

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Abteilung Kolloidchemie

**MESO- UND MIKROPORÖSE
HOCHLEISTUNGSPOLYMERE:
SYNTHESE, ANALYTIK
UND ANWENDUNGEN**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

“doctor rerum naturalium”

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin “Kolloid- und Polymerchemie”

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Jens Weber

Potsdam, den 07. September 2007

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 2.0 Germany License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/de/> or send a letter to Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California, 94105, USA.

Elektronisch veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2008/1599/>
urn:nbn:de:kobv:517-opus-15994
[<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-15994>]

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Antonietti
2. Gutachter: Dr. habil. Hans Riegler
3. Gutachter: Prof. Dr. Brigitte Voit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Materialwissenschaftliche Grundlagen	7
2.1	Poröse Polymere	7
2.2	Kettensteife Polymere	9
3	Physikalische Grundlagen ausgewählter Methoden	13
3.1	Streumethoden	13
3.2	Gas-Adsorption	18
3.3	Protonenleitfähigkeit und das System Phosphorsäure - Polybenzimidazol	23
4	Mesoporöses Polybenzimidazol	27
4.1	Einleitung	27
4.2	Allgemeine Synthesestrategie	28
4.3	Templatgehalt	31
4.4	Vernetzergehalt	36
4.5	Protonenleitfähigkeit	40
5	Poröse Polymere auf Basis strukturierter Monomere	49
5.1	Allgemeines	49
5.2	Monomerauswahl und Synthese	51
5.3	Lösliche Polyamide und Polyimide	55
5.4	Spirobifluorenbasierte Polymernetzwerke	64
5.4.1	Polyamidnetzwerke auf Basis von 2,2',7,7'-Tetrakis- <i>p</i> -Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren	64

5.4.2	Polyamidnetzwerke auf Basis von 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren	67
5.4.3	Polyimide	70
5.4.4	Wasserstoffsorption	77
5.5	Hierarchisch strukturiertes Polybenzimidazol	80
6	Ionothermale Polymersynthese	85
6.1	Allgemeines	85
6.2	Lösliche Polybenzimidazole	86
6.2.1	Einfluss der Reaktionszeit	87
6.2.2	Einfluss der Stöchiometrie und Aufheizgeschwindigkeit .	88
6.2.3	Einfluss der Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur	89
6.3	Synthese von spirobifluorenbasierten Polybenzimidazol	91
6.3.1	Lineares Polybenzimidazol	91
6.3.2	Polybenzimidazolnetzwerke	93
7	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Appendix	103
A.1	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	103
A.1.1	Abkürzungen	103
A.1.2	Symbole	104
A.2	Experimentelles - Typische Arbeitsvorschriften	105
A.2.1	Chemikalien	105
A.2.2	Synthese von Triphenylmesitylat und mesoporösen PBI .	105
A.2.3	Monomersynthesen	105
A.2.4	Synthese und Charakterisierung von löslichen Polyamid und Polyimid	109
A.2.5	Synthese und Charakterisierung von Polyamidnetzwerken	110
A.2.6	Synthese und Charakterisierung von Polyimidnetzwerken	111
A.2.7	Ionothermale Synthese von PBI	112
A.3	Methoden	113
A.3.1	SAXS	113
A.3.2	WAXS	113

A.3.3 Sorption	113
A.3.4 Protonenleitfähigkeit	113
A.3.5 Thermische Analyse	113
A.3.6 NMR-Spektroskopie	114
A.3.7 IR-Spektroskopie	114
A.3.8 Gelpermeationschromatographie	114
A.3.9 Elektronenmikroskopie	114
A.3.10 Molecular Modeling	114
Literaturverzeichnis	117

Kapitel 1

Einleitung

Poröse Materialien sind allgegenwärtig und essentiell für sehr viele Prozesse in der Natur als auch in der Industrie. In der Natur finden sich unzählige poröse Systeme. So wäre beispielsweise kein Pflanzenwachstum wie wir es kennen möglich, gäbe es keine Poren, welche den Wassertransport vereinfachen bzw. erst ermöglichen. Knochen basieren auf der hierarchischen Organisation eines Nanokomposits aus Mineralblättchen und Kollagen zu einem hochporösen Material (Spongiosa). Dieses ist schließlich das dreidimensionale Gerüst, welches wirkende Kräfte verteilen kann und somit zur ausgezeichneten mechanischen Belastbarkeit von Knochen beiträgt (siehe z.B. [1, 2]). Dies sind nur zwei Beispiele unter sehr vielen. Die Bedeutung poröser Systeme ist der Wissenschaft dementsprechend schon sehr lange bekannt. [3] So wurde Aktivkohle bereits im 19. Jahrhundert industriell eingesetzt. Von der Kenntnis des Nutzens und der Funktion von Poren bis zur gezielten Synthese poröser Materialien verging jedoch eine recht lange Zeit. So erlaubte beispielweise erst die Aufklärung der Kristallstruktur natürlicher Zeolite den gezielten Aufbau synthetischer Zeolite mit neuen Strukturen und Funktionalitäten. [4,5]

Es ist bekannt, dass eine Strukturierung der Materie in kolloidalen Größenordnungen (wenige Nanometer bis wenige Mikrometer) makroskopische Eigenschaften deutlich verändern kann. So kondensiert z.B. Gas in nanometergroßen Poren bei deutlich kleineren Partialdrücken als im freien Zustand. Diffusionsprozesse in porösen Systemen können in ihrer Natur ebenfalls von ungestörten Systemen abweichen (KNUDSEN-Diffusion).

Die Vorteile poröser Systeme in moderner Technologie sind der Wissen-

schaftsgemeinde wohlbekannt, weshalb es eine wesentliche Herausforderung moderner Kolloidchemie ist, den Aufbau von Materie in der Nanodomäne zu kontrollieren. Im Bereich anorganischer Materialien existiert bereits eine Fülle von gut untersuchten mikro- oder mesoporösen Materialien. Dagegen ist die Anzahl bekannter mikro- oder mesoporöser Polymere verglichen mit der Vielzahl bekannter Polymere sehr gering. Der Aufbau solcher Polymersysteme stellt besondere Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien, da sehr große Grenzflächenenergien kompensiert werden müssen.

Die Motivation dieser Arbeit ist die Synthese technisch relevanter mikro- oder mesoporöser Hochleistungspolymere. Daneben sollen die Polymere in Bezug auf ihre Porosität sorgfältig analysiert werden. Die Charakterisierung soll unter Nutzung verschiedener Techniken - der Gasadsorption sowie der Röntgenstreuung - erfolgen um ein möglichst vollständiges Bild der Realität zu erhalten.

Im ersten Teil der Arbeit steht die Synthese, Analytik und Anwendung mesoporöser Polybenzimidazole im Mittelpunkt. Die Synthese erfolgt über einen Templatierungsprozeß unter Nutzung von Silikatkolloiden. Die Porosität der Polymere wird in Abhängigkeit vom Templat- und Vernetzergehalt untersucht. Die synthetisierten mesoporösen Polybenzimidazole werden des Weiteren auf ihre Eigenschaften als protonenleitfähiges Material untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit hat die Synthese und Charakterisierung von mikroporösen, aromatischen Polyamiden und Polyimiden zum Schwerpunkt. Die Auswahl und Synthese geometrisch anspruchsvoller Monomere ist dabei der erste Teil des Kapitels. Die Charakterisierung der damit zugänglichen linearen oder vernetzten Polymere bezüglich ihrer Porosität ist der Schwerpunkt des Kapitels. Die Abhängigkeit der beobachtbaren Porosität von den molekularen Eigenschaften der Polymere wird diskutiert.

Das letzte Kapitel stellt einen neuen Syntheseweg zur Herstellung von Polybenzimidazol vor. Die ionothermale Synthese unter Nutzung einer Salzsäuremelze als Lösungsmittel erlaubt die Umsetzung von Monomeren, die in klassischen Syntheserouten nur unter Schwierigkeiten eingesetzt werden können.

Kapitel 2

Materialwissenschaftliche Grundlagen

2.1 Poröse Polymere

Poröse polymere Materialien werden gemäß der IUPAC Definition nach der Porengröße in mikro-, meso- und makroporöse Polymere eingeteilt. [6] Auf diese drei Klassen soll nun im Folgenden näher eingegangen werden.

Mikroporöse Polymere (Porengröße < 2 nm) sind seit langer Zeit bekannt und meist handelt es sich dabei um hochvernetzte Materialien. Eine klassische Methode zur Erzeugung von Mikroporen ist das Aufquellen eines geringvernetzten Polymers in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel gefolgt von einer Nachvernetzung hoher Intensität. [7] Damit wird die Mikrostruktur fixiert und ist auch nach Entfernen des Lösungsmittels stabil. Erste Anwendungen dieser Polymere fanden sich im Bereich der Chromatographie und Sorption. [8,9] Neue Anwendungen von hypervernetzten, mikroporöser Polymeren finden sich beispielsweise im Bereich der Wasserstoffspeicherung. [10–13]

Generell muss bei der Synthese poröser Polymere der Beitrag der Grenzflächenenergie berücksichtigt werden. Das Erzeugen einer großen Oberfläche kostet das System Energie. Um ein Zusammenfallen der Poren durch elastische Ausdehnung der Polymerketten zu verhindern, muss der Beitrag des Elastizitätsmoduls zur freien Energie größer sein, als der Beitrag der Grenzflächenenergie. Aus diesem Grund sind mikroporöse Polymere meist hochvernetzt. Die Vernetzung führt zu einer "Versteifung" des Systems, was den Zusam-

menfall der Poren verhindert. Vernetzung bedeutet jedoch nicht weniger als eine Erhöhung der Steifigkeit bzw. eine Reduzierung der Bewegungsfreiheit der Kettensegmente. PETER BUDD zeigte folgerichtig, dass es unter Berücksichtigung dieser Gesetzmäßigkeiten möglich ist, unvernetzte und somit lösliche Polymere zu synthetisieren, die im festen Zustand mikroporös sind. Kettensteife, aromatische Leiterpolymere werden an der Kristallisation bzw. Packung gehindert, indem 90° Winkel in jeder Wiederholeinheit eingebracht werden [14]. Dieses Konzept des sterischen Anspruchs konnte auch erfolgreich in der Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken eingesetzt werden. [15, 16] Die Poren sind dabei durch das hohe freie Volumen gegeben, welches auf Grund der steifen molekularen Struktur zugänglich ist. [17] Das freie Volumen eines Polymeren ist ein Konzept, welches von FLORY und FOX in die Polymerwissenschaft eingeführt wurde und auf Überlegungen von EYRING beruht. Freies Volumen ist bedingt durch die Tatsache, dass die Beweglichkeit von Flüssigkeiten auf der Präsenz von Löchern molekularer Größe beruht. Diese Löcher werden eingefroren, wenn das Polymer in den Glaszustand übergeht. [18, 19]

Mesoporöse Materialien (Porengröße: 2-50 nm) sind seit den frühen 90er Jahren intensiv erforscht worden, da sie reichhaltige Anwendungen z. B. in der Katalysatorforschung ermöglichen. [20] Ein Großteil der Forschung konzentrierte sich jedoch auf mesoporöse Silikate oder Metalloxide. Mesoporöse Polymere sind erst seit wenigen Jahren Gegenstand der Forschung. Mesoporöse Polymere werden über Templatierung synthetisiert, wobei zwischen *hard-templating* (dem Abbilden starrer Strukturen, z.B. Silikatkolloide) und *soft-templating* (dem Abbilden weicher bzw. dynamischer Strukturen, z.B. Polymere oder Mizellen) unterschieden werden kann.

Eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiet mesoporöser Polymere wurde durch Anwendung der *soft-templating* Strategie vor 20 Jahren durchgeführt. Dabei wurde die Mikrophasenseparation eines Blockcopolymeren durch Vernetzung eines Blocks fixiert. Nach selektiver Entfernung des zweiten Blocks wurde ein mesoporöses Netzwerk erhalten. [21] Dieses Prinzip fand während der letzten Jahre breite Anwendung. Ungeachtet der IUPAC Empfehlungen zur Nomenklatur wurde im Zuge des Aufschwungs der Nanotechnologie oft der Terminus "Nanoporöse Polymere" für Polymere verwendet, die auf diese Art hergestellt wurden. [22–27]

Die Abbildung lyotroper Phasen von Blockcopolymeren durch Phenolharze ist ebenfalls eine Anwendung des *soft-templating* und erinnert an die Sol-Gel Chemie, die zur Synthese mesoporöser Silikate angewendet wird. [28,29]

Mesoporöse Silikate wurden ebenfalls als Templat zur Synthese von mesoporösen Polymeren verwendet. Dabei wurde das kontinuierliche Porensystem eines mesoporösen Silikats mit flüssigen Monomeren infiltriert. Nach Polymerisation, Vernetzung und Entfernung des Silikats erhielt man ein mesoporöses Polymernetzwerk. [30,31] In den folgenden Jahren ist das Prinzip des *hard-templating* auf andere Monomerklassen erweitert worden. [32]

Makroporöse Polymere (Porengröße > 50 nm) sind ein weites Feld, das hier nur kurz angerissen werden kann. Gemeinhin gilt, dass die erhaltenen Oberflächen, respektive die Oberflächenenergie, klein genug sind um eine Vernetzung überflüssig zu machen. Dies erleichtert die Verarbeitbarkeit der Polymere (z.B. zu Membranen) immens. Makroporöse Polymere werden meist durch den Einsatz von Porogenen erhalten. Als Porogene dienen u.a. organische Moleküle, Gase und superkritisches CO₂. Phasenseparationen (chemisch oder thermisch induziert) können ebenfalls zur Erzeugung von Poren dienen. Ein Überblick über das Spektrum der makroporösen Polymere findet sich in Übersichtsartikeln. [33,34]

2.2 Kettensteife Polymere

Neben den acryl- und vinylbasierten Massenpolymeren sind Polykondensate eine weitere Polymerklasse, welche eine beachtliche technische Bedeutung hat. Je nach der Natur der Monomere kann man Polykondensate in aliphatische oder aromatische Polymere einteilen. Eine andere Einteilung unterscheidet die Polymere nach der Art der Verknüpfung der Monomere in Polyester, Polyamide (PA), Polyimide (PI), Polybenzimidazole (PBI), Polyphenylene u.v.m.. Im Falle von "steifen" Verbindungen zwischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, welche annähernd linear angeordnet sind, spricht man oft von kettensteifen Polymeren. Abbildung 2.1 zeigt typische Bausteine kettensteifer Polymerer.

"Steifheit" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Anzahl der möglichen Kettenkonformationen im Vergleich zu den meist hochflexiblen Vinyl-

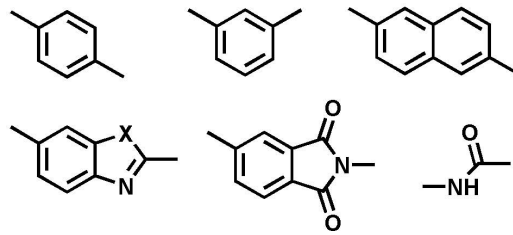


Abbildung 2.1: einige typische Bausteine kettensteifer Polymere (X = S, O, oder NH)

bzw. Acrylpolymeren deutlich geringer ist. Dies ist durch hohe Rotationsbarrieren, geometrische Vorgaben (Ringe) oder energetisch günstige Konjugationen begründet. [35]

Ein wesentliches Merkmal kettensteifer Polymere, ihre Enthalpieelastizität, leitet sich direkt aus den beschriebenen Einschränkungen ab. Die geringe Anzahl energetisch annähernd gleichwertiger Konformationen führt im Falle eines angelegten mechanischen Stresses wesentlich eher zur Änderung von Bindungswinkeln und -längen als dies für entropieelastische Makromoleküle der Fall ist. Ein Nachteil vieler linearer kettensteifer Polymerer ist ihre schlechte Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln. Dies steht in engem Zusammenhang zu ihrer chemischen Struktur und kann oft durch Inkorporation gewinkelter Monomere verbessert werden. Alternativ ist es oft möglich Mineralsäuren oder mit Lewis-Säuren versetzte Lösungsmittel hoher Polarität zu verwenden.

Eine weitere oft beobachtete Eigenschaft linearer, kettensteifer Polymere ist ihr flüssigkristallines Verhalten. Während aromatische Polyester meist thermotrop sind, zeigen aromatische Polyamide, Polyimide, Polybenzoxazole und Polybenzothiazole verbreitet lyotropes Verhalten. [35,36]

Eines der prominentesten Beispiele eines kettensteifen Polymers ist Poly-*p*-phenylenterephthalamid, bekannt als Kevlar. Dieses Polymer verfügt über ausgezeichnete thermische und mechanische Beständigkeit. Neben der Stabilität, die allein aus der chemischen Zusammensetzung des Polymerrückgrats resultiert, führen sekundäre Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, vgl. Abb. 2.2) zu einer zusätzlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Nachteilige Eigenschaften von Kevlar, wie z. B. UV-induzierter Abbau, stimulierten die Forschung nach alternativen Polymeren. [37]

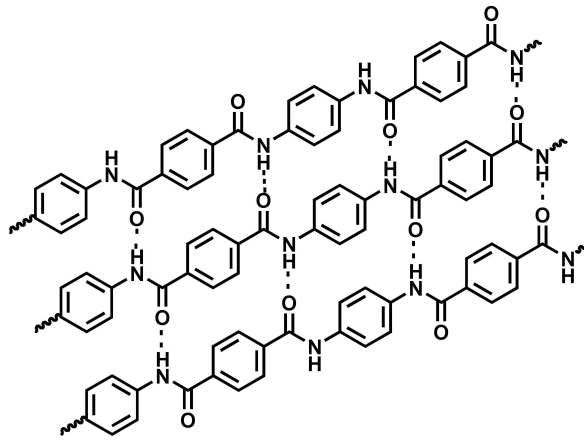


Abbildung 2.2: Chemische Struktur von Kevlar, ebenfalls abgebildet sind die für Kevlar typischen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

Neben den klassischen Anwendungen als Materialien besonders hoher chemischer, thermischer und mechanischer Belastbarkeit, rückten in den vergangenen Jahren andere Anwendungen ins Blickfeld der Forschung.

Zu diesen kann die Erforschung strukturierter bzw. poröser Polyimide als Materialien kleiner Dielektrizitätskonstante ϵ (*low-k materials*) gezählt werden. [22, 38, 39] Solche Materialien sind notwendig, um die Größe elektronischer Bauteile weiter zu reduzieren. Sie dienen als Isolatoren zwischen Schaltkreisen und sollten als möglichst dünner Film aufgebracht werden. Die Dielektrizitätskonstante ϵ des Materials ist dabei umso kleiner, je höher die Porosität, also die Inkorporation von Luft ($\epsilon \approx 1$) ist.

Poly-*p*-Phenylene und Polyfluorene sind schließlich bezüglich ihrer optischen Eigenschaften von großem Interesse. Diese Systeme zeigen oftmals starke Fluoreszenz und Elektrolumineszenz, was sie als Bestandteile organischer Leuchtdioden nützlich macht. Die Errungenschaften auf diesem Teilgebiet wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst. [40]

Oligo-*p*-benzamid-Polyethylenglykol Blockcopolymere wurden als selbstorganisierende Materialien beschrieben, die definierte Aggregate bilden können. Die Selbstorganisation dieser Materialien basiert auf der oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Amidbindungen benachbarter Moleküle. Die so gebildeten Nanoobjekte sind Gegenstand aktueller Forschung und haben das Potential, als Grundlage organischer Nanopartikel zu dienen. [41, 42]

Besondere Aufmerksamkeit erhielt auch das Polybenzimidazol (PBI) während der letzten Jahre. Aromatisches PBI wurde 1961 von VOGEL und MARVEL vorgestellt und in den folgenden Jahren als Material hoher thermischer Stabilität weiterentwickelt. [43, 44] Die Entdeckung, dass Membranen aus PBI nach Beladung mit Phosphorsäure sehr gute Protonenleitfähigkeiten zeigen, [45] hat die Forschung enorm stimuliert. PBI/Phosphorsäure basierte Membranen gelten als vielversprechendes Material für den Einsatz in Brennstoffzellen, welche in einem Temperaturbereich von über 100°C arbeiten. Verschiedene Übersichtsartikel fassen den Stand der Forschung zusammen. [46–49] Festzuhalten ist jedoch, dass die Rolle von Wasser bzw. die Abwesenheit von Wasser bezüglich des Leitfähigkeitsmechanismus bei Temperaturen über 130°C immer noch unklar ist. [47, 50] Ebenso muss erwähnt werden, dass die Grundlagenforschung an PBI erst im Rahmen dieser neuen Anwendung revitalisiert wurde. So wurden erst während der letzten zwei Jahre grundlegende Arbeiten zur Kettenkonformation von gelösten PBI veröffentlicht, [51] ebenso wie die Forschung an nicht-linearen PBI Architekturen gerade erst begonnen hat. [52]

Kapitel 3

Physikalische Grundlagen ausgewählter Methoden

3.1 Streumethoden

Die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung eröffnet weiträumige Möglichkeiten zur Untersuchung derselben. Polymere Systeme können mit Licht-, Neutronen- als auch Röntgenstreuung auf ihre Morphologie unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Allen Streumethoden gleich ist die Notwendigkeit eines Streukontrastes, wobei die Herkunft dieses Kontrastes je nach Art der Streuung verschieden ist. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Röntgenstreuung als analytisches Werkzeug verwandt, weshalb ihre Grundlagen hier kurz zusammengefasst werden.

Trifft ein Röntgenstrahl auf ein Atom, so kommt es zur Wechselwirkung mit der Elektronenhülle. Die Elektronen werden zum Schwingen angeregt und senden in ihrer Eigenschaft als elektrische Dipole Sekundärstrahlung aus. Jedes Atom ist also ein Streuzentrum, von welchem Kugelwellen ausgehen. Allgemein gilt für die komplexe Streuamplitude $A(\vec{s})$ als Summe der Streuung an N punktförmigen Streuzentren der Streukraft ρ_n an den Orten \vec{r}_n :

$$A(\vec{s}) = \sum_{n=1}^N \rho_n \exp(2\pi i \vec{r}_n \vec{s}) \quad (3.1)$$

Der Streuvektor \vec{s} ist dabei als: $\vec{s} = \frac{\vec{e} - \vec{e}_0}{\lambda}$ definiert. \vec{e} und \vec{e}_0 sind die Ein-

heitsvektoren des gestreuten und des einfallenden Strahls mit der Wellenlänge λ (kohärente Streuung).

Reale Systeme weisen eine kontinuierliche Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ im durchleuchteten Probenvolumen V auf, damit ergibt sich folgendes Integral:

$$A(\vec{s}) = \int_V dV \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) \quad (3.2)$$

Die komplexe Streuamplitude ist also die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung: $A(\vec{s}) = \mathcal{F}(\rho(\vec{r}))$. Experimentell ist jedoch nicht $A(\vec{s})$ zugänglich, sondern nur das Betragsquadrat der komplexen Streuamplitude, die Intensitätsverteilung $I(\vec{s}) = |A(\vec{s})|^2$. Es ist nicht möglich aus der Messgröße $I(\vec{s})$ die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ im Realraum eindeutig zu bestimmen (Phasenproblem). Damit muss jede Analyse einer Streukurve ein Lösungsvorschlag bleiben und ist idealerweise durch Hinzuziehen anderer Methoden oder Simulationen zu verifizieren. Analog zur Beziehung zwischen der komplexen Streuamplitude und der Elektronendichteverteilung kann die Intensitätsverteilung $I(\vec{s})$ als Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion $P(\vec{r})$ ("Patterson" - Funktion) von $\rho(\vec{r})$ beschrieben werden: $I(\vec{s}) = \mathcal{F}(P(\vec{r}))$.

Während eines typisches Röntgenstreuexperimentes wird die Intensität des gestreuten Strahls in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ gemessen. Für die Streuung an kristallinen Systemen gilt die Braggsche Gleichung:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |\vec{s}| = s \quad (3.3)$$

mit d als Netzebenenabstand und λ als Wellenlänge des einfallenden Strahls (für die meist verwendete Kupfer - K_α - Strahlung ist $\lambda = 0,154$ nm). Aus Gleichung 3.3 ergibt sich, dass große Strukturen bei kleinem Streuvektor bzw. Streuwinkel detektiert werden und *vice versa*, sich also die Größe des Streuvektors reziprok zur Größe der untersuchten Struktur verhält.

Als Konsequenz dessen wird im Allgemeinen je nach Größe des Streuwinkels zwischen Weitwinkelröntgenstreuung (engl. wide-angle x-ray scattering, WAXS) und Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. small-angle x-ray scattering, SAXS) unterschieden. Mittels WAXS (tyischerweise: $2\theta > 5^\circ$) sind atomare Strukturen zugänglich, was die Aufklärung von Atompositionen in Kristallen ermöglicht. Im Gegensatz dazu dient SAXS (tyischerweise: $2\theta < 5^\circ$) zur

Untersuchung von Strukturen im kolloidalen Bereich von ca. 1 bis 100 nm. Abbildung 3.1 zeigt die Einsatzgebiete der beiden Methoden schematisch.

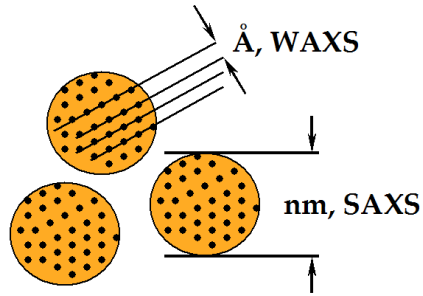


Abbildung 3.1: schematische Darstellung der mittels WAXS und SAXS abgedeckten Größenordnungen

In der vorliegenden Arbeit besteht ein Schwerpunkt in der Nutzung der Kleinwinkelröntgenstreuung zur Aufklärung der Morphologie poröser Polymere. Deshalb soll diese Methode im Folgenden etwas genauer behandelt werden. [53]

Betrachtet man ein Zweiphasensystem, in welchem die beiden Phasen α und β eine konstante aber voneinander verschiedene Elektronendichte aufweisen, so ist die Streuintensität nur vom Unterschied $\Delta\rho(\vec{r})$ zur mittleren Elektronendichte des ausgeleuchteten Volumens $\langle\rho\rangle_V$ abhängig (BABINET'sches Theorem):

$$I(\vec{s}) \propto (\Delta\rho(\vec{r}))^2 \left| \int_V \Theta(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{s} \vec{r}) dV \right| \quad (3.4)$$

mit $\Theta(\vec{r})$ als Gestaltfunktion, für welche gilt: $\Theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \alpha - Phase \\ 0 & \beta - Phase \end{cases}$.

Grundlegende Arbeiten von POROD identifizierten die normierte Patterson-Funktion, die "charakteristische" Funktion $\gamma(\vec{r})$ als eine zentrale Funktion:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{P(\vec{r})}{P(0)} \quad (3.5)$$

Die Kleinwinkelstreuintensität kann als Produkt der POROD-Konstante k und der Fouriertransformation der charakteristischen Funktion beschrieben

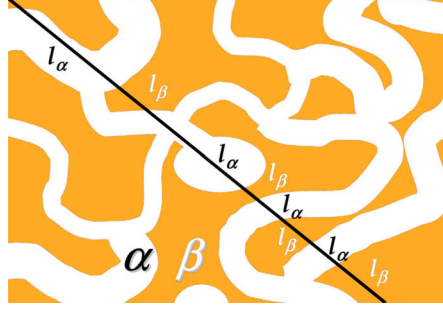


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung eines ungeordneten Zweiphasensystems. l_α und l_β kennzeichnen ausgewählte Segmentlängen

werden: $I(\vec{s}) = k\mathcal{F}(\gamma(\vec{r}))$. Der POROD-Konstante kommt dabei eine wichtige Rolle zu, da sie den Zusammenhang zum Volumenbruch ϕ_i der Phasen herstellt:

$$k = \int_V dV I(\vec{s}) = (\Delta\rho(\vec{r}))^2 V \phi_\alpha \phi_\beta \quad (3.6)$$

Ferner wurde von POROD gezeigt, dass $\gamma(\vec{r})$ direkt mit der inneren Grenzfläche S/V des Zweiphasensystems zusammenhängt. Es gilt:

$$\gamma(\vec{r}) = \gamma(r) = 1 - \frac{|\vec{r}| S}{4\phi_\alpha \phi_\beta V} + \dots = 1 - \frac{r}{l_p} + \dots \quad (3.7)$$

Dabei gilt $\phi_\alpha = 1 - \phi_\beta$. l_p ist die POROD-Länge, bzw. die mittlere Durchschusslänge und allgemein als:

$$l_p = \frac{4\phi(1-\phi)V}{S} \quad (3.8)$$

definiert. ϕ ist der Volumenbruch einer der beiden Phasen. Für poröse Systeme ist ϕ der Volumenbruch der Poren, also die Porosität. Die POROD-Länge enthält außerdem Informationen über die zahlenmittlere Segmentlänge $\langle l_i \rangle$ der Phasen (vgl. Abbildung 3.2). Somit ist es möglich, von der Porenform unabhängige mittlere Porengrößen zu berechnen. Der Zusammenhang ist folgender:

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{\langle l_\alpha \rangle} + \frac{1}{\langle l_\beta \rangle} = \frac{1}{\langle l_\alpha \rangle \phi_\beta} = \frac{1}{\langle l_\beta \rangle \phi_\alpha} \quad (3.9)$$

Eine weitere elementare Gesetzmäßigkeit der Kleinwinkelröntgenstreuung an Zweiphasensystemen ist das Auftreten eines asymptotischen Verhaltens der Streuintensität bei großem Streuvektor, die sogenannte POROD-Asymptote:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s) = \frac{k}{2\pi l_p} \quad (3.10)$$

Damit ist es möglich die POROD-Länge numerisch zu bestimmen:

$$l_p = \frac{4\pi \int_{s=0}^{\infty} s^2 I(s) ds}{2\pi^3 \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s)} \quad (3.11)$$

Sofern das zu untersuchende System eine geometrisch definierte Phase (z.B. Kugeln, Zylinder, Blättchen etc.) enthält, ist es möglich die Streukurve unter Verwendung bekannter Formfaktoren $F(\vec{s})$ anzufitten. Besteht eine Fernordnung, so kann auch diese durch Einführung eines Strukturfaktors $S(\vec{s})$ berücksichtigt werden. Es gilt: $I(\vec{s}) \propto F^2(\vec{s})S(\vec{s})$. Auf diesem Weg kann man Informationen über Wechselwirkungen, Größe und Polydispersität der streuenden Teilchen erhalten.

Im Falle eines undefinierten Systems hat sich die Bestimmung und Analyse der Segmentlängenverteilung $g(r)$ als vorteilhaft erwiesen. Die Segmentlängenverteilung ist eine quantitative statistische Beschreibung der Häufigkeit der Verbindungsstrecken der Phasengrenzen und mathematisch als zweite Ableitung der charakteristischen Funktion definiert. [54]

$$g(r) = l_p \gamma''(r), \quad r > 0 \quad \text{und} : \quad \int_0^{\infty} g(r) dr = 1 \quad (3.12)$$

Das erste Moment der Segmentlängenverteilung ist gleich der POROD-Länge:

$$l_p = \int_0^{\infty} r g(r) dr \quad (3.13)$$

Die Segmentlängenverteilung erlaubt einen Vergleich ungeordneter Zweiphasensysteme im Realraum, was ihre Attraktivität ausmacht. Desweiteren gibt der Wert der Segmentlängenverteilung bei $r = 0$ einen Aufschluß über die Kantigkeit der Phasengrenze. Für glatte Grenzflächen gilt $g(0) = 0$, während

dies nicht mehr für raue bzw. kantige Grenzflächen gilt. Hier findet man $g(0) \neq 0$.

Die Bestimmung von $g(r)$ birgt jedoch Probleme. Klassische Methoden der Berechnung bergen numerische Unsicherheiten. Aus diesem Grund wurde von SMARSLY ein alternativer Weg vorgeschlagen. Der Ansatz ist eine Parametrisierung der experimentellen Streukurve. Dazu wird die Streukurve mittels generierter Basisfunktionen angefüttet. Die Basisfunktionen werden aus parametrisierten Basisfunktionen $g_j(r)$, welche den physikalischen Randbedingungen der Kleinwinkelstreuung gehorchen, erstellt. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz für die zuverlässige Analyse verschiedenster Proben (mikro- bzw. mesoporös, ungeordnet bzw. geordnet) eingesetzt werden kann. [55,56]

3.2 Gas-Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung bzw. Aufnahme eines Stoffes, des Adsorbats, an der Grenzfläche zu einem anderen Stoff, dem Adsorbent. Der Aggregatzustand des Adsorbats kann flüssig oder gasförmig sein, der Adsorbent ist im Allgemeinen ein Feststoff. Je nach Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent werden Physisorption (dispersive Wechselwirkungen) und Chemisorption (chemische Bindungen) unterschieden.

Die Physisorption von Gasen unterhalb ihres Sättigungsdruckes ist eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung poröser Systeme. Sie ermöglicht u.a. die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens sowie der Porengröße und -größenverteilung von mikro- und mesoporösen Materialien. [57]

Die Methode basiert auf der Messung des aufgenommenen Gasvolumens in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 . Dabei ist p_0 der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases bei der Messtemperatur. Als Messgas wird meist Stickstoff verwendet, die Messtemperatur ist in diesem Fall meist 77 K (die Siedetemperatur von Stickstoff) und p_0 damit gleich dem atmosphärischen Druck. Neben Stickstoff werden auch Edelgase wie Argon oder Krypton als Messgase verwendet, da auch sie nur geringe Wechselwirkungen mit dem Sorbent eingehen.

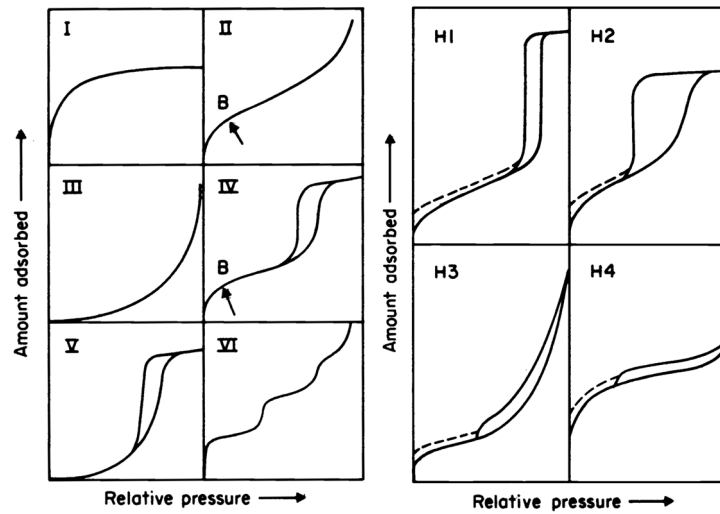


Abbildung 3.3: links: verschiedene Typen von Sorptionsisothermen; rechts: verschiedene Typen der Hystereseschleifen, beide Darstellungen aus [6]

Die aufgenommenen Adsorptionsisothermen lassen sich empirisch in verschiedene Typen einteilen. Diese Einteilung, die von der IUPAC empfohlen wurde, beruht auf den verschiedenen Adsorptionsmechanismen, welche je nach Porengröße und Porengrößenverteilung in porösen Materialien auftreten können. [6] Neben dem Adsorptionszweig der Isothermen kann auch der Desorptionszweig, bzw. die Hysterese zwischen beiden den Zweigen, wertvolle Informationen liefern. Abbildung 3.3 zeigt die verschiedenen möglichen Isothermenformen.

Isothermen des Typs I sind typisch für rein mikroporöse Materialien mit geringer äußerer Oberfläche. Die Mikroporen werden bereits bei kleinen Relativdrücken gefüllt, d.h. bei hohen Relativdrücken kann kein weiteres Gas mehr adsorbiert werden und es wird ein Plateau beobachtet. Typ-II Isothermen werden im Allgemeinen für makroporöse oder unporöse Materialien erhalten. Bis zum Erreichen des Punktes B ist die Ausbildung einer Monolage abgeschlossen. Auf die Monolage kondensiert weiterer Stickstoff (Multilagen), bis schließlich bei sehr hohen Relativdrücken die Makroporen oder Partikelzwischenräume durch Gaskondensation gefüllt werden. Typ-III Isothermen sind untypisch und werden beobachtet, wenn Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen eine wesentliche Rolle spielen. Mesoporöse Materialien liefern meist eine Isotherme des Typs IV. Markantes Kennzeichen ist die

Hystereseschleife, welche durch Kapillarkondensation des Gases in Mesoporen verursacht wird. Typ-V Isothermen sind selten, sie werden für mesoporöse Materialien mit geringer Adsorbat-Adsorbent Wechselwirkung beobachtet. Typ-VI Isothermen werden schließlich für die stufenweise Multilagenadsorption auf nichtporösen Materialien beobachtet. Neben der Klassifizierung der Sorptionsisothermen werden auch typische Hystereschleifenformen unterschieden (vgl. Abb. 3.3). Die Unterschiede in den beobachteten Hystereseformen werden im Allgemeinen mit verschiedenen Mechanismen der Kapillarkondensation und Desorption bzw. Einflüssen der Porenform und -konnektivität erklärt. Wichtig im Rahmen dieser Arbeit ist des Weiteren das Auftreten nicht geschlossener Hystereseschleifen im Bereich kleiner Partialdrücke (gestrichelte Linien in Abb. 3.3). Dies ist typisch für poröse Materialien, welche eine gewisse Flexibilität aufweisen bzw. für die Aufnahme von Gas in Poren molekularer Dimensionen. [6]

Niederdruckgasadsorption wird oft zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen angewandt. Der Kerngedanke dabei ist, dass das adsorbierte Gas zuerst eine Monolage bildet, auf welche dann weitere Moleküle adsorbieren (Multilagenbildung). Kennt man den Platzbedarf des adsorbierten Moleküls auf der betrachteten Oberfläche, kann aus dem adsorbierten Volumen auf die spezifische Oberfläche geschlossen werden. Eine etablierte Standardmethode zur Bestimmung spezifischer Oberflächen ist die BET-Methode. Sie wurde in den 30er Jahren von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelt und findet bis heute Anwendung. [58] Die Stärke der BET-Methode im Vergleich zur LANGMUIR-Methode, welche nur Monolagenadsorption betrachtet, liegt in der Berücksichtigung der Multilagenbildung. Die zentrale Gleichung der BET-Theorie ist Folgende:

$$\frac{p/p_0}{n_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3.14)$$

Dabei ist n_a die auf die Probenmenge bezogene adsorbierte Menge des Messgases, n_m die Monolagenkapazität und C eine Konstante, welche auf den Adsorptions- bzw. Kondensationsenthalpien beruht: $C = \exp[(H_m - H_i)/RT]$. Wird bei der Auftragung der linken Seite von Gleichung 3.14 gegen den Relativdruck (typischerweise im Intervall $0,05 < p/p_0 < 0,3$) eine Gerade erhalten, so lassen sich aus Anstieg und Steigung n_m und C bestimmen. Mit der Kenntnis

des Platzbedarfs eines Adsorbatmoleküls (a_m) lässt sich dann unter Einbeziehung der Avogadrokonstante N_A die spezifische Oberfläche berechnen:

$$S = n_m a_m N_A \quad (3.15)$$

Die Bestimmung der Oberfläche nach dieser Methode ist mit Unsicherheiten verbunden, da idealisierte Annahmen getroffen werden. Des Weiteren ist ihre Anwendung für mikroporöse Systeme auf supermikroporöse Systeme beschränkt, also Systeme mit einer Porenweite von 0,8 - 2 nm. Ultramikroporöse Systeme (Porenweiten $< 0,8$ nm) können aufgrund der Überlappung von Monolagenausbildung und Füllung der Pore durch Kondensation nicht korrekt mittels der BET-Methode erfasst werden. [57]

Die Analyse der Sorptionsisothermen erlaubt auch Aussagen über die Porengröße bzw. die Porengrößenverteilung der untersuchten Systeme. Zugang zu diesen Parametern gibt im Mesoporenbereich die Betrachtung der Kapillarkondensation in den Poren. Die KELVIN-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p über einem konkaven Flüssigkeitsmeniskus und dem Radius des Meniskus r :

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma V_L}{RT} \frac{1}{r} \cos \Theta \quad (3.16)$$

V_L ist dabei das molare Volumen des Kondensats, σ ist die Oberflächenspannung der kondensierten Flüssigkeit und Θ der Kontaktwinkel, welcher für Stickstoff als 0° angenommen wird. Gemäß Gleichung 3.16 gilt also, dass der Dampfdruck über einer konkaven Oberfläche immer kleiner ist, als der Dampfdruck über der reinen Volumenphase und dass er umso kleiner ist, je kleiner der Radius des Meniskus ist. Dies bedeutet nichts anderes, als dass der kritische Druck bei dem das Adsorbat kondensiert, in einer kleinen Pore bei Relativdrücken kleiner 1 erreicht wird. Der Relativdruck, bei dem die Kapillarkondensation einsetzt, welche durch einen sprunghaften Anstieg des adsorbierten Volumens erkennbar ist, lässt also Rückschlüsse auf die Porengröße zu. Bei der Ermittlung der realen Porengröße muss ferner berücksichtigt werden, dass die Pore im Laufe der Adsorption bereits mit einer endlich dicken Adsorbatschicht der Dicke $t(p/p_0)$ bedeckt ist. Für den Radius r zylindrischer Poren ergibt sich also:

$$r = -\frac{\sigma V_L}{RT \ln(p/p_0)} + t(p/p_0) \quad (3.17)$$

Der Einfluss von $t(p/p_0)$ ist entscheidend bei der Berechnung der Porengrößen, jedoch wird im Allgemeinen die chemische Natur der Substrate ebenso wenig beachtet wie die Porenmorphologie. Eine Methode, welche sich zur Ermittlung von Porengrößenverteilungen auf Grundlage der KELVIN-Gleichung durchgesetzt hat, ist die BJH-Methode (entwickelt von BARRETT, JOYNER und HALENDA). [59] Bei der Analyse mesoporöser Systeme gilt es zu beachten, dass nichtzylindrische Porenformen von den bisherigen Standardmethoden nicht richtig erfasst werden, sowie dass die Anwendbarkeit der KELVIN-Gleichung und auf ihr basierender Verfahren auf Poren mit Radien größer als 2,5 nm limitiert ist. [57]

Die Analyse der Porengrößenverteilung mikroporöser Systeme kann also nicht mehr durch die KELVIN-Gleichung erfolgen. Der Grund für diese Limitierung liegt in dem geringen Abstand der Porenwände, was zu einer verstärkten Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Porenwand führt. In der Vergangenheit wurden verschiedene Modelle entwickelt um mikroporöse Materialien bezüglich Porenvolumen, Porengröße und Porengrößenverteilung zu charakterisieren. Die bekanntesten sind die Modelle nach DUBININ-STOECKLI bzw. nach HORVARTH-KAWAZOE. [60, 61] Diese semiempirischen Methoden basieren auf bestimmten Annahmen bezüglich der Porenform (Spaltporen) und der wirkenden Potentiale. Die Verfügbarkeit leistungsfähiger Computer führte zur Einführung neuer Verfahren. Das prominenteste Beispiel ist die Anwendung der Nichtlokalen Dichte-Funktional-Theorie (NLDFT) zur Berechnung des Dichteprofiles des Adsorbats senkrecht zur Porenwand. Dies ermöglicht die Berechnung von Adsorptionsisothermen für räumlich genau definierte Poren (Modellporen) auf der Basis intermolekularer Wechselwirkungen. Die Kenntnis der Modelladsorptionsisothermen $N_s(p/p_0, H)$ ermöglicht dann das Anpassen der experimentellen Adsorptionsisotherme $N_{exp}(p/p_0)$ auf Grundlage folgender Beziehung:

$$N_{exp}(p/p_0) = \sum_{H_{min}}^{H_{max}} N_s(p/p_0, H) x(H) dH \quad (3.18)$$

Dabei ist H die Porenweite und $x(H)$ die Porengrößenverteilung. Es konnte durch den Vergleich mit Monte-Carlo Simulationen gezeigt werden, dass NLDFT gut zur Modellierung mikro- und mesoporöser Materialien geeignet ist. [62,63]

3.3 Protonenleitfähigkeit und das System Phosphorsäure - Polybenzimidazol

Unter einem Protonenleitfähigen Material versteht man ein Material, welches den Transport von Protonen erlaubt. Das Verständnis der dabei ablaufenden Elementarschritte kann die Entwicklung verbesserter Materialien, d.h. zum Beispiel Materialien höherer Leitfähigkeit, unterstützen. Protonenleitfähige Materialien haben eine zentrale Stellung in Brennstoffzellen, welche das Potential zur breiten Anwendung in vielen Bereichen der Technik haben. Die Rolle des Protonenleiters in einer Brennstoffzelle ist die des Elektrolyten, der den Austausch von Ladungsträgern, d.h. Protonen, zwischen den Elektroden erlaubt. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle schematisch. An der Anode wird der Brennstoff (z.B. Wasserstoff oder Methanol) oxidiert. Die entstehenden Protonen werden zur Kathode transportiert, wo sie mit Luftsauerstoff unter Reduktion zu Wasser rekombiniert werden.

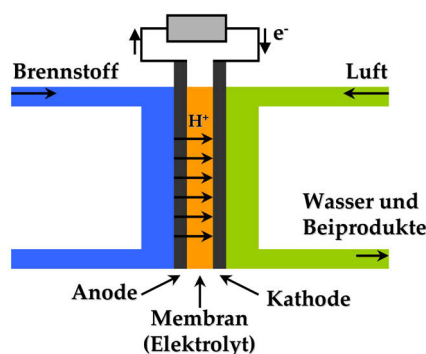


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung einer Brennstoffzelle

Es ist leicht zu erkennen, dass der verwendete Elektrolyt den Transport von Protonen bewerkstelligen muss, jedoch eine Barriere für den verwendeten Treibstoff (z.B. Methanol) oder Wasser darstellen sollte.

Um ein protonenleitfähiges Material zu erhalten, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: [50]

- * Anwesenheit von Ladungsträgern (z.B. Wasser, Oxosäuren oder ihre Anionen, Heterocyclen wie Imidazol, Oxid-Ionen)
- * Anwesenheit von Protonen aus Selbstdissoziation oder durch Zugabe von Brønstedt Säuren oder Basen

Ein weiteres fundamentales Kennzeichen protonenleitfähiger Systeme ist das Auftreten zahlreicher schwacher und damit reversibler Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind nötig, um eine weitreichende Leitfähigkeit zu beobachten. Die Protonenleitfähigkeit kann auf zwei fundamentale Mechanismen zurückgeführt werden: Strukturdiffusion und Moleküldiffusion. Dies kann anschaulich am Beispiel von Wasser, welches überschüssige Protonen enthält, illustriert werden. Abbildung 3.5 zeigt die möglichen Grenzstrukturen, das ZUNDEL-Ion H_5O_2^+ sowie das EIGEN-Ion H_9O_4^+ , eingebettet in ein über Wasserstoffbrücken gebundenes Wassernetzwerk.

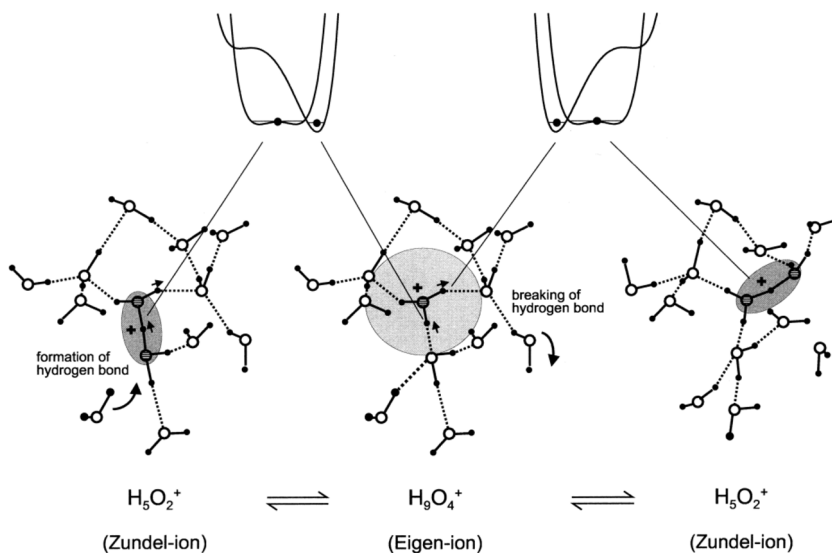


Abbildung 3.5: Grenzstrukturen in Überschußprotonen enthaltenden Wasser (aus Referenz [50])

Es ist zu erkennen, dass der Protonentransport über eine Diffusion der protonierten Struktur (z.B. des ZUNDEL-Ions) abläuft und nicht über den Transport eines singulären Protons. Die Selbstdiffusion von protonierten Wasser

(BROWNSche Bewegung) trägt zu etwa 22% zur Leitfähigkeit bei, der Protonentransport ist also wesentlich durch Strukturdiffusion bedingt.

Reine Phosphorsäure ist ein sehr guter Protonenleiter mit einer extrem hohen Protonenmobilität. [50] Der Diffusionskoeffizient der Phosphatspezies ist dagegen sehr klein, was darauf hindeutet, dass die Protonenleitfähigkeit fast komplett auf Strukturdiffusion beruht. Die Phosphorsäure ist dabei sowohl die Protonenquelle als auch der Ladungsträger. Phosphorsäure zeigt des Weiteren eine hohe Tendenz zur Selbstdissoziation (~7,4 %):



Genaue molekulare Details des Leitfähigkeitsmechanismus wurden noch nicht studiert, jedoch ist bekannt, dass der Transfer von Protonen zwischen den einzelnen Molekülen nahezu barrierefrei geschieht. Einzige Bedingung ist die Möglichkeit zu strukturellen Umordnungen, d.h. die Moleküle sollten Rotations- und Translationsfreiheitsgrade besitzen.

Diese Freiheitsgrade werden im System $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ eingeschränkt. [47] Die Zugabe von Phosphorsäure zu PBI führt zuerst zu einer Protonierung des Imid-Stickstoffs (Abb. 3.6). Die so eingeführte Phosphorsäure ist stark gebunden und trägt nur in geringem Ausmaß zur Leitfähigkeit bei. Um eine höhere Leitfähigkeit zu erreichen, muss zusätzliche Phosphorsäure zugegeben werden. Der Protonentransportweg ist jedoch durch die Präsenz der PBI-Ketten, welche das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk unterbrechen sowie die Mobilität und Drehbarkeit der Phosphorsäure behindern, im Vergleich zu reiner Phosphorsäure eingeschränkt. Die Rolle des PBI ist also die des mechanischen Trägers der Phosphorsäure.

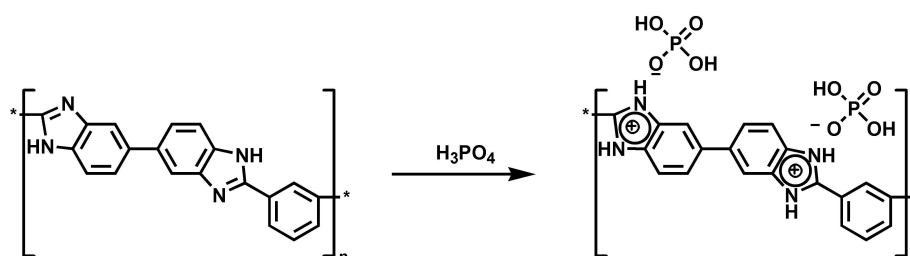


Abbildung 3.6: Protonierung von PBI durch Phosphorsäure

Kapitel 4

Mesoporöses Polybenzimidazol

4.1 Einleitung

Wie in Kapitel 2.2 und 3.3 beschrieben, gibt es ein großes Interesse an der Nutzbarmachung des PBI/ H_3PO_4 - Adduktes als Membranmaterial für Brennstoffzellen. Ein Vorteil dieses Systems im Vergleich zu den bisher benutzten Nafion-Systemen ist seine Anwendbarkeit auch bei Temperaturen über 100°C .

Das System PBI/ H_3PO_4 kann als homogenes System betrachtet werden. [47] Der Protonentransport wird im wesentlichen durch die Phosphorsäure geleistet und durch PBI-Ketten gestört, was sich negativ auf die Gesamtprotonenleitfähigkeit niederschlägt. Im Gegensatz dazu ist das Nafion-System im hydratisierten Zustand ein bikontinuierliches Zweiphasensystem. Durch den starken hydrophob-hydrophil-Kontrast zwischen den perfluorierten Polymerückgrat und den ionischen Seitenketten kommt es zur Mikrophasenseparation (vgl. Abb. 4.1). [49,64]

Die Anwesenheit der kontinuierlichen, wasserreichen Phase sorgt für einen ungestörten Protonentransport, der sich in sehr guten Leitfähigkeiten niederschlägt. Das Kanalsystem des Nafions ist allerdings bei Temperaturen über 80°C nicht stabil, was mit einer starken Reduzierung der Protonenleitfähigkeit einhergeht. Die Zielstellung war also die Herstellung und Charakterisierung eines zweiphasiges PBI/ H_3PO_4 Systems, welches bei Temperaturen über 100°C betrieben werden kann. Ein mesoporöses PBI soll dabei die Gerüststruktur bilden, deren Poren dann mit Phosphorsäure gefüllt werden können.

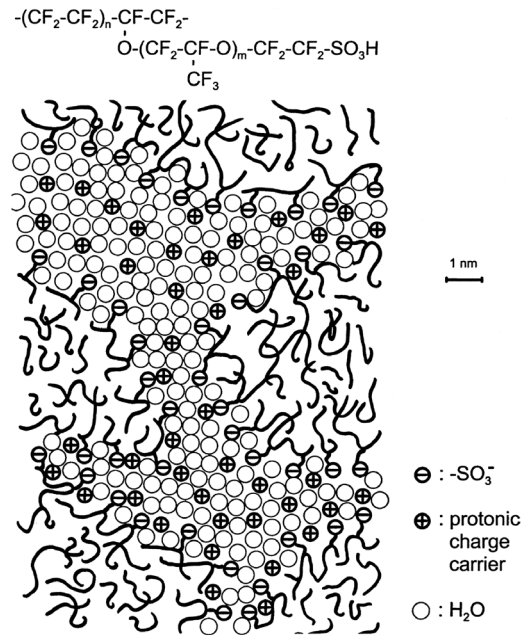


Abbildung 4.1: Aus SAXS Messungen abgeleitete Mikrostruktur von Nafion, aus [49]

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Synthese und Analytik des mesoporösen PBI eingegangen, im zweiten Teil wird die Anwendung als protonenleitfähiges Material diskutiert.

4.2 Allgemeine Synthesestrategie

PBI kann auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden: die Bedeutendsten sind die Schmelzpolykondensation [43, 65] und die Lösungspolykondensation in Polyphosphorsäure. [66] Da lyotrope Phasen in Polyphosphorsäure unbekannt sind, wurde *hard-templating* kombiniert mit der Schmelzpolykondensation nach VOGEL und MARVEL als Methode zur Herstellung des mesoporösen PBIs gewählt. [43] Als Templat wurden Silika-Nanopartikel (12,5 nm Durchmesser, bestimmt mit SAXS), die als 40 wt.-%ige Dispersion in Wasser unter dem Handelsnamen LUDOX HS-40[®] erhältlich sind, verwendet.

Die Schmelzpolykondensationen wurden mit 3,3'-Diaminobenzidin, Diphenylisophthalat und Triphenylmesitylat als Vernetzer durchgeführt. Abb.4.2 zeigt ein vereinfachtes Syntheschema.

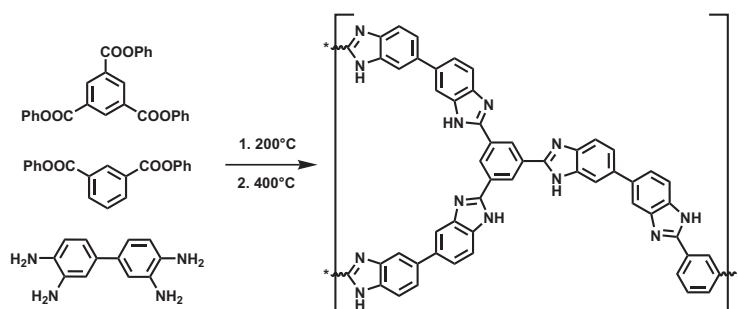


Abbildung 4.2: Syntheseschema der Herstellung von vernetzten PBI auf der Grundlage von Triphenylmesitylat

Um die optimale Synthesevorschrift zur Herstellung von mesoporösen PBI zu ermitteln, wurden die ersten Versuche mit 100% Vernetzer durchgeführt. Es zeigte sich, dass ein direktes Vermischen der Monomere mit der wässrigen Dispersion und nachfolgender Polykondensation kein mesoporöses PBI liefert. Da der Vernetzer erst bei 170°C schmilzt, Wasser jedoch schon bei 100°C verdampft, verlief die Reaktion über eine feste Zwischenstufe. Als Ergebnis der dabei stattfindenden Entmischung wurde nicht poröses PBI erhalten. Eine unabdingbare Voraussetzung einer erfolgreichen Templatierung ist jedoch die homogene Vermischung des Templats mit den Monomeren.

Um eine bessere Verteilung der Nanopartikel zu erreichen, wurde dem Gemisch aus Monomeren und LUDOX HS-40 DMF zugefügt. Wird diese Mischung unter leichtem Rühren und unter leichtem N₂-Fluss auf 150°C erhitzt, so bildet sich ab ca. 90°C eine klare, braune Lösung. Dies spricht dafür, dass eine homogene Verteilung der Silikatnanopartikel erreicht wurde. Bei Erreichen von 150°C wurde der Druck auf 300 mbar verringert und das Wasser/DMF-Gemisch destillativ entfernt, während auf 200°C aufgeheizt wurde. Nach 2 h Reaktionszeit bei 200°C unter Vakuum wurde abgekühlt und das Material für 30 min unter N₂ auf 400°C erhitzt. Die Silikat-Nanopartikel wurden durch 3-4tägiges Rühren des Kompositmaterials in 4M NH₄HF₂-Lösung entfernt. Thermogravimetrische Analyse und IR-Spektroskopie bestätigten die komplette Entfernung des Templats (vgl. Abb. 4.3). Während das IR-Spektrum des Hybridmaterials von den Banden des Silikats bei 1070 und 800 cm⁻¹ dominiert wird, weist das IR-Spektrum des mesoporösen PBI die typischen Banden des PBI bei 1610, 1440, 1280 und 800 cm⁻¹ auf. [44] Die thermische Analyse der

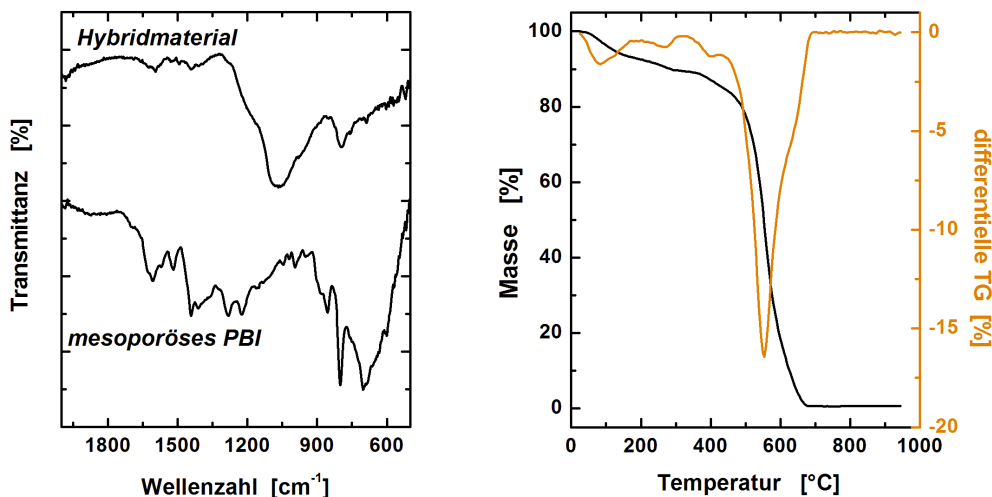


Abbildung 4.3: IR-Spektren des Silica-Polymer-Hybrids sowie des reinen PBIs (links), Thermogravimetrische Analyse des mesoporösen, vollvernetzten PBIs, Messung unter Luftatmosphäre (rechts)

mesoporösen PBI-Netzwerke zeigt ihre hohe thermische Stabilität bis ca. 550°C unter Luft.

Die Silikatpartikel können auch durch konzentrierte Natronlauge aufgelöst werden. IR-Messungen zeigten allerdings, dass die Benzimidazoleinheiten dabei teilweise hydrolysiert werden, was ein erneutes Erhitzen dieser Proben auf 400° unter N₂ zur "Reparatur" der Benzimidazoleinheiten nötig machte. Um diesen Arbeitsschritt einzusparen wurde diese Methode nicht weiter angewendet.

SAXS und N₂-Sorptionsmessungen bewiesen, dass das erhaltene PBI mesoporös war. (vgl. Abb. 4.4) Die gemessenen SAXS-Kurven des mesoporösen PBI wurden bezüglich der 3D-Elektronendichtefluktuationen korrigiert. [67] Abb. 4.4 zeigt eine typische Sorptionsisotherme sowie eine typische SAXS-Kurve. Die SAXS-Messungen an den mesoporösen PBIs erfolgten unter Punktfokus. Die Isothermen zeigen eine ausgeprägte Hysterese, deren Form typisch für offen zugängliche Mesoporen ist. Die SAXS-Kurven zeigen ein Formfaktorminimum, welches auf die Porengröße schließen lässt. Die Abwesenheit eines Bragg-Peaks zeigt, dass die Poren ungeordnet verteilt sind, dies entspricht den Erwartungen an ein homogenes Sol. Bei großen Streuvektoren findet man einen

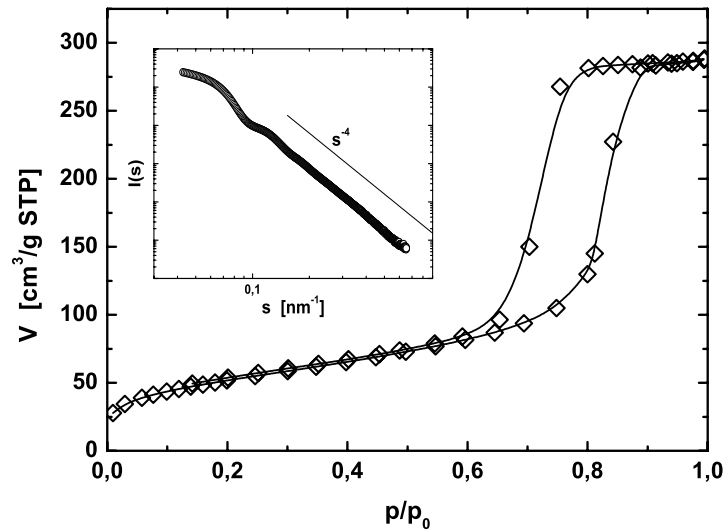


Abbildung 4.4: typische N₂-Isotherme eines mesoporösen PBIs sowie seine SAXS-Kurve (Einsatz)

ausgeprägtes Porod-Verhalten, was eine quantitative Auswertung der SAXS-Kurven möglich macht.

Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche, der Porosität sowie der Porengröße bezüglich des Templatgehalts bzw. Vernetzergehalts wird im Folgenden diskutiert.

4.3 Templatgehalt

Der Massenverhältnis von Silikat zu Polymer wurde von 0 bis 1,27 variiert, während der Anteil des Vernetzers bei 66,6 mol.-% bezüglich des 3,3'-Diaminobenzidins (entspricht vollvernetztem PBI) konstant gehalten wurde. Die erhaltenen porösen Netzwerke wurden mittels N₂-Sorptions und SAXS untersucht. Neben der BET-Auswertung wurde die spezifische Oberfläche auch mittels SAXS bestimmt, da die Porosität ϕ aus dem aus der N₂-Sorptions bekannten Porenvolumen V_{Pore} berechnet werden kann:

$$\phi = \frac{V_{Pore}}{V_{Pore} + V_{PBI}} \quad (4.1)$$

Die Berechnung der Porosität erfolgte unter der Annahme der Dichte des PBI als $\rho_{PBI} = 1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.¹ Die für die Berechnungen nötige Porodlänge wurde mittels des Parametrisierungsansatzes nach SMARSLY bestimmt. [55] Die so erhaltenen Ergebnisse werden weiterhin mit einer "idealen" Oberfläche verglichen. Diese berechnet sich als Summe der Oberflächen aller Poren. Die Oberfläche einer Pore wurde dabei mit dem aus dem Formfaktorminimum bestimmten Porenradius berechnet. Die Anzahl der Poren ergibt sich aus dem gesamten Porenvolumen (N_2 -Sorptions). Die ideale Oberfläche ist somit nur durch Kugelporen gleichen Radius bestimmt. Abb. 4.5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die mittels Stickstoffsorption ermittelten Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

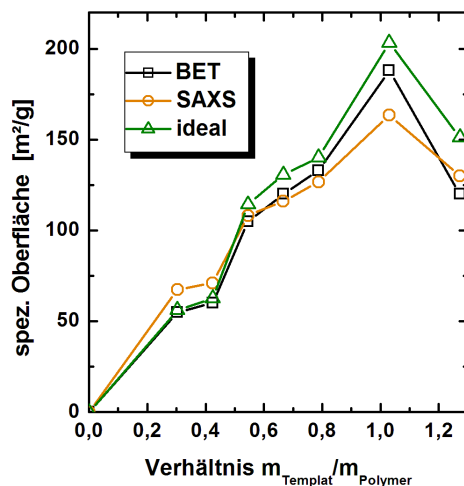


Abbildung 4.5: spezifische Oberflächen der mpPBIs in Abhängigkeit vom Templatgehalt

Ein allgemeines Ergebnis ist, dass die spezifische Oberfläche linear mit dem Templatgehalt zunimmt, bis ein Schwellenwert erreicht ist. Wird dieser überschritten, sind kleinere Oberflächen sowie Poren zu beobachten. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die dünnen Porenwände, welche zwangsläufig bei hohem Templatgehalt erhalten werden, zurückzuführen. Diese können der hohen Grenzflächenenergie nicht mehr widerstehen und fallen daher teilweise zusammen.

¹Dieser Wert wurde von Goodfellow Inc., einem Hersteller von PBI, angegeben. In der Literatur konnte kein Wert gefunden werden.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen

Eintrag	Massenverhältnis Silikat/Polymer	S_{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	$\phi^{\text{a)}$
mpPBI1	0	0	0	0
mpPBI2	0,30	55	0,125	0,140
mpPBI3	0,42	60	0,140	0,154
mpPBI4	0,55	105	0,255	0,249
mpPBI5	0,67	120	0,292	0,275
mpPBI6	0,79	133	0,313	0,289
mpPBI7	1,0	188	0,454	0,371
mpPBI8	1,27	120	0,252	0,247

a) ϕ ist die Volumenfraktion der Poren, berechnet unter der Annahme $\rho_{\text{PBI}} = 1,3 \text{ g/cm}^3$

Ein Vergleich der Methoden miteinander zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen SAXS und BET. Dies ist insofern interessant, als dass wenig über die Form einer N₂-Monolage auf einer polymeren Oberfläche bekannt ist. Die Standard - BET Auswertung kann also gut für mesoporöses PBI angewendet werden. Als weiteres Ergebnis lässt sich festhalten, dass die Proben nahezu keine Mikroporen enthalten, was aus der guten Übereinstimmung der mittels Stickstoffsorption und SAXS bestimmten spezifischen Oberflächen hervorgeht.

Neben der Oberfläche ist der mittlere Porendurchmesser eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung der Materialien. Wieder wurden verschiedene Methoden angewendet und verglichen. Häufig wird das BJH-Modell zur Beschreibung der Porengröße verwendet. [59] Es beruht allerdings auf der Annahme zylindrischer Poren und die Ergebnisse sollten im Falle anderer Porenmorphologien kritisch überprüft werden. Der Zusammenhang zwischen der Porodlänge und den mittleren Porengröße soll dazu genutzt werden. Betrachtet man kugelförmige Poren, so ist der Zusammenhang zwischen Kugelradius und Porodlänge als

$$R_{\text{Kugel}} = \frac{3}{4}l_p \quad (4.2)$$

gegeben. [53] Diese Gleichung gilt für den Fall ungeordneter, nicht wechselwirkender Kugeln. Modellunabhängig gilt ferner für hinreichend großes ϕ (mit l_{Pore} als zahlenmittlerer Porengröße) die Beziehung (3.9).

Abb. 4.6 zeigt die ermittelten Ergebnisse, des Weiteren sind sie in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Das erhaltene Bild ist auf den ersten Blick nicht eindeutig. Bei sehr hohem Templatgehalt (Probe mpPBI8) sind die Poren deutlich kleiner

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Porengrößenbestimmung unter Nutzung verschiedener Methoden

Eintrag	Silikat / Polymer	l_p [nm]	l_{pore}^a [nm]	D_{Kugel}^b [nm]	D_{Pore} (BJH) [nm]
mpPBI2	0,30	6,41	7,5	9,6	9,2
mpPBI3	0,42	6,66	7,9	10,0	8,8
mpPBI4	0,55	7,08	9,4	10,6	9,4
mpPBI5	0,67	7,29	10,1	10,9	9,2
mpPBI6	0,79	7,03	9,9	10,6	8,9
mpPBI7	1,0	6,99	11,1	10,5	9,3
mpPBI8	1,27	5,84	7,75	8,7	7,7

a) bestimmt mit Gleichung 3.9, b) bestimmt mit Gleichung 4.2

als vom Templat vorgegeben. Dies geht einher mit der Beobachtung kleinerer Oberflächen und kann auf den teilweisen Kollaps einiger Poren infolge zu dünner Porenwände zurückgeführt werden. Zur Betrachtung der Ergebnisse der anderen Proben bietet sich die Auftragung des Porendurchmessers gegen die Porosität ϕ an.

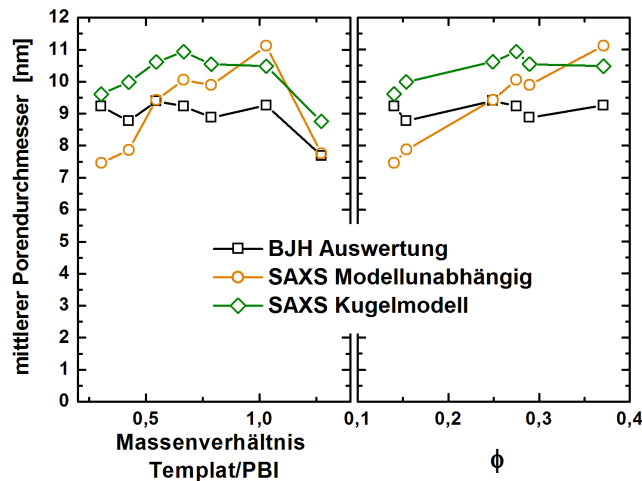


Abbildung 4.6: mittlerer Porendurchmesser d_{pore} als Funktion des Templatgehalts (links) bzw. der Porosität ϕ (rechts)

Die BJH-Methode liefert mittlere Porendurchmesser von ca. 9 nm, dem Kugelmodell sind Größen von 10 bis 11 nm zu entnehmen und das universelle Modell zeigt eine Abhängigkeit zwischen Porendurchmesser und Porosität. Diese Abhängigkeit zeigt deutlich, dass dieser Ansatz nur für Proben hoher

Porosität Gültigkeit besitzt. Um zu klären, welches Modell der Realität am Nächsten kommt, wurden die Proben des Weiteren mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abb. 4.7). Durch Vermessen der sichtbaren Poren und Mittelwertbildung wurde ein Porendurchmesser von ca. 13 nm ermittelt, was der Größe der verwendeten Silikapartikel entspricht. Da mittels TEM im Gegensatz zu SAXS kleinere Poren (z.B. Verbindungen etc.) nicht wahrgenommen werden können, ist der durch TEM ermittelte Wert größer als die durch SAXS bestimmte Größe. Der mittlere Porendurchmesser kann also auf 11 nm festgelegt werden. Die BJH-Methode liefert dagegen zu kleine Werte und ist somit für die Auswertung kugelförmiger Poren nur eingeschränkt zu verwenden. Bei der Auswertung mittels SAXS ist auf die Wahl des richtigen Ansatzes zu achten, für Porositäten kleiner als ca. 0,33 sollte man ein passendes Modell zugrunde legen, für hohe Porositäten ist der modellunabhängige Ansatz geeignet.

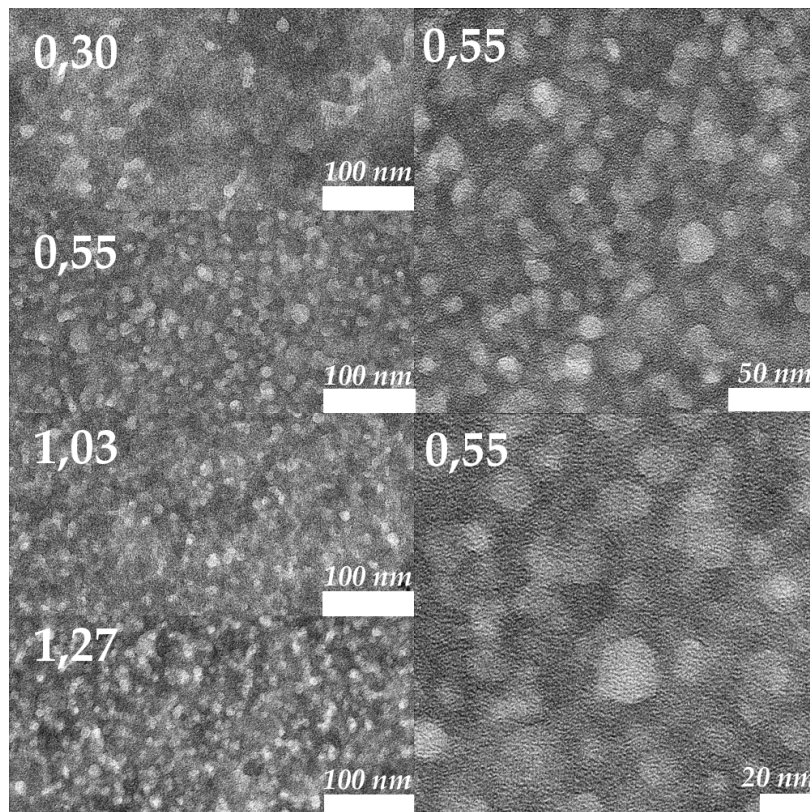


Abbildung 4.7: TEM Aufnahmen von Ultradünnschnitten mesoporösen PBIs variierender Templat/Silikat Verhältnisse

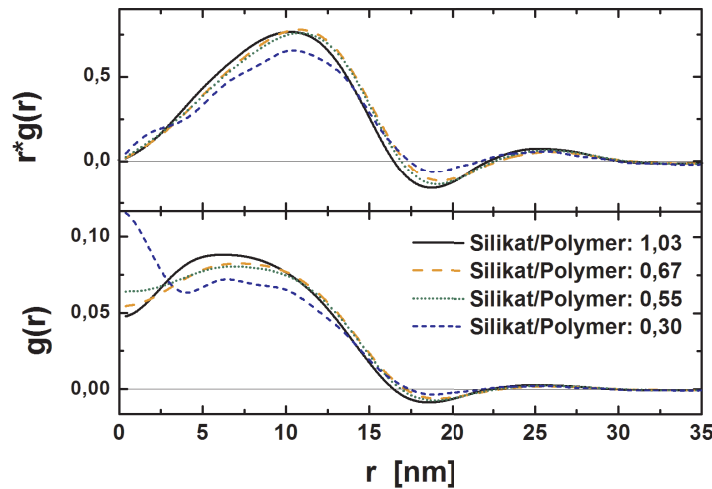


Abbildung 4.8: $g(r)$ (unten) und $r \cdot g(r)$ (oben) der mesoporösen PBIs in Abhängigkeit vom Silikat/Polymer Verhältnis

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, liefert der Parametrisierungsansatz nach SMARSLY et al. Zugang zur Segmentlängenverteilung $g(r)$. Während die illustrative Kraft von $g(r)$ als normalisierte Funktion gering ist, liefert die Auftragung von $r \cdot g(r)$ ein Bild der Strukturen die zur Porod-Länge beitragen (Abb. 4.8). Ein deutliches Maximum bei ca. 10,5 nm zeigt die Porengröße an. Informationen über die Rauigkeit der Grenzfläche liefert der Wert von $g(r)$ bei $r = 0$, $g(0)$. Eine hohe Rauigkeit führt zu einem größerem $g(0)$. Man erkennt, dass $g(0)$ mit zunehmender Porosität abnimmt. Eine befriedigende Erklärung für die beobachtete Glättung der Porenwände kann jedoch nicht gegeben werden.

4.4 Vernetzergehalt

Da PBI als kettensteifes Polymer enthalpieelastisch ist, stellte sich die Frage welcher Vernetzungsgrad nötig ist, um ein stabiles Porensystem zu erhalten. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden PBIs mit variierendem Vernetzergehalt bei einem konstantem Masseverhältnis von Nanopartikeln zu PBI (Silikat/Polymer = 1) synthetisiert.

Die spezifischen Oberflächen wurden mittels N_2 -Sorption und SAXS bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen wiederum sehr gut miteinander über-

Tabelle 4.3: Übersicht über die Kennwerte der Proben bei Variierung des Vernetzergehalts

Eintrag	Vernetzer- gehalt ^{a)} [mol.-%]	S (BET) [m ² /g]	ϕ_{Pore}	l_p [nm]	S (SAXS) [m ² /g]	$l_{Pore}^{b)}$ [nm]
mpPBI-7	66,6	188	0,371	6,99	163	11,1
mpPBI-9	50	150	0,303	6,27	148	9,0
mpPBI-10	40	141	0,295	6,83	133	9,7
mpPBI-11	30	156	0,329	6,30	161	9,4
mpPBI-12	20	152	0,317	6,57	149	9,6
mp-PBI-13	10	76	0,182	7,37	76	9,0
mp-PBI-14	0	1	0,011	8,97	4	-

a) bzgl. 3,3'-Diaminobenzidin; b) bestimmt nach Gleichung 3.9

ein. Die Porengröße wurde gemäß den in Kapitel 4.2 gewonnen Erkenntnissen mit Hilfe der Gleichung (3.9) aus der Porod-Länge bestimmt. Tabelle 4.3 enthält die Ergebnisse der Analytik.

Für einen Vernetzergehalt von 20 mol-% bis 50 mol-% ist die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Porengröße nahezu unabhängig vom Vernetzergehalt. Die Poren und damit auch die spezifischen Oberflächen und die Porosität, sind mit einem Durchmesser von 9 bis 9,7 nm etwa 2 nm kleiner als im Falle des vollvernetzten PBI. Bei einem Vernetzergehalt von 10 mol-% wird eine deutlich geringere Porosität und spezifische Oberfläche gefunden, während die Porengröße mit ca. 9 nm nahezu konstant bleibt. Ist kein Vernetzer anwesend, ist das erhaltene Produkt nahezu unporös. Abbildung 4.9 fasst die Ergebnisse zusammen.

Die deutlich nichtlineare Beziehung zwischen Porosität und Vernetzergehalt kann durch eine Betrachtung der wirkenden Kräfte erklärt werden. Im vollvernetzten PBI ist ein extrem starres Netzwerk vorhanden, welches kaum Bewegung von Segmenten zulässt. Folglich wird ein nahezu perfektes Abbild des Templats beobachtet. Erhöht man die Kettenflexibilität durch Verringerung des Vernetzungsgrades kann die Grenzfläche durch Verkleinerung der Pore reduziert werden. Der Idealfall ist das Schließen einer Pore, wodurch die freie Energie des Systems um den Beitrag der Grenzfläche der Pore verringert würde. Dazu muss jedoch das Netzwerk gestreckt werden, d.h. es muss mechanische Arbeit verrichtet werden. Damit ist die Rückstellkraft die erste Kraft,

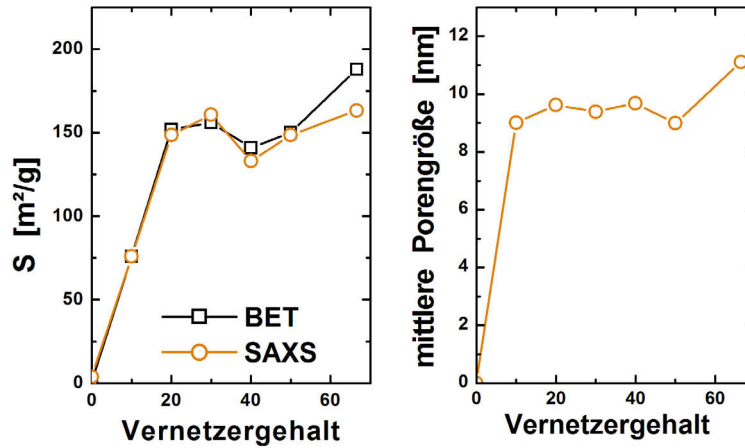


Abbildung 4.9: Spezifische Oberfläche (links) und mittlere Porengröße mesoporöser PBIs als Funktion des Vernetzergehalts

welche der Porenverkleinerung entgegenwirkt. Zusätzlich wird der Druck innerhalb der Pore größer, je kleiner ihr Radius wird (YOUNG-LAPLACE). Damit gibt es eine zweite Kraft, die der Porenverkleinerung entgegenwirkt. Das Zusammenwirken dieser Kräfte führt dazu, dass die Porengröße der nicht vollvernetzten Proben unabhängig vom Vernetzergehalt ist.

Das Verhalten im Falle eines Vernetzergehalts von 10 mol-%, also der Zusammenfall einiger Poren bei konstanter Größe der verbleibenden Poren, kann durch eine inhomogene Vernetzungsdichte erklärt werden. Eine inhomogene Vernetzungsdichte führt zu Bereichen mit flexibleren Kettensegmenten, welche stärker gestreckt werden können als andere Segmente. Ist der Energiegewinn durch Porenschluss größer als die aufzubringende Streckung der Kettensegmente, so fällt die Pore zusammen. Der Zusammenfall einiger Poren bringt zusätzlichen mechanischen Stress in das Netzwerk ein, welcher den Zusammenfall weiterer Poren verhindert. Ein Nebeneffekt dieses mechanischen Stresses könnte eine Glättung der Porenwände sein. Dies kann auf Grund des deutlich kleineren $g(0)$ - Wertes der Probe im Vergleich zu höher vernetzten Proben vermutet werden (siehe Abbildung 4.10). Wird schließlich kein Vernetzer eingesetzt, so hat die Grenzflächenenergie den stärksten Einfluss und es wird der Kollaps aller Poren beobachtet. In der Segmentlängenverteilung $g(r)$ bzw. in der Auftragung von $r * g(r)$ spiegelt sich das gefundene Bild wieder.

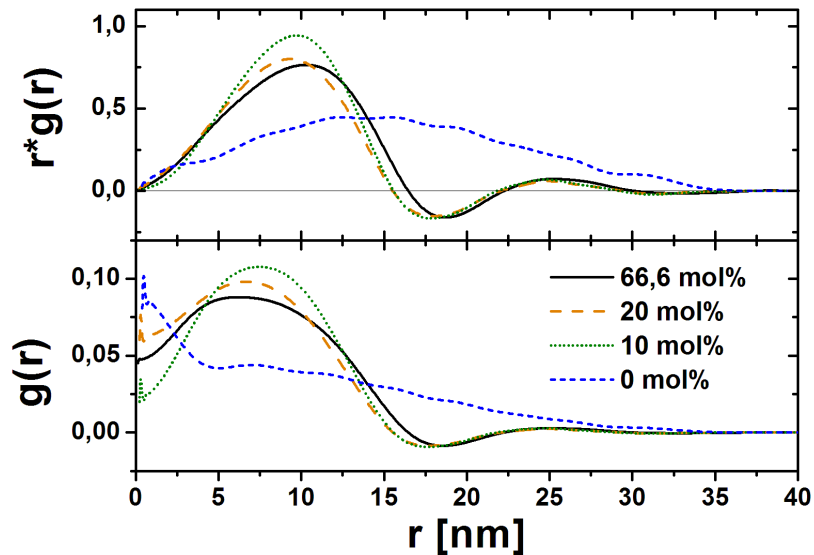


Abbildung 4.10: $g(r)$ (unten) und $r * g(r)$ (oben) der mesoporösen PBIs in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt

Das Maximum der Funktion $r * g(r)$ liegt für die gering vernetzten Proben bei ca. 9,5 nm. Dies ist in Einklang mit den oben berechneten Porengrößen. Im Falle des unernetzten PBI ist nur eine undefinierte Verteilung beobachtbar, was im Einklang mit der sehr geringen Porosität steht. Die Verteilungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Die hier gefundenen Ergebnisse müssen im Vergleich zu anderen mesoporösen Polymeren kritisch betrachtet werden. Die deutliche Mehrheit der in der Literatur bekannten mesoporösen Polymere sind (hoch)vernetzte Systeme und wurden nicht auf den Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die beobachtete Porosität untersucht. [21, 25, 28, 29, 32] Zeitgleich mit dieser Arbeit entstand eine Studie, welche den Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Porosität eines Polybutadiens (PB) untersuchte. [23] Das Ergebnis dieser Studie ist vergleichbar mit dem hier gefundenen Ergebnis, wenn auch der Porenkollaps in Folge der deutlich höheren Flexibilität des PB schon bei höheren Vernetzungsgraden einsetzt. Unbedingt beachtet werden müssen Arbeiten an *nanoporösen* Polymerfilmen, die mesoporöse Strukturen im Größenbereich von 6-20 nm in nominell nicht vernetzten Polymeren untersuchen. Zu den untersuchten Polymeren gehören u.a. Polyimide und Polyphenylchinoxaline, [22, 24, 68] also ketten-

steife Polymere. Die Poren in diesen Polymeren werden für gewöhnlich durch thermische Zersetzung eines Blocks eines entmischten Blockcopolymeren oder durch thermische Zersetzung eines an das Polymer gebundenen Porogens erhalten. Obwohl bekannt ist, dass eine Vielzahl reaktiver Abbauprodukte entstehen, wurde eine mögliche Vernetzung als Folge der Zersetzung meist nicht untersucht. Des Weiteren wurde in keiner dieser Studien die poröse Probe dem Einfluss eines Lösungsmittels ausgesetzt. Es ist möglich, dass das Trocknungsprotokoll einen Einfluss auf die Porenstabilität hat, d.h. dass der beobachtete Porenkollaps direkt mit dem Entfernen des Lösungsmittels nach dem Waschen in Verbindung steht. Dies ließe sich durch superkritische Trocknung des mesoporösen PBI überprüfen. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Diskrepanz kann in den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Polymere liegen. Dies könnte überprüft werden, indem das für Polyimide entwickelte Protokoll auf PBI übertragen wird. Eine andere Möglichkeit ist, dass die höhere Porosität der hier untersuchten Proben im Vergleich zu den beschriebenen unvernetzten mesoporösen Polymeren einen Einfluss auf die Porenstabilität hat. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine kritische Vernetzungsdichte nötig ist, um Templatstrukturen zu replizieren. Unterhalb dieser kritischen Vernetzungsdichte ist ein teilweiser Kollaps der Porenstruktur zu beobachten, bzw. der Zusammenfall aller Poren bei Abwesenheit eines Vernetzers.

4.5 Protonenleitfähigkeit

Die hergestellten mesoporösen Polybenzimidazole sollten in Form ihres Phosphorsäureadduktes auf ihre Eignung als protonenleitfähiges Material untersucht werden. Um die Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit bekannten Daten zu diskutieren, muss bekannt sein, wieviel Phosphorsäure vom PBI aufgenommen wird. Meist wird die Phosphorsäurebeladung von PBI-Membranen durch "Einlegen" der Membran in konzentrierte Phosphorsäure durchgeführt. Nach Trocknung kann die aufgenommene Menge Phosphorsäure gravimetrisch bestimmt werden.

Dies war mit dem mesoporösen PBI nicht ohne weiteres möglich, da es in Pulverform vorlag und überschüssige Phosphorsäure demzufolge nur schwer

zu entfernen ist. Deshalb wurden die Proben mit einer definierten Menge kristalliner Phosphorsäure beladen.

Alle Proben wurden unter trockener Argonatmosphäre in einer Handschuhbox präpariert. Die kristalline Phosphorsäure wurde mit dem mesoporösen PBI verrieben und das Gemisch wurde in der Messzelle verpresst. Anschließend wurde die geschlossene Meßzelle in einen 100°C heißen Ofen überführt. Der Preßling war dabei mit zwei Platinblech-Elektroden kontaktiert, die Widerstandsmessungen wurden mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt.

Es ist bekannt, dass die jeweilige Menge an beigemischter Phosphorsäure einen deutlichen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit hat. Zunächst reagiert die Phosphorsäure mit PBI unter Bildung von Dihydrogenphosphat-Anionen und Benzimidazolium-Kationen entlang der Polymerkette (vgl. Abbildung 3.6). Die so gebundene Phosphorsäure ermöglicht zwar eine Leitfähigkeits-erhöhung in Bezug auf reines PBI, eine deutliche Verbesserung findet man jedoch erst durch Beimischung zusätzlicher Phosphorsäure. [47]

In diesem Zusammenhang war die Frage zu beantworten, welchen Einfluss die Menge an Phosphorsäure auf die Protonenleitfähigkeit der damit beladenen mesoporösen Proben hat. Da die Porosität der Proben bekannt war, konnte eine *genaue* Beladung durchgeführt werden, d.h. es wurde nur soviel Phosphorsäure zugegeben, wie zum Füllen aller Poren nötig ist. Um sicherzustellen, dass dabei garantiert alle Poren gefüllt werden, wurden 3 wt.-% mehr Phosphorsäure zugegeben als auf Basis der bekannten Porosität berechnet wurden (i.A. ca. 40 wt.-%). Zum anderen konnte eine *Überschußbeladung* durchgeführt werden, d.h. es wurde deutlich mehr Phosphorsäure als zum Füllen der Poren nötig zugegeben. (66 wt.-%)

Die so präparierten Proben wurden langsam auf ca. 190°C geheizt und für mehr als 12 h bei 180°C gehalten. Während die Proben mit Überschußbeladung nahezu keine Veränderung der Leitfähigkeit während dieser Zeit zeigten, verringerte sich die ohnehin schon deutlich geringere Leitfähigkeit der anderen Proben (vgl. Abbildung 4.11).

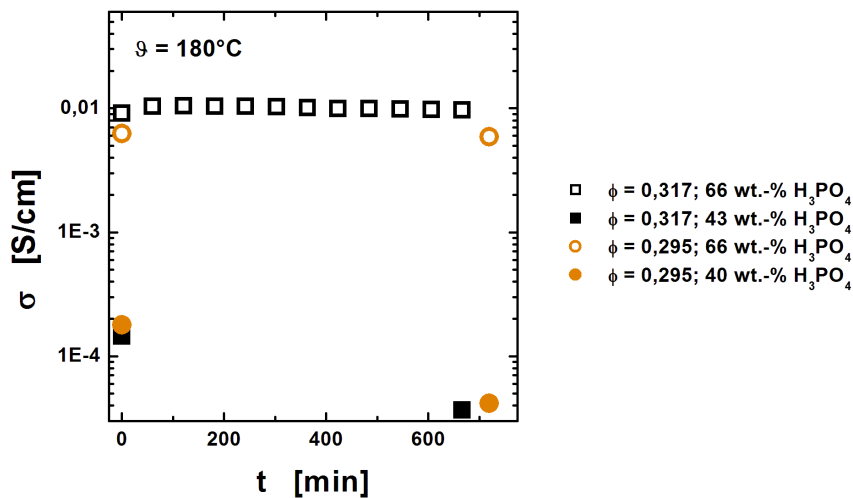


Abbildung 4.11: Leitfähigkeit verschiedener PBI/ H_3PO_4 -Komplexe als Funktion der Zeit; Temperatur: 180°C ; offene Symbole: 66 wt.-% H_3PO_4 , geschlossene Symbole: 40 bzw. 43 wt.-% H_3PO_4 ; die Porosität der PBIs ist in der Legende angegeben

Eine nachfolgende Untersuchung der Proben mittels Stickstoffsorption zeigte die Präsenz ungefüllter Poren nur im Falle der *genau* beladenen Proben. Es ist davon auszugehen, dass die Füllung der Poren durch die aufschmelzende Phosphorsäure aufgrund der Kapillarität schnell abläuft. Anschließend setzt die Reaktion der Phosphorsäure mit dem PBI ein, d.h. die Protonierung aller Benzimidazoleinheiten. Dieser Prozess wird an den Porenwänden sofort bei Kontakt ablaufen, die Migration der Phosphorsäure in die Porenwände bzw. unporöse Bereiche hinein, kann jedoch als diffusionslimitiert, und damit langsamer, betrachtet werden. Ist die Probe mit einem Volumen an Phosphorsäure beladen, das der Porosität des PBI entspricht, d.h. genau ausreichend um alle Poren zu füllen, hat diese Migration die Entleerung einiger Poren zur Folge. Da die Menge an Phosphorsäure von ca. 40 wt.-% jedoch größer ist, als zur Protonierung aller Benzimidazoleinheiten ($6,8 \text{ mmol/g}$) nötig, werden nur einige Poren entleert. Dies zeigt sich in der beobachteten spezifischen Oberfläche von nur $24 \text{ m}^2/\text{g}$. Die nach BJH errechnete Porengrößenverteilung ist breiter als die des porösen PBIs, d.h. es existieren auch teilweise gefüllte Poren. Im Falle des PBIs, welches mit einem deutlichen Überschuss an Phosphorsäure bezüglich der Porosität beladen wurde, kann spekuliert werden, dass interpartikulär enthaltene Phosphorsäure die frei werdenden

Poren wiederum befüllt. Es wurde für diese Proben keine Porosität festgestellt. Die ablaufenden Prozesse sind schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt.

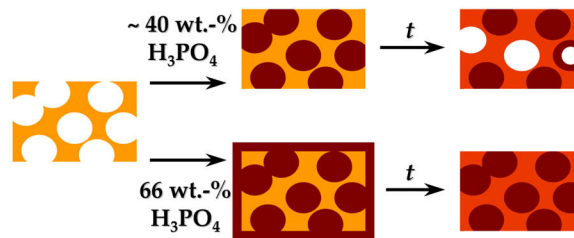


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Beladung von mesoporösen PBI mit Phosphorsäure; oben: *genaue* Beladung; unten: Überschußbeladung

Neben Stickstoffsorption wurde auch SAXS zur Untersuchung der Proben eingesetzt. Entleerte Poren im Falle der *genau* beladenen Proben führen zu einer definierten Streukurve, die typisch für kugelförmige Poren ist. Im Falle der überschußbeladenen Proben findet man keine definierte Streuung, was auf den fehlenden Elektronendichtekontrast zwischen phosphorsäuregefüllter Pore und phosphorsäuregefüllter Wand zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessung sind in Abbildung 4.13 dargestellt, die Streukurven in Abbildung 4.14.

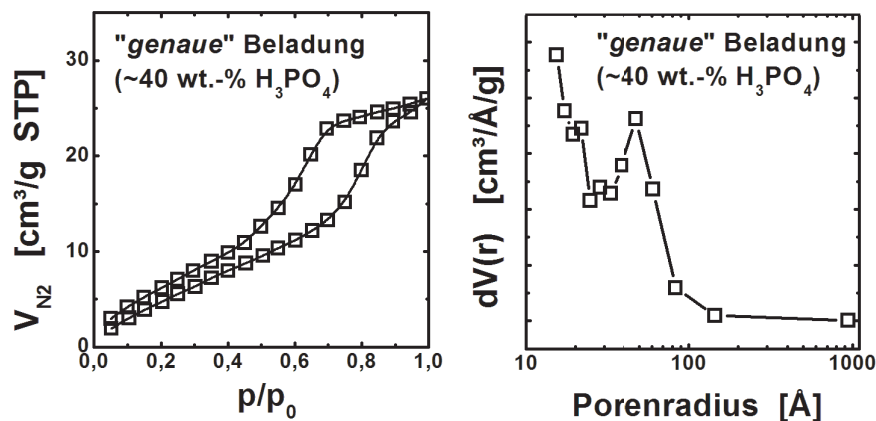


Abbildung 4.13: Stickstoffsorptionsisotherme der *genau* beladenden Probe (links) und die daraus errechnete Porengrößenverteilung (BJH-Modell, rechts)

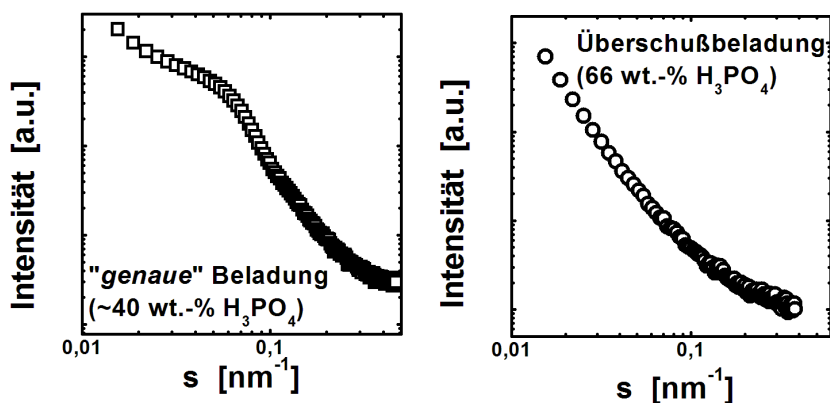


Abbildung 4.14: SAXS-Kurven der genau beladenen Probe (links) und der überschußbeladenen Probe (rechts)

Anhand dieser Ergebnisse, kann spekuliert werden, dass die schlechte Leitfähigkeit der mit ca. 40 wt.-% H_3PO_4 beladenen Proben auf fehlende Perkolation zwischen den Phosphorsäuredomänen zurückgeführt werden kann. Die Leitfähigkeit ist damit wesentlich vom Beitrag der Wand abhängig. Diese kann nun als klassisches PBI/ H_3PO_4 - Addukt betrachtet werden. Da die Konzentration der Phosphorsäure in der Wand jedoch gering ist und thermische Kondensation der Phosphorsäure die Mobilität der Ladungsüberträger verringert, ist die beobachtete Leitfähigkeit klein. Sind dagegen alle Poren gefüllt, sorgt die Perkolation der Phosphorsäuredomänen für eine nahezu ungestörte Leitfähigkeit.

Nachdem bekannt war, dass eine Überschußbeladung an Phosphorsäure nötig ist, um gute Leitfähigkeiten zu erhalten, musste überprüft werden, ob das Vorhandensein einer definierten Morphologie einen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit hat. Dazu wurden zwei Proben unterschiedlicher Porosität aber gleichen Vernetzergehalts (20 mol-%) mit 66 wt.-% Phosphorsäure beladen und bezüglich ihrer Leitfähigkeit untersucht. Eine Probe wurde mittels *hard-templating* hergestellt und hatte eine Porosität von 31,7 %, die andere Probe wurde ohne Templat synthetisiert und war folglich unporös. Beide Proben wurden vor der Messung bei 180°C für 12 h equilibriert. Abbildung 4.15 zeigt die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in einer Arrheniusdarstellung. Die Daten wurden während der Abkühlung aufgenommen und konnten beim erneuten Aufheizen der Probe reproduziert werden.

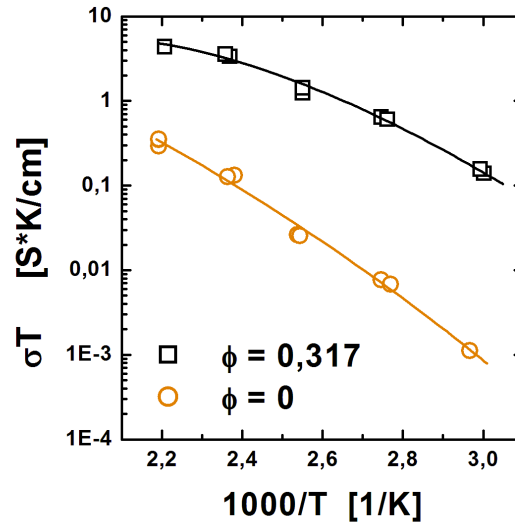


Abbildung 4.15: Arrheniusauftragung der Leitfähigkeit zweier unterschiedlich poröser PBIs; beide Proben wurden mit 20 mol-% Vernetzer synthetisiert und mit 66 wt.-% Phosphorsäure beladen; Linien sind zur besseren Übersicht eingezeichnet

Die poröse Probe zeigt eine ein bis zwei Größenordnung höhere Leitfähigkeit als die unporöse Probe. Dies spricht dafür, dass im Zuge der Aufnahme der Phosphorsäure durch die poröse Probe die vorgegebene Morphologie weitestgehend erhalten bleibt und nicht durch Quellung aufgehoben wird. Wäre dies der Fall, sollten beide Proben die gleiche Leitfähigkeit zeigen.

Weiterhin zeigt diese Messung, dass die Leitfähigkeit durch die innere Morphologie determiniert ist. Würden Partikelzwischenräume existieren, welche mit Phosphorsäure gefüllt sind, wäre die Gesamtleitfähigkeit von *freier* Phosphorsäure bestimmt. In diesem Fall sollte die Porosität der Probe keine Rolle spielen und beide Proben sollten eine vergleichbare Leitfähigkeit aufweisen. Der große Unterschied in den beobachteten Leitfähigkeiten schließt daher Partikelzwischenräume - und damit freie Phosphorsäure - im verpressten PBI/H₃PO₄-Addukt aus. Dies kann mit der Tatsache erklärt werden, dass die Addukte flexibel genug sind, um diese Räume zu füllen. [69]

Die für das mesoporöse PBI beobachtete Leitfähigkeit ist deutlich geringer als die Leitfähigkeit reiner Phosphorsäure ($\sigma \approx 0,7 \text{ S/cm}$ bei 180°C). [47] Dies lässt darauf schließen, dass die Leitfähigkeit auch im mesoporösen PBI noch

stark vom Beitrag der Wände als Verbindung zwischen den Phosphorsäure-domänen abhängig ist.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse, welchen Einfluss die Vernetzermenge, d.h. die Flexibilität der PBI-Ketten in der Wand, auf die Protonenleitfähigkeit hat. Es wurden Proben von 10 bis 40 mol-% Vernetzer untersucht. Die Protonenleitfähigkeiten der Proben sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

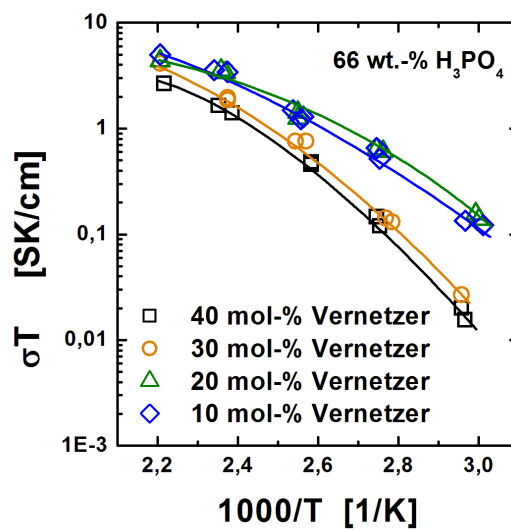


Abbildung 4.16: Arrheniusauftragung der Leitfähigkeit phosphorsäurebeladener, poröser PBIs unterschiedlicher Vernetzungsdichte, aber gleicher Phosphorsäurebeladung (66 wt.-%)

Die Leitfähigkeit ist bei hohen Temperaturen (180°C) für alle Proben vergleichbar. Bei niedrigeren Temperaturen findet man jedoch deutliche Abweichungen. Proben hoher Vernetzungsdichte (30 bzw. 40 mol-%) weisen bei 60 bis 70°C eine etwa eine Größenordnung kleinere Leitfähigkeit auf als die Proben geringer Vernetzungsdichte (10 bzw. 20 mol-%). Generell ist die Leitfähigkeit bei kleinen Temperaturen umso kleiner, je höher die Vernetzungsdichte ist. Die Protonenleitfähigkeit ist durch die Bildung und das Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Dazu sind Reorientierungen der Moleküle nötig. In Domänen reiner Phosphorsäure geschieht dies nahezu barriereelos, während in den Porenwänden die PBI-Segmente die Reorientierung behindern. Je flexibler die Segmente sind, umso leichter können die Reorientierungen

geschehen. Bei hohen Temperaturen scheint die Vernetzungsdichte, also die Segmentflexibilität dabei einen kleineren Einfluss zu haben als bei kleinen Temperaturen.

Zusammenfassend kann bestätigt werden, dass die Einführung einer definierten Morphologie auf der Nanometer in das System PBI/H₃PO₄ einen positiven Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit hat. Des Weiteren zeigen die vernetzten, porösen Proben bei den verwendeten Bedingungen von 0% relativer Feuchtigkeit eine deutlich höhere Leitfähigkeit als lineares PBI. [47]

Kapitel 5

Poröse Polymere auf Basis strukturierter Monomere

5.1 Allgemeines

Ein Nachteil nahezu aller Templatierungsstrategien ist die Notwendigkeit das Templat zu entfernen. Eine elegante Methode zu entwickeln, die diesen Arbeitsschritt überflüssig macht und dennoch poröse, rein organische Strukturen zum Resultat hat, ist eine Herausforderung.

Mikroporöse, hypervernetzte Polystyrole sind seit längerer Zeit bekannt, jedoch ist die angewandte Zwei-Schritt-Methode auf wenige Systeme beschränkt. Im ersten Schritt werden gering vernetzte Polystyrolpartikel hergestellt. Die gequollenen Partikel werden in einem zweiten Schritt unter Friedel-Crafts-Katalyse ausgiebig nachvernetzt. [?] In einer Ein-Schritt-Synthese zugänglich sind dagegen hochporöse Polyarylcannabinole, welche Anfang der 90er Jahre beschrieben wurden. [70,71] Chemische Einfachheit und Eleganz wurde ebenfalls in den Arbeiten von MCKEOWN und Mitarbeitern verbunden. Vorgestellt wurde die Synthese von mikroporösen Porphyrin- und Phthalocyanin-Netzwerken auf der Basis von Spirobisindanen (vgl. Abb. 5.1). [15,16]

Das Spirobisindan bringt 90° Winkel in die Struktur ein und verhindert somit die Ausbildung einer dichten Packung der Phthalocyanineinheiten. Daraus resultiert ein sehr hohes zugängliches freies Volumen, folglich ist das Material mikroporös. Die Porosität dieser Systeme wurde dementsprechend als *intrinsische* Mikroporosität definiert. Die Gruppen um BUDD und MCKEOWN

konnten zeigen, dass dieses Prinzip auch auf lösliche Polymere angewandt werden kann. [14] Sie synthetisierten eine Reihe von extrem kettensteifen Polymeren (siehe PIM-1 in Abb. 5.1 b)), die durch die Einführung des Spirobisindanmonomers an einer dichten Packung gehindert werden und folglich Mikroporosität aufweisen. Die so synthetisierten Polymere haben potentielle Anwendungen als Membranen und Wasserstoffspeichermaterialien. [72,73]

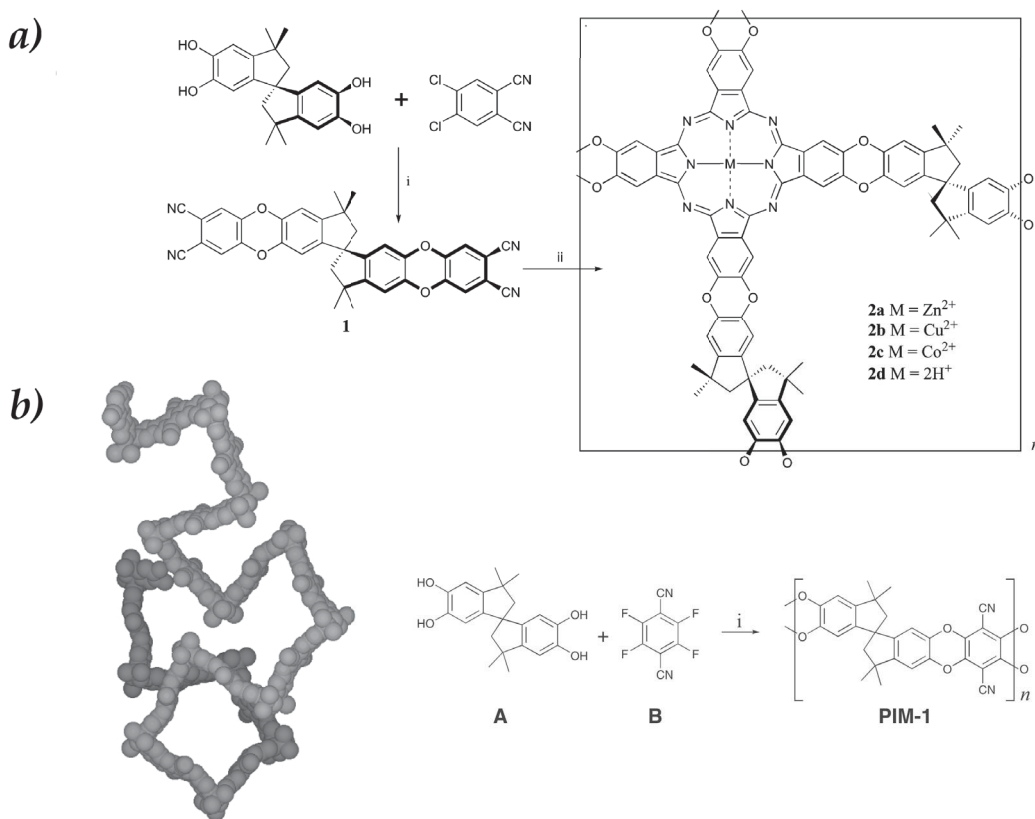


Abbildung 5.1: Mikroporöse Polymere auf Basis eines Spirobisindanmonomers, aus [14] und [15]

Die Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollte, war folgende: Ist das Konzept der intrinsischen Mikroporosität auf bekannte Polymerklassen wie Polyamide, Polyimide oder Polybenzimidazole übertragbar und wenn ja, wo liegen die Grenzen des Konzepts?

Um diese Fragestellung zu beantworten, musste eine Reihe potentieller Monomere ausgewählt werden. Als geeignetes, strukturgebendes Motiv wur-

de 9,9'-Spirobifluoren (1) identifiziert. Dieses seit langem bekannte Molekül enthält zwei orthogonal zueinander orientierte Fluoreneinheiten, die durch ein zentrales, sp^3 -hybridisiertes C-Atom verknüpft sind [74, 75]. Es kann durch Anwendung klassischer sowie moderner Aromatenchemie leicht zu di- oder tetrafunktionellen Monomeren umgewandelt werden. [76–78] Weiterhin ist die Fähigkeit funktionalisierter Spirobifluorene zur Ausbildung von definierten, nichtkovalenten, dreidimensionalen Strukturen bereits gut untersucht. [78–80]

5.2 Monomerauswahl und Synthese

Um Polyamide, Polyimide oder Polybenzimidazole zu synthetisieren, benötigt man die entsprechenden aromatischen Säuren oder Amine.

2,2'-Dicarbonsäure-9,9'-Spirobifluoren (3) kann durch Friedel-Crafts-Acylierung und nachfolgender Oxidation hergestellt werden. [77] Diese Synthese wurde von PRELOG et al. vorgestellt und in dieser Arbeit nur leicht modifiziert. Es stellte sich heraus, dass die Acylierung vorteilhaft in Dichlormethan anstelle von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt werden kann. Aus (3) erhält man durch Umsetzung mit Oxalylchlorid leicht das entsprechende Säurechlorid (4). Die Synthese ist in Abbildung 5.2 zusammengestellt.

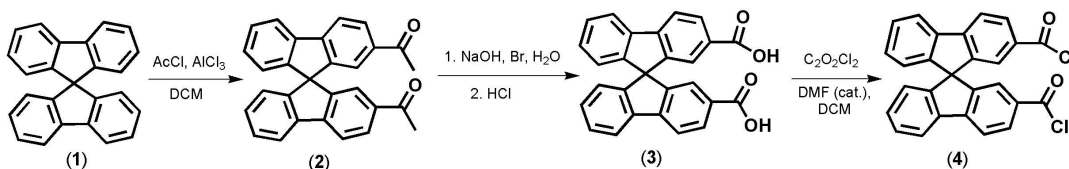


Abbildung 5.2: Synthese der Monomere (3) und (4)

Die Säure (3) ermöglicht nach Aktivierung mit DCC/DMAP einen einfachen Zugang zum entsprechenden Diphenylester, welcher in einer Schmelzpolykondensation von PBI eingesetzt werden kann. Ebenso kann (3) mit (+)-(S)-Indanol umgesetzt werden. Dabei erhält man eine Diastereomerenmischung, welche mittels Säulenchromatographie aufgetrennt werden kann. Nach basischer Esterspaltung erhält man die beiden entantiomeren Säuren (R)-(3) und (S)-(3). Diese Monomere wurden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht eingesetzt.

2,2'-Diamino-9,9'-Spirobifluoren (6) ist ein der Literatur bekanntes Monomer und wurde schon zur Synthese leicht löslicher Polyimide eingesetzt. [81] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Rohprodukt der Nitrierung durch Säulenchromatographie aufzureinigen, da die Vorschriften zur Nitrierung von (1) immer ein Produktgemisch ergaben. Die Reinigung des 2,2'-Dinitrospirobifluorens (5) durch Säulenchromatographie macht eine aufwendige Reinigung des durch Reduktion mit NaBH_4 unter Pd/C - Katalyse erhaltenen Monomers (6) überflüssig. Abbildung 5.3 zeigt den Syntheseweg.

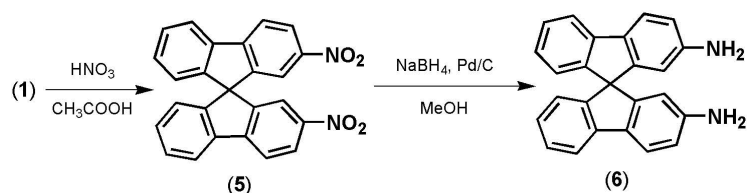


Abbildung 5.3: Syntheseroute zum 2,2'-Diamino-9,9'-Spirobifluoren (6)

Die beschriebenen difunktionellen Monomere eignen sich zur Synthese löslicher Polymere, jedoch sollten auch Netzwerke aufgebaut werden. Während das 2,2',7,7'-Tetraamino-9,9'-Spirobifluoren (8) durch Nitrierung von (1) mit rauchender Salpetersäure zu 2,2',7,7'-Tetranitro-9,9'-Spirobifluoren (7) und anschließende Reduktion leicht erhältlich ist (vgl. Abb. 5.4) [78], ist die korrespondierende Tetracarbonsäure nicht ohne weiteres zugänglich.

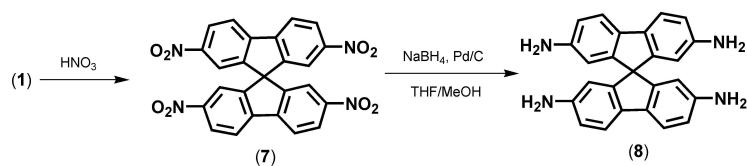


Abbildung 5.4: Syntheseroute zum 2,2',7,7'-Tetraamino-9,9'-Spirobifluoren (8)

Dies liegt darin begründet, dass das aromatische Fluorensystem durch eine erste Friedel-Crafts-Acylierung an der 2-Position für weitere Friedel-Crafts-Acylierungen deaktiviert wird. Durch Anwendung harscher Acetylierungsbedingungen und nachfolgender Bromoformoxidation kann die Synthese des 2,2',7,7'-Tetracarbonsäure-9,9'-Spirobifluorens (10) dennoch gelingen (vgl. Abb. 5.5). [82]

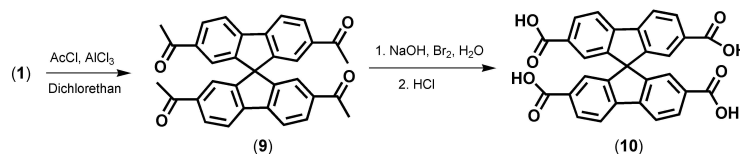


Abbildung 5.5: Syntheseroute zum 2,2',7,7'-Tetracarbonsäure-9,9'-Spirobifluoren (10)

Da diese Methode jedoch erst während der Anfertigung dieser Arbeit veröffentlicht wurde, war die Suche nach einem alternativen Tetracarbonsäure-Baustein schon im Gange. In erster Annäherung wurde 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-tolyl-9,9'-Spirobifluoren (12) synthetisiert. [83] Die Oxidation der endständigen Methylgruppen mit KMnO₄ gelang jedoch nie vollständig. Um eine leichtere Oxidation zu ermöglichen, wurde mittels Suzuki-Kreuzkupplung *p*-Formyl-Phenylboronsäure via 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-Spirobifluoren (11) an Spirobifluoren gebunden. Dies gelang jedoch nur in sehr geringer Ausbeute. Eine bessere Lösung erlaubte die Kupplung von (11) mit Phenylboronsäure zu 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-Spirobifluoren (14), gefolgt von Friedel-Crafts-Acylierung zu 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Acetophenyl-9,9'-Spirobifluoren (15). Bromoform Oxidation von (15) liefert dann 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (16) in insgesamt sehr hohen Ausbeuten (> 65% bezüglich 9,9'-Spirobifluoren). Ein weiterer Vorteil dieses Syntheseweges ist die Durchführbarkeit im Gramm-Maßstab sowie die Robustheit der Reaktionen. Schema 5.6 fasst die Synthese zusammen.

Abbildung 5.7 zeigt das ¹H- sowie das ¹³C-NMR Spektrum von (16). Die symmetrische Struktur des Moleküls spiegelt sich in den Spektren wieder. Im ¹H-NMR Spektrum werden 5 Signale beobachtet. Das Signal bei 7,88 ppm ist dabei eine Überlagerung zweier Signale. Das Singulett bei 12,9 ppm beweist die Präsenz der Carbonsäurefunktionalität ebenso wie das Signal bei 167 ppm im ¹³C-NMR Spektrum. Das Signal des Spirokohlenstoffatoms bei 65,7 ppm ist auf Grund der fehlenden Kopplung zu Wasserstoffatomen nur schwach ausgeprägt. Auf eine ausführliche Diskussion der Spektren wird hier allerdings verzichtet.

Die stark fluoreszierende Tetracarbonsäure (16) ist nicht nur als Monomer für Polykondensationen interessant, sondern ist darüber hinaus auch ein Molekül mit breiter Anwendungsspanne. Durch stoichiometrische Umsetzung

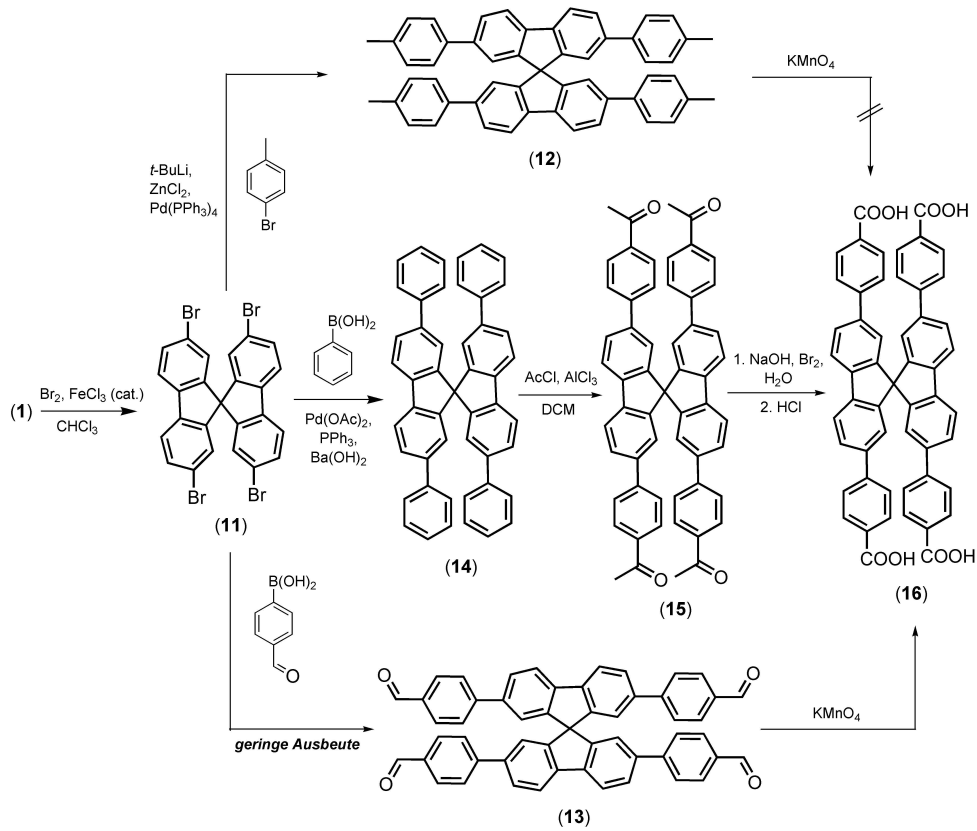
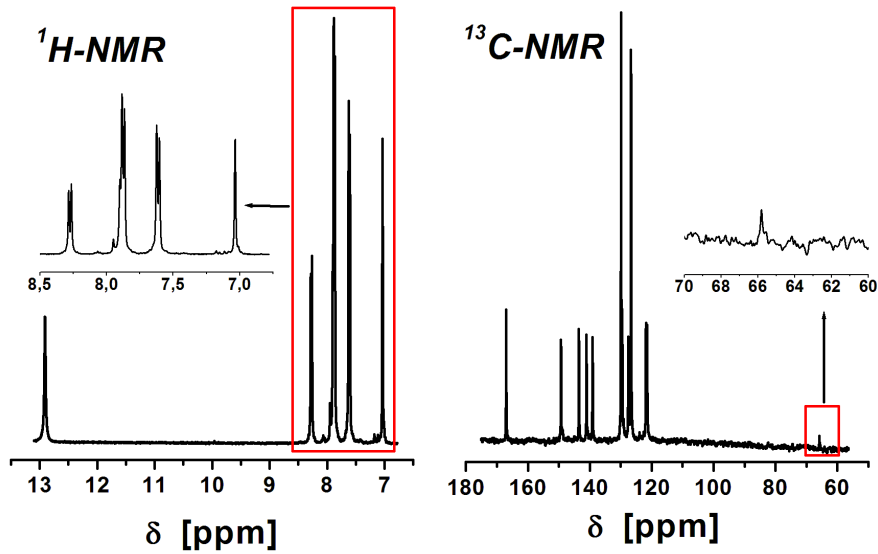


Abbildung 5.6: Syntheschema für das Monomer (16)

Abbildung 5.7: ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomers (16)

mit Tetraalkyl-Ammonium-Tensiden können per *ionic-self-assembly* (ISA, [84]) komplexe kolloide Phasen synthetisiert werden. Durch Reaktion mit Amin-funktionalisiertem PEG ist ein nichtionisches Tensid zugänglich, dass ebenfalls eine komplexe Phasenstruktur zeigt. Die Phasenstrukturen dieser Systeme ist nicht einfach vorhersehbar, da die Geometrie dieses Quadropols viele mögliche Packungsmuster erlaubt. Darauf wird in dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen.

5.3 Lösliche Polyamide und Polyimide

Die Monomere (3), (4) und (6) wurden in der Synthese von löslichen Polyamiden und Polyimiden eingesetzt. Abbildung 5.8 gibt einen Überblick über die synthetisierten Polymere.

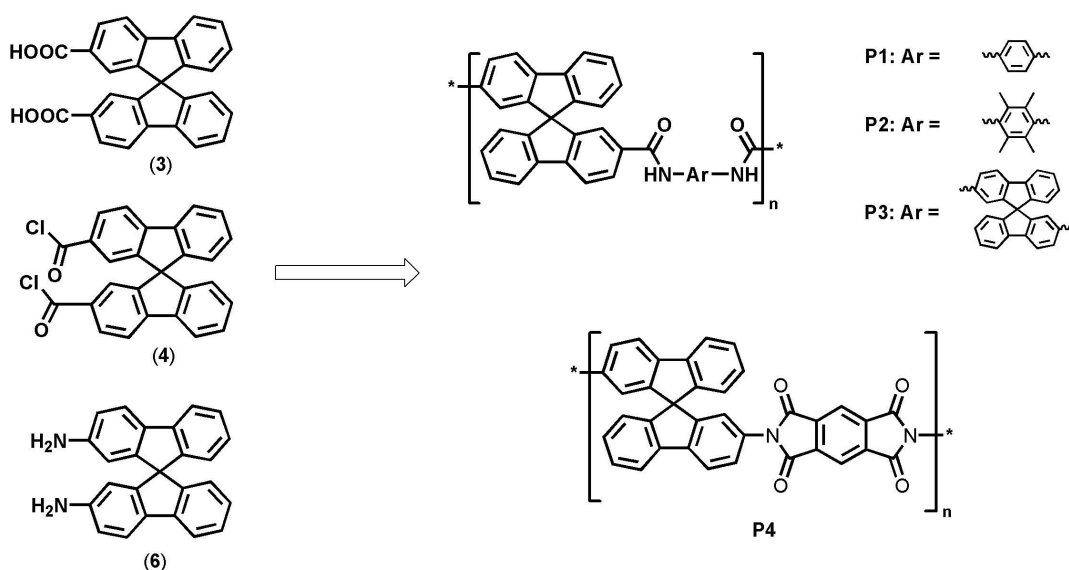


Abbildung 5.8: Strukturformeln der eingesetzten Spirobifluorenderivate und der daraus erhaltenen Polymere

Die Polyamide **P1** und **P3** konnten unter modifizierten Yamazaki-Bedingungen ([85]) aus (3) und den entsprechenden Diaminen synthetisiert werden. **P2** konnte nicht auf diese Weise hergestellt werden und wurde durch Umsetzung von 1,4-Diamino-2,3,5,6-Tetramethylbenzol und (4) synthetisiert. Das Polyimid **P4** wurde durch Umsetzung von Pyromellithsäureanhydrid und (6) in einem Ein-Schritt-Verfahren unter Isochinolinkatalyse hergestellt. [81]

Alle Polymere sind in polaren Lösungsmitteln wie DMF, DMAc und NMP löslich. **P2** ist auch in THF löslich, **P4** in Chloroform. Die Polymere wurden durch Umfällen aus DMF in Methanol gereinigt und mittels GPC, NMR und IR charakterisiert. Die erwartete molekulare Struktur konnte spektroskopisch bestätigt werden (siehe Appendix). Tabelle 5.1 enthält die ermittelten Molmassen und Polydispersitäten.

Tabelle 5.1: Mittels GPC bestimmte gewichtsmittlere Molmassen der Polymere P1-P4

Eintrag	P1	P2	P3	P4
M_w^* [kg/mol]	10,0	27,0	15,0	29,0
Polydispersität	1,9	2,8	2,7	3,7

*) gegen Polystyrol-Standards, Eluent: NMP

Die erhaltenen gewichtsmittleren Molmassen von 10.000 bis 30.000 g/mol und Polydispersitäten von 1,9 bis 3,7 bewegen sich in einem moderaten Rahmen. Ein Einfluss der mittleren Molmasse bzw. der Polydispersität auf die beobachtete Mikroporosität wurde bisher nicht festgestellt. [14]

Die aus DMF gefällten Polymere **P1-P4** wurden mittels Stickstoffsorption auf ihre Porosität untersucht, jedoch wurde keine Mikroporosität festgestellt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass dies nicht auf Porenblockierung durch komplexiertes Lösemittel zurückgeführt werden kann. Um zu überprüfen, ob die Fällparameter einen Einfluss haben, wurden **P3** und **P4** aus THF bzw. Chloroform in Methanol gefällt und ebenfalls mittels Stickstoffsorption untersucht. Es zeigte sich, dass beide Polymere nun deutliche Porosität aufwiesen, wie an den BET Oberflächen von 156 bzw. 551 m^2/g erkennbar ist. Abbildung 5.9 zeigt die gemessenen Stickstoffisothermen. Die Diskussion der Daten ist nicht trivial und wird im Folgenden beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die Daten können einer Mikroporen-Analyse nach verschiedenen Methoden (HK, NLDFT) unterzogen werden, jedoch sind die Resultate der beiden Methoden widersprüchlich und daher mit großer Vorsicht zu betrachten. Dies wird im Rahmen der Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente an diesen Polymeren diskutiert. Auffällig ist, dass die Isothermen kein Plateau aufweisen. Der steile Anstieg bei hohen Relativdrücken kann auf die Kondensation von Stickstoff in Partikelzwischenräumen zurückgeführt werden. Die beobachtete

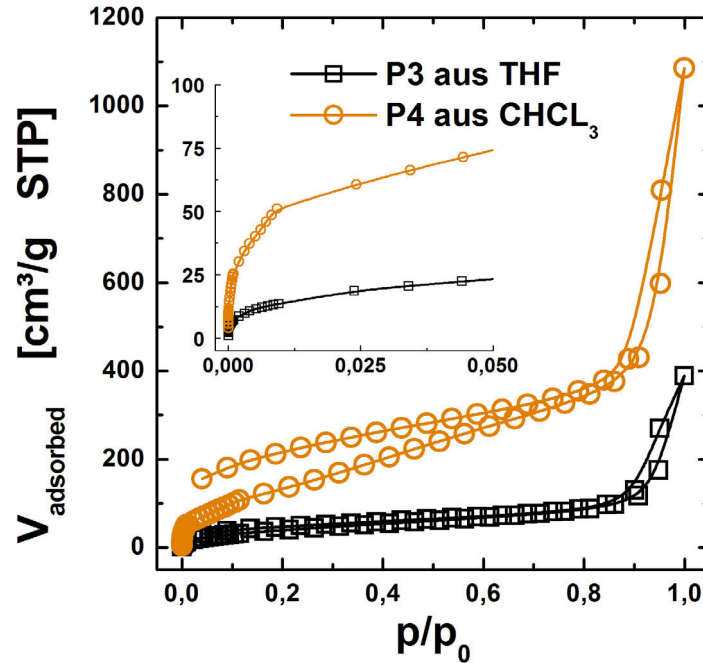


Abbildung 5.9: Stickstoffisothermen von P3 (aus THF gefällt) und P4 (aus Chloroform gefällt), Inset: Vergrößerung des Bereichs kleiner Relativdrücke

Abweichung zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen, d.h. dass Nichtschließen der Isotherme während der Desorption wird im Allgemeinen auf das "Quellen" des Materials und damit auf nichtreversible Konformationsänderungen zurückgeführt. Dieser Effekt kann vermutlich besser mit einer Sorption nach HENRY, d.h. der Lösung von Sorbent in der Polymermatrix, beschrieben werden. Dieser Sorptionsmechanismus ist bisher nur in der Hochdruckgassorption von Polymeren beschrieben worden (*dual mode sorption*). [86] Unter Beachtung der YOUNG-LAPLACE Beziehung, wonach die Druckdifferenz zwischen dem Fluid in Poren und dem Gas außerhalb der Poren reziprok proportional zum Porenradius ist ($\Delta p \propto 1/r_{Pore}$), kann spekuliert werden, dass der Stickstoffdruck innerhalb der gefüllter Mikroporen sehr hoch ist. Dies kann dazu führen, dass Stickstoff in die Polymermatrix gepresst wird und sich darin löst. Während der Desorption durch Anlegen eines Vakuums ist dieser gelöste Stickstoff nicht zu entfernen, was die Hysterese, also das Nichtschließen der Isotherme, bewirkt. Der gelöste Stickstoff ist schlecht zu

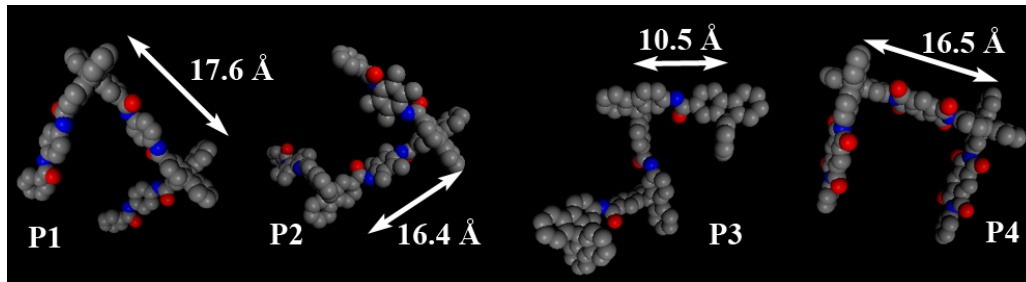


Abbildung 5.10: Geometrieoptimierte Strukturausschnitte der Polymere P1-P4; Methode: AM1; H-Atome wurden aus Gründen besserer Darstellbarkeit nicht abgebildet

entfernen, da die Mikroporen bis zu einem sehr kleinen Relativdruck gefüllt bleiben, d.h. der Druck der zur HENRY-Sorption führt, bleibt bestehen.

Die Stickstoffsorption kann trotz ihrer Limitierungen Informationen über das Ausmaß der Porosität geben. Während das Polyimid **P4** ausgeprägte Porosität aufweist, erkennbar an einer großen spezifischen Oberfläche ($S_{BET} = 551 \text{ m}^2/\text{g}$), zeigt das Polyamid **P3** eine deutlich geringere Oberfläche ($S_{BET} = 156 \text{ m}^2/\text{g}$). Diese Oberfläche ist zu groß um nur durch äußere Oberfläche oder Makroporen herbeigeführt worden zu sein, für ein mikroporöses Material jedoch sehr klein. Ein teilweiser Porenkollaps kann aufgrund der in Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse jedoch nahezu sicher ausgeschlossen werden, da dieser kritisch verlaufen würde und alle Poren geschlossen würden.

Um den Effekt dennoch zu erklären, helfen *Molecular Modelling* Experimente. Generell ist unter *Molecular Modelling* die Anwendung theoretischer Methoden zur Untersuchung von Molekülen oder deren Wechselwirkungen zu verstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde *Molecular Modelling* zur Geometrieoptimierung von Molekülen bzw. Fragmenten eingesetzt. Dabei werden Bindungswinkel und -längen unter Berücksichtigung physikalischer Vorgaben so verändert, dass die Energie des Moleküls minimiert wird. Abbildung 5.10 zeigt Ausschnitte der verschiedenen Polymerketten, die mittels AM1, einer semiempirischen Methode, geometrieoptimiert wurden.

Die messbare Porosität ist auf verbundenes und damit zugängliches freies Volumen zurückzuführen. [14] Es kann spekuliert werden, dass im Fall von **P3** der geringe Abstand von nur $10,5 \text{ \AA}$ zwischen den Spirokohlenstoffatomen zu einer schlechteren Verbindung des freien Volumens und damit einer geringeren

messbaren Porosität führt. Im Gegensatz dazu zeigt das ausgeprägt poröse Polyimid **P4** einen größeren Abstand von 16,5 Å. Sofern diese Spekulation richtig ist, muss es möglich sein, nicht zugängliche Poren mittels SAXS zu erfassen. Um die Hypothese zu überprüfen, wurden Kleinwinkelstreuungsexperimente unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Erste Messungen an **P3** (gefällt aus THF) und **P4** (gefällt aus Chloroform) wurden unter Vakuum durchgeführt, um einen genügend hohen Streukontrast zu erreichen. Überraschenderweise wurde für beide Proben nach Abzug der 3D-Elektronendichtefluktuationen nach RULAND ([67]) kein Porod-Verhalten beobachtet.

Direkt anschließend an die Messung unter Vakuum wurden die Proben unter Heliumatmosphäre bei Normaldruck vermessen. Im Gegensatz zur Messung unter Vakuum wurde nach Abzug der 3D-Elektronendichtefluktuationen ein Abfall der Streuintensität mit s^{-3} beobachtet. Da diese Messungen an einer KRATKY-Kamera (Spaltverschmierung) durchgeführt wurden, ist dies der für ein ungeordnetes Zweiphasensystem zu erwartende Exponent. Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch die unkorrigierten Streukurven der Polymere **P3** und **P4** unter den verschiedenen Druckbedingungen. Abbildung 5.12 zeigt die korrigierten Streukurven von **P3** und **P4**, sowie die entsprechenden POROD-Auftragungen.

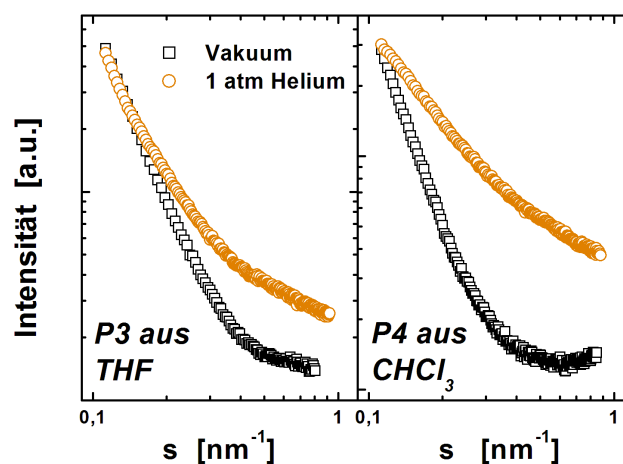


Abbildung 5.11: unkorrigierte Kleinwinkelstreuukurven von **P3** (aus THF gefällt) und **P4** (aus Chloroform gefällt) bei verschiedenen Druckbedingungen

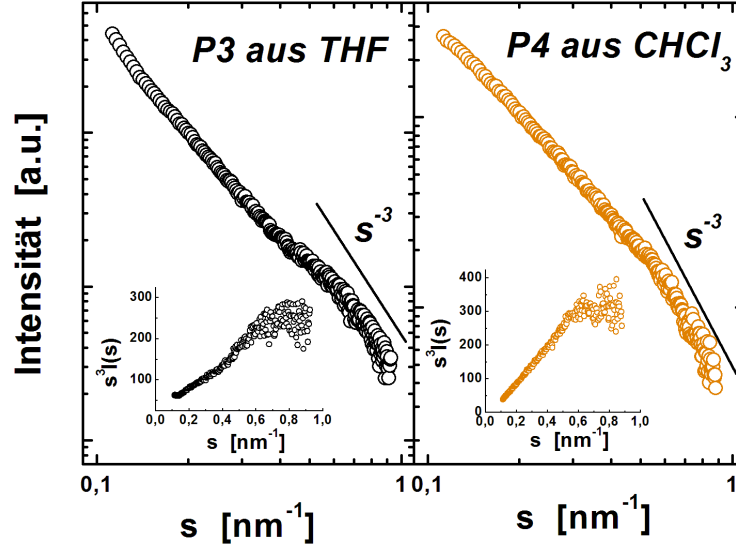


Abbildung 5.12: korrigierte SAXS-Kurven von **P3** und **P4** bei 1 atm Heliumdruck, Insets: POROD-Plots der entsprechenden Streukurven

Für beide Proben kann der asymptotische Grenzwert durch lineare Regression im Bereich großer Streuvektoren bestimmt werden. Der steile Abfall der Streukurven bei kleinem s kann auf die Präsenz von größeren Strukturen zurückgeführt werden, was im Einklang mit den Ergebnissen der Stickstoffsorption ist.

Die numerische Auswertung der Streudaten konnte auf Grund nicht vorhandener Basisfunktionen für spaltverschmierte Streuung leider nicht mittels des Parametrisierungsansatzes durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde die Porodlänge l_p nach folgender Gleichung berechnet: [67]

$$l_p = \frac{2\pi \int_0^\infty sI(s)ds}{4\pi^2 \lim_{s \rightarrow \infty} s^3 I(s)} \quad (5.1)$$

Die Berechnung der Porodlänge nach 5.1 enthält eine fundamentale Unsicherheit. Das Integral ist für das Intervall $0 < s < s_{min}$ nicht exakt lösbar, da das Verhalten von $I(s)$ in diesem Intervall unbekannt ist. Durch numerische Integration unter der Annahme $sI(s) = 0$ für $s = 0$ können jedoch Näherungswerte der Porodlänge bestimmt werden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5.3 enthalten.

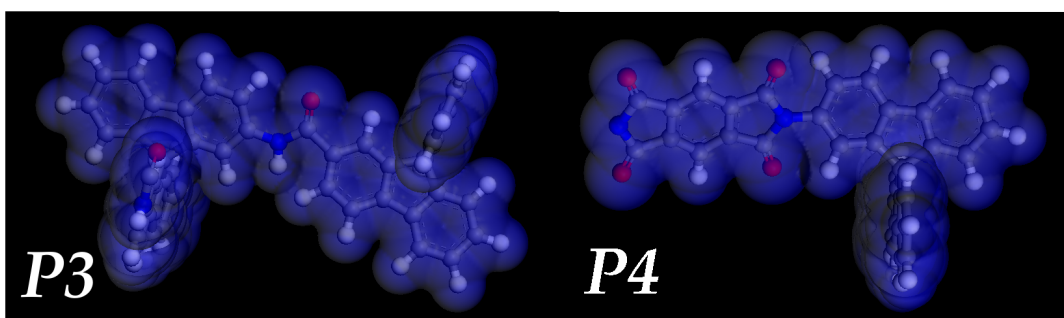


Abbildung 5.13: Strukturen der Wiederholeinheiten von P3 und P4 sowie die korrespondierenden Van der Waals Volumina. Berechnet mit dem COMPASS Kraftfeld, implementiert in das FORCITE Modul des Programms MS Modeling 3.1

Um aus den ermittelten Porodlängen die spezifische Oberfläche nach Gleichung 3.8, sowie die mittlere Porengröße nach Gleichung 3.9 zu berechnen, muss die Porosität der Systeme bekannt sein. Diese berechnet sich als:

$$\phi = \frac{V_{Pore}}{V_{Pore} + V_{Wand}} \quad (5.2)$$

Das spezifische Porenvolumen V_{Pore} kann aus der Stickstoffsorption bestimmt werden und ist damit potentiell fehlerbehaftet, vor allem wenn nicht alle Poren zugänglich sind. Das spezifische Volumen der Porenwand V_{Wand} kann aus dem Van der Waals Volumen und der Molmasse der Polymerwiederholeinheiten berechnet werden, da die Struktur der Wiederholeinheiten genau definiert ist und das Porenvolumen dem freien Volumen gleichgestellt wird. Die Berechnung erfolgte computergestützt. Dazu wurden die Wiederholeinheiten der Polymere **P3** und **P4** mit Hilfe von *Molecular Modelling* geometrieoptimiert (Kraftfeld) und die Van der Waals Volumina konnten aus den optimierten Strukturen ermittelt werden (vgl. Abbildung 5.13).

Die spezifischen Wandvolumina sind gleich der Reziprokwerte der wahren Dichten ρ_{wahr} der Polymeren. Zwischen Porenvolumen und wahrer Dichte des Polymeren kann unter Einführung der scheinbaren Dichte des Polymeren ρ_{sb} ein Zusammenhang hergestellt werden: [87]

$$V_{Pore} = \frac{1}{\rho_{sb}} - \frac{1}{\rho_{wahr}} \quad (5.3)$$

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Stickstoffsorption^{a)} sowie der Modellierung von **P3** und **P4**

Eintrag	S_{BET} [m ² /g]	$V_{\text{Pore}}^{\text{b)}}$ [cm ³ /g]	van der Waals Volumen ^{c)} [Å ³]	ρ_{wahr} [g/cm ³]	ρ_{sb} [g/cm ³]	Porosität ϕ
P3	156	0,18	630,94	1,881	1,403	0,254
P4	551	0,66	439,42	1,997	0,861	0,569

a) P3 aus THF gefällt, P4 aus CHCl₃ gefällt; b) bestimmt bei $p/p_0 = 0,9$; c) berechnet mit der Software MS Modeling 3.1

Tabelle 5.2 enthält die Ergebnisse der Stickstoffsorption sowie die Daten der Modellierung. Die für **P4** berechnete scheinbare Dichte ist in guter Übereinstimmung mit Werten, welche für hochvernetzte Polystyrolharze berichtet wurden. [12, 87] Für **P3** wird infolge des geringen Porenvolumen eine hohe scheinbare Dichte ermittelt. Es konnte in dieser Arbeit damit erstmals gezeigt werden, dass das beschriebene Vorgehen zur Berechnung wahrer und scheinbarer Dichten physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert.

Die scheinbare Dichte ermöglicht nun die Umrechnung der aus der POROD-Länge ermittelten Grenzfläche (Gleichung 3.8) in die spezifische Grenzfläche. Tabelle 5.3 enthält die Ergebnisse der SAXS-Analytik.

Die berechneten Porod-Längen erscheinen für mikroporöse System durchaus plausibel. Die mittels SAXS bestimmten spezifischen Grenzflächen sind deutlich größer als die mittels Stickstoffsorption ermittelten spezifischen Oberflächen. Diese Diskrepanz zeigt deutlich, dass nicht alle Poren, d.h. nicht das komplette freie Volumen für Stickstoff zugänglich ist. Demzufolge sind die ermittelte Porosität und alle darauf beruhenden Werte fehlerbehaftet. Nicht-zugängliche Poren in mikroporösen Polymeren sind ein Phänomenen, welches schon gelegentlich berichtet wurde. [12]

Ein weiteres Ergebnis der SAXS-Experimente ist das indirekte Sichtbarwerden der beträchtlichen Deformationen, welche die Polymere aufgrund der

Tabelle 5.3: Ergebnisse der SAXS-Messungen an **P3** und **P4**

Eintrag	l_p [nm]	S_{SAXS} [m ² /g]
P3 (aus THF)	0,86	631
P4 (aus CHCl ₃)	0,74	1548

Druckdifferenz erleiden. Es ist somit fraglich, inwiefern Stickstoffsorption zur Bestimmung der Porengrößenverteilung eingesetzt werden kann. Neben der Tatsache, dass nicht alle Poren erfasst werden, ist eine Deformation in dem gefundenen Ausmaß nicht in den gängigen Analysemodellen berücksichtigt. Die im Zusammenhang mit Sorptionsvorgängen verbundenen Deformationen wurden für mesoporöse Systeme untersucht, [88,89] jedoch können daraus keine Schlußfolgerungen für die hier behandelten mikroporösen Systeme gezogen werden.

Neben SAXS Messungen können WAXS-Experimente ebenfalls der Untersuchung der Mikrostruktur dienen. Abb. 5.14 zeigt Streukurven der aus DMF gefällten Polymere **P1-P4**, sowie Streukurven der aus THF bzw. Chloroform gefällten Polymere **P3** und **P4**.

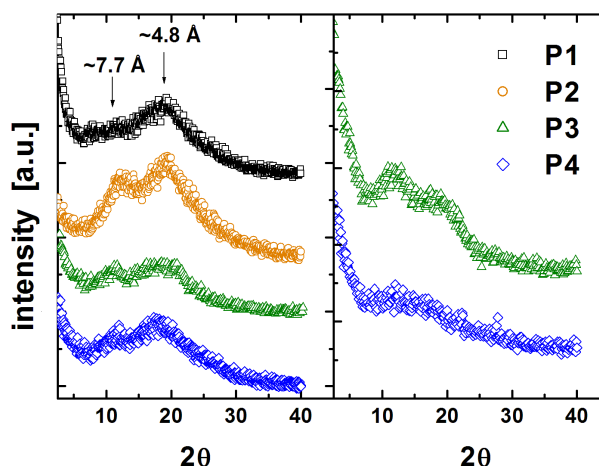


Abbildung 5.14: Weitwinkelstreukskurven; links: P1-P4 gefällt aus DMF; rechts: P3 gefällt aus THF, P4 gefällt aus CHCl_3

Alle Polymere sind komplett amorph, jedoch sind die Streukurven deutlich abhängig von den Verarbeitungsparametern. Es werden zwei breite Peaks beobachtet. Der Peak bei $2\theta = 18 - 20^\circ$ ist auf den mittleren Abstand dicht gepackter Polymerketten zurückzuführen. Daneben gibt es einen zweiten Peak bei $2\theta = 12 - 13^\circ$. Dieser kann "locker" gepackten Ketten zugeordnet werden. [90]

Werden die Polymere **P3** bzw. **P4** aus THF bzw. CHCl_3 gefällt, so weist der den dicht gepackten Ketten zugeordnete Peak eine geringere Intensität als der

den lose gepackten Ketten zugeordnete Peak. Dies kann als Hinweis auf ein höheres freies Volumen gedeutet werden, was die Bedingung für intrinsische Mikroporosität ist. Warum **P3** und **P4** jedoch wesentlich bessere Löslichkeit in Lösemitteln geringerer Polarität aufweisen, und damit den Zugang zu mikroporösen Strukturen geben, ist noch ungeklärt. Ein Ansatzpunkt ist die Betrachtung der möglichen sekundären Wechselwirkungen, welche die Polymerketten im festen Zustand eingehen können. **P1** und **P2** sind in Bezug auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen sterisch weniger eingeschränkt als **P3**. Das könnte die bessere Löslichkeit von **P3** erklären. **P4** hat keine Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, andere sekundäre Wechselwirkungen sind sterisch ebenso erschwert. Die Rolle der Steifheit der Bindungen und der wirkenden Grenzflächenenergie ist dabei jedoch noch nicht berücksichtigt. Möglicherweise können Simulationsverfahren diese Fragestellung in nächster Zukunft aufklären.

5.4 Spirobifluorenbasierte Polymernetzwerke

Aufgrund der im vorigen Abschnitt gefundenen Ergebnisse wurden im Folgenden Untersuchungen an Polymernetzwerken auf Basis von Spirobifluorenmonomeren durchgeführt. Die Fragestellung war, welche Auswirkungen eine erhöhte Steifheit des Materials infolge von Vernetzung auf die beobachteten Eigenschaften hat. Ebenso war die Frage zu beantworten, ob intrinsische Mikroporosität von der Präsenz eines Monomers spezieller Geometrie abhängig ist.

5.4.1 Polyamidnetzwerke auf Basis von 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren

2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**) wurde unter modifizierten YAMAZAKI-Bedingungen mit 1,4-Diaminobenzol zu Polyamidnetzwerken umgesetzt (vgl. Abb. 5.15). Dabei wurde die Monomerkonzentration variiert und untersucht, ob die erhaltenen Netzwerke (mikro)porös sind.

Bei ersten Experimenten wurde festgestellt, dass der Gelpunkt sehr schnell erreicht wird. Deshalb wurden alle nachfolgenden Experimente derart durchgeführt, dass der Katalysator Triphenylphosphit (TPP) erst nach kompletter

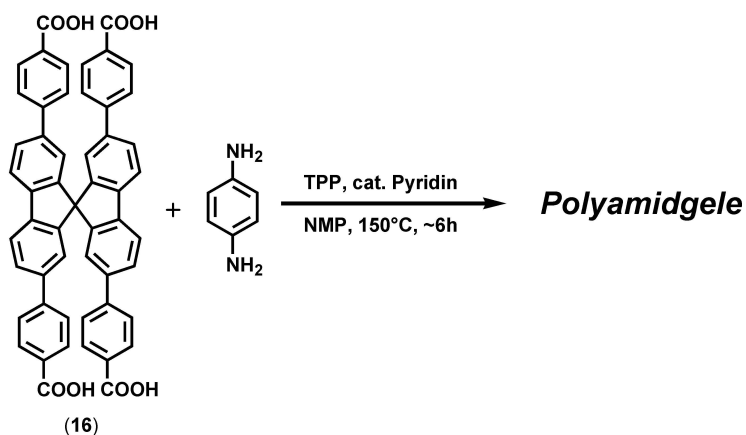


Abbildung 5.15: Syntheschema für Polyamidgele auf Basis von 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**)

Auflösung der Monomere im Reaktionsmedium und Erreichen der Reaktionstemperatur zugegeben wurde. Die erhaltenen Netzwerke wurden mit DMF extrahiert, um den Solanteil zu entfernen und anschließend aus Aceton getrocknet.

Bei geringer Monomerkonzentration ($[(\mathbf{16})] = 0,06 - 0,3 \text{ mol/l}$) wurden klare, optisch homogene Gele erhalten, welche in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie NMP, DMF und DMSO einen hohem Massenquellungsgrad Q aufweisen. Dies bedeutet, dass die Polymere eine geringe Vernetzungsdichte haben. Beim Übergang zu höherer Monomerkonzentration ($[(\mathbf{16})] = 0,39 \text{ mol/l}$) wurden schließlich optisch nichthomogene Netzwerke erhalten. Das Lichtmikroskopbild zeigt kleine Bläschen; ein Indikator für das Auftreten von Phasenseparation während der Synthese. Phasenseparation bedeutet, dass eine polymerreiche Phase neben einer lösungsmittelreichen Phase vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass die reaktiven Gruppen damit räumlich nah genug sind, um einen hohen Vernetzungsgrad zu erreichen. Abb. 5.16 zeigt Lichtmikroskopbilder der in DMF gequollenen Gele sowie den entsprechenden Massenquellungsgrad und die verwendete Monomerkonzentration.

Die Proben wurden mittels Stickstoffsorption auf ihre Porosität untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass mittels dieses Ansatzes keine porösen Polyamide synthetisiert werden konnten. Um zu überprüfen, ob dies auf einen immer noch zu geringen Umsatzgrad zurückzuführen ist, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Nach Zugabe des Katalysators und Einsetzen der Verge-

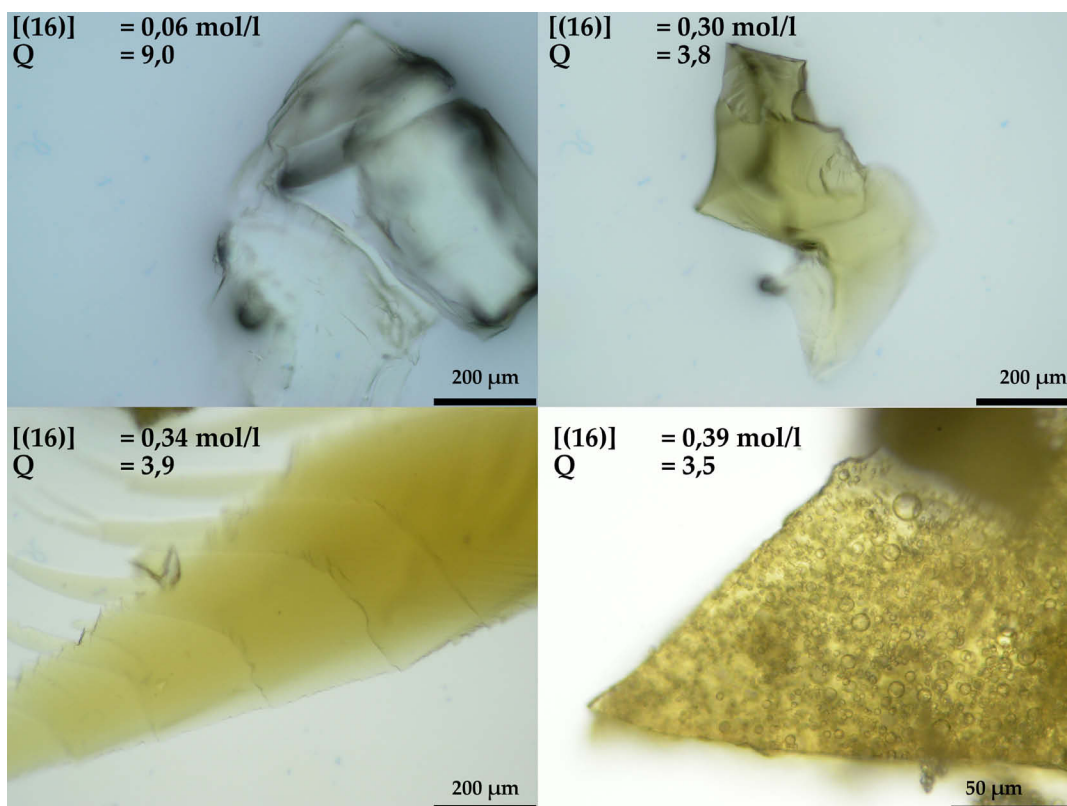


Abbildung 5.16: Lichtmikroskopbilder vier verschiedener auf 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**) basierender Polyamidgele. Die Gele sind in DMF gequollen, für jedes Gel ist der entsprechende Massenquellungsgrad Q sowie die bei der Synthese verwendete Monomerkonzentration angegeben.

lung wurde das Lösungsmittel NMP abgedampft, zusätzliches TPP zugegeben und die Reaktion normal fortgeführt. Es wurde ein hellgelbes Netzwerk erhalten, das jedoch ebenfalls nicht mikroporös war. Damit kann ein zu geringer Umsatzgrad nahezu sicher ausgeschlossen werden und der Grund für die dichte Packung der Struktur kann auf die molekulare Struktur der Gele zurückgeführt werden. Das Monomer (**16**) enthält Phenylgruppen zwischen dem strukturgebenden Spirogerüst und den endständigen Säuregruppen. Dies bringt möglicherweise zusätzliche Flexibilität in das resultierende Polyamidnetzwerk ein, welche eine bessere Packung der Ketten ermöglicht. Damit kann die Grenzflächenenergie ausgeglichen werden und man erhält ein unporöses Material.

5.4.2 Polyamidnetzwerke auf Basis von 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren

Um den Einfluss der Phenyl-Spacer einschätzen zu können, wurde ein Polyamidnetzwerk aus 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (8) und Terephthalsäure unter Verwendung der größtmöglichen Monomerkonzentration ($[(8)] = 0,5 \text{ mol/l}$) synthetisiert. (vgl. Abb. 5.17)

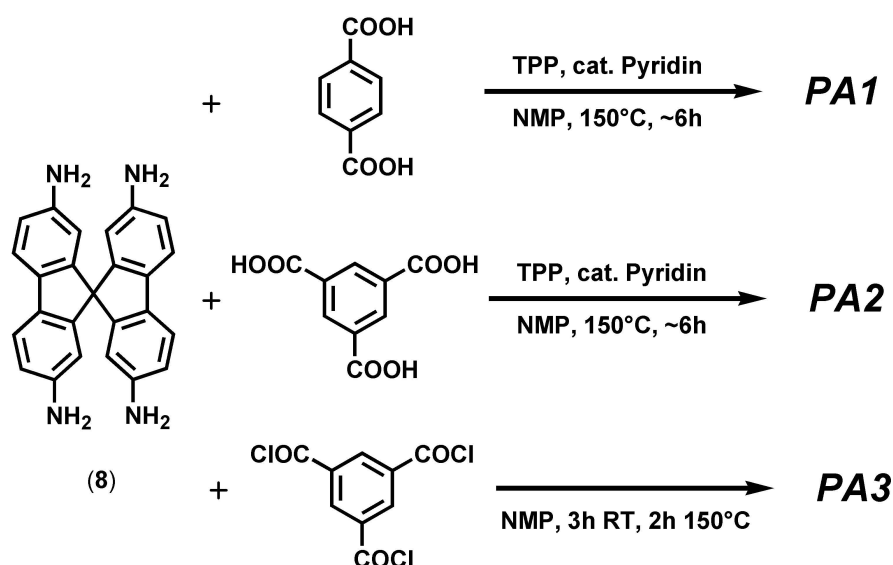


Abbildung 5.17: Syntheschema der Polyamidgele auf Basis von 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (8)

Das erhaltene Netzwerk **PA1** hat eine spezifische Oberfläche von $49 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), die auf Makroporen bzw. die externe Oberfläche (vgl. Elektronenmikroskopbild: Abb. 5.18 a) zurückzuführen ist. Die beobachtete Morphologie gleichmäßiger Porosität ist homogen auf einer Längenskala von mehreren Hundert Mikrometern, was darauf schließen lässt, dass sie ihren Ursprung in chemischer Phasenseparation hat. Durch Verwendung von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure als Monomer zusammen mit (8) wurde versucht die Steifheit weiter zu erhöhen. Wiederum wurde nur eine verhältnismäßig kleine Oberfläche von $58 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) erhalten (Probe **PA2**). Die Morphologie dieses Netzwerkes glich der von **PA1**. Im Folgenden wurde der Einfluss der Synthesebedingungen als möglicher Parameter mit Auswirkung auf die Porosität untersucht. Durch Einsatz des 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorids war eine andere Reaktionsführung

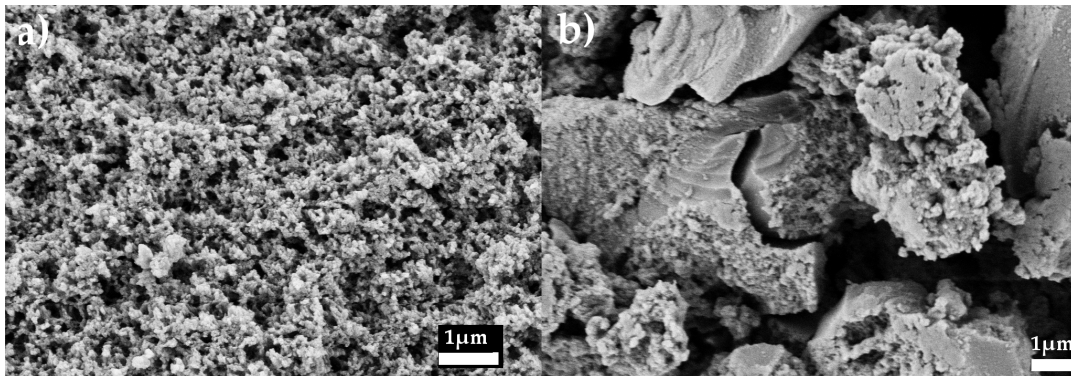


Abbildung 5.18: a) Polyamid-Gel **PA1** aus (8) und Terephthalsäure; b) Polyamid-Gel **PA3** aus (8) und 1,3,5- Benzoltricarbonsäurechlorid

möglich. Die Reaktion verläuft hierbei nicht über die Bildung eines homogenen Gels bei hohen Temperaturen, sondern durch Polykondensation bei niedrigen Temperaturen. Dabei kann die Bildung vieler Gelpartikel beobachtet werden. Die Reaktion wird durch Aufheizen auf 150°C abgeschlossen. Elektronenmikroskopie (Abb. 5.18 b) zeigt, dass sich dies in der Morphologie des Netzwerks niederschlägt. Es wird eine stark zerklüftete Struktur mit einer deutlich geringeren Rauigkeit beobachtet. Das so erhaltene Polyamidnetzwerk **PA3** zeigte keine Mikroporosität. Abb. 5.18 zeigt die Elektronenmikroskopbilder im Vergleich.

Wie in Kapitel 5.3 gezeigt wurde, können Röntgenstreuexperimente zur Strukturaufklärung poröser Polymere beitragen. Weitwinkelröntgenstreuung an den aus Aceton getrockneten Netzwerken **PA1** - **PA3** zeigte, dass alle Proben amorph sind (Abb. 5.19). Die Streukurven weisen einen Peak bei ca. 20° sowie eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter bei ca. 11° auf. Dies ist mit den Streukurven der löslichen Polyamide **P1** und **P2** vergleichbar (Abb. 5.14 a)) und deutet auf das Vorhandensein einer dichten Packung hin.

Um weitere Informationen bezüglich der Mikrostruktur zu erhalten, wurde wiederum die Kleinwinkelröntgenstreuung zur Hilfe genommen. Abb. 5.20 zeigt die gemessenen Streukurven. Im linken Teil der Abbildung sind die Streukurven, gemessen unter verschiedenen Druckbedingungen, aufgezeichnet. Sowohl unter Vakuum als auch bei Normaldruck (1 atm Helium) findet man einen steilen Abfall der Streuintensität bei kleinem Streuvektor. Dies kann der Präsenz größerer Strukturen (Makroporen) zugeordnet werden.

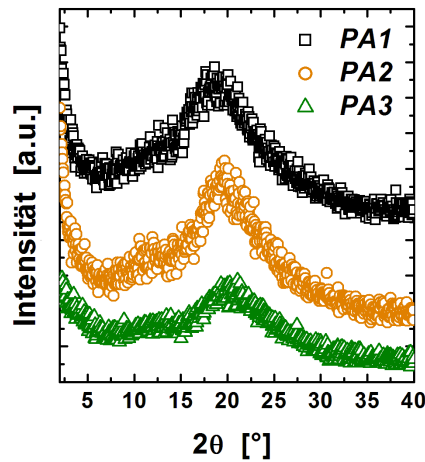


Abbildung 5.19: Weitwinkelröntgenstreuksurven der Polyamidnetzwerke PA1 - PA3; alle Proben wurden aus Aceton getrocknet

Bei großem s findet man unter Vakuum den Ansatz eines Peaks. Dieser kann einer schwachen Ordnung des vorhandenen freien Volumens zugeordnet werden. Bei Normaldruck findet man dagegen einen kontinuierlichen Abfall der Intensität mit dem Streuvektor. Die Messung wurde bezüglich der 3D-Elektronendichtefluktuationen korrigiert (rechte Seite der Abb. 5.20).

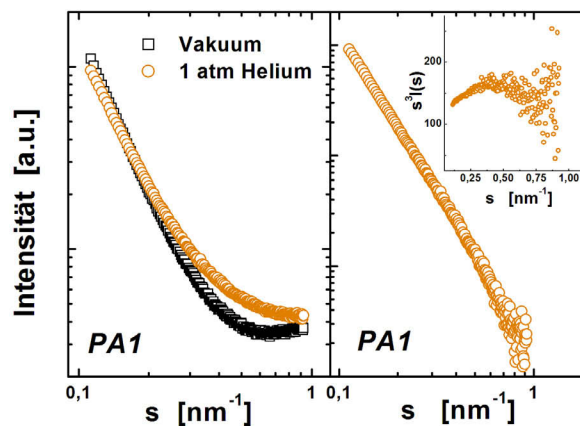


Abbildung 5.20: SAXS-Kurven von PA1: links) unkorrigierte Streukurven unter verschiedenen Druckbedingungen, rechts) korrigierte Streukurve und entsprechender POROD-Plot (Einsatz)

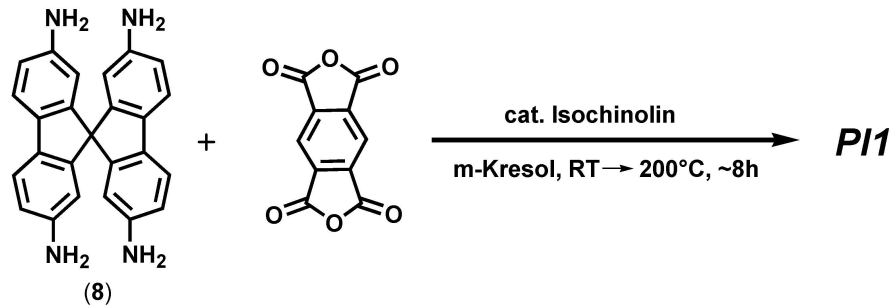
Die Streukurve fällt annähernd mit s^{-3} ab. Eine quantitative Auswertung der Streukurve kann durchgeführt werden, muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Durch numerische Integration unter Verwendung der Annahme $sI(s) = 0$ für $s = 0$, kann ein Näherungswert der POROD-Länge bestimmt werden ($l_p = 1.74$ nm). Dieser Wert erscheint etwas zu groß für ein mikroporöses Polymer. Die Porosität wurde, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, aus dem van der Waals Volumen der Wiederholeinheit und dem mit Stickstoffsorption bestimmten Porenvolumen ($V_{Pore} = 0,16$ cm³/g bei $p/p_0 = 0,9$) berechnet. Auf der Basis der so ermittelten Porosität von $\phi = 0,23$ kann eine spezifische Oberfläche von 280 m²/g berechnet werden. Das Porenvolumen und damit die Porosität ist eine potentielle Fehlerquelle, jedoch ist ihr Einfluss nicht bestimmend. Berechnet man die spezifische Oberfläche aus der POROD-Länge und einer willkürlich angenommenen Porosität von 0,5, so erhält man eine spezifische Oberfläche von 390 m²/g. Die Auswertung der SAXS-Daten zeigt somit ebenfalls, dass die Polyamidnetzwerke keine ausgeprägte Mikroporosität aufweisen.

Auf der Grundlage der gefundenen Ergebnisse ist festzuhalten, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, mikroporöse Polyamide auf Basis von Spirobifluorenmonomeren zu synthetisieren. Dies kann auf eine zu geringe Steifheit der Amidbindung zurückgeführt werden.

5.4.3 Polyimide

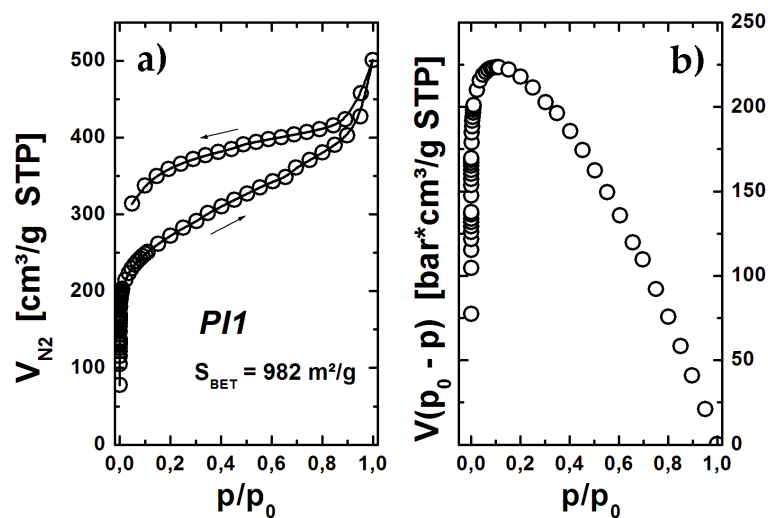
2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (**8**) kann ebenfalls als Monomer zur Synthese von Polyimid-Netzwerken genutzt werden. In einer Ein-Schritt-Synthese kann (**8**) mit Pyromellithsäureanhydrid unter Polyimid-Bildung umgesetzt werden (vgl. Abb. 5.21). Vor der analytischen Untersuchung wurden die Netzwerke mit DMF extrahiert und aus Aceton getrocknet.

Stickstoffsorptionsmessungen zeigten, dass das Polyimidnetzwerk **PI1**, synthetisiert bei einer Monomerkonzentration $[(\mathbf{8})] = 0,27$ mol/l, mikroporös ist. Abbildung 5.22 a) zeigt die gemessene Sorptionsisotherme. Der steile Anstieg bei sehr kleinem Relativdruck ist typisch für ein mikroporöses Material. Auffällig ist der nahezu lineare Anstieg der Isotherme im Bereich mittlerer Relativdrücke, sowie das Nichtschließen der Isotherme während der Desorption. Dieser Effekt kann wiederum der Lösung des Adsorbats im Polymer

Abbildung 5.21: Syntheschema des Polyimidnetzwerks **PI1**

zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 5.3).

Es ist bekannt, dass die Anwendung der BET-Gleichung für mikroporöse Systeme problematisch sein kann. [57] Computersimulationen an (starr) mikroporösen Koordinationspolymeren haben gezeigt, dass die BET-Methode dennoch gute Resultate liefert, wenn die Bedingung erfüllt ist, dass $V_{N_2}(p_0 - p)$ im angewandten Intervall des Relativdrucks monoton steigt. Abbildung 5.22 b) zeigt die Auftragung von $V_{N_2}(p_0 - p)$ gegen den Relativdruck. Bis zu $p/p_0 = 0,1$ steigt die Funktion an, d. h. zur Bestimmung der BET-Oberfläche dürfen nur Wertepaare verwendet werden, die die Bedingung $p/p_0 < 0,1$ erfüllen. Damit kann für **PI1** eine spezifische Oberfläche von $982 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden.

Abbildung 5.22: Stickstoffsorptionsisotherme des Polyimidnetzwerkes **PI1**

Es ist bekannt, dass die Ergebnisse von Gassorptionsmessungen an mikroporösen Materialien von der Natur des Adsorbats abhängig sind. Bei der Verwendung von Edelgasen wie Krypton oder Argon werden oft höhere spezifische Oberflächen gemessen, als bei der Verwendung von Stickstoff. [91] Dieser Effekt kann möglicherweise mit der stärkeren Wechselwirkung von Stickstoff mit stark polaren Oberflächen im Vergleich mit den Edelgasen erklärt werden. [92, 93] Eine Kryptonsorptionsmessung bei 77 K am Polyimidnetzwerk **PI1** ergab eine BET-Oberfläche von $1280 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies weicht deutlich von der mittels Stickstoffsorption ermittelten spezifischen Oberfläche ab. Um der Größe der wahren spezifischen Oberfläche näherzukommen, wurden SAXS Experimente durchgeführt. Wiederum wurde unter verschiedenen Druckbedingungen gemessen. Abbildung 5.23 zeigt die gemessenen SAXS-Kurven.

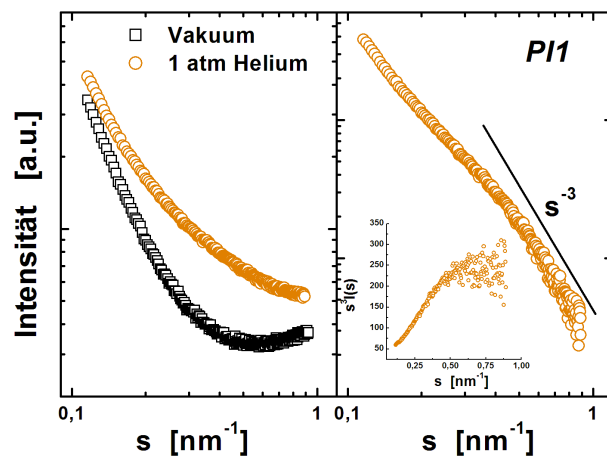


Abbildung 5.23: SAXS-Kurven von PI1: links) unkorrigierte Streukurven unter verschiedenen Druckbedingungen, rechts) korrigierte Streukurve und entsprechender POROD-Plot (Einsatz)

Das Polyimidnetzwerk **PI1** zeigt ebenso wie das Polyamidnetzwerk **PA1** eine Abhängigkeit der Kleinwinkelröntgenstreuung vom Druck. Unter Vakuum wird bei großem s wiederum der Ansatz eines Peaks gefunden, welcher spekulativ auf eine schwache Ordnung der Mikroporen zurückgeführt werden kann. Bei Normaldruck ist ein kontinuierlicher Abfall der Streuintensität zu beobachten und im Gegensatz zu **PA1** wird nach Korrektur bezüglich der Elektronendichtefluktuationen ein deutliches POROD-Verhalten beobachtet. Damit

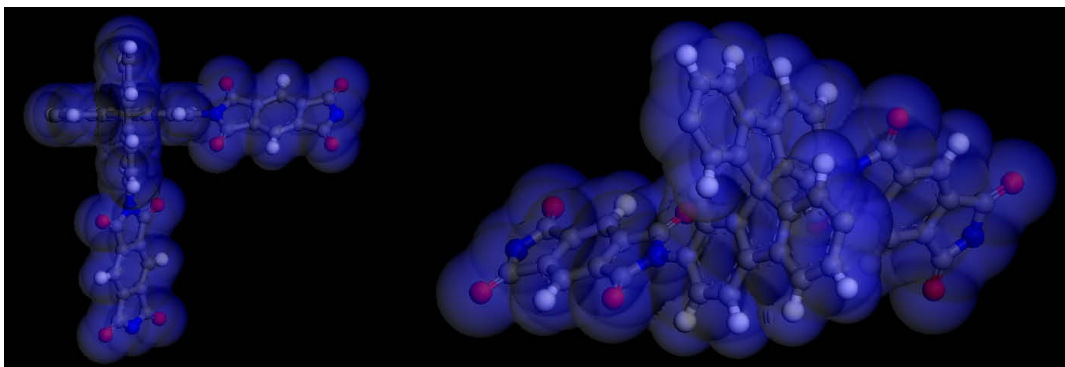


Abbildung 5.24: Struktur und van der Waals-Volumen der Wiederholeinheit von **PI1** in zwei Ansichten. Berechnet mit dem COMPASS Kraftfeld, implementiert in das FORCITE Modul des Programms MS Modeling 3.1

ist eine quantitative Auswertung möglich. Durch numerische Integration unter Verwendung der Annahme $sI(s) = 0$ für $s = 0$, kann man einen Näherungswert der POROD-Länge bestimmen ($l_p = 0.96$ nm). Zur Bestimmung der Porosität wurde mittels Modellierung der Wiederholeinheit wiederum das Van der Waals-Volumen bestimmt (vgl. Abbildung 5.24).

Auf dieser Grundlage konnten unter Verwendung des mittels N_2 -Sorption bestimmten Porenvolumens ($V_{Pore} = 0,62$ cm³/g bei $p/p_0 = 0,9$) die wahre Dichte zu $\rho_{wahr} = 2,09$ g/cm³ und die scheinbare Dichte zu $\rho_{sb} = 0,91$ g/cm³ bestimmt werden. Damit errechnete sich die Porosität von **PI1** zu $\phi = 0,564$. Die scheinbare Dichte des hochporösen Netzwerkes ist wiederum in guter Übereinstimmung mit Werten, welche für hypervernetzte Polymere gefunden wurden. [12,87]

Unter Verwendung dieser Werte lässt sich aus der PORODlänge analog zu Abschnitt 5.3 eine spezifische Oberfläche von 1125 m²/g und eine mittlere Porengröße von 2,2 nm berechnen.

Dieses Ergebnis lässt ungeachtet des inherenten Fehlers der SAXS-Auswertung den Schluß zu, dass eine Oberflächenbestimmung mittels Krypton-sorption für mikroporöse Polymere mit vielen polaren Gruppen den der Realität nächsten Wert liefert. Die Abweichung zwischen den spezifischen Oberflächen von **PI1** bestimmt durch Gassorption und Kleinwinkelröntgenstreuung ist deutlich geringer als im Fall des löslichen Polyimids **P4**. Dies deutet darauf hin, dass die Perkolation des freien Volumens nahezu perfekt ist, d.h. das freie

Volumen ist nahezu vollständig verbunden und zugänglich. Für das vernetzte Polyimid findet sich auch eine größere mittlere Porenlänge, da aufgrund der Perkolation eine höhere Anzahl langer Segmente vorhanden ist.

Die SAXS-Experimente zeigen jedoch deutlich, dass auch die hochvernetzten Proben während des Sorptionsvorganges einer drastischen Dynamik ausgesetzt sind. Unter Vakuum haben die Netzwerke offensichtlich eine andere Struktur als unter Normaldruck. Dies macht die Anwendbarkeit der Porengrößenbestimmung auf Basis von Sorptionsvorgängen fraglich. Abbildung 5.25 zeigt die Porengrößenverteilungen des Netzwerkes **PI1**, erhalten unter Anwendung des HK Modells sowie des NLDFT Modells unter der Annahme von Spaltsporen und Kohlenstoff als Sorbentmaterial.

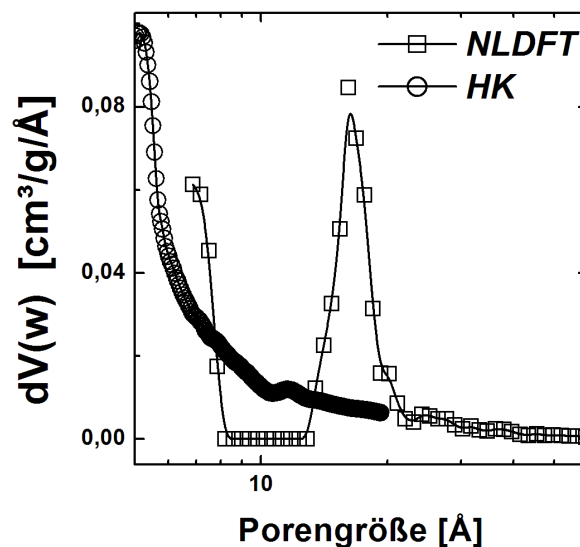


Abbildung 5.25: Porengrößenverteilung der Probe **PI1**, berechnet mit der HK-Methode bzw. dem NLDFT-Modell für die N_2 -Adsorption auf Kohlenstoff (Spaltsporen)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Modelle widersprüchliche Ergebnisse liefern. Während das HK-Modell nur einen geringen Anteil an Supermikroporen (Porengröße $> 0,8$ nm) anzeigt und damit in großem Kontrast zum Resultat der SAXS-Messung steht, hat das NLDFT-Modell eine bimodale Porenverteilung von Ultramikroporen (Poren $< 0,8$ nm) und Supermikroporen zum

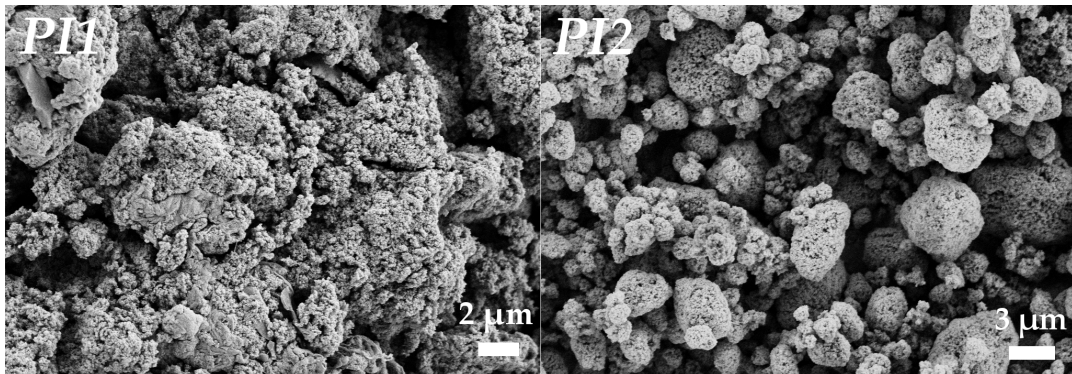


Abbildung 5.26: Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der Polyimidnetzwerke **PI1** (hohe Monomerkonzentration) und **PI2** (kleine Monomerkonzentration)

Ergebnis. Erstaunlich ist das Abfallen der Porengrößenverteilung auf einen Wert von Null im Bereich um 1 nm. Dies ist für ein ungeordnetes System, wie das vorliegende, physikalisch unrealistisch und ist wahrscheinlich auf den angewandten Algorithmus und das Modell zurückzuführen. Die Porengrößenverteilung des Polymers kann damit nicht zuverlässig bestimmt werden.

Um zu überprüfen, ob die Synthesbedingungen, d.h. die Monomerkonzentration einen Einfluss auf die beobachtete Mikroporosität hat, wurde eine zweite Probe bei einer kleineren Monomerkonzentration [(8)] von 0,11 synthetisiert (Probe **PI2**). Stickstoffsorptionsmessungen an dieser Probe ergaben eine spezifische Oberfläche von $936 \text{ m}^2/\text{g}$. Die beobachtete Mikroporosität ist also unabhängig von der Monomerkonzentration während der Synthese. Makroskopisch unterscheiden sich die Netzwerke jedoch. In Abbildung 5.26 sind Elektronenmikroskopbilder der Netzwerke **PI1** und **PI2** reproduziert. Während bei einer hohen Monomerkonzentration (**PI1**) ein zusammenhängendes Netzwerk gebildet wird, führt eine kleine Konzentration zur Bildung von ca. 1 bis $10 \mu\text{m}$ großen Partikeln. Beide Proben gleichen sich jedoch in der beobachteten, hohen Rauigkeit.

Abschliessend sollte die Frage beantwortet werden, ob die Mikroporosität auf dem Vorhandensein eines strukturgebenden Monomers oder auf zufälligerweise richtig gewählter Reaktionsbedingungen beruht. Gemäß TSYURUPA und DAVANKOV sollte jedes hochvernetzte Polymer, welches über ausreichende Kettensteifigkeit verfügt und in einem guten Lösungsmittel synthetisiert wurde, mikroporös sein. [94] Um diese These zu überprüfen, wurde ein

Kontrollexperiment durchgeführt, in welchem 3,3'-Diaminobenzidin als Tetraaminokomponente in der ansonsten unveränderten Polyimidsynthese eingesetzt wurde (vgl. Abb. 5.27). Das erhaltene Polyimidnetzwerk **PI3** zeigt eine nahezu gleiche Morphologie wie die oben beschriebenen Polyimidnetzwerke, jedoch keine messbare Mikroporosität. Es konnte mittels der BET-Methode nur eine äußere Oberfläche von $19 \text{ m}^2/\text{g}$ erfasst werden.

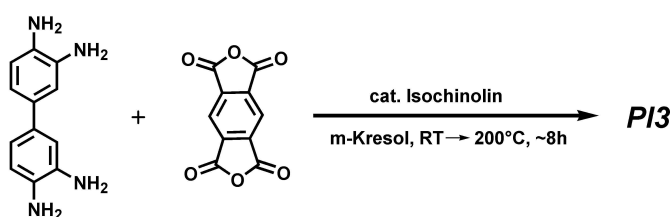


Abbildung 5.27: Syntheschema des Polyimidnetzwerkes **PI3**

Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Vorhersage von Mikroporosität aufgrund von Kettensteifigkeit nicht trivial ist. Die Imidbindung zeigt ausreichende Steifigkeit um die Porenstruktur im Falle von **PI1** und **PI2** vor dem Zusammenfall infolge der Grenzflächenenergie zu bewahren. Die Biphenylbindung kann ebenfalls als steif genug betrachtet werden um Mikroporosität zu erlauben, wie Experimente an Polyarylcannabinolen zeigten. [71]

Weitwinkelröntgenstreuung an den Polyimidnetzwerken kann zusätzliche Informationen bezüglich der Mikrostruktur liefern. Abbildung 5.28 zeigt die Streukurven von **PI1** und **PI3**.

Wie auch die Polyamidnetzwerke sind die Polyimide amorph. Für **PI1** findet man ein Peakmaximum bei einem Streuwinkel 2θ von 15° . Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den Polyamidnetzwerken, die ein Peakmaximum bei $18\text{-}20^\circ$ aufweisen. Dies deutet wiederum daraufhin, dass die Segmente mikroporöser Polymere im Mittel einen größeren Abstand voneinander haben. **PI2** zeigt eine vergleichbare Streukurve. **PI3** zeigt schließlich einen deutlich breiteren Peak, der auf die Präsenz sowohl locker als auch dicht gepackter Segmente hindeutet.

Diese sowie die im vorigen Abschnitt erzielten Ergebnisse lassen den Schluß zu, dass das Auftreten intrinsischer Mikroporosität maßgeblich von der Rigidität und der räumlichen Struktur der eingesetzten Monomere abhängt.

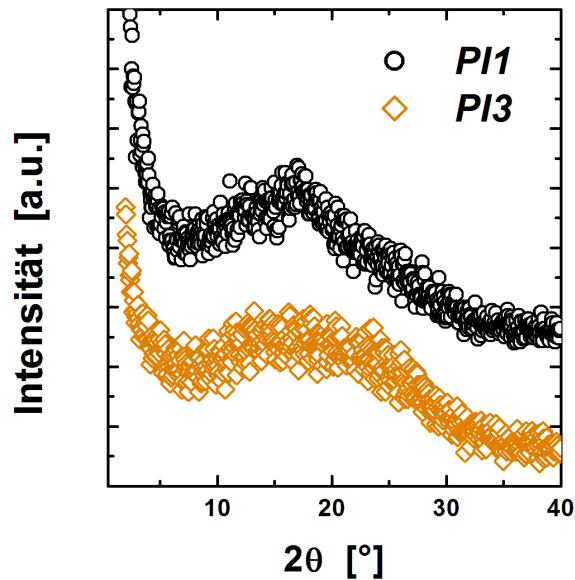


Abbildung 5.28: Weitwinkelröntgenstreu曲ven von **PI1** und **PI3**

5.4.4 Wasserstoffsorption

Generell werden potentielle Wasserstoffspeichermaterialien an den Leitvorgaben des US-amerikanischen Energieministeriums (Department of Energy) gemessen. [95] Wasserstoffspeichermaterialien sollten verschiedene Vorgaben erfüllen um als wirtschaftlich wertvoll weiterentwickelt zu werden. Materialchemisch betrachtet ist vor allem die Vorgabe einer gravimetrischen Speicherdichte von 6 wt.-% Wasserstoff bezüglich des Gesamtsystems wichtig.

Die Attraktivität mikroporöser Polymere als potentielle Wasserstoffspeichermaterialien erklärt sich aus ihrer geringen Dichte und ihren hohen spezifischen Oberflächen, welche sie zur Aufnahme beträchtlicher Gasmengen durch Physisorption befähigen. [96] Da die chemische Natur der hier beschriebenen Polymere deutlich von anderen untersuchten mikroporösen Polymeren abweicht, kann eine Untersuchung der Wasserstoffsorptionseigenschaften bei der Aufklärung der Frage nach potentiellen Vorzugsplätzen der Adsorption helfen.

Die Messungen wurden durch die BASF AG durchgeführt. Abbildung 5.29 zeigt die Wasserstoffadsorptionsisothermen der Netzwerke **PA1** und **PI1**, gemessen bei 77 K.

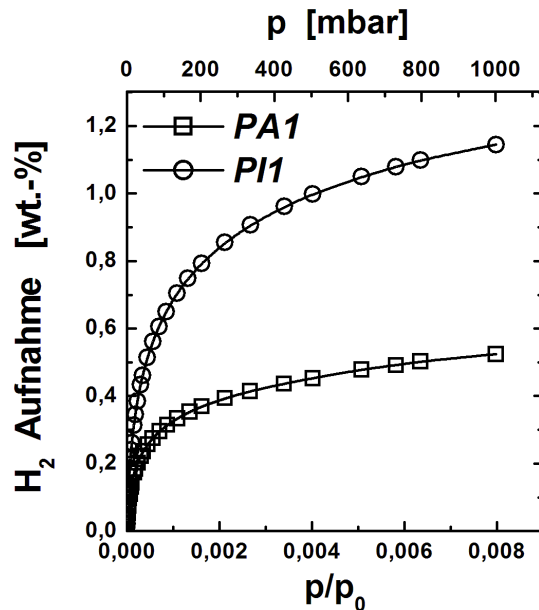


Abbildung 5.29: Wasserstoffadsorptionsisothermen der Netzwerke **PA1** und **PI1**, gemessen bei 77K

Beide Proben zeigen eine deutliche Wasserstoffaufnahme von 1,1 wt.-% für **PI1** und 0,5 wt.-% für **PA1**. Während dies für das mikroporöse **PI1** nicht überraschend war, war die Aufnahme von 0,5 wt.-% Wasserstoff durch das gemäß Stickstoffsorption nicht mikroporöse **PA1** überraschend. Diese Aufnahme von Wasserstoff deutet auf das Vorhandensein von verbundenen freiem Volumen hin, welches für Stickstoff nicht zugänglich ist. Wasserstoff als deutlich kleineres Molekül (molekularer Platzbedarf: $0,121 \text{ \AA}^2$) kann diese Poren jedoch erreichen. Da diese Poren im SAXS nicht deutlich sichtbar waren, ist ihre Größe vermutlich kleiner als 1 nm, was die Auflösungsgrenze der eingesetzten KRATKY-Kamera ist.

Die Aufnahme von 1,1 wt.-% Wasserstoff durch **PI1** bei 1 bar und 77K ist ein typischer Wert für mikroporöse Polymere. Sowohl hypervernetzte Polystyrolnetzwerke als auch intrinsisch mikroporöse Polymere zeigen vergleichbare Werte. [11,12,73] Es ist möglich aus den Wasserstoffisothermen die Langmuir-Oberfläche zu berechnen. Die Messung wurde bei 77 K durchgeführt, also oberhalb des kritischen Punktes von Wasserstoff. Dies bewirkt, dass keine Porenkondensation stattfindet, welche die Oberflächenbestimmung stören kann.

[11]

Die Langmuirflächen berechnen sich aus der Monolagenkapazität. Die Monolagenkapazität n_m ergibt sich aus dem Anstieg der Auftragung der experimentellen Daten nach folgender Gleichung:

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{n_m} + \frac{1}{Kn_m} \quad (5.4)$$

Dabei ist p der Absolutdruck, n das bei diesem Druck adsorbierte Volumen an Wasserstoff und K ist eine Konstante. Die Monolagenkapazität wurde aus den Daten der Adsorption bei $p/p_0 > 0,25$ ermittelt. Unter der Annahme des Platzbedarfs eines Wasserstoffmoleküls als $0,121 \text{ nm}^2$, berechnet sich die Langmuirfläche von **PA1** nach Gleichung 3.15 zu $221 \text{ m}^2/\text{g}$ und die von **PI1** zu $476 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die berechneten Langmuirflächen stehen in deutlichen Widerspruch zu den mittels Stickstoffsorption ermittelten Werten. Für **PA1** wird im Vergleich eine deutlich größere spezifische Oberfläche gefunden. Die Langmuirfläche steht jedoch in gutem Einklang mit der durch SAXS bestimmten spezifischen Oberfläche von ca. $280 \text{ m}^2/\text{g}$. Spekulativ kann angenommen werden, dass Wasserstoff im Gegensatz zu Stickstoff alle Poren erreichen kann. Für **PI1** ist das Bild ein anderes. Die Langmuirfläche ist wesentlich kleiner als die mittels Stickstoffsorption bzw. SAXS bestimmte spezifische Oberfläche. Dies wurde für viele andere mikroporöse Polymere beobachtet. [11, 73] Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Anwendung der Langmuirgleichung auf Werte eines größeren Druckbereiches höhere Langmuirflächen zum Resultat hat. Der Wert von $476 \text{ m}^2/\text{g}$ ist dementsprechend mit Vorsicht zu betrachten. [73] Der Grund für die Diskrepanz zwischen den Methoden und Materialien kann aus den vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei ermittelt werden.

Da **PI1** eine den hypervernetzten Polystyrolharzen vergleichbare Menge an Wasserstoff aufnimmt, kann vermutet werden, dass es keinen Vorzugseffekt einer hoch polaren Adsorbentnatur zugunsten der Wasserstoffaufnahme gibt. Bemerkenswert ist die Aufnahme von $0,5 \text{ wt.-%}$ Wasserstoff durch das für die Stickstoffsorption nur gering poröse Netzwerk **PA1**. Dieses Ergebnis lässt die häufig aufgezeigte Korrelation von BET Oberfläche und Wasserstoffaufnahme fragwürdig erscheinen.

5.5 Hierarchisch strukturiertes Polybenzimidazol

Bimodal poröse Systeme zeigen oft bessere Eigenschaften in Bezug auf den Transport von Molekülen zu aktiven Zentren. [97] In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, inwiefern es möglich ist, die beiden Konzepte "Templatierung" und "Strukturierte Monomere" zu verbinden. Wie in Kapitel 5.2 angedeutet, ist es möglich die Spirodisäure (3) mit Phenol zu verestern (Abb. 5.30). Das erhaltene Monomer 2,2'-Diphenylester-9,9'-Spirobifluoren (17) kann in der Synthese von mesoporösen PBI, wie in Kapitel 4 beschrieben, eingesetzt werden. Dabei ersetzt es Diphenylisophthalat als lineares Monomer. Als Vernetzer fand wiederum Triphenylmesitylat Anwendung.

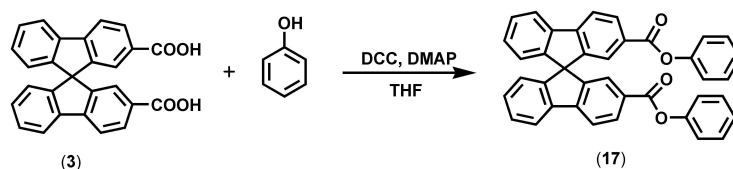


Abbildung 5.30: Syntheschema der Veresterung der Spirodisäure (3) mit Phenol

Es wurde eine Probe mit einem Vernetzergehalt von 40 mol.-% bzgl. 3,3'-Diaminobenzidin und einem Silikat/Polymermassenverhältnis von 1,0 hergestellt (**Spiro-mpPBI1**). Die Probe wies hauptsächlich Mesoporosität auf, wie Stickstoffsorptionsmessungen zeigten (Abb. 5.31).

Die spezifische Oberfläche der Probe wurde mittels BET zu 163 m²/g bestimmt, was vergleichbar zu rein mesoporösen PBIs dieser Vernetzungsdichte ist (vgl. Abschnitt 4.4). Die Stickstoffisotherme weist geringe Unterschiede zu den in Kapitel 4 diskutierten Stickstoffisothermen auf. Die Isotherme schließt während der Desorption nicht komplett, was ein Kennzeichen mikroporöser Polymere ist und für rein mesoporöse PBI-Netzwerke nicht beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Probe neben den Mesoporen, wie erwartet, weitere Strukturmerkmale aufweist.

Zur weiteren Untersuchung bietet sich wiederum SAXS an. Die Probe wurde über einen größeren Streuvektorbereich unter verschiedenen Druckbedingungen vermessen (KRATKY-Kamera). Abbildung 5.32 zeigt die bezüglich der 3-dimensionalen Elektronendichtefluktationen korrigierten Streukurven. [67]

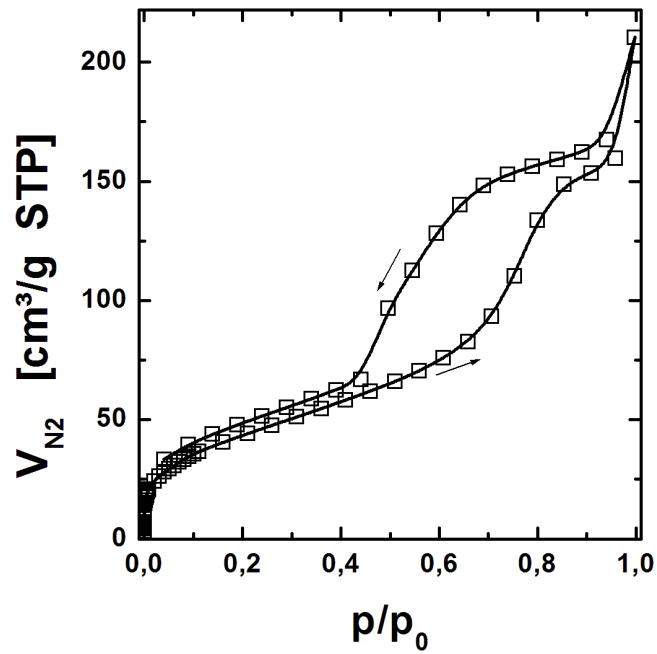


Abbildung 5.31: Stickstoffsorptionsisotherme von Spiro-mpPBI1

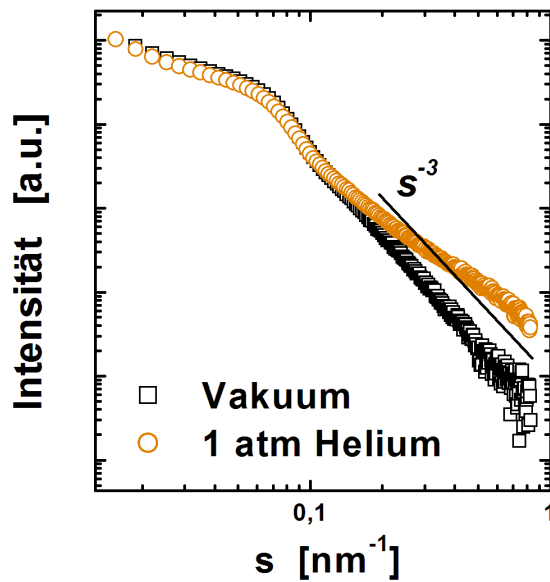


Abbildung 5.32: SAXS Kurven des hierarchisch strukturierten Spiro-mp-PBI1 unter verschiedenen Druckbedingungen; gemessen mit Spaltfokus

Wird die Probe unter Vakuum vermessen, ist die Streukurve von der Präsenz der Mesoporen dominiert. Es ist ein Abfall der Streuintensität mit s^{-3} bis hin zu großen Streuvektoren zu beobachten. Eine numerische Auswertung unter der Annahme $\rho_{PBI} = 1,3\text{cm}^3/\text{g}$ ergibt eine spezifische Oberfläche von $146\text{m}^2/\text{g}$ und einen mittleren Porendurchmesser von $9,3\text{nm}$. Diese Werte stehen in gutem Einklang mit den nach Abschnitt 4.4 zu erwartenden Ergebnissen eines nicht vollvernetzten mesoporösen PBIs.

Wird die Probe nach der Messung unter Vakuum mit Helium geflutet und unter Heliumfluss vermessen, so ist bei hohen Streuvektoren ein Beitrag von kleineren Strukturen zu beobachten. Dies äußert sich in dem Knick der Streukurve relativ zu der unter Vakuum aufgenommenen Messung. Bei großen Streuvektoren findet man schließlich einen Abfall der Intensität mit s^{-3} . Dies deutet darauf hin, dass die Inkorporation des Spirobifluorenmotivs Auswirkungen auf die Struktur hat. Eine numerische Auswertung ist jedoch nicht möglich, da die Daten bzw. die Porodasymptote nicht eindeutig genug sind. Die Tatsache, dass keine ausgeprägte Mikroporosität zu beobachten ist, kann möglicherweise auf eine zu geringe Steifigkeit des Systems zurückgeführt werden. (vgl. Abschnitt 6.3 und 6.3.2).

Es ist dennoch vorstellbar, dass eine molekular strukturierte Wand einen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat. Deshalb wurde das hierarchisch aufgebaute PBI mit Phosphorsäure beladen und auf seine Protonenleitfähigkeit hin untersucht. Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.33 in einer Arrheniusauftragung dargestellt. Zum Vergleich ist die Protonenleitfähigkeit eines mesoporösen PBI gleichen Vernetzergehalts, basierend auf Diphenylisophthalat als linearer Komponente, abgebildet. Beide Proben sind mit $66\text{wt.}\%$ Phosphorsäure beladen und wurden bei 0% relativer Feuchtigkeit vermessen.

Deutlich erkennbar hat der Einbau des Spirobifluorenmotivs in die Porenwände einen positiven Effekt auf die Protonenleitfähigkeit. Die beobachtete Protonenleitfähigkeit ist vergleichbar mit den Beobachtungen für mesoporöse PBIs geringerer Vernetzerkonzentrationen. Die Leitfähigkeit ist im Vergleich zu rein mesoporösen PBI besonders bei niedrigen Temperaturen erhöht. Niedrige Temperaturen bedeuten, dass Rotations- und Translationsbewegungen der Ladungsträger im Zuge der dynamischen Wasserstoffbrückenbildung erschwert sind. Die höhere Durchlässigkeit der Wand, bzw. das höhere freie Volumen

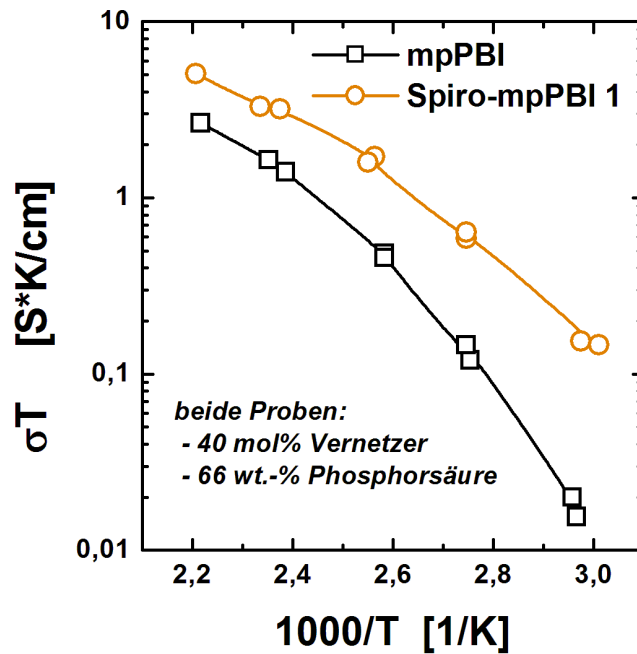


Abbildung 5.33: Arrheniusauftragung der Protonenleitfähigkeit zweier mesoporöser PBIs mit Diphenylisophthalat (mpPBI) bzw. (17) (Spiro-mpPBI-1) als lineare Comonomere. Beide Proben enthalten 40 mol.-% Vernetzer sowie 66 wt.-% Phosphorsäure; Messung bei 0% Feuchtigkeit

im Fall des Spiro-mpPBI-1, erleichtert die nötigen Umoorientierungen der Ladungsträger. Bei hohen Temperaturen ist dieser Effekt infolge der thermisch begründeten höheren Mobilität weniger prominent, was in einer Annäherung der Leitfähigkeitskurven resultiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine hierarchische Strukturierung des PBI sowohl auf der molekularen als auch auf der kolloidalen Größenordnung positive Effekte bezüglich der Protonenleitfähigkeit hat.

Kapitel 6

Ionothermale Polymersynthese

6.1 Allgemeines

2,2'-Dicarboxyl-9,9'-Spirobifluoren (**3**), 2,2',7,7'-Tetracarboxyl-9,9'-Spirobifluoren (**10**) und 2,2',7,7'-p-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**) sind potentielle Monomere für die Synthese von Polybenzimidazolen. Allerdings wurde bei ersten Versuchen einer Umsetzung unter Verwendung von Polyphosphorsäure (PPA) als klassischem Lösungsmittel festgestellt, dass die Löslichkeit der Spirobifluorenderivate in PPA gering ist. Eine direkte Schmelzpolykondensation der freien Säuren (**3**), (**10**) und (**16**) mit 3,3'-Diaminobenzidin nach CHOE war ebenfalls nicht praktikabel, da die Monomere (**3**) und (**16**) zusammen mit dem 3,3'-Diaminobenzidin keine homogene Schmelze bildeten. [65] Daher musste eine neue Syntheseroute zur Herstellung von PBI gefunden werden.

Salzschmelzen sind Lösungsmittel, welche in der klassischen Elektrochemie eine breite Anwendung finden und auch bereits in der Polymerchemie eingesetzt wurden. [98, 99] Eutektische Schmelzen werden darüber hinaus auch als Lösungsmittel in der Synthese von Zeoliten eingesetzt. [100] Es ist bekannt, dass eine Mischung aus 45 wt.-% LiCl und 55 wt.-% KCl einen eutektischen Punkt bei 352°C hat. [98] Da PBI während der Herstellung durch Schmelzpolykondensation immer auf 400°C gebracht wird um die Reaktion zu vervollständigen, scheint es möglich eine Salzschmelze dieser Zusammensetzung als Lösungsmittel einzusetzen.

Im ersten Abschnitt des Kapitels werden die Charakteristika der neuen Reaktionsführung herausgearbeitet. Im zweiten Abschnitt wird die Synthese von linearen bzw. vernetzten spirobifluorenbasierten PBI vorgestellt.

6.2 Lösliche Polybenzimidazole

Die Synthese löslicher Polybenzimidazole kann Aufschluß darüber geben, ob die Synthese von Polybenzimidazol in einer Salzschnmelze den Regeln klassischer Lösungspolykondensation gehorcht. Aus diesem Grund sollte die Abhängigkeit der Polymereigenschaften wie Molmasse und Polydispersität von der Reaktionsführung untersucht werden.

In allen Fällen wurden die Monomere zusammen mit einer Salzmischung aus 45 wt.-% LiCl und 55 wt.-% KCl in einem Mörser verrieben und die Mischung in einem offenen Tiegel unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach langsamer Abkühlung der Reaktion wurde das Gemisch in Wasser suspendiert. Das in Wasser unlösliche Produkt wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und durch Umfällen aus DMAc in Methanol aufgereinigt. Die Proben wurden mittels Gelpermeationschromatographie (NMP/0.05 M LiBr; 70°C; Messung gegen Polystyrolstandards) und Infrarotspektroskopie analysiert.

Als Monomere wurden 3,3'-Diaminobenzidin und Isophthalsäure eingesetzt. Abbildung 6.1 zeigt das Syntheschema.

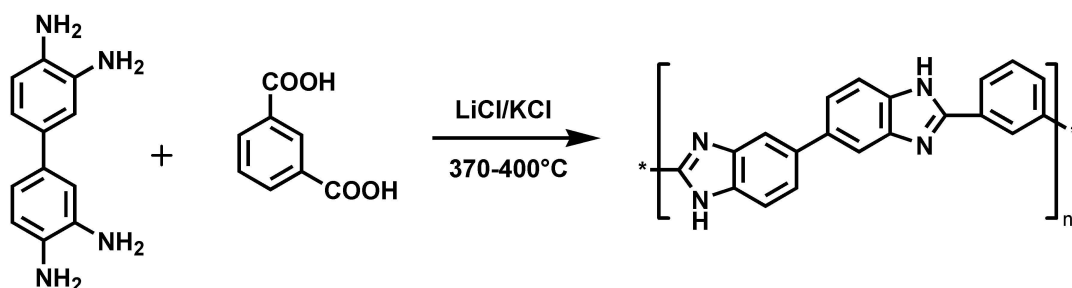


Abbildung 6.1: Schema der Synthese von PBI aus 3,3'-Diaminobenzidin und Isophthalsäure

6.2.1 Einfluss der Reaktionszeit

Um den Einfluss der Reaktionszeit zu bestimmen, wurde eine äquimolare Mischung der Monomere bei einer Konzentration von 9 wt.-% für 4 Stunden bzw. 8 Stunden bei 400°C zur Reaktion gebracht. Abbildung 6.2 zeigt die IR-Spektren der verschiedenen Proben. Alle Proben zeigen typische Banden des Polybenzimidazols. [44] Das nach 4 Stunden Reaktionszeit erhaltene Polybenzimidazol war jedoch nicht vollständig kondensiert. Dies konnte anhand der Präsenz von Amid-Banden bei 1694 cm⁻¹ (Amid I) und bei 1360 cm⁻¹ (Amid III) im Infrarotspektrum bewiesen werden. Wurde die trockene Probe nochmals für 30 min unter Stickstoff auf 400°C erhitzt, erhielt man reines PBI. Die nach 8 Stunden Reaktionszeit erhaltene Probe war dagegen vollständig kondensiert, d.h. es war keine Nachbehandlung nötig.

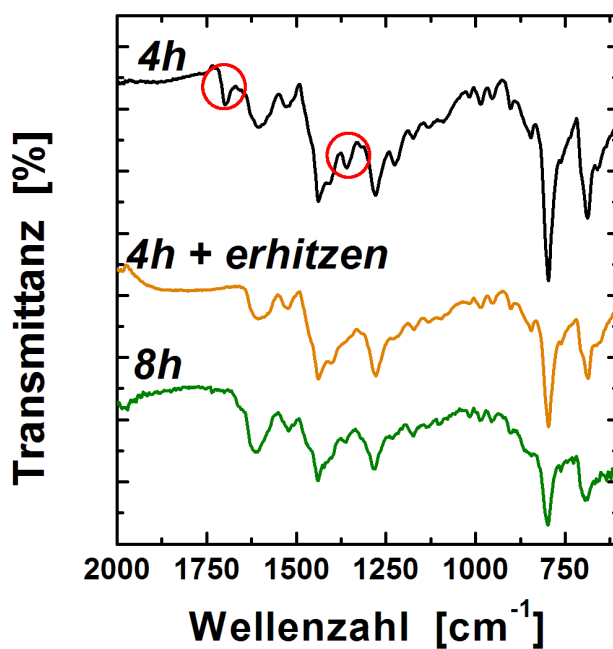


Abbildung 6.2: IR-Spektren von in Salzsäure hergestellten PBIs, Oben: 4 h Reaktionszeit; Mitte: gleiches Polymer nach zusätzlicher thermischer Behandlung bei 400°C; Unten: 8 h Reaktionszeit; die roten Kreise markieren Amidbanden

Die zahlenmittleren Molekulargewichte der erhaltenen Polymere waren 4300 g/mol bei 8 Stunden Reaktionszeit bzw. 5700 g/mol bei 4 Stunden Reaktionszeit. Die Polydispersität war 2,0 bzw. 2,3. Eine Diskussion der Molmassen findet sich im Abschnitt 6.2.2. Da eine Reaktionszeit von 8 Stunden in einem voll kondensierten Produkt mündet, wurde diese Reaktionszeit, falls nicht anders notiert, für alle weiteren Experimente verwendet.

6.2.2 Einfluss der Stöchiometrie und Aufheizgeschwindigkeit

Ein wichtiges Kennzeichen der Polykondensation ist die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades und damit des mittleren Molekulargewichts von der Stöchiometrie der Reaktion. Sofern der Aufbau von Polybenzimidazol in Salzschnmelzen nach den Gesetzen der Polykondensation erfolgt, sollte ein Einfluss der Stöchiometrie nachweisbar sein. Aus diesem Grund wurde PBI unter Einsatz eines Überschusses an Isophthalsäure synthetisiert und mit dem Produkt des äquimolaren Reaktionsansatzes verglichen. Die Monomer-Salzmischungen wurden langsam (1 Stunde) auf 400°C geheizt und für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Produkte wurden nach vollständigem Ringschluss (siehe voriger Abschnitt) analysiert. Tabelle 6.1 enthält die Ergebnisse der Versuche. Überraschenderweise zeigte das unter Isophthalsäureüberschuss synthetisierte PBI eine höhere zahlenmittlere Molmasse ($M_n = 6400$ g/mol) im Vergleich zum Produkt des äquimolaren Ansatzes ($M_n = 5700$ g/mol). Dies war überraschend und deutete auf einen thermischen Abbau bzw. Verflüchtigung von Isophthalsäure hin. Als Kontrollexperiment wurde die Synthese wiederholt, jedoch unter sehr schneller Aufheizung. Die Mischung wurde direkt in den auf 400°C geheizten Stickstoffofen gebracht und für 8 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind ebenfalls in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Daten des oben beschriebenen Experiments langsamer Aufheizung und langer Reaktionsdauer ebenfalls aufgeführt (Eintrag 5).

Bei schneller Aufheizung ist die zahlenmittlere Molmasse des PBIs exakter Ausgangsstöchiometrie geringfügig größer als die des PBIs, welches bei einem geringem Überschuss an Isophthalsäure synthetisiert wurde. Dieser nur geringe Unterschied zeigt an, dass auch während des schnellen Aufheizens Zersetzung oder Verflüchtigung der Isophthalsäure stattfindet. Thermogravime-

Tabelle 6.1: Abhängigkeit der Eigenschaften von der Reaktionsstoichiometrie und Aufheizgeschwindigkeit

Eintrag	Molverhältnis IPA/DAB	Aufheizzeit / Reaktionszeit [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Poly- dispersität
1	1 / 1	1 / 4	5700	11600	2,0
2	1,1 / 1	1 / 4	6400	15000	2,4
3	1 / 1	0,05 / 8	6500	23700	3,7
4	1,1 / 1	0,05 / 8	6300	17400	2,7
5	1 / 1	1 / 8	4300	9800	2,3

Reaktionstemperatur: 400°C; Monomerkonzentration 9 wt.-%

trische Messungen der Monomer-Salzmischung unter Stickstoff zeigten, dass es oberhalb 200°C einen Verlust gibt. Ob dieser Verlust jedoch durch freiwerdendes Kondensationswasser oder Isophthalsäure bedingt ist, kann nicht aufgeklärt werden. Wird der angenommene, thermische Monomerverlust durch Veränderung der Stöchiometrie oder Aufheizgeschwindigkeit berücksichtigt, können jedoch moderat hohe Molekulargewichte erreicht werden.

6.2.3 Einfluss der Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur

Neben den bereits untersuchten Parametern sollte auch der Einfluss der Monomerkonzentration und Reaktionszeit auf die Eigenschaften der Produkte bestimmt werden. Die Monomerkonzentration, definiert als die Summe der Masse der Monomere bezüglich der Gesamtmasse der Monomer-Salzmischung, war bisher bei 9 wt.-% festgelegt. Eine Reduzierung der Monomerkonzentration auf 5 wt.-% bei schnellem Aufheizen und äquimolarer Zusammensetzung resultierte in einem PBI mit einer zahlenmittleren Molmasse von 5400 g/mol bei einer Polydispersität von 2,6. Wird die Monomerkonzentration auf 1 wt.-% reduziert, ist ein deutlicher Effekt zu beobachten. Die Reaktionsausbeute ist sehr gering (43%) und es wird ein beträchtlicher Anteil unlöslichen Beiprodukts erhalten. Das isolierte lösliche PBI wies eine hohe Polydispersität auf. Die Daten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Eine Verringerung der nominellen Reaktionstemperatur auf 370°C bewirkt eine Verringerung der mittleren Molekulargewichte. Die angegebenen Tempe-

Tabelle 6.2: Abhängigkeit der Eigenschaften von der Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur

Eintrag	Monomerkonzentration [wt.-%]	Temperatur [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Polydispersität
1	9	400	6500	23700	3,7
2	5	400	5400	14000	2,6
3 ^{a)}	1	400	3900	18000	4,6
4	9	370	4700	8900	1,9
5	5	370	3600	7200	2,0

Reaktionszeit 8h, Aufheizzeit 0,05 h, äquimolare Zusammensetzung; a) Daten des isolierten, löslichen PBI

raturen sind die programmierten Temperaturen, die tatsächliche Temperatur im Ofen ist durch den hindurchgeleiteten Stickstoff wahrscheinlich etwas geringer. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 6.2 enthalten.

Die beobachteten Effekte lassen den Schluß zu, dass die Polykondensation in der Salzschnmelze den Gesetzen der Polykondensation gehorcht, jedoch einige Besonderheiten aufweist. Neben den oben diskutierten thermischen Effekten wie Zersetzung oder Verflüchtigung, scheint auch das Aufschmelzen der Mischung nicht trivial zu sein. 3,3'-Diaminobenzidin schmilzt bei Temperaturen knapp oberhalb von 200°C, d.h. es muss in Betracht gezogen werden, dass die Monomere deutlich eher schmelzen als die Salze. Dies kann dazu führen, dass schnell Oligomere gebildet werden, welche thermisch stabil sind und weiterreagieren können. Sind die Monomere nur gering konzentriert (1 wt.-%), so können sich die Oligomere nicht ohne Weiteres bilden und die thermischen Effekte überwiegen. Dies kann die geringe Ausbeute dieses Experiments erklären.

Die Temperatur sollte hoch genug sein, um ein Aufschmelzen der Salzmischung zu garantieren. Ist dies nicht garantiert, wie in den Experimenten bei 370°C nomineller Ofentemperatur, sind die Oligomere möglicherweise nicht mobil genug, um miteinander reagieren zu können. Dies schlägt sich in den beobachteten mittleren Molekulargewichten nieder.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist Polybenzimidazol mit moderaten Molekulargewichten in einer LiCl-KCl Salzschnmelze zu synthetisieren. Die Ausbeuten liegen typischerweise um 70%. Ein Vorteil

des Einsatzes der beschriebenen Salzschnmelze liegt in der Umweltfreundlichkeit des Lösungsmittels. Im Vergleich zum weit verbreiteten Lösungsmittel Polyphosphorsäure entsteht während der Aufarbeitung weit weniger Abfall. Die Salze können nach der Synthese mit Wasser gelöst werden und dann einfach zurückgewonnen werden. Weiterhin können, wie in der Lösungspolykondensation in Polyphosphorsäure, die freien Säuren eingesetzt werden, was ein Vorteil gegenüber der Schmelzpolykondensation nach VOGEL ist.

6.3 Synthese von spirobifluorenbasierten Polybenzimidazol

6.3.1 Lineares Polybenzimidazol

Wie in der Kapiteleinleitung angemerkt, wurde die Methode entwickelt, um Monomere umzusetzen, welche in den klassischen Synthesen nur schwierig umgesetzt werden können. 2,2'-Dicarbonsäure-9,9'-Spirobifluoren (3) wurde dementsprechend mit 3,3'-Diaminobenzidin bei 400°C und 9 wt.-% Monomerkonzentration in äquimolarer Zusammensetzung umgesetzt (Abb. 6.3). Das Produkt Sp-PBI-1 wurde in 65% Ausbeute isoliert und mittels GPC (Eluent 0,05 M LiBr/NMP; gegen Polystyrolstandards) und IR analysiert. Zm Vergleich wurde das Polymer auch in Polyphosphorsäure synthetisiert (Sp-PBI-2). Dabei war zu beobachten, dass sich das Monomer erst im Laufe der Polykondensationsreaktion vollständig auflöst.

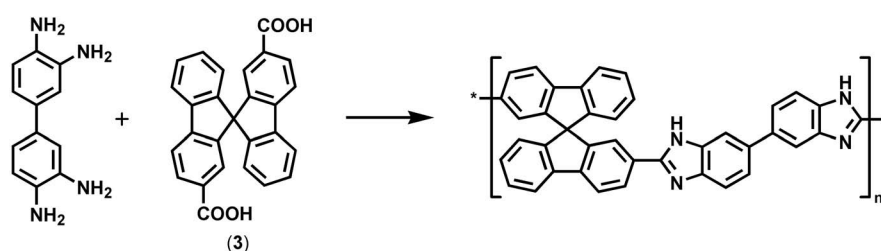


Abbildung 6.3: Synthese von linearen spirobifluorenbasierten PBI

Abbildung 6.4 zeigt die Molmassenverteilungen der erhaltenen Polymere im Vergleich. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Synthese in der Salzschnmelze ein homogeneres Polymer zur Folge hat. Die multimodale Verteilung im Falle

des Sp-PBI-2 kann mit der schlechten Löslichkeit des Monomers (3) in Polyphosphorsäure erklärt werden. Die gewichtsmittlere Molmasse von Sp-PBI-1 ist 11.000 g/mol bei einer Polydispersität von 2,7. Für das in Polyphosphorsäure synthetisierte Sp-PBI-2 findet man eine gewichtsmittlere Molmasse von 12.500 g/mol, die Polydispersität ist ebenfalls 2,7.

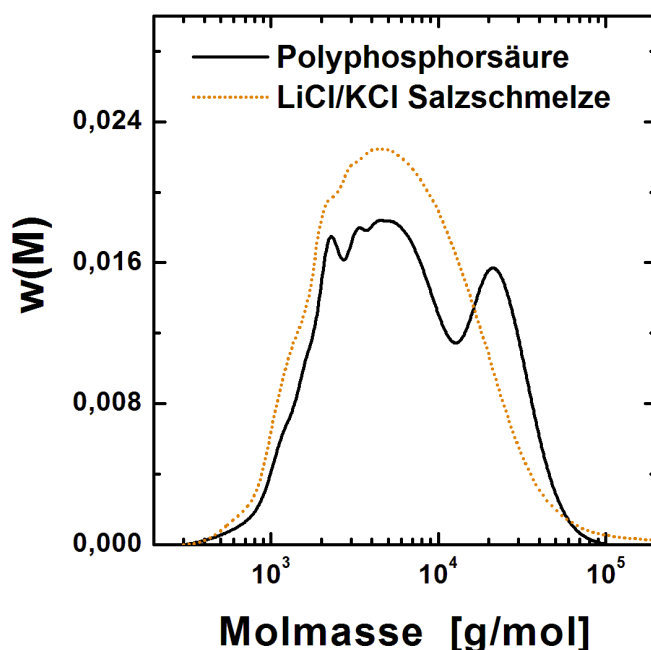


Abbildung 6.4: Molmassenverteilungen der in verschiedenen Lösungsmitteln synthetisierten linearen, spirobifluorenbasierten PBIs; bestimmt mittels GPC (gegen Polystyrol-Standards)

Das erhaltene Polymer Sp-PBI-1 ist löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie NMP, DMF, DMSO, DMAc, nicht jedoch in Lösungsmitteln geringerer Polarität wie Dioxan, THF, Acetonitril, Dichlorethan und Chlorbenzol. Ausgefällt aus DMAc in Methanol weist das Produkt keine durch Stickstoff-sorption nachweisbare Mikroporosität auf, dies ist in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 5.3 gefundenen Erkenntnissen. Da das Polymer nicht in anderen organischen Lösungsmitteln geringerer Polarität gelöst werden konnte, können keine weiteren Aussagen zur Porosität gemacht werden. Die geringe Löslichkeit kann möglicherweise auf die Präsenz von Wasserstoffbrücken-

bindungen zwischen den Benzimidazoleinheiten zurückgeführt werden. Um diese These zu überprüfen, wurde das Polymer Sp-PBI-1 in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und in Wasser ausgefällt. Das Polymer wurde mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Durch diese Behandlung werden die Benzimidazole protoniert, sie liegen also als Benzimidazolium-Kationen vor. Sind alle Stickstoffatome protoniert, ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Polymerketten erschwert. Das so behandelte Polymer Sp-PBI-1 wurde mittels Stickstoffsorption untersucht und wies keine Porosität auf. Dies lässt den Schluß zu, dass entweder die Steifheit der Polymerkette nicht ausreichend ist oder dass möglicherweise vorhandene Poren durch Sulfationen blockiert sein könnten. Eine Protonierung durch Salzsäure ist prinzipiell möglich, jedoch kann diese thermisch rückgängig gemacht werden. Damit würde die Probe während des als Vorbehandlung der Porositätsmessungen nötigen Ausgasens wieder deprotoniert. Damit kann die Frage nach den Gründen der Abwesenheit von Mikroporosität nicht vollständig aufgeklärt werden.

6.3.2 Polybenzimidazolnetzwerke

2,2',7,7'-Tetracarboxyl-9,9'-Spirobifluoren (**10**) und 2,2',7,7'-p-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**) wurden ebenfalls in der LiCl/KCl-Salzschnmelze bei 400 °C mit 3,3'-Diaminobenzidin umgesetzt (vgl. Abb. 6.5). Die resultierenden pulverförmigen PBI-Netzwerke wurden nach ausgiebigen Waschen mit Wasser und Aceton getrocknet, anschließend mit DMF extrahiert und aus Aceton getrocknet. Charakterisierung der Netzwerke mittels Infrarotspektroskopie bestätigte die vollständige Kondensation der Benzimidazoleinheiten.

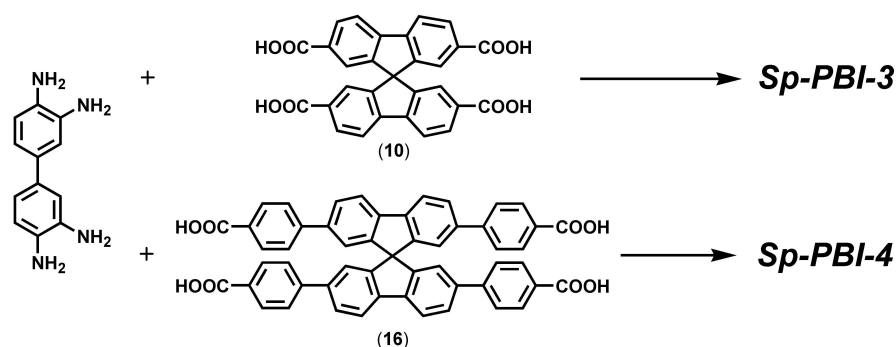


Abbildung 6.5: Syntheschema der PBI-Netzwerke

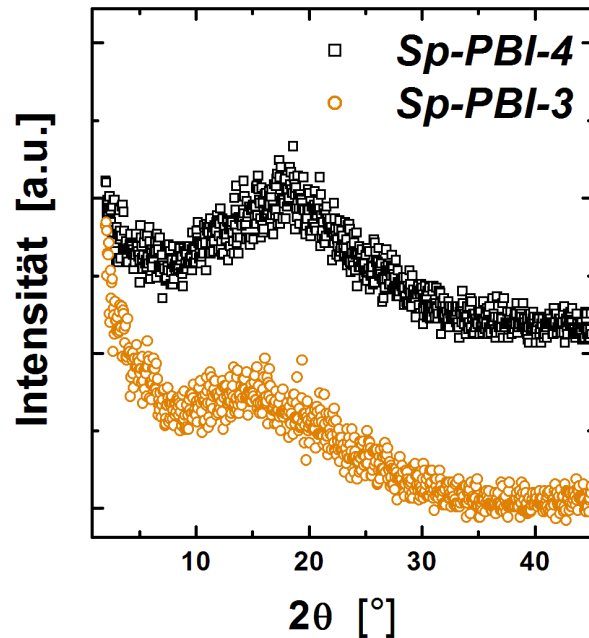


Abbildung 6.6: Weitwinkelröntgenstreuksurven der spirobifluorenbasierten PBI Netzwerke Sp-PBI-3 und Sp-PBI-4

Die Netzwerke wiesen keine mittels Stickstoffsorption messbare Mikroporosität auf. Dies kann spekulativ auf eine zu große Entfernung der Spirokohlenstoffatome zurückgeführt werden, bzw. auf eine zu geringe Steifigkeit der Verbindung. Eine Analyse der Weitwinkelröntgenstreuksurven der beiden Proben zeigt, dass die Verwendung der verschiedenen dimensionierten Monomere sich in der Struktur niederschlägt. Das Netzwerk Sp-PBI-4, welches auf dem größeren Monomer beruht, zeigt das Maximum des beobachteten Peaks bei größeren Streuwinkeln als das Netzwerk Sp-PBI-3. Dies bedeutet, dass der mittlere Abstand zwischen Segmenten für Sp-PBI-4 kleiner ist, die Segmente also recht dicht gepackt sind. Die Streuksurve des Sp-PBI-3 erinnert dagegen an die Streuksurve, welche für die mikroporösen Polyimide (vgl. Abschnitt 5.4.3) gefunden wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur des Netzwerkes Sp-PBI-4 aufgrund der zahlreichen Biphenylverbindungen zwischen den Spirokohlenstoffatomen zu labil ist, um der Grenzflächenenergie zu widerstehen. Im Kontrast dazu zeigt das Netzwerk Sp-PBI-3 eine höhere Steifigkeit.

Mittels Kleinwinkelröntgenstreuung konnte jedoch keine Mikroporosität für das Netzwerk Sp-PBI-3 nachgewiesen werden. Sofern dieser Effekt auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, sollte er, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durch Protonierung der Benzimidazoleinheiten zurückzudrängen sein. Das Polymernetzwerk Sp-PBI-3 wurde für 4 Stunden in 40%iger Phosphorsäure suspendiert und anschließend abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Es ist bekannt, dass ionisch gebundene Phosphorsäure auf diese Weise nicht entfernt werden kann. [101] Mittels Stickstoffsorption war jedoch keine Porosität nachweisbar. Dies gleicht den Ergebnissen, welche im vorigen Abschnitt gewonnen wurden.

Die hier gezeigten Experimente hatten kein intrinsisch mikroporöses PBI zum Ergebnis, geben jedoch Aufschluß darüber, welche Bedingungen erfüllt werden sollten, um ein intrinsisch mikroporöses PBI-Netzwerk zu synthetisieren. An erster Stelle steht dabei, die Distanz zwischen den Spirobifluoreneinheiten zu reduzieren und damit gleichzeitig die Gesamtsteifigkeit zu erhöhen. Dazu bietet sich Tetraaminobenzol als potentiell Comonomer an. Dies ist jedoch thermisch nicht allzu stabil (Sublimation), was seine Anwendung in der beschriebenen Synthese erschwert. Die Verwendung einer geschlossenen Apparatur ist aufgrund des freigesetzten Wassers bzw. HCl-Gases aus der Reaktion des Wassers mit Lithiumchlorid bei den angewendeten Temperaturen ebenfalls nicht trivial. Auch eine weitergehende Funktionalisierung der Benzimidazoleinheiten ist vorstellbar. Dies liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die synthetisierten Polybenzimidiazolnetzwerke sind dennoch von Interesse, da die zusammengefallenen Poren möglicherweise durch Lösungsmittel gequollen werden können. Da Benzimidazole einfach und vielfältig zu funktionalisieren sind, [102, 103] ist eine Inkorporation vieler zugänglicher Gruppen möglich. Diese Gruppen können beispielsweise katalytisch aktive Gruppen sein, welche dann effiziente heterogene Katalysen ermöglichen würden. Die Anwendung von funktionalisierten PBI als Katalysator ist bereits beschrieben. [104–106] Auch eine Analyse der Protonenleitfähigkeit von phosphorsäurebeladenen PBI-Netzwerken ist anzustreben.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese, Charakterisierung und Anwendung von meso- und mikroporösen Hochleistungspolymeren.

Im ersten Abschnitt wurde die Synthese von mesoporösen Polybenzimidazol vorgestellt. Auf der Grundlage kommerzieller Monomere und Silikananopartikel sowie eines neuen Vernetzers wurde durch Anwendung der *hard-templating* Strategie ein Polymer-Silikat-Hybridmaterial aufgebaut. Herauslösen des Silikats mit wässrigem Ammoniumhydrogenfluorid führt zu mesoporösen Polybenzimidazolnetzwerken mit sphärischen Poren von 9 bis 11 nm Durchmesser. Die Abhängigkeit der beobachteten Porosität vom Massenverhältnis Templat zu Polymer wurde ebenso untersucht wie die Abhängigkeit der Porosität vom Vernetzergehalt. Die Porosität vollvernetzter Proben zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Verhältnis Silikat zu Polymer bis zu einem Wert von 1. Bis hin zu diesem Grenzwert wird eine nahezu perfekte Replizierung der Templatstruktur gefunden. Wird der Grenzwert überschritten, ist teilweiser Porenkollaps zu beobachten. Die Abhängigkeit der Porosität vom Vernetzergehalt bei festem Templatgehalt ist dagegen nichtlinear. Oberhalb einer kritischen Vernetzerkonzentration wird eine komplette Replikation des Templats gefunden. Ist die Vernetzerkonzentration dagegen kleiner als der kritische Wert, so ist der völlige Kollaps einiger Poren bei Stabilität der verbleibenden Poren zu beobachten. Ein komplett unporöses PBI resultiert schließlich bei Abwesenheit des Vernetzers.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit verschiedenen der Literatur bekannten Systemen, jedoch auch in Widerspruch zu anderen Systemen.

Um den Widerspruch zu klären, ist für die Zukunft eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Porenstabilität und physikalischen Parametern der Probe bzw. der Probenbehandlung nötig.

Die mesoporösen PBI-Netzwerke konnten kontrolliert mit kristalliner Phosphorsäure beladen werden. Die nach Aufschmelzen der Phosphorsäure erhaltenen Addukte wurden auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Nutzung der vordefinierten Morphologie im Vergleich zu einem unstrukturierten PBI in höheren Leitfähigkeiten resultiert. Durch die vernetzte Struktur war des Weiteren genügend mechanische Stabilität gegeben, um die Addukte reversibel und bei sehr guten Leitfähigkeiten bis zu Temperaturen von 190°C bei 0% relativer Feuchtigkeit zu untersuchen. Dies ist für unstrukturierte H_3PO_4 /PBI - Addukte aus linearem PBI nicht möglich. [47] Dies kann Konsequenzen für den Betrieb von Brennstoffzellen haben. So ist es möglich ab einer Temperatur von ca. 200°C Platinkatalysatoren durch Nickel zu ersetzen. Des Weiteren sind eine geringere Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber Kohlenmonoxid und eine verbesserte Elektrodenkinetik positive Nebeneffekte des Betriebs bei hohen Temperaturen. Die Weiterentwicklung des Konzepts in Richtung mesoporöser Membranen ist dementsprechend erstrebenswert.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde die Synthese intrinsisch mikroporöser Polyamide und Polyimide vorgestellt. Das Konzept intrinsisch mikroporöser Polymere konnte damit auf weitere Polymerklassen ausgeweitet werden. Als zentrales, strukturinduzierendes Motiv wurde 9,9'-Spirobifluoren gewählt. Dieses Molekül ist leicht und vielfältig zu di- bzw. tetrafunktionellen Monomeren modifizierbar. Dabei wurden bestehende Synthesevorschriften modifiziert bzw. neue Vorschriften entwickelt.

Ein erster Schwerpunkt innerhalb des Kapitels lag in der Synthese und Charakterisierung von löslichen, intrinsisch mikroporösen, aromatischen Polyamid und Polyimid. Es konnte gezeigt werden, dass das Beobachten von Mikroporosität stark von der molekularen Architektur und der Verarbeitung der Polymere abhängig ist. Werden die Polymere aus einem stark wechselwirkenden Lösungsmittel (NMP, DMF, DMAc, DMSO) gefällt, so wird keine Mikroporosität beobachtet. Ist es jedoch möglich, die Polymere Lösungsmitteln geringerer Wechselwirkung (THF bzw. Chloroform) zu lösen und daraus auszufällen, weisen sie Mikroporosität auf. Die Charakterisierung der Porosität

erfolgte unter Nutzung von Stickstoffsorption, Kleinwinkelröntgenstreuung und *Molecular Modelling*. Es konnte gezeigt werden, dass nicht alle Poren für Stickstoff zugänglich sind. Eine zuverlässige Bestimmung der Porengrößenverteilung mit Standardmethoden wie HK und NLDFT war nicht möglich. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Proben stark vom Umgebungsdruck abhängigen Deformationen unterliegen. Die starke Quellung der Proben während des Sorptionsvorgangs konnte durch Anwendung des *dual sorption* Modells, also dem Auftreten von Porenfüllung und dadurch induzierter HENRY-Sorption, erklärt werden. Die Synthese eines löslichen, intrinsisch mikroporösen Polyimids ist für die Forschung nach Materialien kleiner Dielektrizitätskonstante interessant. Das Material ist einfach verarbeitbar. So ist es möglich einen porösen Film einfach durch Aufschleudern der Polymerlösung herzustellen. Die Charakterisierung solcher Filme bezüglich ihres Brechungsindex und ihrer Dielektrizitätskonstante stellt ein vielversprechendes Projekt dar.

Der zweite Schwerpunkt des Kapitels war die Synthese und Charakterisierung mikroporöser Polyamid- und Polyimidnetzwerke. Es konnte gezeigt werden, dass das Charakterisieren von Mikroporosität nicht trivial ist und durch verschiedene Methoden geschehen sollte. Während Polyimidnetzwerke auf Spirobifluorenbasis eine ausgeprägte Mikroporosität und spezifische Oberflächen von ca. $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufwiesen, welche sowohl durch Stickstoffsorption als auch durch SAXS nachgewiesen werden konnte, war die Situation für entsprechende Polyamidnetzwerke abweichend. Mittels Stickstoffsorption konnte keine Mikroporosität nachgewiesen werden, jedoch konnte mittels SAXS eine innere Grenzfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt werden. Diese Grenzfläche konnte auch durch Wasserstoffsorptionsexperimente nachgewiesen werden. Durch die in dieser Arbeit gezeigten Experimente kann die Grenze zwischen freiem Volumen und Mikroporosität somit etwas genauer gezogen werden. Ausgeprägte Mikroporosität wird nur in extrem steifen Strukturen gefunden. In diesen Strukturen ist das freie Volumen verbunden und somit für Gasmoleküle erreichbar. Ein elastischer Porenkollaps würde mehr Energie kosten, als durch die Reduzierung der Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Ist die Struktur weniger steif (Amidbindungen), ist ein elastischer Porenschluß energetisch weniger aufwendig und es ist ein Porenschluß zu beobachten. Das freie Volumen ist nicht mehr für Stickstoff, jedoch teilweise für den deutlich kleineren Wasserstoff zugänglich. Damit ist der Übergang von einem Polymer

hohen freien Volumens zu einem Polymer intrinsischer Mikroporosität deutlich aufgezeichnet.

Eine Aufgabe für zukünftige Arbeiten ist die Quantifizierung der beobachteten druckabhängigen elastischen Deformationen. Während dies für kristalline Materialien über die Betrachtung der Zellparameter möglich ist, [107] ist es für die vorliegenden ungeordneten Systeme nicht trivial. Aufklärung könnten möglicherweise gekoppelte Sorptions-SAXS- bzw. Sorptions-Dilatometrieexperimente liefern.

Die Kombination der Konzepte "Mesoporosität durch Templatierung" und "Mikroporosität durch strukturierte Monomere" hatte ein hierarchisch strukturiertes Polybenzimidazol zum Ergebnis. Mittels Stickstoffsorption war jedoch nur Mesoporosität zu beobachten. SAXS konnte die Präsenz einer Strukturierung im molekularen Maßstab beweisen. Das so strukturierte Polybenzimidazol zeichnete sich durch eine höhere Protonenleitfähigkeit im Vergleich zu einem rein mesoporösen PBI aus.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung einer neuen Synthesemethode zur Herstellung von Polybenzimidazol. Dies war notwendig, da sich die spirobifluorenbasierten Monomere nur schwierig bzw. gar nicht unter den bekannten Synthesevorschriften zu PBI umsetzen ließen. Es konnte gezeigt werden, dass PBI in einer eutektischen Salzschnmelze aus Lithium- und Kaliumchlorid synthetisiert werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung der spirobifluorenbasierten Monomere mit 3,3'-Diaminobenzidin zu löslichen oder vernetzten PBI möglich ist. Die so hergestellten Polybenzimidazole zeigten keine Mikroporosität. Dies kann spekulativ auf eine zu geringe Steifheit - 3,3'-Diaminobenzidin ist ein Biphenylderivat - der Verbindung zwischen zwei Spirobifluoreneinheiten zurückgeführt werden. Als Ausblick kann hier die Verwendung steiferer Tetraaminmonomere vorgeschlagen werden. Alternativ kann eine chemische Modifizierung, z.B. eine Nachvernetzung im gequollenen Zustand, der hergestellten PBI-Netzwerke ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassend trägt die vorliegende Arbeit zum grundsätzlichen Verständnis meso- und mikroporöser Polymere bei. Es wurden neue Synthesen vorgestellt, sowie die Grenzen der Konzepte "Templatierung" bzw. "Intrinsische Mikroporosität" genauer definiert. Auf der Grundlage der hier vorgestellten Ergebnisse ist die Synthese vieler neuer mikroporöser Polymere möglich,

da die dafür nötigen Anforderungen - maximale Steifheit und sterische Vororientierung - definiert worden sind. Abbildung 7.1 zeigt abschließend die verschiedenen untersuchten Verbindungen zwischen den Spirobifluoreneinheiten und die daraus resultierende Porosität.

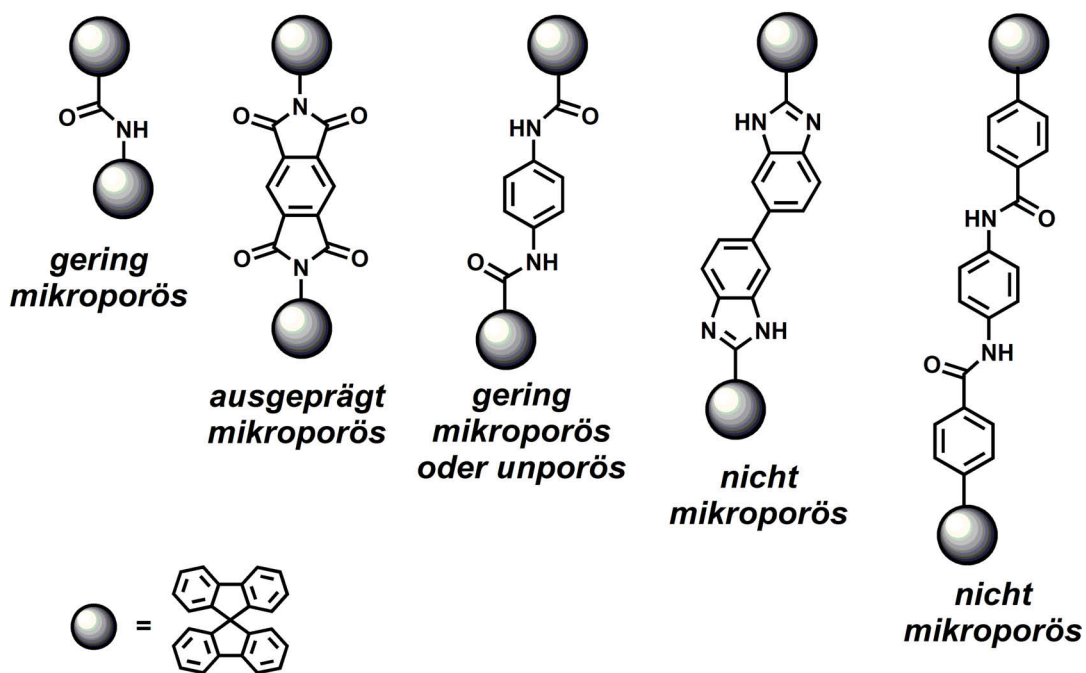


Abbildung 7.1: Überblick über die verschiedenen untersuchten Verbindungen zwischen Spirobifluoreneinheiten und die daraus resultierende Porosität

Anhang A

Appendix

A.1 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

A.1.1 Abkürzungen

AM1	Austin Model 1
BET	Auswertungsmethode nach BRUNAUER, EMMETT, TELLER
BJH	Auswertungsmethode nach BARRETT, JOYNER, HALENDA
DCM	Dichlormethan
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HK	Auswertungsmethode nach HORVARTH und KAWAZOE
mol-%	Molprozent
NLDFT	nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
PA	Polyamid
PBI	Polybenzimidazol
PI	Polyimid
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
THF	Tetrahydrofuran
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung
wt.-%	Gewichtsprozent

A.1.2 Symbole

d_{Pore}	Porendurchmesser
ϕ	Porosität (Volumenbruch der Poren)
\mathcal{F}	Fouriertransformation
$g(r)$	Segmentlängenverteilung
$I(s)$	Streuintensität
l_p	PORODlänge
l_{pore}	zahlenmittlere Porengröße
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
p/p_0	Relativdruck
ρ_{sb}	scheinbare Poylmerdichte
ρ_{wahr}	wahre Polymerdichte
σ	Leitfähigkeit
s	Streuvektor
S	Oberfläche
θ	Streuwinkel
V_{Pore}	Porenvolumen
V_{Wand}	Volumen der Porenwand

A.2 Experimentelles - Typische Arbeitsvorschriften

A.2.1 Chemikalien

Sofern nicht hier aufgeführt, wurden alle beschriebenen Chemikalien, inklusive der trockenen Lösungsmittel, kommerziell erworben. Monomere wurden in Reinheiten $\geq 99\%$ erworben bzw. gereinigt. 1,4-Diaminobenzol wurde durch Sublimation unter Vakuum gereinigt. Triphenylphosphit und m-Kresol wurden unter Vakuum destilliert.

A.2.2 Synthese von Triphenylmesitylat und mesoporösen PBI

- * **Triphenylmesitylat:** 1,3,5-Tribenzoylchlorid (9,4 g, 0,035 mol) gelöst in 20 mL THF werden langsam zu einer eiskalten Lösung von Phenol (10,00 g, 0,106 mol) in einer Mischung aus Pyridin (20 mL) und THF (50 mL) getropft. Die Mischung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt und anschließend auf 100 mL Eiswasser gegeben. nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser, verd. HCl-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 9,25 (s, 1H), 7,48 (t, 2H, $J = 7,88$ Hz), 7,48 (t, 2H, $J = 7,38$ Hz), 7,48 ppm (t, 2H, $J = 8,36$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: (400,1 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 163,5, 150,7, 136,2, 129,8, 126,5, 121,7; Schmelzpunkt: 169 - 170°C
- * **mesoporöses PBI durch Templatierung:** Zu stöchiometrisch genauen Mischungen von 3,3'-Diaminobenzidin, Diphenylisophthalat und/oder 1,3,5-Triphenylbenzolcarboxylat wurden in einem Rundkolben die benötigte Menge an LUDOX HS-40 (wässrige Dispersion) und 5 bis 8 mL DMF gegeben. Die heterogene Mischung wurde unter Rühren und Schutzgasfluss auf 150°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Druck langsam auf 200 mbar reduziert während die Temperatur auf 200°C erhöht wird. Nachdem das Lösungsmittel komplett abgedampft wurde, wurde der Druck auf 50 mbar reduziert und die Mischung für 1,5 Stunden bei 200°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene Feststoff für 30 Minuten unter Stickstoff auf 400°C geheizt. Das Silikat wurde anschließend durch dreitägiges Rühren des Produktes in 4M wässriger NH_4HF_2 -Lösung entfernt. Das mesoporöse PBI wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

A.2.3 Monomersynthesen

- * **9,9'-Spirobifluoren (1)** wurde nach der Vorschrift von CLARKSON hergestellt. [74]
- * **2,2'-Diacetyl-9,9'-Spirobifluoren (2)** wurde nach einer modifizierten Vorschrift hergestellt: Zu einer Suspension von 3,98 g (30,4 mmol) trockenem Aluminiumchlorid in 40 ml Dichlormethan (DCM) tropft man unter Eiskühlung 1,85 ml (26,6 mmol) Acetylchlorid zu. Zu dieser Mischung tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 2,0 g (6,3 mmol) 9,9'-Spirobifluoren in 10 ml Dichlormethan zu. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 ml Eis gegossen. Die

wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2%iger NaOH-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird direkt zur Synthese von (3) verwandt. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8,02 (d, $J=8,16$ Hz, 2H), 7,93 (2d, $J=7,88$ Hz, $J=7,6$ Hz, 4H), 7,42 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 7,3 (s, 2H), 7,18 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 6,72 (d, $J=7,6$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: (400,1 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 197,7, 149,3, 148,5, 146,8, 140,6, 136,9, 129,4, 129,3, 128,4, 124,3, 124,0, 121,3, 120,2, 65,9, 26,8

- * **2,2'-Dicarbonsäure-9,9'-Spirobifluoren (3)** wurde aus (2) nach der Vorschrift von HAAS und PRELOG synthetisiert. [77] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 6,7 (d, $J=7,6$ Hz, 2H), 7,08 (s, 2H), 7,24 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 7,94 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 8,0 (d, $J=7,88$ Hz, 2H), 8,17 (2d, $J=7,88$ Hz, 4H), 12,94 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 65,0, 120,9, 121,7, 123,7, 123,9, 128,5, 129,4, 129,8, 130,2, 140,2, 145,7, 147,8, 148,2, 166,8

- * **2,2'-Dicarbonylchlorid-9,9'-Spirobifluoren (4)**: Zu einer gerührten Suspension von (3) (2,5g, 6,18 mmol) in 25 mL trockenem DCM, welches einen Tropfen trockenen DMF enthält, wird Oxalylchlorid (1,4 mL, 15,45 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde unter Hochvakuum bei 80°C getrocknet. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 6,74 (d, 2H, $J=7,6$ Hz), 7,24 (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,45 (s, 2H), 7,46 (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,97, (m, 4H, $J=8,16$ Hz, $J=8,4$ Hz), 8,23 (d, 2H, $J=7,8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 65,5, 120,7, 122,0, 124,4, 126,8, 128,9, 129,5, 130,4, 132,7, 132,9, 139,9, 148,3, 149,1, 168,0

- * **2,2'-Dinitrospirobifluoren (5)** wurde nach der Originalvorschrift von WEISBURGER et al. hergestellt. [76] Das Produkt konnte auf diesem Weg jedoch nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden. Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Laufmittel: Petrolether/Essigester: 4/1 unter Zusatz von 1 vol.-% Essigsäure) erschloss den Zugang zum reinen Produkt. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 6,77 (d, 2H, $J=7,64$ Hz), 7,26 (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,49 (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,54 (s, 2H), 7,97 (d, 2H, $J=7,88$ Hz), 7,99 (d, 2H, $J=8,64$ Hz), 8,33 (d, 2H, $J=8,4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 65,8, 119,7, 120,8, 122,0, 124,5, 124,8, 129,2, 130,5, 139,6, 147,8, 148,1, 148,2, 148,3

- * **2,2'-Diaminospirobifluoren (6)** wurden nach der Vorschrift von THIEMANN et al. synthetisiert. [108] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 5,86 (d, 2H, $J=2,1$ Hz), 6,51 (d, 2H, $J=7,4$ Hz), 6,55 (d, 2H, $J=8,12$), 6,93 (t, 2H, $J=7,4$ Hz), 7,25, (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 7,58 (d, 2H, $J=8,12$ Hz), 7,68 (d, 2H, $J=7,4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 65,8, 109, 113,6, 118,6, 121,2, 123,6, 125,5, 127,8, 129,5, 142,9, 148,4, 149,4, 151,3

- * **2,2',7,7'-Tetranitro-9,9'-Spirobifluoren (7)** wurde nach der Vorschrift von FOURNIER et al. synthetisiert. [78] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 7,61 (s, 4H), 8,18 (d, 4H, $J=8,6$ Hz), 8,46 (d, 4H, $J=8,4$ Hz)

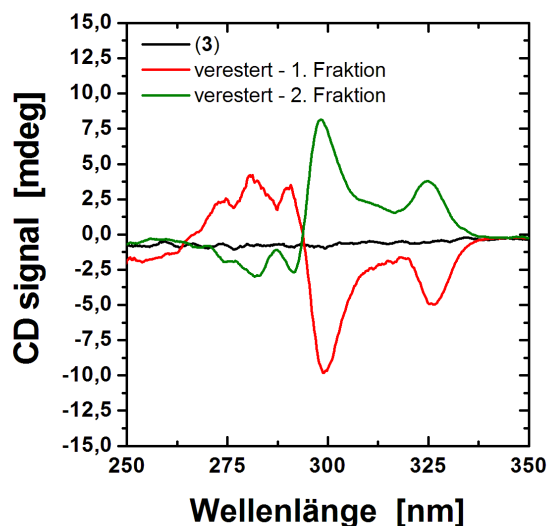
- * **2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (8)** wurde nach einer Modifizierung der Vorschrift zur Reduktion von (5) synthetisiert: 2,2',7,7'-Tetranitro-9,9'-Spirobifluoren (7) (3,00 g, 6,04 mmol) wird in 100 mL einer Mischung aus trockenem THF und trockenem Methanol (je 50 vol.-%) gelöst. 1,5 g Palladium auf Aktivkohle (10%) werden dazugegeben und die Mischung wird auf 0°C gekühlt. Anschließend gibt man langsam 7,4 g (205,5 mmol) NaBH_4 unter Rühren dazu. Die Mischung wird für 16 h gerührt und anschließend durch Celite 500 gefiltert. Nach Entfernen des Lösungsmittels mittels Rotationsverdampfung wird das Rohprodukt in DCM gelöst. Die organische Phase wird

mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgedampft. Das Rohprodukt wird in 1 M wässriger HCl aufgelöst, unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt und das Produkt wird durch Zugabe 1M NaOH (wässrig) ausgefällt und abgefiltert. Nach ausgiebigen Waschen mit Wasser wird das Produkt im Vakuum getrocknet. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, DMSO-*d*6): δ (ppm), 4,78 (s, 8H), 5,84, (s, 4H), 6,44 (d, 4H, J= 8,12 Hz), 7,29 (d, 4H, J= 8,12); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, DMSO-*d*6): δ (ppm) 65, 109,5, 112,8, 118,5, 130,7, 146,9, 150,3

- * **2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-Spirobifluoren (9)** wurde durch Modifikation einer Vorschrift von HOLY et al. hergestellt. [82] 4,5 g (34,8 mmol) wasserfreien Aluminiumchlorids werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von (1) (0,5 g; 1,58 mmol) in 15 mL Dichlorethan zugegeben. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt und es wird 1 mL Acetylchlorid tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird für 2 h gerührt, anschließend für 30 min auf 40°C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird nochmals 1 mL Acetylchlorid zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird die Mischung vorsichtig auf 100 mL geeisten Wassers gegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter NaOH (wässrig) und Wasser gewaschen. Nach Trocken über MgSO_4 wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in heißem Dioxan gelöst. Nach Zugabe von n-Hexan fällt das Produkt aus, wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 8,03 (d, 4H, J=1,5 Hz), 8,01 (d, 4H, J = 0,8 Hz), 7,28 (s, 4H), 2,47 (s, 12H)
- * **2,2',7,7'-Tetracarbonsäure-9,9'-Spirobifluoren (10)** wurde aus (9) nach der Vorschrift von HOLY et al. hergestellt. [82] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, DMSO-*d*6): δ (ppm) 7,17 (s, 4H), 8,11 (d, 4H, J= 8,1 Hz), 8,32 (d, 4H, J= 8,1 Hz), 13,1 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400,1 MHz, DMSO-*d*6): δ (ppm) 67,5, 122,5, 124,5 130,6, 131,9, 144,9, 148,3, 167,0
- * **2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-Spirobifluoren (11)** wurde nach WU et al. synthetisiert. [?] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 6,82 (s, 4H), 7,52 (d, 4H, J= 8,15 Hz), 7,66 (d, 4H, J=8,15 Hz)
- * **2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-tolyl-9,9'-Spirobifluoren (12)** wurde ebenfalls nach WU et al. synthetisiert. [?] $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 2,29 (s, 12 H), 6,98 (s, 4H), 7,09 (d, 4H, J = 7,8 Hz), 7,32 (d, 4H, J = 7,3 Hz), 7,6 (d, 4H, J = 8,1 Hz), 7,89 (d, 4H, J = 8,32)
- * **2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-formylphenyl-9,9'-Spirobifluoren (13)** $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): Eine zweiphasige Lösung von (11) (1,00 g, 1,58 mmol), *p*-Formylphenylboronsäure (1,05 g, 6,96 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,073 g, 0,06 mmol) und Kaliumcarbonat (5,1 g, 38 mmol) in einer entgasten Mischung von 40 mL Benzol, 16 mL Wasser und 8 mL Ethanol wird für 20 h unter Argonatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die organische Phase separiert, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. $^1\text{H-NMR}$: (400,1 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) 7,37 (m, 16 H), 7,58 (m, 12H), 9,33 (s, 4H)
- * **2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-Spirobifluoren (14)**: Zu einer entgasten Mischung von 125 mL Dimethoxyethan und 20 mL Wasser werden unter Argongegenstrom 2,50 g (3,96 mmol) (11), 2,122 g (17,41 mmol) Phenylboronsäure, 0,07 g (0,297 mmol), 0,516 g (1,98 mmol) Triphenylphosphin und 3,88 g (22,94 mmol) Bariumhydroxid zugegeben. Die Mischung wird unter Argon für 16 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 200 mL Wasser zugegeben und die Mischung wird mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels

Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Chloroform/*m*-Hexan 2/1) gereinigt. ¹H-NMR: (400,1 Mhz, CDCl₃): δ 7,07 (s, 4H), 7,27 (d, 4H, J= 8,9 Hz), 7,34 (t, 8H, J= 7,9 Hz), 7,48 (d, 8H, J= 7,9 Hz), 7,69 (d, 4H, J= 7,9 Hz) 7,98 (d, 4H, J= 7,9 Hz)

- * **2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Acetophenyl-9,9'-Spirobifluoren (15):** 4,46 g (34,02 mmol) wasserfreien Aluminiumchlorids werden in 80 mL DCM suspendiert und die Mischung wird auf 0°C abgekühlt bevor 2,18 mL (31,19 mmol) Acetylchlorid zugetropft werden. Anschließend wird eine Lösung von 4,40 g (7,09 mmol) (14) in 20 mL DCM langsam zugetroft. Die Mischung wird für eine Stunde bei 0°C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur für zusätzliche 16 h. Die Reaktionsmischung wird zur Beendigung der Reaktion vorsichtig auf 100 mL geeistes Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen bevor sie über wasserfreien Kaliumcarbonat getrocknet werden. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Produkt weist ausreichende Reinheit auf, um direkt in der Synthese von (16) eingesetzt zu werden. ¹H-NMR: (400,1 Mhz, CDCl₃): δ 2,56 (s, 12H), 7,06 (s, 4H), 7,54 (d, 8H, J= 8,4 Hz), 7,73 (d, 4H, J= 8 Hz), 7,90 (d, 8H, J= 8,0 Hz), 8,02 (d, 4H, J= 8,0 Hz)
- * **2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (16):** Zu einer eiskalten Lösung von 11,4 g (284 mmol) Natriumhydroxid in 70 mL Wasser werden unter Kühlung 4,7 mL (92,3 mmol) Brom und eine Lösung von 5,6 g (7,1 mmol) (15) in wenig Dioxan zugegeben. Die Mischung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion wird durch Zugabe von 50 mL Wasser und 2,25 g Na₂S₂O₅ beendet. Die Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Rohprodukt wird durch Filtration abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird durch Kristallisation aus Wasser/DMF gereinigt. ¹H-NMR: (400,1 Mhz, DMSO-*d*6): δ (ppm) 7,03 (s, 4H), 7,6 (d, 8H, J= 7,12 Hz), 7,88 (m, 12H), 8,27 (d, 4H, J= 7,65 Hz), 12,9 (s, 4H); ¹³C-NMR (400,1 MHz, DMSO-*d*6): δ (ppm) 65,9, 121,6, 122,0, 126,8, 127,6, 129,6, 130,0, 139,2, 141,2, 143,6, 149,4, 167,1
- * **2,2'-Diphenylester-9,9'-Spirobifluoren (17):** Eine Lösung von (3) (3,00 g, 7,42 mmol), Phenol (1,536 g, 16,3 mmol), *N,N*-Dimethylaminopyridin (1,99 g, 16,32 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimide (3,667g, 17,8 mmol) in 50 mL trockenem THF wird für 18 Stunden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend nach Zugabe von 1 mL Wasser filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in Ethylacetat gelöst, mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach erneuten Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wird das Rohprodukt durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. ¹H-NMR: (400,1 Mhz, CDCl₃): δ (ppm) 6,78 (d, 2H, J= 7,6 Hz), 7,11 (d, 4H, J= 8,8Hz), 7,22 (t, 4H, J= 7,2 Hz), 7,37 (t, 4H, J= 8,4 Hz), 7,54 (s, 2H), 7,96 (d, 2H, J= 7,6 Hz), 7,99 (d, 2H, J= 8,0 Hz), 8,29 (d, 2H, J= 8,0 Hz); ¹³C-NMR (400,1 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164,9, 150,9, 149,0, 148,1, 147,2, 140,5, 130,7, 129,4, 128,9, 128,3, 125,8, 124,2, 121,7, 121,3, 120,2, 65,8
- * **racemische Spaltung von (3):** Das Säurechlorid (4) (5,05 mmol) wurde in trockenem DCM gelöst und mit einer Lösung von (*S*)-Indanol (1,9 g) in 5 mL trockenem DCM und 1,3 mL trockenem Pyridin versetzt. Die Lösung wrde über Nacht gerührt und anschließend auf 200 mL Eiswasser gegossen. Die Mischung wurde mit verd. HCl angesäuert nd die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wrde dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die verinigten org. Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Hexan/Ethylacetat 7/1) lieferte die beiden Diastereomeren.

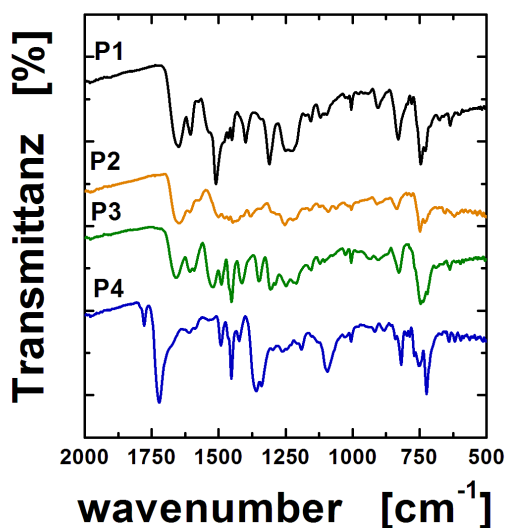


- * CD-Spektren der aufgetrennten Fraktionen der mit (S)-Indanol veresterten Disäure (3) sowie das CD-Spektrum von (3):

A.2.4 Synthese und Charakterisierung von löslichen Polyamid und Polyimid

- * **P1 und P3:** Eine Lösung von 0,200 g (0,495 mmol) 2,2'-Dicarbonsäure-9,9'-Spirobifluorene (3), 0,495 mmol des entsprechenden Diaminmonomers, 0,06 g wasserfreien Lithiumchlorid, 0,06 mL trockenem Pyridin und 0,54 mL Triphenylphosphit (TPP) in 5 mL trockenem NMP wurde für 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150°C geheizt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung unter Rühren in 50 mL Methanol getropft. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Methanol, Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde durch erneutes Ausfällen aus DMAc in Methanol gereinigt und im Vakuum getrocknet. **P1:** ¹H-NMR: (400,1 Mhz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 6,4, 7,2, 7,45, 7,50, 8,1, 8,2, 10,1; **P3:** ¹H-NMR: (400,1 Mhz, DMSO-*d*₆, 100°C): δ (ppm) 6,54, 6,85, 7,0, 7,1, 7,34, 7,8, 8,0, 9,7
- * **P2:** 1,4-Diamino-2,3,5,6-Tetramethylbenzene (0,093 g, 0,566 mmol) wurde in 2 mL trockenem NMP gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung von 0,25 g (0,566 mmol) des 2,2'-Dicarbonylchlorid-9,9'-Spirobifluorene (4) in 3 mL trockenem NMP zugegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei 0°C und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren in 50 mL Methanol getropft. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde durch erneutes Ausfällen aus DMAc in Methanol gereinigt und im Vakuum getrocknet. **P2:** ¹H-NMR: (400,1 Mhz, DMSO-*d*₆, 100°C): δ (ppm) 1,96, 6,7, 7,2, 7,3, 7,45, 8,1, 9,5

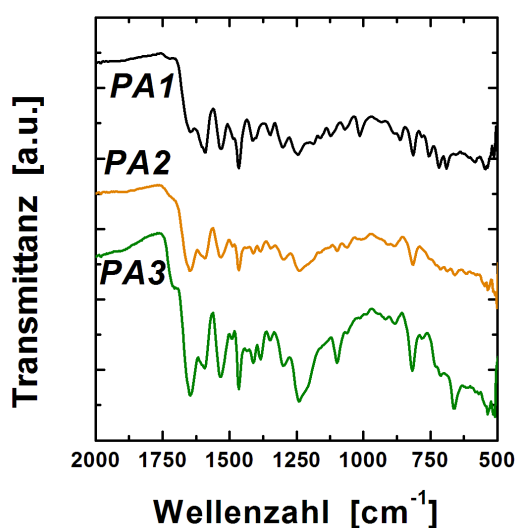
- * **P4:** 2,2'-Diamino-9,9'-Spirobifluorene (0.200 g, 0.577 mmol) wurde in 3 mL frisch destilliertem *m*-Kresol gelöst. Drei Tropfen Isochinolin und 0,126 g (0,577 mmol) Pyromellithsäureanhydrid wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80 °C geheizt. Nach 1h Stunde bei 80 °C wurde die Lösung für 5 Stunden auf 200 °C geheizt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung unter Rühren in 50 mL Methanol getropft. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde durch erneutes Ausfällen aus DMAc in Methanol gereinigt und im Vakuum getrocknet. **P4:**¹H-NMR: (400,1 Mhz, DMSO-*d*₆, 100 °C): δ (ppm) 6,7, 6,9, 7,2, 7,43, 7,54, 8,04, 8,13
- * IR-Spektren von P1-P4:



A.2.5 Synthese und Charakterisierung von Polyamidnetzwerken

- * Netzwerke basierend auf 2,2',7,7'-Tetrakis-*p*-Carboxyphenyl-9,9'-Spirobifluoren (**16**). Allgemeine Vorschrift: Eine Mischung von (**16**) (250 bis 300 mg), 1,4-Diaminobenzol (200 mol%), trockenem Pyridin (200 mol%), Triphenylphosphit (TPP) (675 mol%) in trockenem NMP wird unter Stickstoffatmosphäre und Rühren für ca. 8 h auf 150 °C geheizt. Die Menge an NMP (3 bis 0,25 mL) wurde entsprechend der gewünschten Konzentration an (**16**) variiert. Zur Berechnung der Konzentration wurden die Mengen an NMP, Pyridin und TPP zur Gesamtmenge an Lösungsmittel addiert. Die erhaltenen Gele wurden durch zweimaliges Rühren in DMF extrahiert und aus Aceton getrocknet. Der Massenquellungsgrad Q der Gele wurde gravimetrisch bestimmt (Dreifachbestimmung). Die Gele wurden im trockenen Zustand gewogen und bis zur Massekonstanz in DMF gequollen. Der Massenquellungsgrad errechnet sich als: $Q = 1 + \frac{m_{\text{Lösungsmittel}}}{m_{\text{Polymer}}}$. Alle Gele waren im festen Zustand amorph (WAXS).

- * **PA1 und PA2:** 0,200 g (0,531 mmol) 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (**8**) wurden zusammen mit Terephthalsäure (0,177 g, 1,062 mmol) bzw. 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (0,149 g, 0,708 mmol) in 0,5 mL trockenem NMP, welches 0,05 mL trockenes Pyridin enthielt, gelöst. Die Lösung wurde unter einer Argonatmosphäre auf 150°C aufgeheizt. Nachdem diese Temperatur erreicht war und die Monomere komplett gelöst waren, wurden 0,5 mL TPP zugegeben und die Reaktion für 6 h fortgeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gel über Nacht in DMF gerührt. Anschließend wurde das DMF abdekantiert und das Gel wurde nochmals für 4 h in DMF gerührt. Nach Entfernen des DMFs wurde das Gel mehrfach in Aceton gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.
- * **PA3:** 0,200 g (0,531 mmol) des Monomers (**8**) wurden in 2 mL trockenem NMP gelöst. 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid (0,188 g, 0,708 mmol) wurde zugegeben und die Mischung wurde für eine halbe Stunde unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie auf 80°C aufgeheizt, für 1 h bei 80°C gehalten und abschließend für 4 h auf 150°C geheizt. Nach Abkühlung wurde das Gel nach dem gleichen Protokoll wie **PA1** und **PA2** gereinigt.
- * IR-Spektren von **PA1-PA3**:

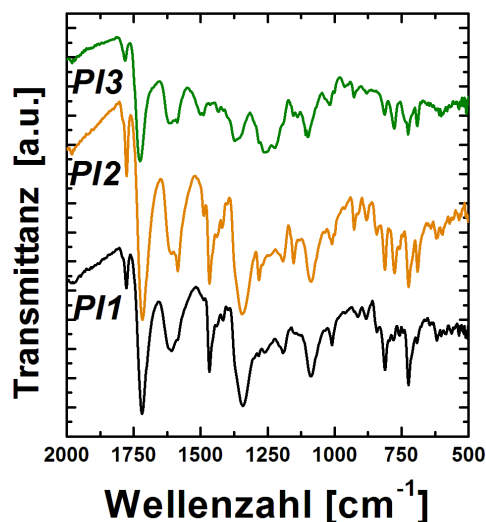


A.2.6 Synthese und Charakterisierung von Polyimidnetzwerken

- * **PI1 und PI2:** 2,2',7,7'-Tetramino-9,9'-Spirobifluoren (**8**) (0,200 g, 0,531 mmol) wurde in 2 bzw. 5 mL frisch destilliertem *m*-Kresol gelöst. Drei Tropfen Isochinolin und 0,232 g (1,06 mmol) Pyromellithsäureanhydrid wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80°C

geheizt. Nach 1h Stunde bei 80 °C wurde die Lösung für 5 Stunden auf 200°C geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gel über Nacht in DMAc gerührt. Anschließend wurde das DMAc abdekantiert und das Gel wurde nochmals für 4 h in DMAc gerührt. Nach Entfernen des DMAc wurde das Gel mehrfach in Methanol und Aceton gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.

- * **PI3:** 3,3'-Diaminobenzidin (0,114 mg, 0,531 mmol) wurde in 5 mL frisch destilliertem *m*-Kresol gelöst. Drei Tropfen Isochinolin und 0,232 g (1,06 mmol) Pyromellithsäureanhydrid wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80°C geheizt. Nach 1h Stunde bei 80 °C wurde die Lösung für 5 Stunden auf 200°C geheizt. Das erhaltene Gel wurde nach dem gleichen Protokoll wie **PI1** und **PI2** aufgearbeitet.
- * IR-Spektren von **PI1-PI3:**



A.2.7 Ionothermale Synthese von PBI

- * Die im Text spezifizierten Monomere wurden mit einer Mischung aus LiCl und KCl der Zusammensetzung 45 zu 55 wt.-% in einem Mörser verrieben. Das Gemisch wurde in Porzellantiegel gefüllt und unter einem Stickstoffstrom dem entsprechenden Temperaturregime unterworfen. Nach Abkühlen der Reaktionsmischungen wurde das Produkt mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde es mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Lineare Rohprodukte wurden in DMAc gelöst und durch Zentrifugation von evtl. vorhandenen unlöslichen Beiprodukt getrennt. Nach Ausfällen des Produktes in Methanol, wurde es mehrfach mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. PBI-Netzwerke wurden über Nacht in DMAc gerührt. Nach Entfernen des DMAc durch Zentrifugation wurde das Produkt erneut für 4 h in DMAc gerührt. Nach Entfernen des DMAc wurde mit Methanol und Aceton gewaschen und das Produkt aus Aceton getrocknet.

A.3 Methoden

A.3.1 SAXS

SAXS Experimente wurden sowohl unter Punktfokus als auch unter Schlitzfokus durchgeführt. In beiden Fällen wurde Kupfer- K_{α} -Röntgenstrahlung verwendet. SAXS Experimente unter Punktfokus wurden an einem NONIUS Drehanodengerät (4kW) mit einem zweidimensionalen CCD-Detektor (MARCCD) bei einem Probe-Detektorabstand von 74 cm durchgeführt. Die Messungen wurden unter Normalatmosphäre durchgeführt. Die 2D Streumuster wurden unter Nutzung des Programms FIT2D in eindimensionale Streukurven umgewandelt. Experimente unter Schlitzfokus wurden an einer KRATKY-Kamera von ANTON PAAR unter Vakuum oder Heliumatmosphäre durchgeführt.

A.3.2 WAXS

WAXS Messungen wurden an einem *D8 Advance* Gerät von BRUKER INSTRUMENTS durchgeführt. Die Messungen wurden unter Verwendung der Kupfer- K_{α} -Strahlung in Reflexionsgeometrie vermessen. Die Proben wurden zur Messung als feine Pulver auf einem Silizium-Probenhalter aufgebracht.

A.3.3 Sorption

Stickstoffsorptionsexperimente wurden bei 77 K an verschiedenen Instrumenten durchgeführt. Die Geräte Tristar 3000 von MICROMERITICS, Quadrasorb von QUANTACHROME und Autosorb-1 von QUANTACHROME wurden genutzt. Das Gerät Autosorb-1 wurde für Mikro-porenanalysen und Kryptonsorptionsmessungen benutzt. Die Auswertung der Sorptionsdaten erfolgte mit der Software Autosorb-1 von QUANTACHROME

A.3.4 Protonenleitfähigkeit

Die Protonenleitfähigkeit wurde aus den mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Widerständen R der Proben berechnet. Die Impedanzspektroskopie wurde mit dem Gerät 4192A LF (Frequenzbereich 5 Hz- 13 MHz) von HEWLETT-PACKARD durchgeführt. Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgte nach folgender Gleichung: $\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$, wobei l die Höhe eines Presslings und A die kontaktierte Oberfläche sind. Die Oberfläche ergibt sich aus dem Durchmesser der Proben (6 cm). Die Höhe der Proben (typischerweise 1 - 1,5 mm) wurde mit einem Messschieber ermittelt.

A.3.5 Thermische Analyse

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einem TG 209 F1 Gerät von NETZSCH durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumoxidtieglern unter Luft- oder Stickstofffluß (15 mL/min) vermessen. Die Heizrate betrug 20 K/min.

A.3.6 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem BRUKER DPX-400 Spektrometer (400,1 Mhz) aufgenommen. Sofern nicht anders aufgeführt, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

A.3.7 IR-Spektroskopie

FT-Infrarotspektren wurden mit einem BIORAD FTS 6000 FTIR Spektrometer unter *attenuated total reflection* (ATR) Bedingungen aufgenommen.

A.3.8 Gelpermeationschromatographie

GPC-Messungen wurden an einem System, ausgerüstet mit PSS GRAM 100 Å und 1000 Å Säulen bei einer Flussrate von 0,8 mL/min und 70°C durchgeführt. Als Laufmittel wurde NMP (versetzt mit 0,05 mol/l LiBr) benutzt. Ein Spectra-100 UV Detektor von SPECTRAPHYSICS und ein SHODEX RI-71 Brechungsindexdetektor wurden genutzt.

A.3.9 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem LEO 1550-Gemini (LEO GmbH, Oberkochen) bei Beschleunigungsspannungen von 0,1 kV bis 30 kV durchgeführt. Die Proben wurden mit Gold bedampft. Transmissionselektronenmikroskopie wurde an Ultradünnschnitten mit einem EM 912Ω Gerät (CARL-ZEISS, Oberkochen) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt.

A.3.10 Molecular Modeling

Geometrieoptimierungen wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Die semiempirische AM1-Methode, implementiert in die Software GAUSSIAN03, wurde für die Optimierung der Kettenausschnitte in Abschnitt 5.3 eingesetzt. Die Geometrieoptimierung der Monomerwiederholeinheiten zur Berechnung der van der Waals Volumina wurde mit dem FORCITE Modul, implementiert in das Programmpaket ACCELRYMS Modeling 3.1 unter Nutzung des COMPASS Kraftfeldes ausgeführt. Die numerische Bestimmung der van der Waals Volumina erfolgte ebenfalls mit der ACCELRYMS Modeling 3.1 Software.

Literaturverzeichnis

- [1] H.S. Gupta, P. Messmer, P. Roschger, S. Bernstorff, K. Klaushofer, and P. Fratzl. Synchrotron Diffraction Study of Deformation Mechanisms in Mineralized Tendon. *Physical Review Letters*, 93:158101, 2004.
- [2] R. Weinkamer, M.A. Hartmann, Y. Brechet, and P. Fratzl. Stochastic Lattice Model for Bone Remodeling and Aging. *Physical Review Letters*, 93:228102, 2004.
- [3] B.H. Davis and K.S.W. Sing. *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2002.
- [4] L. Pauling. The Structure of Some Sodium and Calcium Aluminosilicates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 16:453–459, 1930.
- [5] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, and M.L. Thomas. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *Journal of the American Chemical Society*, 78:5963–5971, 1956.
- [6] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Mouscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57:603–619, 1985.
- [7] W.A. Davankov, S.V. Rogoschin, and M.P. Zjurupa. Makrovernetzte Polystyrolgrundgerüste für Ionenaustauscher und Verfahren zu deren Herstellung. *Gerichtliche Offenlegungsschrift 2045096*, 1970.
- [8] M. Beth, K. K. Unger, M. P. Tsyurupa, and V. A. Davankov. Microporous Hypercrosslinked Polystyrene Styrosorb As A Restricted Access Packing In Sample Cleanup For High-Performance Liquid-Chromatography.1. Evaluation Of Restricted Access Properties. *Chromatographia*, 36:351–355, 1993. 0009-5893.

- [9] M.P. Tsyurupa, L.A. Maslova, A.I. Andreeva, T.A. Mrachkovskaya, and V.A. Davankov. Sorption of Organic Compounds from Aqueous Media by Hypercrosslinked Polystyrene sorbents 'Styrosorb'. *Reactive Polymers*, 25:69–78, 1995.
- [10] J. H. Ahn, J. E. Jang, C. G. Oh, S. K. Ihm, J. Cortez, and D. C. Sherrington. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hyper-cross-linked resins. *Macromolecules*, 39(2):627–632, 2006.
- [11] J. Germain, J. Hradil, J.M.J. Fréchet, and F. Svec. High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials*, 18:4430–4435, 2006.
- [12] C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, Y.Z. Khimiyak, N.L. Campbell, R. Kirk, E. Stöckel, and A.I. Cooper. Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks. *Chemistry of Materials*, 19:2034–2048, 2007.
- [13] F.S. Macintyre, D.C. Sherrington, and L. Tetley. Synthesis of Ultrahigh Surface Area Monodisperse Porous Polymer Nanospheres. *Macromolecules*, 39:5381–5384, 2006.
- [14] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, and C. E. Tattershall. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications*, pages 230–231, 2004.
- [15] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, and P. M. Budd. Porphyrin-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications*, (23):2782–2783, 2002.
- [16] N. B. McKeown, S. Makhseed, and P. M. Budd. Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications*, (23):2780–2781, 2002.
- [17] P.M. Budd, N.B. McKeown, and D. Fritsch. Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 15:1977–1986, 2005.
- [18] H. Eyring. Viscosity, Plasticity and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *Journal of Chemical Physics*, 4:283–291, 1936.

- [19] T.G. Fox and P.J. Flory. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics*, 21:581–591, 1950.
- [20] M.E. Davis. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature*, 417:813–821, 2002.
- [21] J.S. Lee, A. Hirao, and S. Nakahama. Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 5. Synthesis of New Porous Membranes with Functional Groups. *Macromolecules*, 21:274–276, 1988.
- [22] K.R. Carter, R.A. DiPietro, M.I. Sanchez, and S.A. Swanson. Nanoporous Polyimides Derived from Highly Fluorinated Polyimide/Poly(propylene Oxide) Copolymers. *Chemistry of Materials*, 13:213–221, 2001.
- [23] F. Guo, J.W. Andreasen, M.E. Vigild, and S. Ndoni. Influence of 1,2-PB Matrix Cross-Linking on Structure and Properties of Selectively Etched 1,2-PB-b-PDMS Block Copolymers. *Macromolecules*, 40:3669–3675, 2007.
- [24] J.L. Hedrick, K.R. Carter, J.W. Labadie, R.D. Miller, W. Volksen, C.J. Hawker, D.Y. Yoon, T.P. Russell, J.E. McGrath, and R.M. Briber. Nanoporous Polyimides. *Advances in Polymer Science*, 141:1–43, 1999.
- [25] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen, and T.P. Russell. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. *Science*, 290:2126–2129, 2000.
- [26] M. Park, C. Harrison, P.M. Chaikin, R.A. Register, and D.H. Adamson. Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 10E11 Holes in 1 Square Centimeter. *Science*, 276:1401–1404, 1997.
- [27] A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J.H. Wolf, and M.A. Hillmyer. Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 124:12761–12773, 2002.
- [28] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykanen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, and O. Ikkala. Functional porous structures based on the pyrolysis of cured templates of block copolymer and phenolic resin. *Advanced Materials*, 18(2):201–+, 2006.

- [29] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, and D. Y. Zhao. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(43):7053–7059, 2005.
- [30] M.C. Weißenberger. *Nanocasting: Eine Methode zum gezielten Aufbau strukturierter Materie*. PhD thesis, Universität Potsdam, 1997.
- [31] M.C. Weißenberger and C.G. Göltner. Mesoporous Organic Polymers Obtained by Twostep Nanocasting. *Acta Polymerica*, 49:704–709, 1998.
- [32] S.A. Johnson, P. J. Ollivier, and T. E. Mallouk. Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates. *Science*, 283:963–965, 1999.
- [33] H.P. Hentze and M. Antonietti. Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications. *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90(1):27–53, 2002.
- [34] F. Svec and J.M.J Fréchet. Molded Rigid Monolithic Porous Polymers: An Inexpensive, Efficient, and Versatile Alternative to Beads for the Design of Materials for Numerous Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:34–48, 1999.
- [35] S.M. Aharoni and S.F. Edwards. Rigid Polymer Networks. *Advances in Polymer Science*, 118, 1994.
- [36] S. Jenekhe and P.O. Johnson. Complexation-Mediated Solubilization and Processing of Rigid-Chain and Ladder Polymers in Aprotic Organic Solvents. *Macromolecules*, 23:4419–4429, 1990.
- [37] G.A. Holmes, K. Rice, and C.R. Snyder. Ballistic fibers: A review of the thermal, ultraviolet and hydrolytic stability of the benzoxazole ring structure. *Journal of Material Science*, 41:4105–4116, 2006.
- [38] G. Maier. Low Dielectric Constant Polymers for Microelectronics. *Progress in Polymer Science*, 26:3–65, 2001.
- [39] Y.S. Ye, W.Y. Chen, and Y.Z. Wang. Synthesis and Properties of Low-Dielectric-Constant Polyimides with Introduced Reactive Fluorine Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44:5391–5402, 2006.

- [40] A.C. Grimsdale and K. Müllen. Polyphenylene-type Emissive Materials: Poly(para-phenylene)s, Polyfluorenes, and Ladder Polymers. *Advances in Polymer Science*, 199:1–82, 2006.
- [41] T.W. Schleuss, R. Abbel, M. Gross, D. Schollmeyer, H. Frey, M. Maskos, R. Berger, and A.F.M. Kilbinger. Hockey-Puck Micelles from Oligo(p-benzamide)-b-PEG Rod-Coil Block Copolymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:2969–2975, 2006.
- [42] H.M. König, T. Gorelik, U. Kolb, and A.F.M. Kilbinger. Supramolecular PEG-co-Oligo(p-benzamide)s Prepared on a Peptide Synthesizer. *Journal of the American Chemical Society*, 129:704–708, 2007.
- [43] H. Vogel and C. S. Marvel. Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers. *Journal of Polymer Science*, 50(154):511–&, 1961.
- [44] E.W. Neuse. Aromatic Polybenzimidazoles. Synthesis, Properties and Applications. *Advances in Polymer Science*, 47:1–42, 1982.
- [45] J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, and M. Litt. Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:L121–L123, 1995.
- [46] Q. Li, R. He, J.O. Jensen, and N.J. Bjerrum. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of Materials*, 15:4896–4915, 2003.
- [47] Y.-L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, and R.F. Savinell. Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151:A8–A16, 2004.
- [48] D.J. Jones and J. Rozière. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 185:41–58, 2001.
- [49] K.D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185:29–39, 2001.
- [50] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chemical Reviews*, 104:4637–4678, 2004.

- [51] C.B. Shogbon, J.L. Brousseau, H. Zhang, B.C. Benicewicz, and Y.A. Akpalu. Determination of the Molecular Parameters and Studies of the Chain Conformation of Polybenzimidazole in DMAc/LiCl. *Macromolecules*, 39:9409–9418, 2006.
- [52] H. Xu, K. Chen, X. Guo, J. Fang, and J. Yin. Synthesis and Properties of Hyperbranched Polybenzimidazoles via A2 + B3 Approach. *Journal of Polymer Chemistry Part A: Polymer Chemistry*, 45:1150–1158, 2007.
- [53] G. Porod. *Small-Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [54] J. Méring and D. Tchoubar. Interprétation de la Diffusion Centrale des Rayons X par les Systèmes Poreux. I. *Journal of Applied Crystallography*, 1:153–165, 1968.
- [55] B. Smarsly. *Charakterisierung poröser Materialien mit Methoden der Kleinwinkelstreuung*. PhD thesis, Universität Potsdam, 2001.
- [56] B. Smarsly, M. Antonietti, and T. Wolff. Evaluation of the small-angle x-ray scattering of carbons using parametrization methods. *Journal of Chemical Physics*, 116:2618–2627, 2002.
- [57] F. Rouquerel, J. Rouquerel, and K.S.W. Sing. *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2002.
- [58] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60:309–319, 1938.
- [59] E.G. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373–380, 1951.
- [60] M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli. Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75:34–42, 1980.
- [61] G. Horváth and K. Kawazoe. Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16:470–475, 1983.
- [62] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, and A.V. Neimark. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. *Langmuir*, 16:2311–2320, 2000.

- [63] J. Pikunic, C.M. Lastoskie, and K.E. Gubbins. *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2002.
- [64] M. Ise. *Polymer-Elektrolyt-Membranen: Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den Transporteigenschaften für Protonen und Wasser*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2000.
- [65] E.W. Choe. Catalysts for the Preparation of Polybenzimidazoles. *Journal of Applied Polymer Science*, 53:497–506, 1994.
- [66] S. Inoue, Y. Imai, K. Uno, and Y. Iwakura. Polybenzimidazoles and Polybenzoxazoles Containing Alicyclic Structures. *Die Makromolekulare Chemie*, 95:236–247, 1966.
- [67] R. Perret and W. Ruland. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 247:835–843, 1971.
- [68] S. Merlet, C. Marestin, F. Schiets, O. Romeyer, and R. Mercier. Preparation and Characterization of Nanocellular Poly(phenylquinoxaline) Foams. A New Approach to Nanoporous High-Performance Polymers. *Macromolecules*, 40:2070–2078, 2007.
- [69] R. He, Q. Li, A. Bach, J.O. Jensen, and N.J. Bjerrum. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 277:38–45, 2006.
- [70] O. W. Webster, F. P. Gentry, R. D. Farlee, and B. E. Smart. Hypercrosslinked Rigid-Rod Polymers. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 54-5:477–482, 1992. 0258-0322.
- [71] C. Urban, E. F. McCord, O. W. Webster, L. Abrams, H. W. Long, H. Gaede, P. Tang, and A. Pines. Xe-129 Nmr-Studies Of Hyper-Cross-Linked Polyarylcabinols - Rigid Versus Flexible Structures. *Chemistry Of Materials*, 7(7):1325–1332, 1995. 0897-4756.
- [72] P.M. Budd, E.S. Elabas, B.S. Ghanem, S. Makhseed, N.B. McKeown, K. Msayib, C.E. Tattershall, and D. Wang. Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity. *Advanced Material*, 16:456–459, 2004.

- [73] P.M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N.B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, and A. Walton. The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:1802–1808, 2007.
- [74] R. G. Clarkson and M. Gomberg. Spiran with four aromatic radicals on the spiro carbon atom. *Journal Of The American Chemical Society*, 52:2881–2891, 1930. 0002-7863Part 2.
- [75] J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, and F. E. Ray. The Structure Of Fluorene. *Journal Of The American Chemical Society*, 72(9):4250–4253, 1950. 0002-7863.
- [76] J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, and F. E. Ray. Some Derivatives Of 9,9'-Spirobifluorene. *Journal Of The American Chemical Society*, 72(9):4253–4255, 1950. 0002-7863.
- [77] G. Haas and V. Prelog. Optically Active 9,9'-Spirobifluorene Derivatives. *Helvetica Chimica Acta*, 52:1202, 1969.
- [78] J. H. Fournier, T. Maris, and J. D. Wuest. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks built from derivatives of 9,9'-spirobifluorene. *Journal Of Organic Chemistry*, 69(6):1762–1775, 2004. 0022-3263.
- [79] E. Demers, T. Maris, J. Cabana, J. H. Fournier, and J. D. Wuest. Weakly bonded molecular networks built from tetranitro- and tetracyanospirobifluorenes. *Crystal Growth & Design*, 5(3):1237–1245, 2005. 1528-7483.
- [80] E. Demers, T. Maris, and J. D. Wuest. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks built from derivatives of 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobi[9H-fluorene]. *Crystal Growth & Design*, 5(3):1227–1235, 2005. 1528-7483.
- [81] C.H. Chou, D.S. Reddy, and C.F. Shu. Synthesis and Characterization of Spirobifluorene-Based Polyimides. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40:3615–3621, 2002.
- [82] P. Holý, M. Havlík, M. Tichý, J. Závada, and I. Císarová. Synthesis and Self-Assembly of 9,9'-spirobifluorene-2,2',7,7'-Tetracarboxylic Acid and its Tetraamide. Non-Catenated Formation of achiral Grid Layers with Large Chiral Pores. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 71:139–154, 2006.

- [83] R. Wu, J.S. Schumm, D.L. Pearson, and J.M. Tour. Convergent Synthetic Routes to Orthogonally Fused Conjugated Oligomers Directed toward Molecular Scale Electronic Device Applications. *Journal of Organic Chemistry*, 61:6906–6921, 1996.
- [84] C.F.J. Faul and M. Antonietti. Ionic self-assembly: Facile synthesis of supramolecular materials. *Advanced Materials*, 15:673–683, 2003.
- [85] N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi. Studies on Reactions of the N-Phosphonium Salts of Pyridines. XIV. Wholly Aromatic Polyamides by the Direct Polycondensation Reaction by Using Phosphites in the Presence of Metal Salts. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, 13:1373–1380, 1975.
- [86] Y. Tsujita. Gas Sorption and Permeation of Glassy Polymers with Microvoids. *Progress in Polymer Science*, 28:1377–1401, 2003.
- [87] M.P. Tsyurupa and V.A. Davankov. Porous Structure of Hypercrosslinked Polystyrene: State-of-the-Art Mini-Review. *Reactive & Functional Polymers*, 66:768–779, 2006.
- [88] G. Reichenauer and G.W. Scherer. Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption. *Colloids and Surfaces A*, 187-188:41–50, 2001.
- [89] G.A. Zickler, S. Jähnert, S.S. Funari, G.H. Findenegg, and O. Paris. Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by in situ small-angle X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 40:s522–s526, 2007.
- [90] Y.H. Kim, H.S. Kim, and S.K. Kwon. Synthesis and Characterization of Highly Soluble and Oxygen Permeable New Polyimides Based on Twisted Biphenyl Dianhydride and Spirobifluorene Diamine. *Macromolecules*, 38:7950–7956, 2005.
- [91] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, A.J. Matzger, and O.M. Yaghi. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310(5751):1166–1170, 2005.
- [92] L.E. Drain. Permanent Electric Quadrupole Moments of Molecules and Heats of Adsorption. *Transactions of the Faraday Society*, pages 650–654, 1953.
- [93] C. Garnier, T. Gorner, A. Razafitianamiharavo, and F. Villieras. Investigation of Activated Carbon surface Heterogeneity by Argon and Nitrogen Low-Pressure Quasi-Equilibrium Volumetry. *Langmuir*, 21:2838–2846, 2005.

- [94] M.P. Tsyurupa and V.A. Davankov. Hypercrosslinked polymers: Basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *Reactive & Functional Polymers*, 53:193–203, 2002.
- [95] Basic research needs for the hydrogen economy. Technical report, Argonne National Laboratory of the US Department of Energy, 2003.
- [96] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414:353–358, 2001.
- [97] L.M. Bronstein, G. Goerigk, M. Kostylev, M. Pink, I.A. Khotina, P.M. Valetsky, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.G. Sulman, A.V. Bykov, N.V. Lakina, and R.J. Spontak. Structure and Catalytic Properties of Pt-Modified Hyper-Cross-Linked Polystyrene Exhibiting Hierarchical Porosity. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:18234–18242, 2004.
- [98] H.A. Laitinen, W.S. Ferguson, and R.A. Osteryoung. Preparation of Pure Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic Solvent. *Journal of the Electrochemical Society*, 104:516–520, 1957.
- [99] S. Fischer, Leipnerm H., K. Thümmeler, E. Brendler, and J. Peters. Inorganic molten salts as solvents for cellulose. *Cellulose*, 10:227–236, 2003.
- [100] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, and R.M. Morris. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, 430:1012–1016, 2004.
- [101] Q. Li, R. He, J.O. Jensen, and J. Bjerrum, N. PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells - Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration. *Fuel Cells*, 4:147–159, 2004.
- [102] M.B. Gieselman and J.R. Reynolds. Water-Soluble Polybenzimidazole-Based Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 25:4832–4834, 1992.
- [103] P.N. Preston. Synthesis, Reactions, and Spectroscopic Properties of Benzimidazoles. *Chemical Reviews*, 74:279–314, 1974.
- [104] N.H. Li and J.M.J. Fréchet. Polybenzimidazole-supported Heterogeneous Palladium Catalysts. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*, pages 1100–1101, 1985.

- [105] S. Leinonen, D.C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk, and S.B.D. Spratt. Molecular Structural and Morphological Characterization of Polymer-Supported Mo(VI) Alkene Epoxidation Catalysts. *Journal of Catalysis*, 183:251–266, 1999.
- [106] A.A. D'Archivio, L. Galantini, A. Biffis, K. Jerábek, and B. Corain. Polybenzimidazole as a Promising Support for Metal Catalysis: Morphology and Molecular Accessibility in the Dry and Swollen State. *Chemistry: An European Journal*, 6:794–799, 2000.
- [107] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, and G. Férey. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science*, 315:1828–1831, 2007.
- [108] F. Thiemann, D. Piehler, T. and Haase, W. Saak, and A. Lützen. Synthesis of Enantiomerically Pure Dissymmetric 2,2'-Disubstituted 9,9'-Spirobifluorenes. *European Journal of Organic Chemistry*, pages 1991–2001, 2005.

Danksagung

Das Entstehen dieser Arbeit wurde durch die Hilfe vieler Personen erleichtert, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

An erster Stelle möchte ich PROF. DR. MARKUS ANTONIETTI für die Vergabe des hochinteressanten Themas, die ausgezeichnete Betreuung sowie das Aufzeigen neuer Perspektiven danken.

Meinem direkten Betreuer DR. ARNE THOMAS gebührt ein großes Dankeschön für seine allzeit offene Bürotür, seine Ratschläge, Ideen und Motivation. Ebenso danke ich für den Spaß beim Fußball sowohl auf dem großem Feld als auch auf dem kleinem Feld vor dem Chez Briel.

DR. BERND SMARSLY möchte ich ebenso großen Dank für die Einführung in die Welt der Kleinwinkelröntgenstreuung und seine ungebrochene Bereitschaft meine vielen Fragen zu beantworten, ausprechen.

Weiterer Dank gilt PROF. DR. JOACHIM MAIER und DR. KLAUS-DIETER KREUER vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart für die Möglichkeit Protonenleitfähigkeitsmessungen durchzuführen, sowie für die Diskussion der Ergebnisse. Bei DR. SARMIMALA "SHARMI" HORE und ANNETTE FUCHS möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und tatkräftige Hilfe während meiner Zeit in Stuttgart bedanken.

Für die Hilfe unserer LaborantInnen und TechnikerInnen bin ich ebenso sehr dankbar, insbesondere REGINA ROTHE, INGRID ZENKE, INES BELOW, MARLIES GRÄWERT, OLAF NIEMEYER, RONA PITSCHKE, HEIKE RUNGE und BODO RYSCHKA.

Ein großes Dankeschön geht außerdem an alle meine Büro- und Gruppenkollegen, Kaffeeecken- und Kickerfreunde und all jene, welche die Zeit in Golm so schön gemacht haben: FREDERIC, LAURA, JULIA, MICHAEL, ANNA, ANDREAS, GEORG, HELENA, PHILIPP, CECILE, DER GROSSE JENS, PIERRE, PHILIPPE, KIRSTIN, DENNIS, ANTONIO, SIMONE, ANTJE, JÖRG, QI SU, DÖRTE, YOUNG-SI, LAEM, STEFFEN, ZOFIA, MILES, HARALD, STEFFI, THORSTEN, JOHANNES, MESO-JENS, FLORIAN, TILL, PANTEA, FARNOOSH...

Meiner Familie und meinen Freunden außerhalb des Instituts möchte ich für ihre Unterstützung und Zuversicht während der Entstehung dieser Arbeit herzlich danken.

Ein Riesendankeschön gebührt meiner geliebten Frau Yvonne für den vielen Spaß in unserem Leben und für ihre Nachsicht gegenüber meiner kleinen Macken.

Verzeichnis der Publikationen und Präsentationen¹

Publikationen

- * J. WEBER, M. ANTONIETTI, A. THOMAS, "Mesoporous Poly(benzimidazole) Networks Via Solvent Mediated Templating of Hard Spheres", *Macromolecules* **2007**, *40*, 1299-1304
- * J. WEBER, Q. SU, M. ANTONIETTI, A. THOMAS, "Exploring Polymers of Intrinsic Microporosity - Microporous, Soluble Poly(amide) and Poly(imide)", *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, DOI: 10.1002/marc.200700346 (Cover Picture)
- * J. WEBER, M. ANTONIETTI, A. THOMAS, "Spirobifluorene Based Porous Poly(imide) and Poly(amide) Networks: Understanding the role of Intrinsic Microporosity in Hydrogen Sorption", *eingereicht zur Publikation*
- * J. WEBER, M. ANTONIETTI, A. THOMAS, "Synthesis of High-Performance Polymers in Eutectic Salt Melt - A Green Chemistry Approach", *Manuskript in Vorbereitung*
- * J. WEBER, M. ANTONIETTI, K.D. KREUER, J. MAIER, A. THOMAS, "Proton Conductivity Enhancement by Nanostructured Poly(benzimidazole)", *Manuskript in Vorbereitung*

Präsentationen

- * "Mesoporous Poly(benzimidazole) - Synthesis and Properties", MC8 - Advancing Materials through Chemical Design, London, Juni 2007 (Vortrag)
- * "Synthesis of Mesoporous Poly(benzimidazole)", Polydays 2006 - The biannual international meeting on Polymers, Berlin, Oktober 2006 (Vortrag)
- * "Synthesis of Polybenzimidazole using a Green Chemistry Approach", REACT 2007, Dresden, September 2007 (Poster)
- * "Exploring Fully Aromatic Polymers New Structures of High Performance Polymers at the Molecular Level", Makromolekulares Kolloquium, Freiburg i. Brsg., Februar 2007 (Poster)
- * "Synthesis of Mesoporous Poly(benzimidazole)", Polydays 2006 - The biannual international meeting on Polymers, Berlin, Oktober 2006 (Poster)

¹Im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstandene Publikationen und Präsentationen.

Immer noch gilt:

“Die Wahrheit ist der Beweisbarkeit überlegen.”

(KURT GÖDEL)

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen August 2005 und August 2007 in
Potsdam-Golm