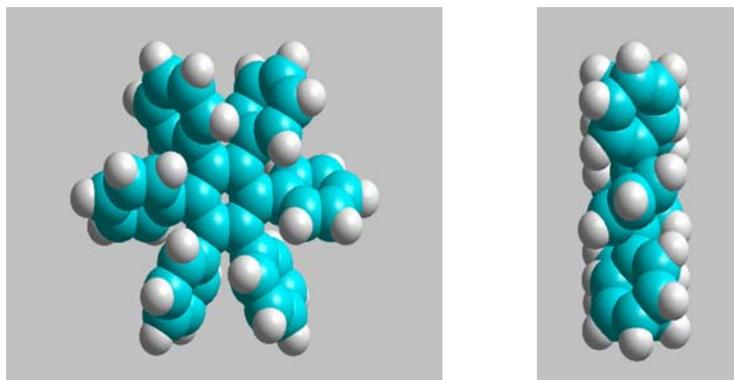
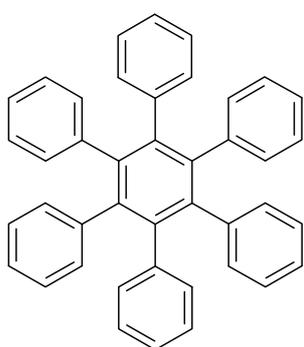


Abbildung 55. Hexaphenylbenzol (HPB).

Die dreidimensionale Darstellung von HPB in Abbildung 55 zeigt, dass die Phenylringe wie die Blätter einer Windmühle um den inneren Benzolring angeordnet sind. Eine Drehung um die Einfachbindung ist nur sehr schwer möglich, da größere Energie nötig ist, um die sterische

Hinderung der Phenylringe untereinander zu überwinden. Daher handelt es sich bei dieser Verbindung um eine äußerst starre Struktur, was für die Rückhaltmessungen von Vorteil ist, da Konformationsänderungen, welche den Rückhalt beeinflussen können, aufgrund der Energiebarriere unwahrscheinlich sind. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass das Molekül aufgrund des durchgängig aromatischen Systems im UV-Licht quantitativ detektiert werden kann.

Die Messungen verliefen analog der Messung der Lösemittelflüsse im dead-end-Betrieb. Unter dead-end-Bedingungen vergrößert sich die Konzentration der Feedlösung während der Messung, da die Modellverbindung durch den Rückhalt aufkonzentriert wird. Die Konzentration von HPB in der Feedlösung betrug max. 10mg/l, andernfalls war während der Messungen durch Aufkonzentrierung eine Fällung des HPB zu beobachten.

Die Rückhaltmessungen wurden vorwiegend in n-Heptan durchgeführt. Besondere Beachtung ist dabei dem relativ kleinen Unterschied zwischen den Molmassen von HPB ($M = 534,71 \text{ g/mol}$) und n-Heptan ($M = 100 \text{ g/mol}$) zu schenken. Die Rückhaltung wurde nach

$$R = 1 - \frac{c_{\text{Permeat}}}{c_{\text{Retentat}}} \cdot 100 \% \quad (34)$$

bestimmt, wobei c_{Permeat} die Konzentration an HPB im Permeat und c_{Retentat} die Konzentration an HPB im Retentat bedeuten.

Die Bestimmung der Konzentrationen von HPB im Feed, Permeat und Retentat erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie bei 249 nm und es wurde eine Methode entwickelt, die Konzentrationen im Feed, Retentat und Permeat mittels Gelpermeationschromatographie zu bestimmen. Ein Beispiel für eine Auswertung mittels GPC ist in Abbildung 56 dargestellt.

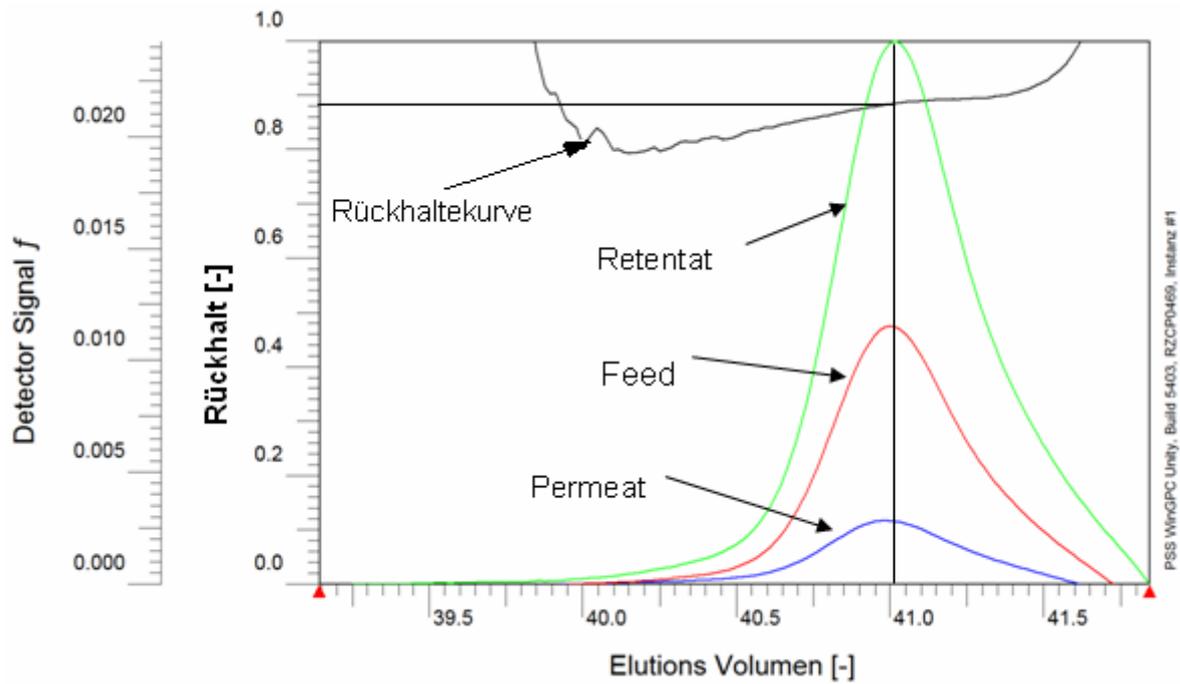


Abbildung 56. Auswertung der Rückhaltemessungen mittels GPC in THF.

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich, werden Kurven für das Retentat, Feed und das Permeat erhalten. Die Fläche unter den GPC-Kurven entspricht der Konzentration in der jeweiligen Fraktion. Aus dem Verhältnis der Flächen kann anschließend die Rückhaltung berechnet werden. Die Rückhaltemessungen wurden zuerst in n-Heptan, später auch in Lösemitteln wie Methanol, Ethanol und Toluol durchgeführt.

Wie in Abschnitt 1.10.3.2 dargestellt, wurden die Kompositmembranen auf unterschiedlichen Trägern hergestellt und in Rückhaltemessungen mit n-Heptan als Lösemittel untersucht. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse, die für PIM-1 und ausgewählte Polymere dieser Doktorarbeit erhalten wurden:

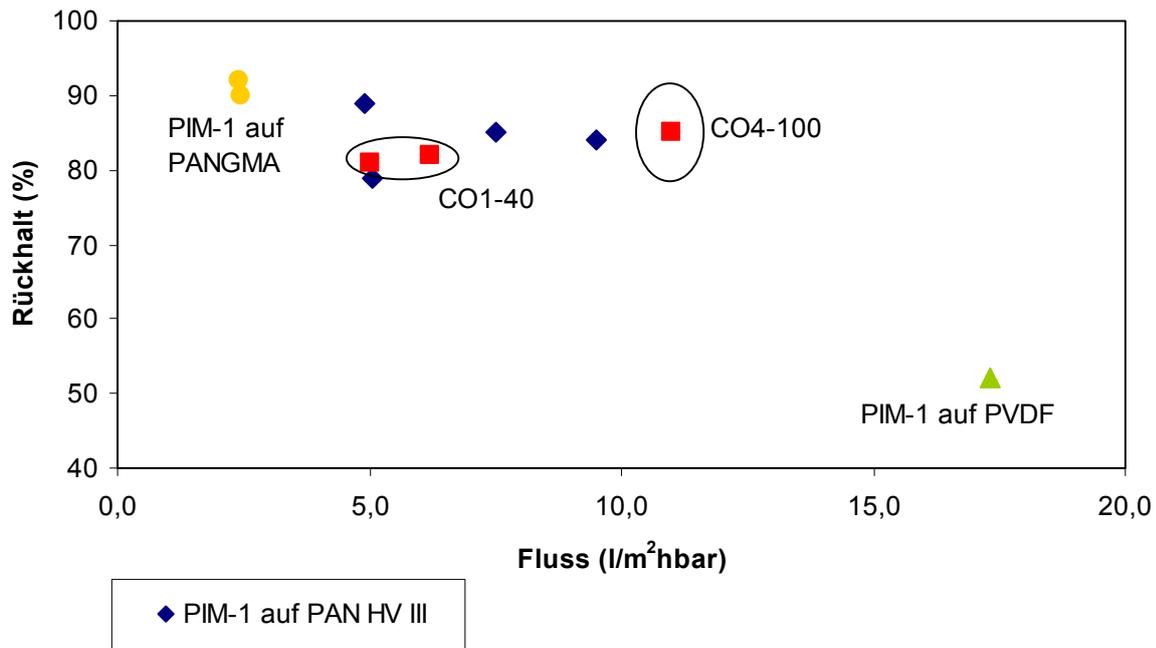


Abbildung 57. Ergebnisse der Rückhaltemessungen auf verschiedenen Trägern – Messungen in n-Heptan.

Die graphische Darstellung in Abbildung 57 zeigt für die Kompositmembran PIM-1/PANGMA Rückhalte von über 90 % aber im Vergleich zu den anderen Kompositmembranen einen sehr niedrigen Fluss ($< 3 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$). Mit der Kompositmembran PIM-1/PVDF werden sehr hohe Flüsse erreicht ($> 15 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$) aber ein relativ niedriger Rückhalt ($< 60 \%$). PVDF ist ein sehr hydrophobes Polymer – die Wechselwirkungen zur PIM-Trennschicht sind damit sehr schwach. Bei diesem Träger besteht die Gefahr, dass sich die selektive Schicht ablöst und Fehlstellen entstehen. Dies führt zu einem geringen Rückhalt, wie es bei der Kompositmembran in der oben gezeigten Graphik geschehen ist. Die Kompositmembranen mit dem PAN-Träger erreichen mittlere bis hohe Flüsse und Selektivitäten von mind. 80 %, welche damit sehr hoch sind. Der PAN-Träger ist für die Herstellung der Kompositmembranen somit am besten geeignet. Die besten Ergebnisse wurden mit der Kompositmembran CO4-100/PAN erreicht. Der Fluss ist im Vergleich zu den übrigen PAN-Kompositmembranen deutlich höher und es wird zudem ein vergleichbarer Rückhalt erzielt.

In Abbildung 58 ist der Vergleich der Ergebnisse aus den Rückhaltemessungen zwischen ausgewählten PIM-Kompositmembranen und der kommerziell erhältlichen Membran STARMEM[®] 240 dargestellt. STARMEM[®]-Membranen werden bereits erfolgreich in der organophilen Nanofiltration in industriellen Prozessen eingesetzt [105] und sind ein Maßstab bei der Entwicklung von Membranen für die organophile Nanofiltration.

Die Rückhaltemessungen wurden in n-Heptan durchgeführt. Als Trägermembran für die PIM-Polymere (CO1-50, PIM-1) wurde PAN verwendet.

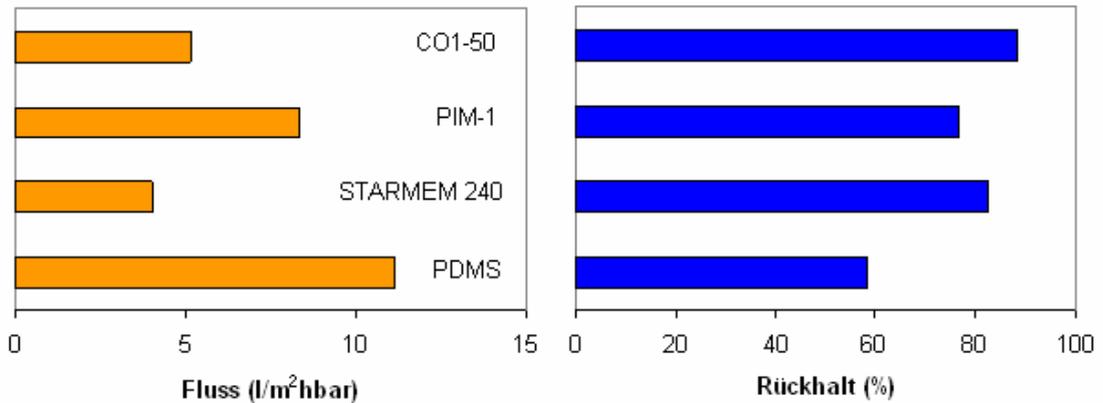


Abbildung 58. HPB-Rückhaltung aus n-Heptan und Lösemittelfluss verschiedener Membranen.

Der Vergleich der PIM-1-Kompositmembran aus Abbildung 58 mit der Membran STARMEM[®] 240 zeigt, dass ein deutlich höherer Fluss bei nahezu gleich bleibendem Rückhalt erreicht wird. Auch die Kompositmembran mit CO1-50 als selektiver Schicht zeigt eine Verbesserung gegenüber STARMEM[®] 240. Es werden ein höherer Rückhalt und ein höherer Fluss erreicht. Gegenüber PDMS zeigen die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität einen geringeren Fluss, aber auch einen deutlich höheren Rückhalt. Der Fluss der PIM-1-Membran ist jedoch im Vergleich zur PDMS-Membran immer noch sehr hoch.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich sagen, dass die PIM-1-Kompositmembranen gegenüber der kommerziell erhältlichen STARMEM[®]-Membran konkurrenzfähig sind.

Der Einsatz der organophilen Nanofiltration in der Industrie ist in vielen Bereichen möglich. Oft verwendete Lösemittel sind z. B. Methanol, Ethanol und Toluol. Aus diesem Grund wurden Vergleichsmessungen in diesen Lösemitteln angeschlossen. Die Kompositmembranen wurden auf PAN-Trägern hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 veranschaulicht:

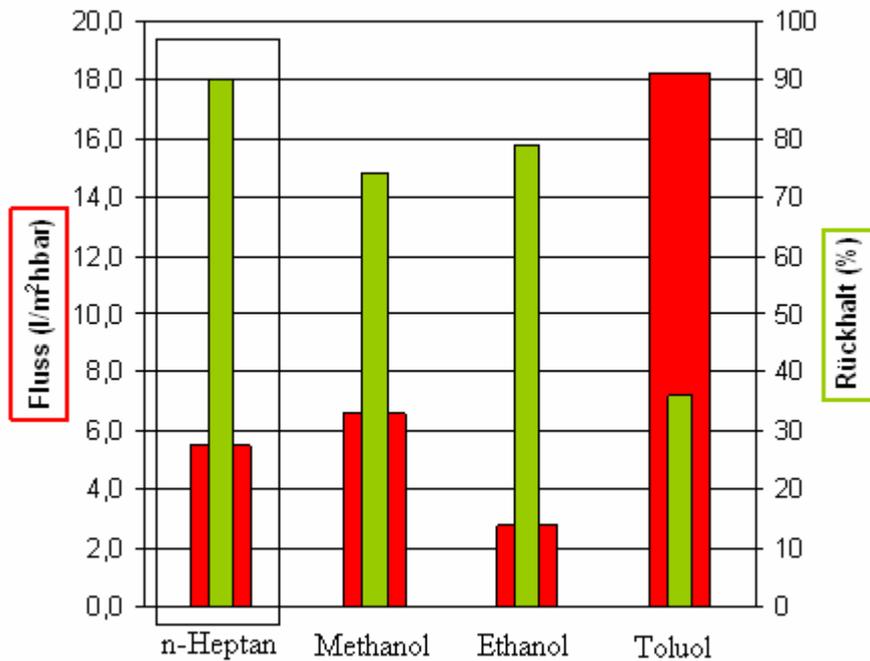


Abbildung 59. HPB-Rückhaltung in verschiedenen Lösemitteln.

Abbildung 59 zeigt, dass der Rückhalt von HPB in den Lösemitteln Methanol, Ethanol und Toluol im Vergleich zu n-Heptan geringer ist. Der niedrigste Rückhalt wurde in Toluol gemessen, was mit der starken Quellung in diesem Lösemittel korreliert. Die Quellung führt zu größeren Zwischenräumen im Polymer, woraus ein erhöhter Fluss, aber ein niedrigerer Rückhalt resultiert. In Kompositmembranen ist eine starke Quellung eher von Nachteil, da die Gefahr besteht, dass sich die Trennschicht vom Trägermaterial ablöst. Der Einsatz von den hier untersuchten PIM-Polymeren in der organophilen Nanofiltration in Toluolsystemen, wo ein hoher Rückhalt gefordert wird, ist unwahrscheinlich.

Die Membranen in der organophilen Nanofiltration können auch durch ihre Molmassenausschlussgrenze charakterisiert werden. Dazu wurde von Toh et al. [106] eine Standardmethode unter Verwendung von niedermolekularem Polystyrol entwickelt. Als Testlösung wurden Mischungen mehrerer Polystyrole unterschiedlicher Molmasse und Lösungen von n-Alkanen verwendet. Die Polystyrol-Testlösungen führten im Vergleich zu n-Alkan-Testlösungen zu gleichmäßigeren Rückhaltekurven.

In dieser Arbeit wurde daher breitverteiltes Polystyrol mit einem Molmassenmittelwert von 1500 g/mol verwendet. Der Rückhalt wurde mittels GPC durch Bestimmung der Molmassenverteilung der einzelnen Proben ermittelt. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 30. Molmassenausschlussgrenzen (MWCO-Werte) für PIM-1 auf verschiedenen Trägern.

Träger	Rückhaltung 90 % (Polystyrol/Toluol)	Rückhaltung 100 % (Polystyrol/Toluol)	Fluss (l/m² h bar)
PAN	1400	3700	10,3
PAN mit PDMS- Zwischenschicht	880	2500	11,5
PVDF	2800	6500	8,8
PANGMA	1200	3300	10,0

In der organophilen Nanofiltration können Moleküle mit einer Molmasse von 200–1000 g/mol abgetrennt werden [106]. Die Ergebnisse in Tabelle 30 liegen entweder oberhalb oder an der Grenze des genannten Molmassenbereichs. Der Vergleich der dort aufgeführten Membranen führt zu dem Ergebnis, dass mit einem PAN-Träger und einer PDMS-Zwischenschicht die niedrigste Molmassenausschlussgrenze erreicht wurde. Erklärt werden kann das Ergebnis mit der Zwischenschicht aus Polydimethylsiloxan. Die Schicht verschließt Defekte im Trägermaterial und erhöht damit den Rückhalt.

In Abbildung 60 und Abbildung 61 sind die Ergebnisse der ersten Langzeittests über 1500 h dargestellt. Die selektive Schicht der hier eingesetzten Kompositmembran bestand aus PIM-1, der Träger aus PAN (blau). Zum Vergleich wurden zusätzliche Langzeittests mit STARMEM[®] 240 (grün) und einem PDMS-Komposit (orange) in Milipore-Zellen durchgeführt. Dazu wurden die Kompositmembranen in die Miliporezelle eingelegt, der Fluss und der Rückhalt bestimmt (siehe Abschnitte 1.12.11.3 und 1.12.11.4), und die Membran anschließend im Lösemittel (n-Heptan) gelagert. Die Ergebnisse wurden in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen so dass sich die Kurvenverläufe in Abbildung 60 und Abbildung 61 ergab.

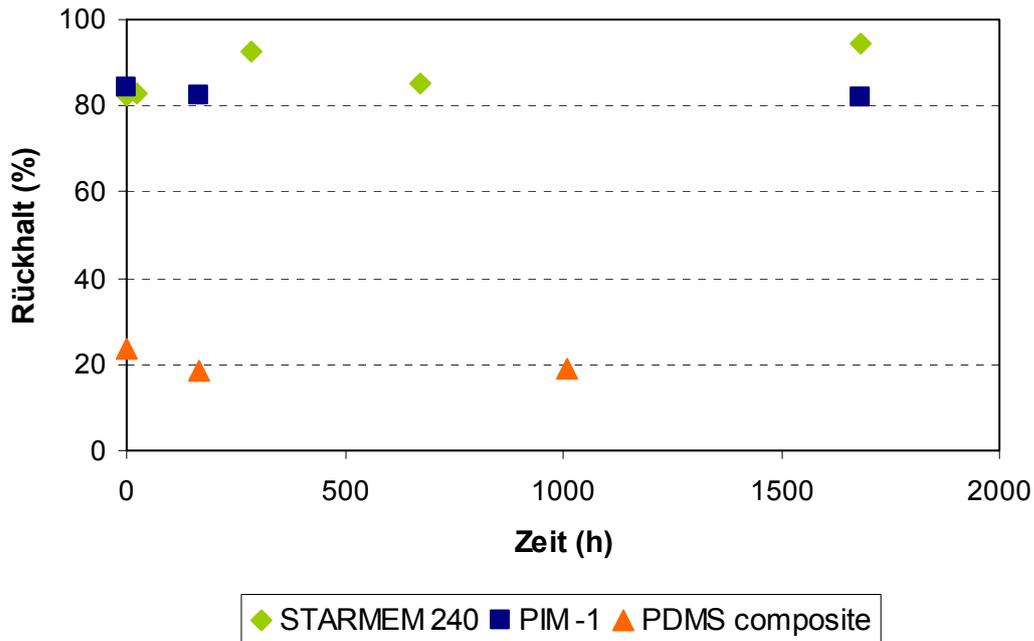


Abbildung 60. Langzeitbetrachtung des Rückhalts von HPB in n-Heptan.

Abbildung 61 zeigt, dass der Rückhalt von PIM-1 (blau) über einen Zeitraum von 1700 h erhalten bleibt. Zudem wird ein ähnlich hoher Rückhalt wie mit der Membran STARMEM[®] 240 erreicht. Der Rückhalt der PDMS-Kompositmembran liegt deutlich niedriger.

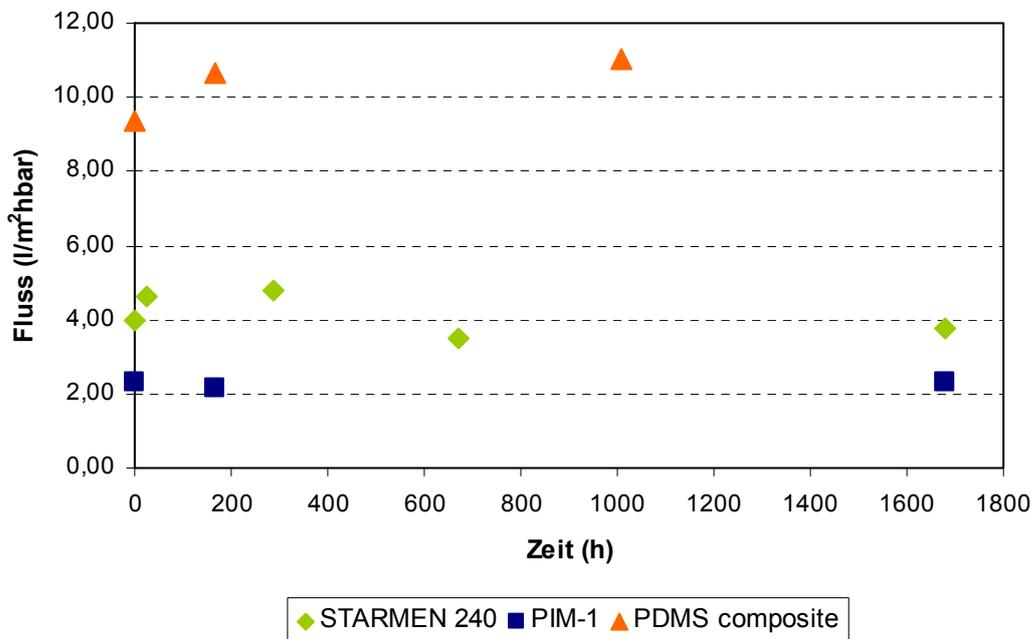


Abbildung 61. Lösemittelfluss in Abhängigkeit der Zeit – Lösung enthält HPB.

Abbildung 61 zeigt, dass der Fluss von PIM-1 (blau) im Vergleich zu STARMEM[®] 240 niedriger ist, aber über den beobachteten Zeitraum gleich bleibt. Demgegenüber zeigt STARMEM[®] 240 (grün) eine Abnahme des Flusses. Vergleichsweise wurde der Fluss einer PDMS-Kompositmembran gemessen. Wie erwartet, liegt der Fluss deutlich höher. Bezüglich der Selektivität stellt diese Membran keine Konkurrenz zu PIM-Membranen sowie zu STARMEM[®]-Membranen dar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität hervorragend für die organophile Nanofiltration geeignet sind. Gegenüber STARMEM[®]-Membranen haben sie das Potenzial, eine echte Alternative auf dem Markt für die organophile Nanofiltration zu werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, neue PIM-Polymere zu synthetisieren, die als technische Membranen zur Stofftrennung eingesetzt werden können. Dazu bedarf es löslicher Polymere, die eine genügend hohe Molmasse besitzen, um die erforderlichen filmbildenden Eigenschaften aufzuweisen. Anschließend sollten die Eigenschaften der Polymere als Membranmaterial in der organophilen Nanofiltration und der Gaspermeation untersucht werden.

Zuerst wurde versucht, die PIM-1-Struktur durch geeignete Reaktionen zu modifizieren, wobei die filmbildenden Eigenschaften erhalten bleiben müssen, um defektfreie Membranen herstellen zu können. Die Modifizierung der PIM-1-Struktur erfolgte durch Bromierungs- und Sulfonierungsversuche sowie durch Hydrolyse der Nitrilgruppe mit anschließender Veresterung. Die Bromierung führte zum Kettenabbau des Polymers, so dass die Filmbildung nicht mehr möglich war. Eine Sulfonierung von PIM-1 war auch mit Sulfonierungsreagenzien verschiedener Stärke nicht möglich. Die Hydrolyse der Nitrilgruppe und die weitere Umsetzung zum Methylester verliefen erfolgreich. Sowohl die freie Carbonsäure als auch der Ester sind jedoch in allen üblichen Lösemitteln unlöslich, quellen aber mit Lösemitteln sehr stark. Deshalb konnten aus den Produkten keine Filme hergestellt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden anschließend neue Polymerstrukturen mit intrinsischer Mikroporosität synthetisiert.

Mittels Polykondensationsreaktionen wurden 9 filmbildende und 13 niedermolekulare nicht-filmbildende Polymerstrukturen synthetisiert. Durch Dichtemessungen und Bestimmung des Van der Waals Volumen mittels HyperChem[®] wurde ein Anteil an freiem Volumen der filmbildenden Polymere von mehr als 20 % bestimmt. Dieser Wert ist sehr gut mit PIM-1 vergleichbar.

Die Molmassenverteilung und die intrinsische Viskosität der Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Aus den Messergebnissen konnte ein Schwellenwert von $M_w \sim 60.000$ g/mol und eine intrinsische Viskosität von $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ermittelt werden, oberhalb derer flexible, mechanisch stabile Filme von 10–150 μm Dicke erhalten werden konnten.

Durch Extraktion von PIM-1 mit DMAc konnten die zyklischen von den linearen Anteilen in zwei Fraktionen getrennt werden. Beide Fraktionen wurden mittels der statischen Lichtstreuung auf ihre Gyrationradien hin untersucht, um Rückschlüsse auf die Geometrie der Teilchen ziehen zu können. Der Gyrationradius der in DMAc unlöslichen Fraktion (cyclischer Anteil) wurde zu 19,5 nm bestimmt, wogegen aufgrund der niedrigen Molmasse

der in DMAc löslichen Fraktion (linearer Anteil) kein geeignetes Zimm-Diagramm und damit auch kein Gyrationradius erhalten werden konnte. Ein Vergleich der Gyrationradien und damit ein Rückschluss auf die Geometrie der Teilchen konnte nicht erreicht werden.

Die Ergebnisse der Gaspermeationsmessungen mit Filmen von 80–120 μm Dicke zeigten, dass die synthetisierten Polymere hohe O_2 -Permeabilitäten von 700–1500 Barrer und O_2/N_2 -Selektivitäten von 2,4–3,4 erreichen. Eine Verbesserung gegenüber PIM-1 wurde nicht erreicht.

Im Bereich der organophilen Nanofiltration wurden Kompositmembranen auf PAN-, PANGMA- und PVDF-Trägern hergestellt, wobei mit PAN als Träger sowohl hohe Flüsse als auch eine gute Rückhaltung erzielt wurden. Die Membranen wurden auf ihr Permeationsverhalten und auf ihren Rückhalt hin untersucht. Die Messungen wurden in n-Heptan, Aceton, Toluol und Methanol durchgeführt. Für die Rückhaltung wurde die Modellverbindung Hexaphenylbenzol, für die Bestimmung der Molmassenausschlussgrenze (MWCO) wurde niedermolekulares, breitverteiltes Polystyrol verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität hervorragend für die organophile Nanofiltration in unpolaren Lösemitteln geeignet sind.

Zukünftige Arbeiten sollten sich mit der Modifizierung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität beschäftigen. Durch die Modifizierung bereits bestehender Polymerstrukturen könnten die Membraneigenschaften weiter verbessert werden. Besonders die während dieser Doktorarbeit synthetisierten bromhaltigen Polymere stellen ein geeignetes Ausgangsmaterial dar, da an der C-Br-Bindung vielfältige Reaktionen, wie z. B. die Suzuki-Kupplung, durchgeführt werden können.

Die Synthese weiterer Polymere mit intrinsischer Mikroporosität mit filmbildenden Eigenschaften würde zudem die Auswahl an potentiellen Membranpolymeren erhöhen.

5 Experimenteller Teil

1.11 Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lösemittel und Chemikalien sind in der nachstehenden Tabelle 31 zusammen gestellt. Die Comonomere CO1 und CO2 wurden innerhalb der Arbeitsgruppe PMS von Frau Dr. Bengtson synthetisiert, wobei die Zusammensetzung mittels NMR-Spektren und Elementaranalysen bestätigt wurde.

Tabelle 31. Verwendete Chemikalien.

Substanz	Herkunft	Vorbehandlung
Brom	Merck	-
Chloroform (GPC)	ACROS Organics	-
9,10-Ethanoanthracene-2,3,6,7-tetrol (CO1)	Dr. Bengtson, GKSS	-
5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3',7,7'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan (CO2)	Dr. Bengtson, GKSS	-
Diazald	Aldrich	-
Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB)	Lanxess	Sublimation bei 80 °C bei < 1 mbar
Diisopropylethylamin (DIPEA)	Aldrich	-
Dimethylformamid	Merck	Molsieb
Fluorinert FC 77		-
Hexamethyldisilazan	Merck	-
Kaliumcarbonat	Merck	fein gemörsert, VTS, 50 °C
Kaliumhydroxid	Merck	-
Methanol	Merck	-
N,N-Dimethylacetamid (DMAc)	Merck	-
N-Methylpyrrolidin-2-on (NMP)	Merck	-
Pentamethylpiperidin (PMP)	Fluka	-
Polystyrolstandards	PSS	-
Tetrafluorcyanopyridin (TFCP)	Aldrich	-
Tetrafluorcyanopyridin CO4	Aldrich	-
Tetrafluorditrifluormethylbenzol (TFTB) CO5	Fluka	-
Tetrahydrofuran	Merck	-
5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTsBI)	ABCR	VTS, 50 °C
Tetramethylpiperidin (TMP)	Aldrich	-
Trifluoressigsäure (TFA)	Aldrich	-

1.12 Messmethoden und Geräte

1.12.1 NMR-Spektroskopie

Die chemische Struktur der synthetisierten Polymere und Monomere wurde mittels ^1H - und ^{13}C - Spektren untersucht. Dazu diente ein 300 MHz NMR-Spektrometer von Bruker (Bruker Avance 300). Die Relaxationszeit bei ^1H -NMR-Spektren betrug 2 s und bei ^{13}C -Spektren 12 s (45 ° Puls). Als Probenkopf wurde ein 5 mm TXI eingesetzt. Als Software diente Topspin 1.3 und 2.1. und zur Nachbearbeitung der Spektren MestReNova, Version 5.1.1-3092.

Für die Auswertung der NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

s(b)	(breites) Singulett
d	Duplett
m	Multiplett

Als Lösemittel dienten deuteriertes Chloroform, Dimethylsulfoxid oder Methanol. In den Auswertungen ist das verwendete Lösemittel in Klammern angegeben. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) eingesetzt.

1.12.2 Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Gerät Equinox 55 der Firma Bruker mit einer ATR-Zelle der Firma Smiths Detection. Durch Einsetzen verschiedener Stempel konnten Flüssigkeiten (konkave Grundfläche) und Feststoffe (ebene Grundfläche) untersucht werden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der Software OPUS, Version 5.0 und Version 6.0. In den Auswertungen kommen folgende Abkürzungen vor, welche die Schwingungsbanden beschreiben: sb – sehr breit, m – mittel, s – stark

1.12.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Charakterisierung der Polymere wurde die Gelpermeationschromatographie angewendet. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 62 dargestellt.

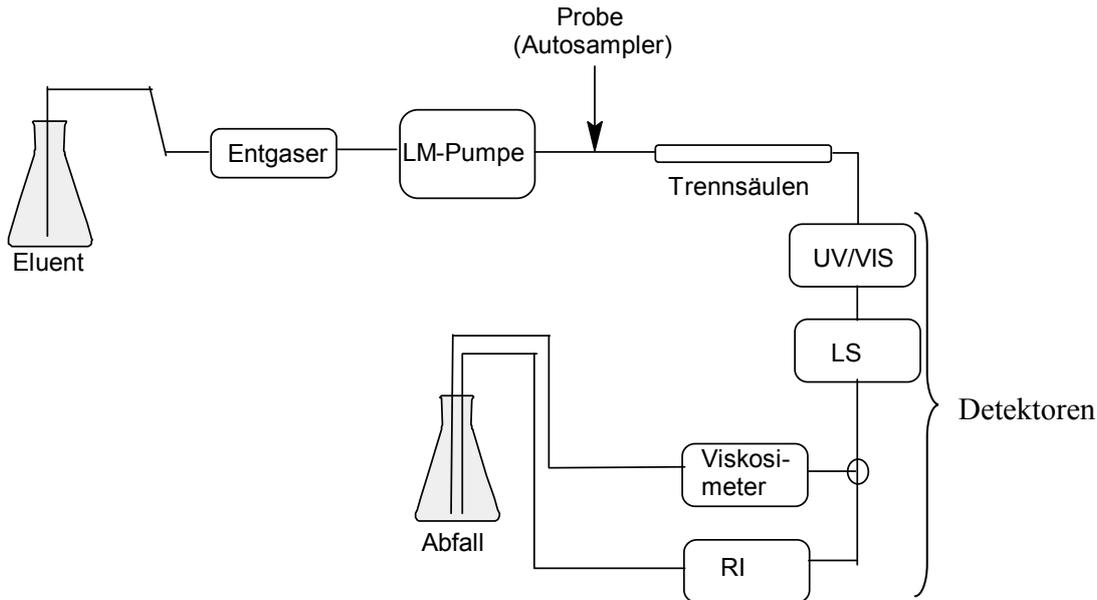


Abbildung 62. Schematischer Aufbau der verwendeten GPC-Anlage.

Das Splitverhältnis des Eluenten wurde durch unterschiedlich lange Stahlkapillaren erreicht. Vom Lichtstreuendetektor ausgehend zum RI- und Viskositätsdetektor beträgt das Verhältnis 45 : 5. Die genaue Gerätebezeichnung der einzelnen Bauteile der GPC-Anlage ist in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32. Bezeichnung und Herkunft der verwendeten Geräte in der GPC-Anlage.

GPC-Bestandteil	Gerätebezeichnung
Entgaser	GAT GmbH, uniflows
LM-Pumpe	Knauer HPLC-Pumpe 64
Autosampler	Waters 717 plus
Säulen	PSS SDV 5 μ Guard (Vorsäule) PSS SDV 5 μ 10 ³ PSS SDV 5 μ 50 PSS SDV 5 μ 10 ⁵
Detektoren	UV/VIS Detektor S 3240 280 nm Lichtstreuer PSS SLD 7000/BI-MwA, 657 nm Shodex RI 101 Viscosimeter Modell 200 (Viscotek)

Das GPC-System wurde mit Polystyrol enger Molmassenverteilung kalibriert. Für die Auswertung von PIM-1 mittels Lichtstreuung war die Bestimmung des Brechungsindexinkrementes notwendig (Abschnitt 1.12.5). Die nachstehende Zusammenstellung gibt einen kurzen Überblick über die verwendeten Messparameter:

Laufmittel:	Chloroform mit Chlorbenzol als interner Standard (100 ml CHCl ₃ + 150 µl Chlorbenzol)
Fluss:	1 ml/min
Probenkonzentration:	5 mg/ml
Injektionsvolumen:	40 µl, Injektion erfolgte mit Autosampler
Detektion:	(UV/Vis), Lichtstreuung (LS), Brechungsindex (RI), Viskosimeter

Die Messungen wurden mit dem Softwarepaket WinGPC Unity der Firma Polymer Standard Service (PSS) ausgewertet.

1.12.4 Extraktion der linearen Anteile

0,17 g PIM-1 wurde in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit ca. 5 ml DMAc versetzt. Nach einer Durchmischung von ca. 30 min wurde der unlösliche Bestandteil abzentrifugiert (15–20 min, volle Leistung). Der Überstand wurde mit einer Glaspipette abgenommen und der Bodensatz mit 5 ml frischem DMAc versetzt und erneut durchmischt. Der Vorgang wurde 10 mal wiederholt. Der DMAc-Überstand wurde zu keiner Zeit klar aber die Farbe änderte sich von floureszierend-gelb zu einem hellen gelb. Nach der letzten Extraktion wurde der Bodensatz 2 mal mit MeOH ausgewaschen (1. MeOH, 2. Durchmischen, 3. Zentrifugieren) und der Rückstand anschließend im Umlufttrockenschrank bei 70 °C über Nacht getrocknet. Der abgetrennte Teil mit den linearen Bestandteilen wurde am Rotationsverdampfer eingengt, anschließend mit Methanol aufgenommen und erneut eingengt. Der Rückstand wurde ebenfalls im Umlufttrockenschrank bei 70 °C getrocknet.

1.12.5 Bestimmung des Brechungsindexinkrementes

Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrementes diente das scanning refractometer BI-DNDCW der Firma Brookhaven Instruments Corporation. Für die Messungen wurde PIM-1 vorher über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C und einem Druck von < 10 mbar getrocknet. Für die Messung wurden 7 Konzentrationen hergestellt: 1 g/ml, 1,3 g/ml, 2 g/ml, 2,3 g/ml, 3,5 g/ml, 5 g/ml, 6,5 g/ml. Die genaue Konzentration wurde ermittelt, indem das Polymer und das Lösemittel eingewogen wurden. Über die Dichte des Chloroforms von 1,498 g/ml bei 20 °C wurde anschließend das Volumen des Lösemittels bei Raumtemperatur berechnet. Neben den Lösungen bekannter Polymerkonzentration wurde eine Blindprobe mit Chloroform vermessen, die vor der ersten Probe und nach der letzten Probe injiziert wurde um

die Basisliniendrift ausgleichen zu können. Die Messtemperatur betrug 30 °C und es wurde bei einer Laserwellenlänge von 633 nm gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der zugehörigen BI-DNDCW-software Version 3.28.

1.12.6 Säulenchromatographie

Für die Trennung wurden Säulen mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Länge von 20 cm verwendet. Die Säulen enthielten im unteren Teil poröse Fritten. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 100 der Firma Merck mit einem Korndurchmesser von 0,063–0,200 nm verwendet. Auf einen kleinen Teil des für die Trennung verwendeten Kieselgels wurde die zu trennende Substanz als Lösung aufgesogen. Das Lösemittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert, bis das Kieselgel-Produkt-Gemisch trocken war. Das übrige Kieselgel wurde in der mobilen Phase aufgeschlämmt und luftblasenfrei in die Säule gefüllt. Auf das Kieselgel wurde das trockene Kieselgel-Substanzgemisch gegeben und abschließend mit feinem Seesand (mit Säure gereinigt und gegläht) abgedeckt, um Aufwirbelungen der Kieselgelschicht zu vermeiden. Die verwendeten Laufmittel sind in den entsprechenden Versuchsdurchführungen angegeben.

1.12.7 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel F254 beschichtete Alufolienplatten (20 x 20 cm), welche in 5 x 10 cm große Rechtecke geschnitten wurden, verwendet. Die DC-Aufnahmen wurden unter Kammersättigung durchgeführt. Die Auswertung erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm. Die Zusammensetzung der Laufmittelgemische ist in den entsprechenden Versuchsbeschreibungen angegeben.

1.12.8 Dickenmessung

Zur Dickenmessung der Polymerfilme diente ein magnetinduktives Verfahren gemäß DIN 50981. Dafür wurde das Gerät DELTASCOPE[®] MP2C von der Firma Fischer verwendet. Für die Dickenmessung wurden mindestens 10 Messungen an verschiedenen Stellen des Films aufgenommen. Das Gerät ermittelte automatisch den Durchschnittswert, die Standardabweichung, und den größten und kleinsten Messwert. Für weitere Messungen wurde der ermittelte Durchschnittswert der Filmdicke verwendet.

1.12.9 Gaspermeabilitätsmessungen

Für die Gaspermeabilitätsmessungen musste zuerst ein Film aus dem Polymer hergestellt werden. Dazu wurden 0,5–0,6 g in Methanol gewaschenes und getrocknetes Polymer eingewogen und mit Chloroform zu einer 5 %-igen Lösung verdünnt. Die Lösung wurde gerührt und anschließend durch einen Metallfilter auf einen Teflonteller mit einem Durchmesser von 8 cm gegossen. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines leichten Stickstoffstroms unter einer Glocke langsam abgedampft. Der Film wurde anschließend über Nacht in Methanol gelegt und eine weitere Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C bei ca. 10 mbar getrocknet.

Von dem so vorbehandelten Film wurde mit einer Stanzapparatur der Firma Schmidt Feintechnik GmbH ein kreisförmiges Stück mit einem Durchmesser von 4,7 cm ausgestanzt.

Die Gaspermeabilitäten wurden in einer von der GKSS entwickelten Apparatur bei 30 °C gemessen. Das Schema der Messapparatur ist in Abbildung 63 dargestellt:

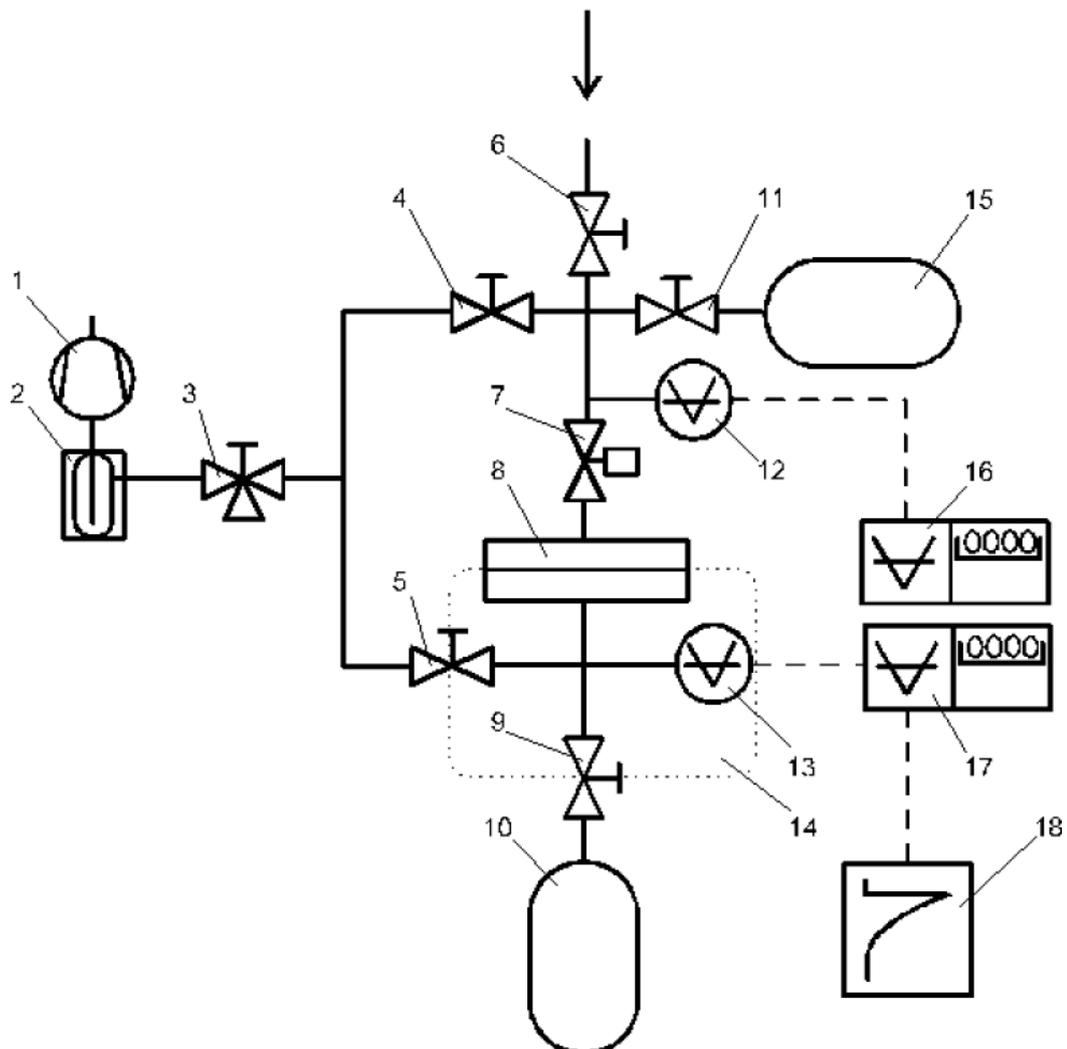


Abbildung 63. Schema der Gaspermeationsapparatur.

Die Bestandteile der Messapparatur sind:

1	Turbomolekularpumpe (ölfrei), mit Membranvorpumpe (Fa. Pfeiffer)
2	Sicherheitsventil
3,4,5,7,9,11	Kontrollventile
6	Manuelles Ventil für den Gaseinlass
8	Membranzelle
15	Feedgasbehälter
14	Permeatvolumen
10	optionales Permeatvolumen
12	Drucksensor der Feedseite (0,001–1 torr)
13	Drucksensor der Permeatseite (0,001–13 torr)
16,17,18	Datenübertragung zum Computer

Vor der Messung wurde die Dicke des Films bestimmt (Abschnitt 1.12.8). Der ausgestanzte Film hatte eine Fläche von $33,48 \text{ cm}^2$. Er wurde zusammen mit einem O-Ring (zur Abdichtung) in die Membranzelle gelegt. Anschließend wurde die Apparatur evakuiert. Dabei wurde zuerst der Druck der Permeatseite durch Öffnen von V5 und V3 reduziert und anschließend der Druck der Feedseite durch Öffnen der restlichen Ventile reduziert. Die Anlage wurde über Nacht mit einer ölfreien Turbomolekularpumpe evakuiert.

Es wurden 6 verschiedene Gase nacheinander bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ vermessen: Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Methan. Der Feeddruck zu Beginn der Messung betrug für Helium und Wasserstoff 150 mbar, für die anderen Gase 400 mbar. Vor jedem Wechsel des Messgases wurde für mind. 6 time-lags evakuiert, um das gesamte Gas aus dem Film zu entfernen. Beim Wechsel des Gases wurde das Ventil V11 geöffnet während alle anderen Ventile geschlossen blieben. Durch langsames Öffnen des manuellen Ventils V6 wurde soviel Messgas eingelassen, bis der entsprechende Feeddruck (ca. 150 bis ca. 400 torr) angezeigt wurde. Anschließend wurden das manuelle Ventil und V6 geschlossen. Nun wurden die Gasleitungen zwischen V4, V7 und V11 evakuiert, indem V4 und anschließend V3 geöffnet wurde. Nach Öffnen der Ventile V9, V5 und V3 wurden weitere 10 min evakuiert. Danach konnte die nächste Messung gestartet werden.

Die Messdatenerfassung erfolgte mit einem für diese Anlage entwickelten LabView Programm. Von jedem Gas wurden drei Einzelbestimmungen durchgeführt. Zwischen den

einzelnen Zyklen wurde die Apparatur automatisch für eine Zeit von mind. sechs time-lags evakuiert.

Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Messergebnisse wurde 1996 von A.M. Shishatskii et al. eingehend betrachtet, so dass an dieser Stelle nur auf die Literatur verwiesen wird [107].

1.12.10 Dichtemessungen

Zur Messung der Dichte wurden die Filme verwendet, die auch in den Gaspermutationsmessungen untersucht wurden. Dazu dienten eine Analysenwaage von Sartorius (Modell R 200 D), und ein Dichtebestimmungsset YDK 01, welches anstelle des Waagentellers eingebaut wurde. Abbildung 64 zeigt schematisch den Aufbau dieser Anordnung.

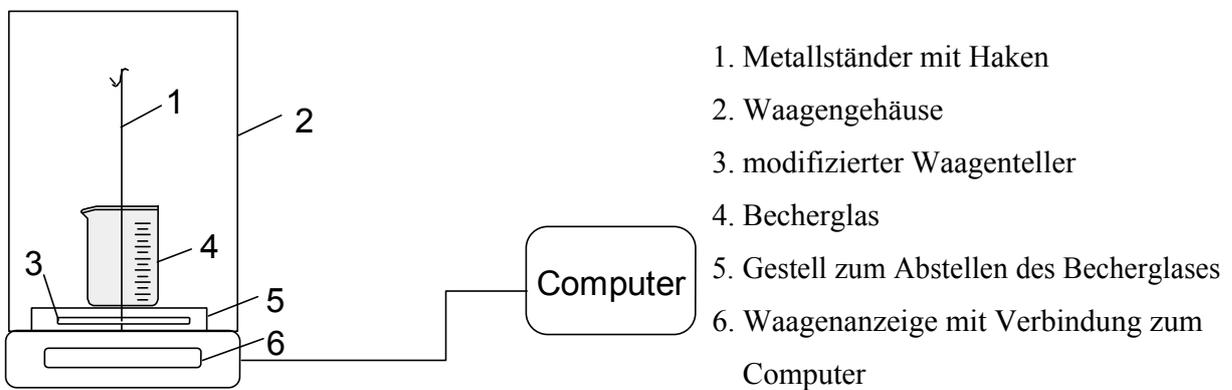


Abbildung 64. Aufbau der Messvorrichtung zur Dichtemessung.

Die Waage ist mit einem Computer verbunden, so dass die Messwerterfassung über einen längeren Zeitraum erfolgen konnte. Zuerst wurde die Masse des ausgestanzten Polymerfilms in Luft mit einer Analysenwaage über einen Zeitraum von 30 min bestimmt. Anschließend wurde der Waagenteller gegen den Aufsatz zur Dichtebestimmung ausgetauscht. Zur Dichtebestimmung des Fluorinerts wurde ein geeichter Glaskörper in den Haken des Gestells gehängt und die Masse bestimmt. Der Glaskörper wurde entnommen und ein 250 ml Becherglas, gefüllt mit ca. 200 ml Fluorinert FC 77, auf den Tisch der Vorrichtung in der Waage gestellt. Der Glaskörper wurde erneut eingehängt und dabei vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Masse wurde anschließend über 10 min gemessen. Nach der Messung wurde der Glaskörper entnommen und ein Metallkreuz zum Untertauchen des Films eingehängt. Mit einer Pinzette wurde der Film unter dieses Metallkreuz gedrückt um ihn zu

fixieren. Abschließend wurde die Masse des Films im Fluorinert über einen Zeitraum von 20 min gemessen. Die Dichte wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_{(Film)} = \frac{W_{(Film)} \cdot \rho_{(FC77)}}{W_{(Film)} - W_{(FC77)}} = \frac{g \cdot g}{cm^3 \cdot g} = \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (35)$$

In Formel 35 bedeuten:

ρ_{Film} – Dichte des Films $\frac{g}{cm^3}$

ρ_{FC77} – Dichte des Fluorinerts FC 77 (ca. $1,77 \frac{g}{cm^3}$)

W_{Film} – Masse des Films in g

W_{FC77} – Auftriebskraft des Films in FC 77 in g

1.12.11 Nanofiltration

1.12.11.1 Herstellung der Kompositmembranen

Die Nanofiltrationsmessungen wurden mit Kompositmembranen durchgeführt. Die Kompositmembranen wurden durch Dip-coating hergestellt. Dazu wurde ein lösemittelstabiler Träger auf die in Abbildung 65 dargestellten Rollen 1, 2 und 3 gespannt. Die Rollen wurden durch einen Motor angetrieben. Der Träger wurde auf diese Weise langsam in Pfeilrichtung bewegt und anschließend soweit in die Polymerlösung getaucht, dass dieser gerade die Flachmembran benetzte.

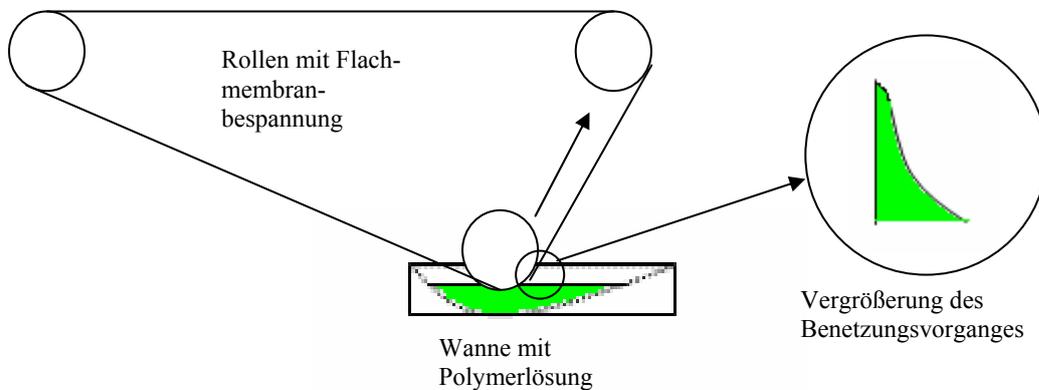


Abbildung 65. Laborapparatur zur Herstellung der Kompositmembranen.

Die auf diese Weise beschichteten Träger wurden zum Trocknen unter den Abzug gehängt. Nach dem Trocknen wurden kreisrunde Membranstücke mit einer Fläche von $33,48 \text{ cm}^2$, wobei auf defektfreie Flächen zu achten war, ausgestanzt.

1.12.11.2 Versuchsaufbau für die Nanofiltration

Die Nanofiltrationsmessungen wurden in einer 300 ml Millipore-Zelle durchgeführt. Damit wurden Lösemittelflüsse und Rückhaltungen bestimmt. In Abbildung 66 ist ein Foto der Versuchsanordnung dargestellt.

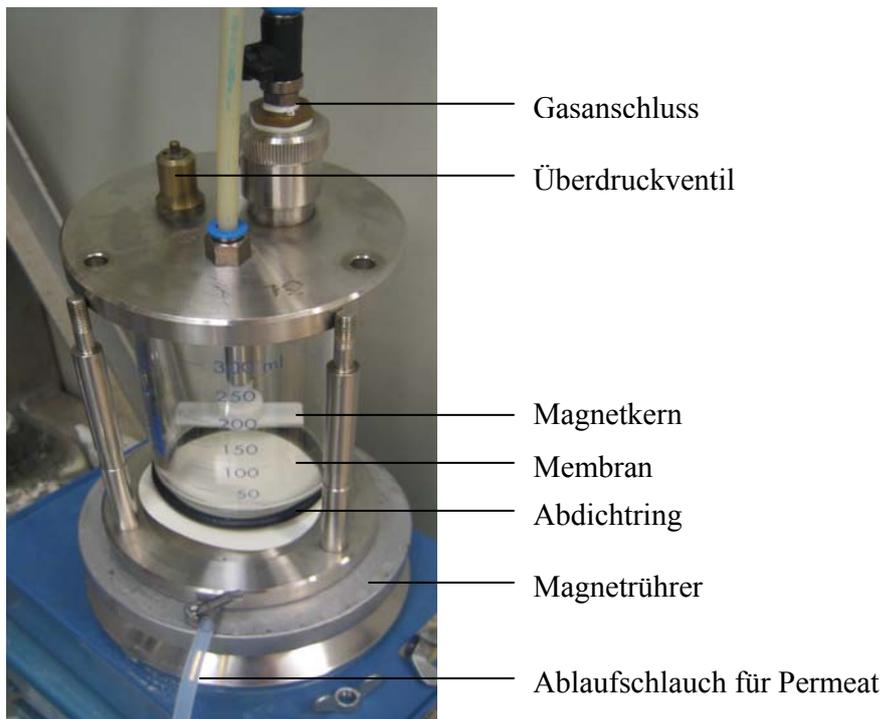


Abbildung 66. Millipore Zelle.

1.12.11.3 Messung der Lösemittelflüsse

Die zu messende Membran wurde einen Tag vorher in das zu messende Lösemittel eingelegt. Die feuchte Membran wurde anschließend in der Millipore-Zelle, welche mit einem O-Ring abgedichtet wurde, fixiert. Dabei blieb eine effektive Membranfläche von ca. $33,48 \text{ cm}^2$ übrig. Ca. 150 ml des zu messenden Lösemittels wurden eingefüllt und die Zelle mit dem Deckel verschlossen. Für die Messung wurde, je nach Lösemittelfluss, auf die Lösemitteloberfläche ein Stickstoffdruck von max. 5 bar angelegt. Der Ablaufschlauch reichte in einen Messzylinder, mit dem die Menge des Permeats bestimmt werden konnte. Nach einem Vorlauf von 50 ml wurde die Zeit bestimmt, in der ein Volumen von 10 ml des Lösemittels durch die Membran trat. Für die Berechnung wurde die nachstehende Formel verwendet:

$$Fluss = \frac{V}{A \cdot t \cdot p} = \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] \quad (36)$$

In Formel 36 bedeuten:

- V - Volumen des Permeates im beobachteten Zeitraum
- t - Zeit in Stunden
- A - effektive Membranfläche in m^2
- p - Druck in bar

1.12.11.4 Durchführung der Rückhaltemessungen

In die Millipore-Zelle wurde die im Lösemittel vorbehandelte Membran eingelegt und mit einem O-Ring abgedichtet. In das Gefäß wurden anschließend ca. 300 ml einer Lösung von Hexaphenylbenzen, gelöst in verschiedenen Lösemitteln, gegeben. Mit dem Deckel wurde die Zelle druckdicht verschlossen. Es wurden Lösungen von Hexaphenylbenzol (HPB) in n-Heptan ($c = 10 \text{ g/l}$), Aceton, Methanol, Ethanol und Toluol vermessen. Vor Beginn der Messung wurde der Gehalt an Hexaphenylbenzen in der Lösung mittels UV/Vis-Spektroskopie bei 249 nm oder mittels GPC bestimmt. Nach Anlegen eines Druckes von 5 bar wurden 50 ml Permeat abgenommen. Anschließend wurden Fraktionen von je 10 ml gesammelt und zur Bestimmung des Lösemittelflusses die Zeit notiert bis 10 ml Permeat vorlagen. Nach jeder Fraktion wurde die Konzentration an HPB in der Messzelle, d. h. im Retentat, und im Permeat bestimmt. Um die Konzentration an HPB in der Messzelle zu bestimmen, musste die Apparatur geöffnet und erneut verschlossen werden. Aus den gemessenen Werten wurde die Rückhaltung R mit nachstehender Formel berechnet:

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F} = [\%] \quad (37)$$

In Formel 37 bedeuten

- c_P - Konzentration an Hexaphenylbenzen im Permeat in mg/l
- c_F - Konzentration an Hexaphenylbenzen im Feed in mg/l

1.12.12 Quellverhalten von PIM-1

Ein Polymerfilm von PIM-1 wurde mit einer Schere in gleichmäßig große, dreiecksförmige Stücke geteilt. Von diesen Stücken wurden die Masse bestimmt und die Kantenlängen gemessen. Anschließend wurden die Polymerstückchen mit Lösemittel in eine Petrischale gelegt. Als Lösemittel dienten Methanol, n-Heptan, Ethanol, Aceton und Toluol. Nach ca. drei Stunden wurden Masse und Kantenlängen der gequollenen Polymerstückchen bestimmt. Vorher war es nötig, mit einem fusselfreien Tuch das Filmstückchen leicht abzutrocknen. Der Quellversuch wurde bis zur Massekonstanz wiederholt.

1.13 Monomersynthesen

Die Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre sowie unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Da es sich weitgehend um Ansatzgrößen bis ca. 50 ml handelte, wurden Magnetrührer zur Durchmischung der Reaktionslösungen eingesetzt.

1.13.1 Tetrabromspirobisindan (CO3)

Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von Molteni et al. durchgeführt [84].

2,013 g (5,91 mmol) getrocknetes 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan wurden eingewogen und mit 12 ml Chloroform versetzt. Die Mischung wurde mit einem Eisbad auf 0–5 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde eine Lösung aus 1,26 ml (24,59 mmol) Brom in 2 ml Chloroform innerhalb von 10 min zugetropft. Die braune Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei 0–5 °C und anschließend weitere 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entstand eine rotbraune Lösung. Das Chloroform wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 40 °C im VTS getrocknet und das Rohprodukt anschließend aus Ether umkristallisiert. Das Produkt bildet rotbraune Kristalle.

Ausbeute: 99 %

Schmelzpunkt: 156–163 °C (enthält Ether) (Lit. 228–232 °C [84])

Elementaranalyse

best. C 38,1 %, H 3,29 %, Br 48,2 %

ber. C 38,4 %, H 3,07 %, Br 48,7 %

¹H-NMR (300 MHz, DMSO/TMS): δ = 1,46 (s, 6H, CH₃), 1,54 (s, 6H, CH₃), 2,285 (dd, J₁ = 42Hz, J₂ = 13Hz, 4H, CH₂), 9,13 (s, 2H, OH), 9,19 (s, 2H, OH) ppm.

¹³C-NMR (75MHz, DMSO): δ = 28,2 (CH₃), 28,8 (CH₃), 45,8 (spiro-C), 57,1 (CH₂), 59,9 (CH₂), 107,9 (aliph. quart. C), 138,5 (arom. C), 140,4 (C-Br), 143,3 (C-OH) ppm.

1.13.2 Dibromspirobisindan (CO6)

4,00 g (11,75 mmol) 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan wurde in einen 100 ml 3-Halskolben eingewogen und anschließend im Kolben unter Stickstoffatmosphäre gebracht. Das Spirobisindan wurde mit 41 ml Dioxan versetzt, wobei eine hellbraune/beige Suspension entstand. Die Suspension ging innerhalb von 2,5 Stunden in eine gelbbraune klare Lösung über. In einen Tropftrichter wurden 10 ml Chloroform gegeben und darin 1,9 ml (37,08 mmol) Brom gelöst. Die braune Bromlösung wurde innerhalb von 5 min in den Kolben getropft. Anfangs entstand eine leichte Trübung, welche schnell verschwand. Die Temperatur der Reaktionslösung erhöhte sich auf 35 °C. Die resultierende leuchtend orangefarbene Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT nachgerührt. Der Ansatz wurde in 100 ml VE-Wasser gegossen und noch einige Zeit gerührt. Bei Rührerstillstand bildeten sich 2 Phasen, eine untere orangebraune und eine obere leicht milchig-trübe Phase. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde 3 x mit 20 ml Ether gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden 3 x mit 20 ml VE-Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und die organische Phase am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand war ein hellbraunes Öl, das beim Anschließen der Ölpumpe in eine hellbraune schaumige Masse überging. Das Rohprodukt wurde über 56 g Kieselgel mit Ethylacetat/Cyclohexan 3 : 1 gereinigt.

Ausbeute: 93 %

Fp: 105 °C

Isomer a (1.9.4):

¹H-NMR (300 MHz, DMSO/TMS): δ = 1,40 u. 1,49 (2s, 12H, CH₃), 2,08-2,27 (m, 4H, CH₂), 6,17 (s, 2H), 9,19 (s, 2H) ppm.

Isomer b (1.9.4):

¹H-NMR (300 MHz, DMSO/TMS): δ = 1,21 u. 1,30 (2s, 12H, CH₃), 1,9-2,15 (m, 4H, CH₂), 6,10 (s, 2H, arom.), 6,62 (s, 2H, arom.) ppm.

1.14 Polymersynthesen

Alle Polymersynthesen wurden analog einer Vorschrift von Kricheldorf et al. [108] durchgeführt. Im Unterschied zu dieser Vorschrift wurde der Ansatz nach 3-tägiger Rührzeit ohne Abdestillieren des Lösemittels in Wasser gegossen.

Die Polykondensationen wurden unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

Das Molverhältnis der eingesetzten Monomere betrug TFK : THK = 1 : 1. Die Molmassen der erhaltenen Polymere wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Tabelle 41 mit den Ergebnissen der Copolymere ist am Ende des Kapitels dargestellt. Neben diesen Analysen wurden, sofern sinnvoll, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, deren Auswertung in den Kapiteln jedes Comonomers zu finden ist (Abschnitt 1.9.1-1.9.6). Von ausgewählten Polymeren wurde die Zusammensetzung mittels Elementaranalysen überprüft.

1.14.1 Darstellung von PIM-1

In einen 3-Halskolben wurden 20 ml DMF vorgelegt. Darin wurden 1,000 g (5,00 mmol) DCTB gelöst, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Anschließend wurden 1,701 g (5,00 mmol) TTSBI zugegeben. Die Lösung färbte sich orangebraun. Mit den restlichen 25 ml DMF wurden die Ausgangsstoffe restlos in die Reaktionslösung überführt. Der Ansatz wurde mit einem Ölbad auf 70 °C Innentemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 1,4505 g (11,00 mmol) Kaliumcarbonat in einer Portion zugegeben, wobei ein leichter Temperaturanstieg von 3–4 °C zu beobachten war. Der Ansatz wurde 3 Tage bei 70 °C gerührt. Ca. 5 min – 2 h nach Beginn der dreitägigen Rührzeit fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich im weiteren Reaktionsverlauf verstärkte.

Nach drei Tagen wurde der Ansatz in Eiswasser gegossen, kurzzeitig gerührt und der Niederschlag abgesaugt. Der getrocknete Niederschlag wurde nochmals in ca. 40 ml Methanol gerührt, abgesaugt und getrocknet.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 1,32 (s, 12H, CH_3), 2,14 (2H, CH_2), 2,34 (2H, CH_2), 6,43 (s, 2H, arom.), 6,81 (s, 2H, arom.) ppm.

^{13}C -NMR (75MHz, CHCl_3/TMS): δ = 29,92 (CH_3), 31,34 (CH_3), 43,58 (CH_2), 57,15 (spiro-C), 94,08 (C-CN), 108-112 (arom. C-H), 139,19 (arom. C - spiro-C), 146,87 (arom. C-O), 149,68 (arom. C (DCTB))ppm.

-Synthese mit verschiedenen organischen Basen

Die Synthese wurde anstelle von Kaliumcarbonat mit verschiedenen organischen Basen wiederholt. Die Durchführung entspricht der vorstehend beschriebenen Synthese von PIM-1. Anstelle des Kaliumcarbonates wurden folgende organische Basen eingesetzt: TMP, PMP, DIPEA.

1.14.2 Darstellung und Charakterisierung neuer Homopolymerstrukturen

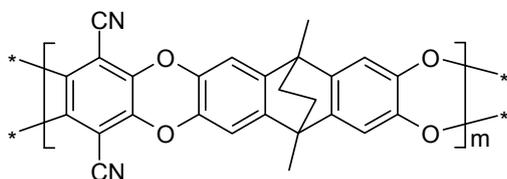
Die Durchführung der Polymerisation entspricht der Vorschrift zur Darstellung des PIM-1 (1.14.1). In den Polymeren wurde dabei entweder die Tetrafluorkomponente (TFK) oder die Tetrahydroxykomponente (THK) vollständig ersetzt. In Tabelle 33 sind die verwendeten Monomere der synthetisierten Homopolymere (HP) wiedergegeben:

Tabelle 33. Ausgangsstoffe und Ausbeuten der Homopolymere.

Homopolymer (HP)	Tetrafluorkomponente (TFK)	Tetrahydroxykomponente (THK)	Ausbeute (%)
CO1-100	DCTB	CO-1	99
CO2-100	DCTB	CO-2	99
CO3-100	DCTB	CO-3	99
CO4-100	CO-4	TTSBI	95
CO5-100	CO-5	TTSBI	83

Nachfolgend sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammen gestellt.

CO1-100



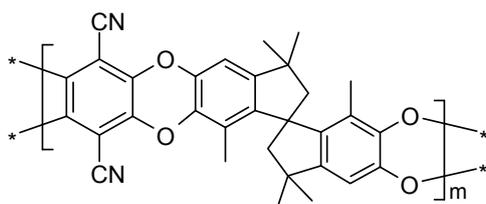
best. C 72,2 %, H 3,35 %, N 6,79 %

ber. C 74,6 %, H 3,37 %, N 6,70 %

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA}/\text{TMS}$): $\delta = 1,66$ (2H, CH_2), $1,74$ (2H, CH_2), $1,90$ (6H, CH_3), $6,97$ (s, 4H, arom.) ppm.

^{13}C -NMR (75MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA}/\text{TMS}$): $\delta = 42,21$ (CH_3), $55,13$ (CH_2), $94,24$ (C-CN), $137, 40-144,3$ (arom. C) ppm.

CO2-100



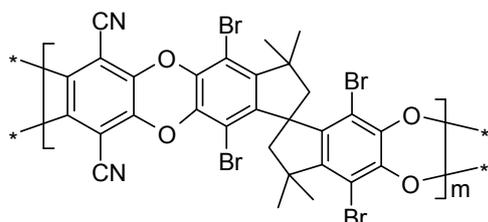
best. C 74,7 %, H 4,99 %, N 6,10 %

ber. C 76,2 %, H 4,95 %, N 5,73 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1,34$ (s, 12H, CH_3), 1,75 (6H, CH_3), 2,26 (4H, CH_2), 6,71 (s, 2H, arom.) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CHCl_3/TMS): $\delta = 29,29$ (CH_3), 32,26 (CH_3), 42,97 (CH_2), 57,74 (spiro-C), 93,97 (C-CN), 105-111 (arom. C-H), 122 (CN), 137-148 (arom. C) ppm.

CO3-100



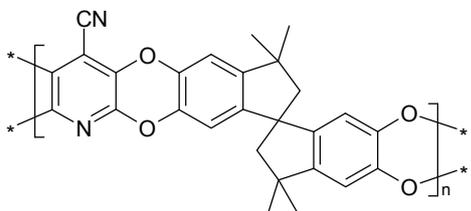
best. C 45,0 %, H 2,24 %, N 3,84 %, Br 40,2 %

ber. C 40,2 %, H 1,82 %, N 3,61 %, Br 41,2 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1,55$ (s, 6H, CH_3), 1,66 (s, 6H, CH_3), 2,34 (2H, CH_2), 2,50 (2H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA}/\text{TMS}$): $\delta = 28,02$ (CH_3), 47,40 (quart. C), 56,98 (CH_2), 60,69 (spiro-C), 94,74 (C-CN), 107,58 (C-Br), 137,36-148,00 (arom. C-H)

CO4-100

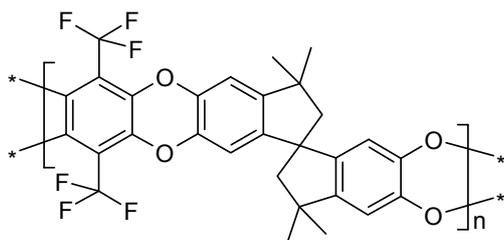


best. C 72,8 %, H 4,63 %, N 6,63 %

ber. C 74,3 %, H 4,62 %, N 6,42 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1,30$ (s, 6H, CH_3), 1,35 (s, 6H, CH_3), 2,15 (2H, CH_2), 2,30 (2H, CH_2), 6,40 (d, 2H, arom.), 6,77 (d, 2H, arom.) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 30,68$ (CH_3), 43,46 (quart. C), 57,11 (spiro-C), 59,01 (CH_2), 98,80 (C-CN), 108,97-112,03 (arom. C-H, CN), 134,76-149,29 (arom. C-Atome des DCTB) ppm.

CO5-100

best. C 62,2 %, H 3,62 %, F 21,5 %

ber. C 63,7 %, H 3,69 %, F 20,9 %

¹H-NMR (300 MHz, THF): δ = 1,32 (s, 6H, CH₃), 1,37 (s, 6H, CH₃), 2,17 (2H, CH₂), 2,34 (2H, CH₂), 6,38 (s, 2H, arom.), 6,86 (s, 2H, arom.) ppm.

Tabelle 34 enthält die Ergebnisse der GPC-Messungen:

Tabelle 34. GPC-Ergebnisse der synthetisierten Homopolymere; gemessen in Chloroform.

HP	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. (cm ³ /g)
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
1	32.000	10,5	40.000	2,0	11,0
2	22.000	7,6	27.000	2,4	13,3
3	keine Messung möglich				
4	73.000	4,3	56.000	2,2	22,5
5*	8.400(UV)	2,0	8.000(RI)	2,0	6,1

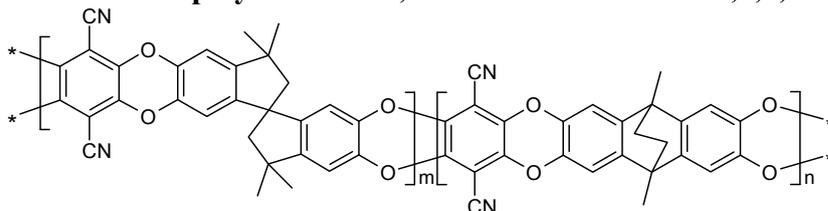
* Polymer nur in THF vollständig löslich, daher mit THF betriebener GPC-Anlage gemessen (RI- und UV-Detektion)

Filmbildende Polymere wurden in Gaspermeationsmessungen untersucht (1.12.9).

1.14.3 Darstellung und Charakterisierung der Copolymere

In einen 100 ml 3-Halskolben wurden 20 ml DMF vorgelegt. Darin wurde 1 g (4,9975 mmol) DCTB gelöst, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Anschließend wurde TTSBI und entsprechendes Comonomer entsprechend dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis zugegeben. Die weitere Vorgehensweise entspricht der Darstellung von PIM-1 (Absatz 1.14.1). Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren beinhaltet hier nur die chem. Verschiebung und die Zuordnung zur entsprechenden Struktureinheit; die Bestimmung der Zusammensetzung durch die Integrale wird im Teil Ergebnisse und Diskussion ausführlich dargestellt (1.9.1, 1.9.3).

1.14.3.1 Copolymere mit 9,10-Ethanoanthracene-2,3,6,7-tetrol (CO1)



In Tabelle 35 sind Zusammensetzung und Ausbeute der verschiedenen Copolymere und in Tabelle 36 die Ergebnisse der Elementaranalyse mit CO1 aufgelistet.

Tabelle 35. Copolymere mit CO1.

CP	DCTB (%)	TTSBI (%)	CO-1 (%)	Ausbeute (%)
CO1-10	100	90	10	90
CO1-20	100	80	20	93
CO1-30	100	70	30	97
CO1-40	100	60	40	98
CO1-50	100	50	50	97
CO1-60	100	40	60	98

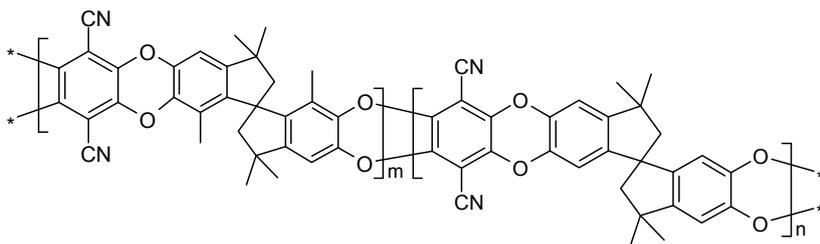
Tabelle 36. Ergebnisse der Elementaranalyse für die Copolymere mit CO1.

		C (%)	H (%)	N (%)
CO1-10	berechnet	75,5	4,28	6,15
	<i>experimentell</i>	73,9	4,34	6,22
CO1-20	berechnet	75,4	4,18	6,21
	<i>experimentell</i>	74,0	4,24	6,55
CO1-30	berechnet	75,3	4,08	6,27
	<i>experimentell</i>	73,2	4,23	6,16
CO1-40	berechnet	75,2	3,98	6,33
	<i>experimentell</i>	72,9	4,00	6,21
CO1-50	berechnet	75,1	3,88	6,39
	<i>experimentell</i>	73,3	4,09	6,65

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1,25 (CH₂, CO1), 1,31 (s, CH₃, TTSBI), 1,37 (s, CH₃, TTSBI), 1,85 (s, CH₃, CO1), 2,15 (s, CH₂, TTSBI), 2,32 (s, CH₂, TTSBI), 6,42 (s, arom. H, TTSBI), 6,82 (s, arom. H, TTSBI), 6,91 (s, arom. H., CO1) ppm.

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃/TMS): δ = 29,92 (CH₃), 31,36 (CH₃), 41,56 (CH₂), 43,6 (CH₂), 57,17 (Spiro-C), 58,84 (CH₂), 94,16 (C-CN), 108-114 (arom. C+CN), 137,40-149,73 (arom. C von DCTB) ppm.

1.14.3.2 Darstellung der Copolymere mit 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3',7,7'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan (CO2)



In Tabelle 37 ist die Zusammensetzung der Copolymere dargestellt:

Tabelle 37. Copolymere mit CO2.

CP	DCTB (%)	TTSBI (%)	Comonomer (%)	Ausbeute (%)
CO2-10	100	90	10	98
CO2-40	100	60	40	92
CO2-50	100	50	50	90
CO2-75	100	25	75	98

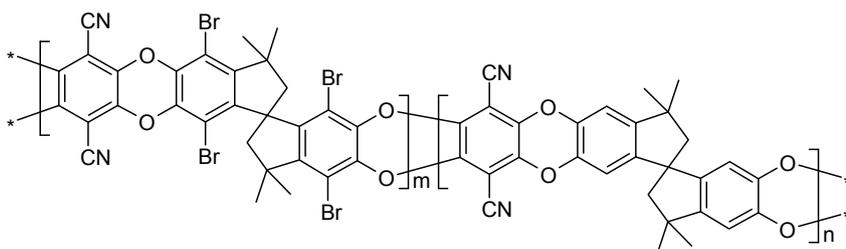
Elementaranalyse:

CO2-10 best. C 75,0 %, H 4,44 %, N 6,34 %
 ber. C 75,7 %, H 4,44 %, N 6,05 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1,32 (CH₃, TTSBI), 1,74 (s, CH₃, CO2), 2,17 (s, CH₂, TTSBI), 2,26 (s, CH₂, TTSBI), 6,42 (s, arom. H, TTSBI), 6,71 (s, arom. H, CO2), 6,82 (s, arom. H., TTSBI) ppm.

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃/TMS): δ = 29,37-32,24 (CH₃), 42,97-43,58 (C-CH₃), 57,17 (Spiro-C), 54,07-60,03 (CH₂), 94,10 (C-CN), 108-114 (arom. C-H + CN), 137-149 (arom. C) ppm.

1.14.3.3 Darstellung der Copolymere mit 4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (CO3)



In der nachfolgenden Tabelle 38 ist die Zusammensetzung der Copolymere dargestellt:

Tabelle 38. Copolymere mit CO3.

CP	DCTB (%)	TTSBI (%)	Comonomer (%)	Ausbeute (%)
CO3-10	100	90	10	91
CO3-30	100	70	30	91
CO3-50	100	50	50	98

Elementaranalyse:

CO3-10 best. C 69,8 %, H 4,04 %, N 5,94 %, Br 5,63 %

ber. C 72,6 %, H 4,15 %, N 5,84 %, Br 4,12 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1,31 (s, CH₃, TTSBI), 1,37 (s, CH₃, TTSBI), 1,51 (s, CH₃, CO3), 1,61 (s, CH₃, CO3), 2,15 (s, CH₂), 2,33 (s, CH₂), 6,40 (s, arom. H), 6,81 (s, arom. H) ppm.

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃/TMS): δ = 27,5 (CH₃, 4Br-TTSBI), 28,20 (CH₃, 4Br-TTSBI), 29,93 (CH₃, TTSBI), 31,37 (CH₃, TTSBI), 43,59 (C-CH₃, TTSBI), 46,81 (C-CH₃, TTSBI), 57,14 (Spiro-C), 55-60 (CH₂), 94,06 (C-CN), 107,09 (C-Br), 107-114 (arom. C-H+CN), 137-149 (arom. C) ppm.

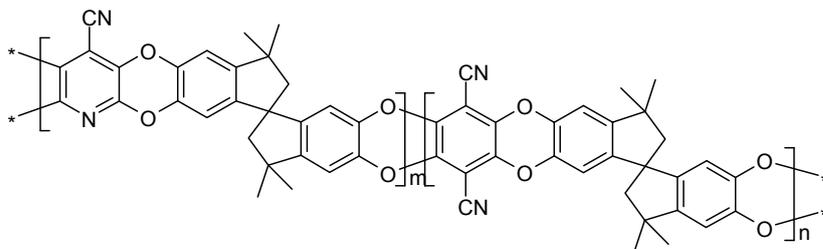
1.14.3.4 Darstellung der Copolymere mit 4-Cyanotetrafluorpyridin (CO4) und 1,6-Ditrifluormethyltetrafluorbenzol (CO5)

In der nachfolgenden Tabelle 39 ist die Zusammensetzung der synthetisierten Copolymere dargestellt, bei denen Dicyanotetrafluorbenzol zu einem Teil ersetzt wurde:

Tabelle 39. Copolymere mit CO4 und CO5.

CP	Spirobisindan	DCTB	TFK	Ausbeute (%)
CO4-50	100	50	50	95
CO5-30	100	70	30	71

CO4-50



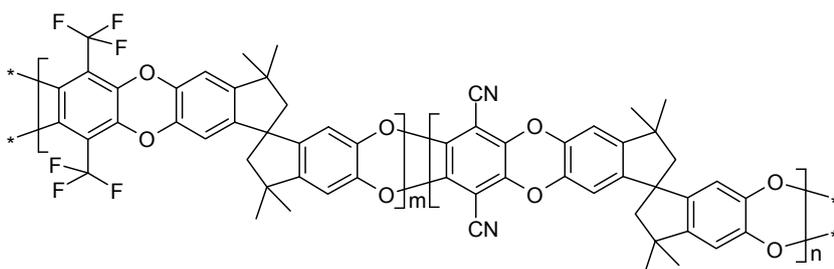
Elementaranalyse: best. C 73,7 %, H 4,58 %, N 6,39 %

ber. C 74,3 %, H 4,62 %, N 6,42 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1,31$ (s, CH_3), $1,36$ (s, CH_3), $2,16$ (s, CH_2), $2,33$ (s, CH_2), $6,43$ (s, arom. H), $6,80$ (s, arom. H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 29,96$ (CH_3 , TTSBI), $31,35$ (CH_3 , TTSBI), $43,59$ (C-CH_3 , TTSBI), $57,14$ (Spiro-C), $58,79$ (CH_2), $94,10$ (C-CN), $107-114$ (arom. C-H+CN), $134-149$ (arom. C) ppm.

CO5-30



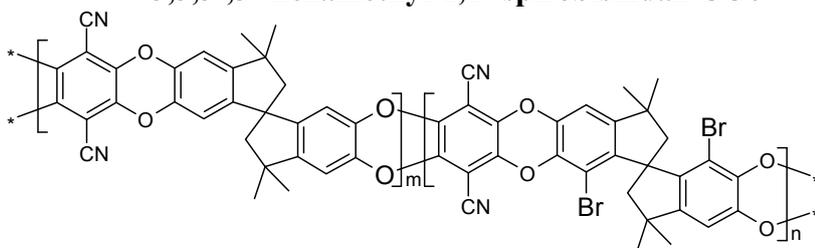
Elementaranalyse: best. C 67,3 %, H 3,76 %, N 3,82 %, F 13,5 %

ber. C 72,1 %, H 4,17 %, N 4,26 %, F 6,25 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1,31$ (s, CH_3), $1,37$ (s, CH_3), $2,16$ (m, CH_2), $2,34$ (s, CH_2), $6,38$ (s, arom. H, CO5), $6,43$ (s, arom. H, TTSBI), $6,75$ (s, arom. H, CO5), $6,81$ (s, arom. H, TTSBI) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 29,92$ (CH_3), $31,37$ (CH_3), $43,57$ (C-CH_3), $57,19$ (Spiro-C), $58,91$ (CH_2), $94,13$ (C-CN), $109-112$ (arom. C-H+CN), $119,06$ (arom. C-CF₃), $122,69$ (CF₃), $136-149$ (arom. C) ppm.

1.14.3.5 Darstellung der Copolymere mit 7,7'-Dibrom-5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-hexamethyl-1,1'-spirobisindan CO6



In Tabelle 40 ist die Zusammensetzung der synthetisierten Copolymere (CP) dargestellt:

Tabelle 40. Copolymere mit CO6.

CP	DCTB (%)	TTSBI (%)	Comonomer (%)	Ausbeute (%)
CO6-30	100	70	30	93
CO6-50	100	50	50	86

Elementaranalyse:

CO6-30	best.	C 67,8 %, H 3,77 %, N 5,41 %, Br 8,85 %
	ber.	C 69,8 %, H 3,94 %, N 5,62 %, Br 7,75 %
CO6-50	best.	C 62,3 %, H 3,54 %, N 5,07 %, Br 12,50 %
	ber.	C 65,9 %, H 3,66 %, N 5,31 %, Br 12,92 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1,32 (s, CH₃), 1,38 (s, CH₃), 1,58 (CH₃, CO6), 1,62 (CH₃, CO6), 2,16 (m, CH₂), 2,34 (s, CH₂), 6,41 (m, arom. H, TTSBI), 6,46 (m, arom. H, CO6), 6,82 (m, arom. H, TTSBI), 6,86 (m, arom. H, CO6) ppm.

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃/TMS): δ = 27,81 (CH₃, CO6), 28,52 (CH₃, CO6), 29,89 (CH₃, TTSBI), 31,44 (CH₃, TTSBI), 43,59 (C-CH₃), 57,16 (Spiro-C), 58,66 (CH₂), 94,08 (C-CN), 107,64 (C-Br), 103-109 (arom. C-H+CN), 139-149 (arom. C) ppm.

1.14.3.6 Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie

In Tabelle 41 sind die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie aller Copolymere (CP) zusammengestellt.

Tabelle 41. GPC-Ergebnisse der Copolymere – gemessen in Chloroform.

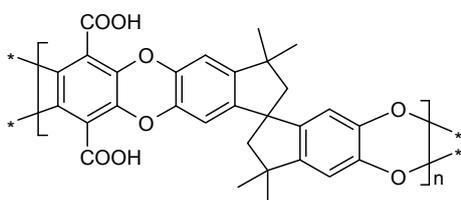
CP	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. cm ³ /g
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
CO1-10	185.000	18,7	155.000	2,2	43,2
CO1-20	129.000	13,6	109.000	2,5	40,2
CO1-30	136.000	11,0	121.000	4,0	33,5
CO1-40	163.000	10,7	151.000	2,7	29,8
CO1-50	80.000	4,4	105.000	1,9	27,6
CO1-60	28.000	11,0	30.000	2,2	21,7
CO2-10	117.000	24,1	107.000	2,1	30,8
CO2-40	30.000	2,9	3.400	1,8	15,5
CO2-50	37.000	5,9	43.000	2,4	22,1
CO2-75	31.000	5,9	30.000	2,0	17,0
CO3-10	55.000	10,3	49.000	2,2	21,9
CO3-30	62.000	9,8	63.000	2,6	21,0
CO3-50	43.000	2,8	60.000	1,6	7,1
CO4-50	63.000	2,2	104.000	3,2	27,1

CP	Auswertung Viskosität		Auswertung Lichtstreuung		intr. Visk. cm ³ /g
	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _w (g/mol)	M _w /M _n	
CO5-30	12.000	12,2	12.000	1,0	6,9
CO6-30	180.000	8,2	143.000	2,4	39,4
CO6-50*	12.000(UV)	2,4	11.000(RI)	2,7	n.b.

*Copolymer CO6-50 nur in THF vollständig löslich

1.15 Versuche zur Modifizierung von PIM-1

1.15.1 Hydrolyse der CN-Gruppen mit KOH/THF

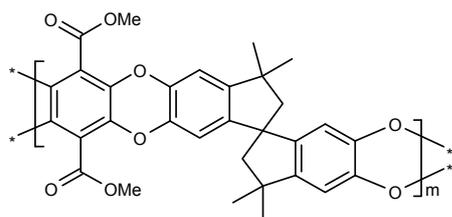


2,00 g (35,64 mmol) KOH wurde in einer Mischung aus 8 ml EtOH und 3 mL Wasser gelöst. Nachfolgend wurden 1,07 g (2,32 mmol) PIM-1 Pulver unter Rühren zugegeben und die Mischung bei 120 °C Badtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe änderte sich von gelb nach orange. Das Pulver quoll langsam und verklebte. Es wurde 24 h unter Rückfluss gekocht, mit einem Glasstab vorsichtig zerkleinert und nach Herabsetzen der Badtemperatur auf 100 °C 10 mL THF zugegeben und weitere 24 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde abdestilliert, anschließend mit ca. 100 ml Ethanol versetzt, gerührt und 10 Tage bei RT stehen gelassen.

Der abgekühlte Ansatz wurde durch einen Faltenfilter filtriert. Ein Spatelspitze des Niederschlages wurde trocken gepresst und in dest. Wasser aufgenommen (keine Lösung). Die wässrige Phase zeigte einen basischen pH-Wert. Der pH-Wert wurde anschließend mit Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$ auf $\text{pH} = 2 - 3$ eingestellt. Der anfangs pulvrige Niederschlag bildete größere Agglomerate. Die klare Mutterlauge des 1. Filtrats wurde ebenfalls mit HCl, $c = 1 \text{ mol/l}$, versetzt, wobei sie milchig-trüb wurde. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und zusammen mit dem 1. Filterkuchen mit etwas Wasser gewaschen (Waschwasser wurde basisch). Der Niederschlag wurde in Wasser aufgeschlämmt und bis zu einem pH-Wert von 2 mit HCl, $c = 1 \text{ mol/l}$, versetzt, erneut abgesaugt und mit dest. Wasser gewaschen, bis das heraus laufende Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte. Vom getrockneten Filterkuchen wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

FT-IR: 3436 (sb (-OH) cm⁻¹).

1.15.2 Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan



Besonderheiten der Destillationsapparatur:

Die 100 ml-Vorlage der Destillationsapparatur tauchte in ein Eis-/Wasser-/Kochsalzbad. Die Schliffe wurden mit Teflonmanschetten abgedichtet.

a) Freisetzen des Diazomethans aus N-Nitroso-N-methyl-p-toluenesulfonamide (Diazald)

1,014 g KOH wurden in 1,5 ml Wasser gelöst. 4,301 g Diazald wurden mit 20 ml Ether versetzt und vorsichtig geschwenkt. Da ein größerer Bodensatz erhalten blieb, wurden nach und nach weitere 20 ml Ether zugegeben und anschließend mit einem Eisbad gekühlt stehen gelassen. Der Erlenmeyerkolben zum Auffangen des Diazomethan/Ether-Gemisches wurde mit Ether befüllt, bis der Teflonschlauch unter die Etheroberfläche tauchte (ca. 15 ml). Die KOH-Lauge und 5 ml Ethanol (95 %) wurden zusammen in einen 100 ml-3-Halskolben gegeben und verrührt. Die klare Lösung wurde mit einem Ölbad (Badtemperatur 62 °C) auf ca. 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Diazaldlösung über einen Tropftrichter innerhalb von 20–25 min zugetropft. Die Reaktionslösung schäumte während der gesamten Reaktionszeit leicht auf. Es entwickelte sich ein gelber Dampf von Diazomethan/Ether, welcher überdestillierte. Der Tropftrichter wurde mit ca. 10 ml Ether ausgespült. Im Erlenmeyerkolben konnte Gaseinleitung beobachtet werden. Als das Destillat nur noch leicht gelb war, wurde die Reaktion beendet, d. h. die Wärmezufuhr eingestellt. Das Destillat hatte ein Volumen von ca. 40 ml.

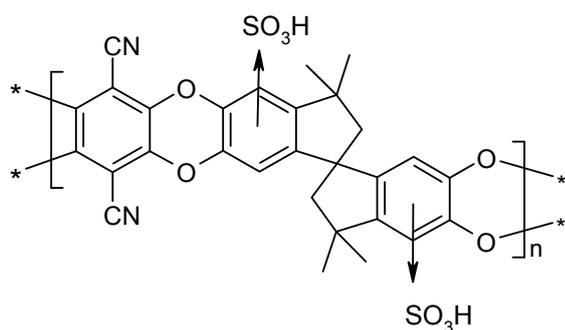
b) Umsetzung des hydrolysierten PIM-1 zum Methylester

0,5171 g (0,9831 mmol) hydrolysiertes PIM-1 (1.15.1) wurden mit 20 ml THF versetzt und ca. 40 min gerührt. Dabei begann der Ausgangsstoff zu quellen. Zu dieser leicht gelben Mischung wurden ca. 5 ml Diazomethanlösung zugetropft und ca. 2 h verrührt (milchigweiße Mischung). Es wurden weitere 3 ml Diazomethanlösung zugegeben (leicht gelbe Mischung). Der Ansatz wurde über Nacht weiter gerührt. Die gelbe Färbung blieb erhalten. Anschließend wurden ca. 15 ml Essigsäure/Ethanol-Lösung (5 ml Eisessig + 80 ml Ethanol) zugetropft, um überschüssiges Diazomethan zu zersetzen. Dabei wurde die Mischung hellgelb. Nach Zugabe

von weiteren 15 ml derselben Lösung wurde der Ansatz einige Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit VE-Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde über Nacht unter dem Abzug getrocknet.

In den folgenden zwei Wochen setzte sich weiterer Niederschlag aus der Mutterlauge ab. Dieser wurde abgesaugt und im Umlufttrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Das IR-Spektrum des zweiten Niederschlages zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

1.15.3 Versuch der Sulfonierung von PIM-1



Versuch a)

0,75 g (1,63 mmol) PIM-1 wurden eingewogen und mit 11 ml Dichlorethan verrührt, wobei eine gequollene Mischung entstand. Es wurden weitere 15 ml Dichlorethan zugegeben. Es entstand eine Lösung mit einem öligen Tropfen auf der Oberfläche. Diese Mischung wurde 2,5 Stunden gerührt, wobei der ölige Tropfen erhalten blieb. Anschließend wurden 12,6 µl (0,1 mmol) Trimethylsilylchlorosulfonat (5 % bez. auf das Polymer) direkt in die Reaktionsmischung pipettiert und mit einem Ölbad auf ca. 80 °C erhitzt (Badtemperatur: 85 °C). Dabei löste sich die ölige Phase auf und es entstand eine Trübung. Der Ansatz wurde über Nacht bei dieser Temperatur gerührt, wobei Dichlorethan verdampfte. Dem Ansatz entnommene Filmproben zeigten im IR keine für eine gelungene Sulfonierung sprechende Banden. Dem Ansatz wurden weitere 237 µl (1,5385 mmol) TMSCIS (Molverhältnis 1 : 1) und 25 ml Dichlorethan (Ausgleich des LM-Verlustes) zugegeben und der Ansatz über Nacht weiter gerührt. Die Ölbadtemperatur wurde auf 80 °C reduziert. Der Ansatz wurde braun, Filmproben zeigten im IR weiterhin keine Absorptionsbanden für Sulfonylgruppen. Nach 4-tägiger Reaktionszeit wurden weitere 119 µl Sulfonat zugegeben und der Lösemittelverlust wieder ausgeglichen. In der Reaktionslösung bildete sich ein brauner krümeliger Niederschlag. Nach 5 Tagen Reaktionszeit wurde der Ansatz in 150 ml Methanol gerührt (Ausfällen des Polymers). Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über Nacht im Umlufttrockenschrank getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde in

20 ml THF gelöst und mit 100 ml VE-Wasser wieder ausgefällt, abgesaugt (gelbtrübe Mutterlauge) und nochmals getrocknet.

Das IR-Spektrum zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

Versuch b)

0,6998 g (1,52 mmol) PIM-1 wurden eingewogen und in 8 ml Chloroform gelöst. Dazu wurden über eine Kolbenpipette (Glas) 0,155 ml Oleum (65%) schnell zugegeben, wobei schwarz-braune Klumpen entstanden. Der Rest der Lösung blieb gelbbraun. Der Ansatz wurde bei ca. 60 °C (Badtemperatur 60 °C) für 4 Stunden gerührt und anschließend in ca. 100 ml Eiswasser gegossen, wobei eine ölige Phase am Boden entstand. Das PIM konnte mit Methanol ausgefällt werden. Nach Absaugen und Waschen mit Methanol wurde das PIM im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt färbte sich beim Trocknen braun-orange. Für das Umfällen wurde das Rohprodukt mit 20 ml THF versetzt, wobei sich ein geringer Teil nicht löste (braun, gequollen). Dieser wurde abfiltriert. In die übrige PIM-Lösung wurden 200 ml VE-Wasser getropft. Dabei fiel das PIM als leuchtendgelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank bei 70 °C getrocknet. Das Filtrat wurde verworfen.

Das IR-Spektrum zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

1.15.4 Versuch der Bromierung von PIM-1

Versuch a)

Vor Beginn der Umsetzung wurde das Polymer 1 Stunde in 30 ml MeOH gerührt, um in den Poren befindliches Wasser zu entfernen. Nach dem Absaugen wurde das Polymer im VTS bei 110 °C 3 Tage getrocknet.

0,3750 g (0,81 mmol) des mit MeOH gewaschenen PIM-1 wurde auf Glaswolle in einem kleinen Kugelaufsatz locker aufgeschichtet und auf einen 100 ml 3-Halskolben gesetzt. Der Kugelaufsatz wurde mit einem Trockenrohr verschlossen. In den 3-Halskolben wurden 40 µl (0,78 mmol) Brom mit einer Glaskolbenpipette vorgelegt und anschließend ein Argonstrom durch den Kolben geleitet. Der dritte Hals des Rundkolbens wurde mit einem Stopfen verschlossen, so dass das Argon/Brom-Gemisch durch das Polymer hindurch dringen konnte. Innerhalb von 3 Stunden war das Brom verdampft. Anschließend wurde das mit Brom behandelte PIM-1 in Chloroform gelöst und Argon für eine weitere Stunde durchgeleitet, um nicht umgesetztes Brom zu entfernen. Die Chloroformlösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Das IR-Spektrum zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

Versuch b)

0,4505 g (0,98 mmol) mit MeOH gewaschenes PIM-1 wurde in einem 3-Halskolben in 6 ml Chloroform gelöst und mit einem Eisbad auf 0–5 °C abgekühlt. In einem Tropftrichter wurden 50 µl (0,97 mmol) Brom mit 1 ml Chloroform verdünnt und anschließend innerhalb von 5 min zur Polymerlösung getropft (Braunfärbung der Reaktionslösung). Die Reaktionslösung wurde noch 3 Stunden bei 0–5 °C gerührt und danach über Nacht bei RT weitergerührt. Nach einem weiteren Tag wurden 2 ml Chloroform zur Verdünnung zugesetzt, da etwas Lösemittel verdunstet war. Innerhalb von 4 Tagen färbte sich die Reaktionslösung orange. Die Lösung wurde in einen Einhalskolben überführt und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Aus Chloroformlösung konnte ein stabiler Film hergestellt werden.

Das IR-Spektrum zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial.

1.15.5 Versuch der Alkylierung der Copolymere aus CO₄

Versuch a)

0,10 g (0,2 mmol) Polymer mit einem Anteil von 50 % CO₄ wurden in einen 50 ml 2-Halskolben eingewogen und mit 5 ml THF versetzt. Die Lösung war grünfluoreszierend. In die Lösung wurden 7,6 µl (0,123 mmol) Iodmethan pipettiert und der Ansatz 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 25 min unter Rückfluss gekocht (Badtemperatur = 90 °C). Der Ansatz wurde in einen Einhalskolben pipettiert und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde im VTS unter Vakuum <20 mbar bei 40 °C getrocknet. ¹H- und ¹³C-NMR Spektren zeigten keinen Unterschied zum Ausgangsmaterial.

Versuch b)

Die Synthese verlief nach einer Vorschrift von Domard et al. [88].

0,558 g (0,622 mmol) Polymer mit einem Anteil von 50 % CO₄ wurden mit 25 ml NMP versetzt und über Nacht verrührt, wobei eine gequollene trübe Mischung entstand. In die Mischung wurden 521 µl (8,363 mmol) Iodmethan pipettiert und der Ansatz innerhalb von 10 min auf 36 °C erwärmt. Nach 3 Stunden wurde ein Niederschlag beobachtet. Der Ansatz wurde nach 4 Stunden Reaktionszeit in 100 ml Methanol gefällt und der Kolben mit weiterem Methanol ausgespült. Der Niederschlag wurde abgesaugt.

Eine Filmprobe aus Chloroform lieferte ein positives Ergebnis. ¹H- und ¹³C-NMR Spektren zeigten keinen Unterschied zum Ausgangsmaterial.

Literaturverzeichnis

- ¹ C&E. News, Jan 2, 1984, S. 22.
- ² Kesting, R.E., Fritzsche, A.K. *Polymeric Gas Separation Membranes*. New York: Wiley-Interscience; 1993.
- ³ Budd, P.M., Ghanem, B.S. et al. *Chem. Commun.* (2004).
- ⁴ Budd, P.M., Msayib, K.J. *J. Membr. Sci.* 251 (2005).
- ⁵ Budd, P.M., Makhseed, S.M. et al. *Materials Today* (2004), S. 42.
- ⁶ McKeown, N.B., Budd, P.M. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006), S. 675–683.
- ⁷ Budd, P.M., Elabas, E.S. et al. *Adv. Mater.* 16 (2004), S.458.
- ⁸ Budd, P.M., Msayib, K.J. *J. Membr. Sci.* 251 (2005).
- ⁹ Pinnau, I., Toy, L.G. *J. Membr. Sci.* 109 (1996), S.125.
- ¹⁰ Nagai, K., Masuda, T. et al. *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001), S 721.
- ¹¹ Auvil, S.R., Srinivasan, R., Burban, P.M. *Polymer Reprints.* 32 (1991).
- ¹² Robeson, L.M. *J. Membr. Sci.* 62 (1991)
- ¹³ Robeson, L. M. *J. Membr. Sci.* 320 (2008), S. 390–400.
- ¹⁴ McKeown, M.B., Budd, P.M. et al. *Chem. Eur. J.* 11 (2005).
- ¹⁵ Li, Y., Wang, X. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996).
- ¹⁶ McKeown, N.B., Budd, P.M., Book D. *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007), S. 995–1002.
- ¹⁷ Schlapbach, L., Zuttel, A. *Nature* 414 (2001), S. 353.
- ¹⁸ Ghanem, B.S., Msayib, K.J. et al. *Chem. Commun.* 67 (2007).
- ¹⁹ Elias, H.G. *Makromoleküle – Band 1*. Basel; Heidelberg: Hüthig u. Wepf; 1990.
- ²⁰ Lechner, M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H. *Makromolekulare Chemie*. Basel: Birkhäuser Verlag; S.11–14.
- ²¹ Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1997, S.251.
- ²² Pope, D.S., Koros, W.J., Hopfenberg, H.B. *Macromolecules* 27, (1994), S. 5839.
- ²³ Trathnigg, B. *Encyclopedia of Separation Science – Vol. 1*. Academic Press. 2000, S. 413.
- ²⁴ Brandrup, J., Immergut, E.H. *Polymer Handbook – 4. Edition*. New York: Wiley-VCH; 1999.
- ²⁵ Scott, R.P.W. *Encyclopedia of Separation Science – Bd.2*. Academic Press; 2000, S. 378.
- ²⁶ Eastmond, G.C., Paprotny, J. et al. *New J. Chem.* 25 (2001).
- ²⁷ Kricheldorf, H.R., Fritsch, D. et al. *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005).

-
- ²⁸ Kricheldorf, H.R., Lomadze, N. et al. *J. Polym. Sci.: Part A : Polymer Chemistry*. 44 (2006).
- ²⁹ Melin, T, Rautenbach, R. *Membranverfahren*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 2004.
- ³⁰ Staude, E. *Membranen und Membranprozesse*. New York-Basel-Cambridge: VCH-Verlag; 1992.
- ³¹ Whu, J.A., Baltzis, B.C., Sirkar, K.K. *J. Membr. Sci.* 170 (2000), S. 159–172.
- ³² Yang, X.J., Livingston, A.G., Freitas dos Santos, L. *J. Membr. Sci.* 190 (2001), S. 45–55.
- ³³ Fujita, H., Kishimoto, A., Matsumoto, K. *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960). S. 424.
- ³⁴ Meares, P. *J.A.Chem.* 76 (1954), S. 3415.
- ³⁵ Vieth, W.R., Howell, J.M., Hsieh, J.H. *J.Membr.Sci.* 1 (1976), S. 177.
- ³⁶ Paul, D.R., Koros, W.J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14 (1976), S. 675.
- ³⁷ Sourirajan, S. *Nature*. 203 (1964), S.1348–1349.
- ³⁸ Banushali, D., Kloos, S. et al. *J. Membr. Sci.* 189 (2001), S. 1–21.
- ³⁹ Lonsdale, H.K., Merten, U., Riley, R.L. *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965), S. 1341–1362.
- ⁴⁰ Wijmans, J.G., Baker, R.W. *J. Membr. Sci.* 107 (1995), S. 1–21.
- ⁴¹ Ohlrogge, K., Ebert, K. *Membranen*. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
- ⁴² Mason, E.A., Lonsdale, H.K. *J. Membr. Sci.* 51 (1990), S. 181.
- ⁴³ Machado, D.R., Hasson, D., Semiat, R. *J. Membr. Sci.* 163 (1999), S. 93–102.
- ⁴⁴ Mehdizadeh, H., Dickson, J.M. *J. Membr. Sci.* 42 (1989), S. 119–145.
- ⁴⁵ Loeb, S., Sourirajan, S. *Adv. Chem.* 28 (1963).
- ⁴⁶ Makin, E.C., Price, J.L., Wie, Y.W. Monsanto Co; Process for Hydrogen Recovery from Ammonia Purge Gases US Patent 4255591 (1979).
- ⁴⁷ van Geldern, J.M. PRISM Separators for Hydrogen Recovery from Ammonia Plant Purge Systems. Fertiliser News. (1982), S. 43–46.
- ⁴⁸ Stookey, D.J. *Gas Separation Membrane Applications; Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley VCH, 2001, S. 95–126.
- ⁴⁹ Dortmund, D., Doshi, K. Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology, 1999 UOP LLC, www.uop.com.
- ⁵⁰ Peinemann, K.-V., Ohlrogge, K., Knauth, H.-D. The Recovery of Helium from Diving Gas with Membranes. 4th BOC Priestly Conference, Membranes in Gas Separation and Enrichment, Special Publication No. 62, S. 329–341, Leeds, 16.18.09 1986.
- ⁵¹ Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D. *Nanofiltration – Principles and Applications*. Oxford: Elsevier Advanced Technology; 2003, S. 521–536.

-
- ⁵² Linder, C., Nemas, M. et al. Solvent stable membranes. European Patent 0392082 (1990).
- ⁵³ Linder, C., Nemas, M., Perry, M., Kotraro, R. Silicone-derived solvent stable membranes. US Patent 5205934 (1993).
- ⁵⁴ Perry, M., Yacubowicz, H. et al. Polyphenylene oxide-derived membranes for separation in organic solvents. US Patent 5151182 (1992).
- ⁵⁵ Hicke, H.G., Lehmann, I. et al. *J. Membr. Sci.* 198 (2001), S. 187–196.
- ⁵⁶ Golemme, G., Drioli, E.J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 6(4) (1996), S. 341–365.
- ⁵⁷ Shimoda, T., Hachiya, H. Process for preparing a polyether ether ketone membrane. US Patent 5997741 (1999).
- ⁵⁸ Barss, R.P. Solvent-resistant microporous polybenzimidazole membranes EP 1038571 (2000).
- ⁵⁹ White, L.S., Wang, I.-F., Minhas, B.S. US Patent 5264166 (1993).
- ⁶⁰ White, L.S. *J. Membr. Sci.* 295 (2002), S. 191–202.
- ⁶¹ Miller, J.F., Bryant, D.R. et al. Membrane separation process. US Patent 5681473 (1997).
- ⁶² Kragl, U., Dreisbach C. *Membrane reactors in homogeneous catalysis*. In: applied homogeneous catalysis with organometallic compounds – 2nd edn.. B. Cornils, W.A. Herrmann (eds) Wiley, (2002), S. 941–954.
- ⁶³ Du, N., Song, J. et al. *Macrom. Rapid Commun.* 29 (2008).
- ⁶⁴ Flory, J.P. *Chem. Rev.* 39 (1946), S. 137.
- ⁶⁵ Kricheldorf, H.R., Schwarz, G. *Macromol. Rapid Commun.* 24 (2003).
- ⁶⁶ de Miranda, R. L., Kruse, J. et al. *phys. stat. sol. (RRL)* 1, Nr. 5, (2007).
- ⁶⁷ Heuchel, M., Fritsch, D. et al. *J. Membr. Sci.* 318 (2008).
- ⁶⁸ Synowietz, C., Schäfer, K. *Chemiker Kalender-3*. Auflage. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 1984.
- ⁶⁹ Huglin, M.B., O'Donohue, S.J., Radwan, M.A. *Eur. Polym. J.* 25 (1989).
- ⁷⁰ Beyer, H: *Lehrbuch der Organischen Chemie* – 23. Auflage. Stuttgart-Leipzig: Hirzel-Verlag; 1998, S. 166.
- ⁷¹ Faltin, C., Fleming, E.M., Connon S.J. *J. Org. Chem.* 69 (2004), S. 6497.
- ⁷² Sommer, H.Z., Lipp, H.I., Jackson L.L. *J. Org. Chem.* 36 (1971), S. 825.
- ⁷³ Graton, J., Bethelot, M., Laurence, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001), S. 2132.
- ⁷⁴ Huang, Y., Wang, X., Paul, D.R. *J. Membr. Sci.* 277 (2006), S. 219–229.
- ⁷⁵ Liou, G.-S., Hsiao, S.-H. et al. *Macromolecules.* 39 (2006), S. 5338.

-
- ⁷⁶ de Boer, Th. J., Backer, H. J. *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 4, p. 250 (1963); Vol. 36, p. 16 (1956), Note 6.
- ⁷⁷ Fritsch, D., Vetter, S. PCT Int. Appl. (2007).
- ⁷⁸ Patentschrift DD 239 788 A1; Bsp. 1, S 2
- ⁷⁹ Patentschrift DD 239 788 A1; Bsp. 2, S 2
- ⁸⁰ Fumio, T., Schmeyers, J. *Green Chemistry*, 5 (2003).
- ⁸¹ Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie – 7. Auflage*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2005, S. 58, Tab.2.2
- ⁸² Musgrave, O.C., Webster, C.J. *J. Chem. Soc. (C)* 1971, S. 856.
- ⁸³ Sakaguchi, S., Shiro, T. EP 0307951, (1998).
- ⁸⁴ Molteni, V., Rhodes, D., Rubins, K. et al. *J. Med. Chem.* 43 (2000), S. 2036 .
- ⁸⁵ Yanovskaya, L.A., Terentév, A.P., Belen'kij, L.I. *Zhurnal Obshchei Khimii* 1052, **22**, 1594-1598. Translation from Scifinder.
- ⁸⁶ Kricheldorf, H.R., Fritsch, D. et al. *Macromolecules*. 39 (2006).
- ⁸⁷ Becker, G.O., Berger, W. et al. *Organikum – 21. Auflage*. Weinheim: Wiley-VCH; 2001.
- ⁸⁸ Domard, A., Rinaudo, M., Terrassin, C. *Int. J. Biol. Macrom.* 8 (1986).
- ⁸⁹ Nakahira, K., Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* 88 (1984).
- ⁹⁰ Sartorius YDK 01, YDK 01-0D, Dichtebestimmungsset – Betriebsanleitung. 98646-000-57.
- ⁹¹ Ayala, D., Lozano, A.E. et al. *J. Membr. Science* 215 (2003), S. 63
- ⁹² Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases*. New York: Wiley; 1968, Kap. 3 u. 4.
- ⁹³ Lee, W. M. *Polymer Engineering and Science*. 20 (1980), S. 66.
- ⁹⁴ Bodor, N., Gabanyi, Z., Wong, C. *J. Am. Chem.Soc.* 111 (1989), S. 3783–5225.
- ⁹⁵ Gavezotti, A. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), S. 5220–5225.
- ⁹⁶ Morisato, A., Shen, H.C. et al. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 34 (1996).
- ⁹⁷ Huang, Y. et al. *J. Membr. Sci.* 277 (2006).
- ⁹⁸ Ehlers, D. *Diplomarbeit: Untersuchung des Freien Volumens von Polymermembranen mittels PALS*. CAU Kiel, 2008.
- ⁹⁹ Budd, P.M. et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1, *J. Membr. Sci.* (2008). doi: 10.1016/J.memsci.2008.09.010.
- ¹⁰⁰ Kim, T.H., Koros, W.J., et al. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37 (1988).
- ¹⁰¹ Volkov, A.V., Stamatialis, D.F. et al. *J. Membr. Sci.* 281 (2006).

-
- ¹⁰² Hicke, H.G., Lehmann, I. et al. *J. Membr. Sci.* 198 (2002).
- ¹⁰³ Scarpello, J.T., Nair, D. *J. Membr. Sci.* 203 (2002).
- ¹⁰⁴ Livingston, A., Peeva, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 984 (2003).
- ¹⁰⁵ Gould, R.m., White, L.S., Wildemuth, C.R. *Environ. Prog.* 20 (2001).
- ¹⁰⁶ Toh, Y.H.S., Loh, X.X. et al. *J. Membr. Sci.* 291 (2007).
- ¹⁰⁷ Shishatskii, A.M., Yampolskii, Yu.P., Peinemann, K.-V. *J. Membr. Sci.* 112 (1996).
- ¹⁰⁸ Kricheldorf, H.R., Lomadze, N. et al. *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry.* 44 (2006), S. 5345.