

# Verarbeitbare Hochleistungspolyamide

Das Ziel dieses Buches ist es, die Verwendung von Cyclopentanon als Ausgangsmaterial für die Entwicklung und Herstellung mehrerer difunktionaler Monomere wie aromatische Diamine, Disäuren, die zur Synthese aromatischer Hochleistungspolyamide verwendet werden, hervorzuheben. Wichtige Überlegungen beim Design von Monomeren sind: i) Meta-Verknüpfung führt "Knicke" in die Hauptkette ein, die die Steifigkeit des Polyamid-Grundgerüsts verringern und die Packung hemmen, wodurch die Wechselwirkungen zwischen den Ketten verringert werden, was zu einer verbesserten Löslichkeit führt, ii) das Vorhandensein eines Cardo-Cyclopentan-Rings im Polyamid-Grundgerüst reduziert starke molekulare Wechselwirkungen von steifkettigen aromatischen Polyamiden, die einen wirksamen Kettentrennungseffekt erzeugen und die zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit beitragen, iii) das Vorhandensein einer flexiblen Methylgruppe am aromatischen Ring eine Asymmetrie des Polyamidrückgrats bietet, was zu konstitutioneller Isomerie führt, was den Polyamiden interessante Eigenschaften verleihen könnte. Das zweite Ziel dieses Buches ist es, den untersuchten Effekt der Einarbeitung eines anhängenden oder Cardo-Cyclopentan-Rings auf die Eigenschaften von Polyamiden, wie Löslichkeit, inhärente Viskosität, Kristallinität, Glasübergangstemperatur und thermische Stabilität, darzustellen.

Dr. Anil Ghanwat arbeitet derzeit als außerordentlicher Professor an der School of Chemical Sciences, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Solapur Universität, Solapur, Maharashtra, Indien.

Dr. Sanjay Ankushrao arbeitet als Assistenzprofessor, Fachbereich Chemie, Vivekanand College, Kolhapur (Autonom), Maharashtra, Indien.

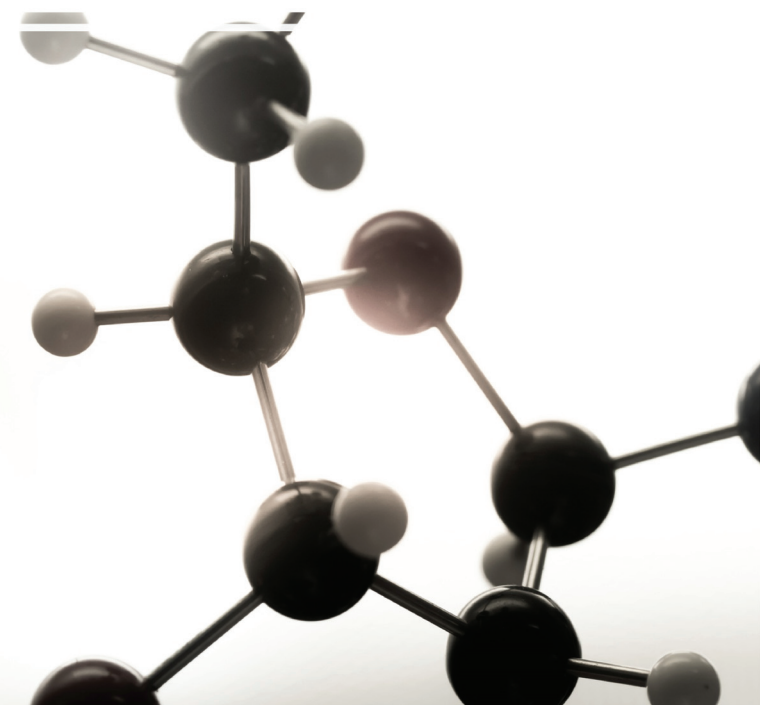


- VERLAG -  
Unser Wissen

Ankushrao, Ghanwat



- VERLAG -  
Unser Wissen



Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat

## Verarbeitbare Hochleistungspolyamide

*Synthese, Charakterisierung und Eigenschaft von  
verarbeitbaren Hochleistungspolyamiden mit  
Kardoanteil*

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

**Verarbeitbare Hochleistungspolyamide**

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

# **Verarbeitbare Hochleistungspolyamide**

**Synthese, Charakterisierung und Eigenschaft von  
verarbeitbaren Hochleistungspolyamiden mit  
Kardoanteil**

FOR AUTHOR USE ONLY

**ScienciaScripts**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-2-50883-4**

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

## *Vorwort*

Dieses Buch richtet sich in erster Linie an Hochschulabsolventen, Studenten und Forscher auf dem Gebiet der Polymerchemie am Anfang ihrer Forschungskarriere. Das Hauptziel besteht darin, ihnen einige der Synthesewege vorzustellen, die bei der Synthese von aromatischen Hochleistungspolyamiden verwendet werden. Hochleistungspolyamide ist eines der Spezialgebiete innerhalb der Polymerwissenschaft. Diese aromatischen Polyamide werden als hochfeste und flammfeste Fasern und Beschichtungen verwendet, mit Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt und in der Rüstungsindustrie, für kugelsichere Körperpanzer, Schutzkleidung, Sportgewebe, elektrische Isolierung, Asbestersatzstoffe und Industriefilter usw.

Offensichtlich konnte das gesamte Gebiet der Hochleistungspolyamidsynthese in einem Buch dieser Größe nicht abgedeckt werden. Ein großer Teil des Buches befasst sich mit den Grundlagen der Hochleistungspolymerchemie, den Reaktionen und Wegen, die zur Bildung verschiedener Monomere wie Diamine, Disäuren, etc. führen. Umso mehr Gewicht wurde auch auf die Synthese verschiedener Polyamide unter Verwendung neu entworfener und synthetisierter Monomere gelegt. Die Untersuchung der Merkmale und Eigenschaften aller Polyamide und ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehung wurde erläutert, was neuen Forschern hilft, das Design und die Synthese von Monomeren und Polyamiden daraus je nach Bedarf und Anwendung zu erlernen.

Wir möchten diese Gelegenheit nutzen, um unserer Familie und unseren Freunden für die ständige Unterstützung während der gesamten Arbeit an diesem Buch zu danken. Unser besonderer Dank gilt allen Führungskräften und Kollegen der School of Chemical Sciences, Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur University, Solapur und Vivekanand College (Autonomous), Kolhapur, Maharashtra, Indien.

FOR AUTHOR USE ONLY

## **Kapitel-1: Einführung**

---

### **1.1 Einführung in Polymere**

Die Entdeckung neuer und verbesserter Materialien durch den Menschen hat mit der Zeit zugenommen, und man kann sagen, dass sie unsterblich ist. Die Materialien, die mit den Zeitaltern seit der Entstehung der Existenz des Menschen auf dem Mutterplaneten, der Erde, vertraut und akzeptiert wurden, sind: Gesteinsbrocken, Sand, Erde, Steine und verschiedene Keramikgegenstände; Häute und Knochen von Tieren; Hörner, Nägel; Blätter, Holz und Pflanzenfasern, die Gras und Baumwolle, Kokos, Stroh, Hanf, Jute, Wolle, Haare und viele andere Fasern pflanzlichen und tierischen Ursprungs bedecken; Seidenfasern, die von Insekten stammen; natürliche Klebstoffe/filmbildende Gummis und Harze (e.g. Agar, Kolophonium, Algen, Schellack -usw.); fossile Brennstoffe, d.h. Braunkohle, Steinkohle, Erdgas und Erdöl; Quarz, Glas, Metalle und Legierungen, die aus Mineralien und Erzen gewonnen werden. Polymere, als eine Klasse von Materialien mit Potenzial zur Verwendung als Harze, Kunststoffe, Kautschuke und Verbundwerkstoffe sowie als Lamine, Klebstoffe und Beschichtungen standen fast am Ende der Reihe von Entdeckungen und Materialentwicklungen. Die Entfaltung der Wissenschaft von Materialien und Polymeren auf Polymerbasis hatte ihren Anfang und ihren Fortschritt wirklich im zweiten und dritten Jahrzehnt des zwanzigsten Jahrhunderts.

Auch wenn Polymere erst sehr spät in der Werkstoffkette eingeführt wurden, nehmen sie heute einen wichtigen Platz und eine entscheidende Position in unserer Werkstoffkarte ein. Was die Anwendungsperspektiven, Leistungsmerkmale, das Eigenschaftsspektrum und die Vielfalt betrifft, so bieten sie eine Neuheit und Vielseitigkeit, die von keiner anderen Art von Materialien erreicht wird. Polymere haben die heute alltägliche menschliche Zivilisation und Kultur tief und umfassend geprägt. Obwohl die Wissenschaftler, insbesondere die Chemiker, früher über die Polymere des frühen zwanzigsten Jahrhunderts sprachen, gab es immer noch viel Verwirrung über das grundlegende Verständnis



der Strukturen der Polymermoleküle. Chemiker, die mit Polymeren arbeiteten, machten häufig die Erfahrung, dass die meisten dieser Materialien unter Schmelz- oder Lösungsbedingungen sehr zähflüssig und klebrig waren. Man konnte sie leicht zu feinen Fäden ziehen oder die Schmelze oder Lösung zu dünnen Filmen ausbreiten. In Lösung wurden sie eher als Kolloide oder assoziierte Moleküle erkannt. Versuche, ihre Molekulargewichte aus verdünnten Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln durch Kryoskopie zu ermitteln, ergaben oft zweifelhafte und unsichere und manchmal sehr hohe Werte. Bei Zellulosederivaten, Zellwolle und Naturkautschuk wurden Molekulargewichte zwischen 45.000 und 50.000 oder sogar noch höher gemessen. Bei derart hohen Molekulargewichtswerten wurde erkannt, dass die relevanten Polymermoleküle wirklich sehr groß waren; dies wurde jedoch nicht akzeptiert, da ein Strukturkonzept für solche großen oder großen Moleküle völlig fehlte. Die Chemiker bevorzugten weiterhin das Konzept großer Assoziationen von viel kleineren Molekülen mit kurzkettigen oder zyklischen Strukturen. Ein Zustand zunehmender Krise und Verwirrung gab dem Nachdenken über die Form, Größe, Komplexität und Verhaltensmuster der molekularen Systeme, die als Polymere bezeichnet wurden, neuen Auftrieb [1, 2].

Polymere bilden eine sehr wichtige Klasse von Materialien, ohne die das Leben sehr schwierig zu sein scheint. Das Polymer ist ein griechisches Wort (poly bedeutet viel oder viele und mer bedeutet Teil) und steht für ein großes Molekül, das durch sich wiederholende Struktureinheiten gleicher oder verschiedener Moleküle aufgebaut ist, die durch kovalente chemische Bindungen miteinander verbunden sind. Mit anderen Worten: Polymere sind riesige Moleküle mit hohem Molekulargewicht, Makromoleküle genannt, die durch die Verknüpfung einer großen Anzahl kleiner Moleküle, Monomere genannt, hergestellt werden. Die Reaktion, bei der sich Monomere verbinden und ein Polymer bilden, wird als Polymerisation bezeichnet. Polymere sind Substanzen, in denen die Moleküle

höhere Molmassen mit einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen.

### 1.1.1 Klassifizierung von Polymeren

#### • Basierend auf der Quelle des Polymers

- a) **Natürliche Polymere:** Dies sind natürlich vorkommende Polymere pflanzlichen und tierischen Ursprungs, z.B. Proteine, Zellulose, Stärke, Harze und Gummi.
- b) **Halbsynthetische Polymere:** Diese Polymere werden durch einige chemische Modifikationen von natürlichen Polymeren abgeleitet. z.B. Cellulosederivate wie Celluloseacetat, Cellulosenitrat, etc.
- c) **Synthetische Polymere:** Synthetische Polymere sind künstlich hergestellte Polymere, die im Labor oder in der Industrie synthetisiert werden und im täglichen Leben verwendet werden. z.B. Polyethylen, Polyvinylchlorid, Nylon, Terylen, Teflon-Bakelit, synthetische Fasern (Nylon 6, 6), synthetischer Kautschuk (Buna-S), Polypropylen, usw.

#### • Basierend auf dem Rückgrat der Polymerkette

- a) **Organisches Polymer:** Ein Polymer, dessen Hauptkette im Wesentlichen aus Kohlenstoffatomen besteht, wird als organisches Polymer bezeichnet. Die Atome, die an die Seitenvalenzen des Rückgratkohlenstoffs gebunden sind, sind normalerweise die von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff usw. Die Mehrzahl der synthetischen Polymere ist organisch.
- b) **Anorganische Polymere:** Ein Polymer, dessen Rückgrat kein Kohlenstoffatom enthält, wird als anorganische Polymere bezeichnet.  
z.B. Glas, Silikonkautschuk, Zeolithe, Polyphosgen, Schwefelnitrid usw.

#### • Basierend auf der Struktur von Polymeren

- a) **Lineare Polymere:** Diese Polymere enthalten lange und gerade Ketten. Lineare Polymere sind vergleichsweise weiche, oft gummiartige Substanzen, die beim Erwärmen oft erweichen (oder schmelzen) und sich in bestimmten

Lösungsmitteln auflösen können, z.B. Polyethylen hoher Dichte, lineares PVC, Polystyrol usw.

- b) **Verzweigte Polymere:** Diese Polymere bestehen aus linearen Ketten mit einigen Verzweigungen, z.B. Polyäthylen niedriger Dichte, Stärke, Glykogen, usw.
- c) **Vernetzte Polymere:** Diese werden gewöhnlich aus bi- und trifunktionellen Monomeren gebildet und umfassen starke kovalente Bindungen zwischen zahlreichen linearen Polymerketten. Vernetzte Polymere sind unschmelzbar und unlöslich, z.B. vulkanisierter Kautschuk, Harnstoff-Formaldehydharze, Phenol-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd, Epoxidharz usw.

- **Basierend auf der Zusammensetzung von Polymeren**

- a) **Homopolymer:** Ein Polymer, das aus der Polymerisation eines einzigen Monomertyps entsteht.
- b) **Copolymer:** Wenn zwei verschiedene Arten von Monomeren in der gleichen Polymerkette verknüpft sind, wird das Polymer als Copolymer bezeichnet. Ein Copolymer ist ein Polymer, das sich von zwei (oder mehr) Monomeren ableitet.
  - z.B. SBR, Nitrilkautschuk, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Isopren-Styrol (SIS) und Ethylen-Vinylacetat, etc.

Es gibt vier Untertypen von Copolymeren

- i. **Zufälliges Copolymer:** In diesen Polymeren können die beiden Monomere einer beliebigen Reihenfolge folgen.
- ii. **Alternierendes Copolymer:** In diesen Polymeren sind die beiden Monomere abwechselnd angeordnet.
- iii. **Block-Copolymer:** Ein Blockcopolymer kann durch kontrollierte Polymerisation eines Monomers synthetisiert werden, gefolgt von einer Kettenverlängerung mit verschiedenen Monomeren.

- iv. **Pfropfcopolymer:** Pfropfcopolymere können durch eine Art von Monomeren in ihrer Hauptkette und eine andere Art von Monomeren in ihren Seitenketten hergestellt werden.

• **Basierend auf dem Modus der Polymerisation**

- a) **Additionspolymere:** Die Additionspolymere werden durch die wiederholte Addition von Monomermolekülen mit Doppel- oder Dreifachbindungen konzipiert. z.B. Polyethylen aus Ethan, Polypropen aus Propen, Buna-S, Buna-N, usw.
- b) **Kondensationspolymere:** Die Kondensationspolymere werden durch wiederholte Kondensationsreaktion zwischen zwei verschiedenen bi- oder trifunktionellen Monomereinheiten durch die Eliminierung kleiner Moleküle wie Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoff usw. entwickelt. z.B. Polyamide, Polyimide, Polyazomethine, Polyester, Polycarbonate usw.

• **Basierend auf Molekularkräften oder der letztendlichen Verwendung von Polymer**

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren werden durch im Polymer vorhandene intermolekulare Kräfte (van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen) bestimmt, die auch die Polymerketten binden. Unter dieser Kategorie werden die Polymere auf der Grundlage der Menge der in ihnen vorhandenen intermolekularen Kräfte in die folgenden Gruppen eingeteilt, sie sind wie folgt

- a) **Elastomere:** Dies sind gummiartige Feststoffe mit elastischen Eigenschaften. In diesen elastomeren Polymeren haben die Polymerketten eine zufällig gewundene Struktur, sie werden durch die schwächsten intermolekularen Kräfte zusammengehalten, so dass sie hochgradig amorphe Polymere sind. Diese schwachen Bindungskräfte ermöglichen es, das Polymer zu strecken. Zwischen den Ketten werden einige "Vernetzungen" eingeführt, die dem Polymer helfen, sich nach dem Nachlassen der Kraft in seine ursprüngliche

Position zurückzuziehen, wie bei vulkanisiertem Gummi, z.B. Polyisopren, SBR, Neopren, usw.

- b) **Fasern:** Fasern sind fadenähnliche Polymere mit hoher Zugfestigkeit und hohem Modul. Diese Eigenschaften sind auf starke intermolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die zu einer engen Packung der Kette führen und dem Polymer eine kristalline Struktur verleihen. z.B. Nylon 6, 6, Terylen, Nylon 6, Seide, usw.
- c) **Flüssige Harze:** Polymere, die in flüssiger Form als Klebstoffe, Vergussmassen-Dichtstoffe usw. verwendet werden, werden als Flüssigharze bezeichnet. z.B. Epoxidklebstoffe, Polysulfid-Dichtstoffe, Polyvinylacetat usw.
- d) **Kunststoffe:** Ein Polymer wird unter Anwendung von Hitze und Druck zu harten und zähen Gebrauchsgegenständen geformt; es wird als "Kunststoff" verwendet. Die intermolekularen Kräfte zwischen den Polymerketten des Kunststoffs liegen zwischen Elastomeren und Fasern, so dass sie teilkristallin sind. z. B. Polystyrol, PVC, Polymethylmethacrylat usw.

- **Basierend auf dem thermischen Verhalten von Polymeren:**

- a) **Thermoplastisch:** Viele Polymere erweichen bei Erwärmung und können in jede Form gebracht werden, die sie beim Abkühlen behalten können. Der Prozess des Erwärmens, der Umformung und der Beibehaltung derselben beim Abkühlen kann mehrmals wiederholt werden; solche Polymere werden als "Thermoplaste" bezeichnet. Dabei handelt es sich um lineare oder leicht verzweigte Polymere, die in der Lage sind, beim Erwärmen wiederholt zu erweichen und beim Abkühlen auszuhärten. Diese Polymere besitzen intermolekulare Anziehungskräfte zwischen Elastomeren und Fasern, z.B. Polyethylen, PVC, Nylon, Polystyrol, Dichtungswachs usw.
- b) **Duroplast:** Diese Polymere unterliegen beim Erhitzen einer chemischen Veränderung und wandeln sich in eine unschmelzbare Masse um. Solche

Polymere werden als "duroplastische" Polymere bezeichnet. Bei diesen Polymeren handelt es sich um vernetzte oder stark verzweigte Moleküle, die beim Erhitzen in Formen eine breite Vernetzung erfahren und wieder unschmelzbar werden und nicht umgeformt werden können, z.B. Bakelit, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd usw.

## 1.2 Hochleistungspolymere

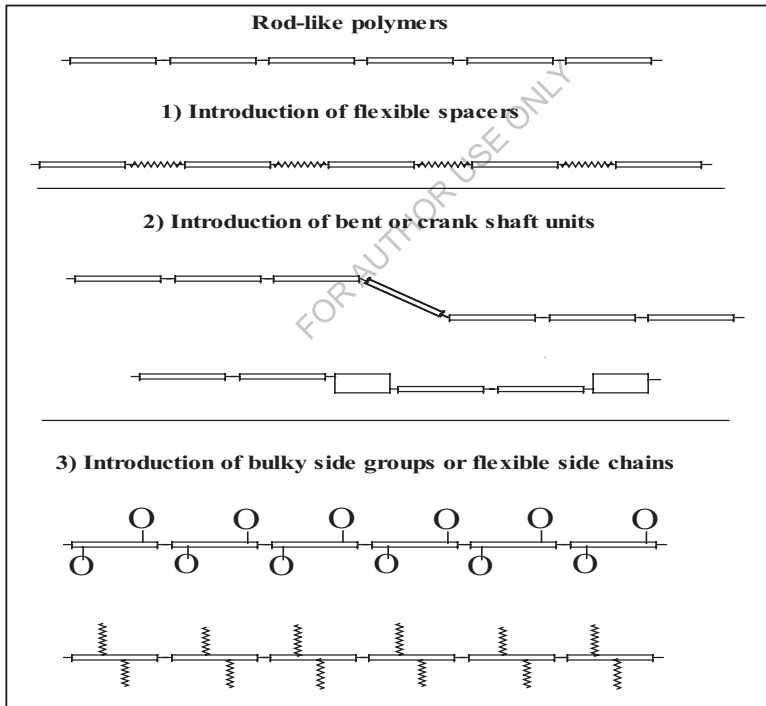
Diese Art von Polymer ist einer der Domänenbereiche innerhalb der Polymerwissenschaft. Sie ist seit mehr als 60 Jahren als eigenständiger Bereich innerhalb der Polymerchemie bekannt. Wie viele wissenschaftliche Fakultäten hat es den größten Teil seiner Impulse aus dem Raumfahrtprogramm erhalten, was auf den Bedarf an ablativen Systemen, Hochtemperaturklebstoffen, Beschichtungen, hitze- und flammfesten Fasern zurückzuführen ist.

Zu den Hochleistungspolymeren gehören alle polymeren Materialien, die Tausende von Stunden bei 230°C, Hunderte von Stunden bei 300°C, Minuten bei 540°C oder Sekunden bis zu 760°C aushalten können und hervorragende mechanische, optische, elektrische, Oberflächen- und rheologische Eigenschaften aufweisen [6]. Hochleistungspolymere wie Poly(ester-amid)s, Poly(ether-amid)s, Poly(ester-imid)s, Poly(ether-azomethin)s und Polyester mit höherer thermischer Stabilität und besseren mechanischen Eigenschaften wurden für eine Vielzahl von Anwendungen identifiziert, z.B. in optischen und elektronischen Geräten, als technische Kunststoffe für die Luft- und Raumfahrtindustrie und auch als Folien oder Membranen [7-11]. Die hohe Regelmäßigkeit und hohe Steifigkeit des Rückgrats von Hochleistungspolymeren führt zu starken Wechselwirkungen zwischen den Ketten, geringer Löslichkeit und hohen Schmelzpunkten. Daher haben die meisten Hochleistungspolymere trotz ihrer ausgezeichneten Eigenschaftskombination einige schwerwiegende Nachteile, z.B. Unlöslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln, Hartnäckigkeit und Unschmelzbarkeit, die ihre Verarbeitung erschweren und oft

ihren Nutzen in verschiedenen fortschrittlichen technologischen Anwendungen einschränken.

Um die Verarbeitbarkeit von Hochleistungspolymeren zu verbessern, wurden verschiedene Ansätze verwendet (Bild 1.1), darunter

Diese strukturellen Merkmale machen die molekulare Dissymmetrie weicher, behindern die Packung in engen Ketten und vergrößern das freie Volumen, was zu einer verbesserten Löslichkeit und Verarbeitbarkeit des Polymers führt. Darüber hinaus sollte die Verbesserung der Verarbeitbarkeit ohne Beeinträchtigung der thermischen Stabilität durchgeführt werden [12].



**Abbildung 1.1. Makromolekulare Ansätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Leistungsfähige Polymere**

### **1.2.1 Kurze Geschichte der Hochleistungspolymere [HPP]**

Vor Anfang 1500 legten britische Pioniere die alte Maya-Zivilisation in Zentralasien offen, zum ersten Mal setzten sie die Anwendung von Polymeren ein, als ihre Kinder begannen, mit Bällen zu spielen, die von örtlichen Gummibäumen stammten. Im Jahr 1839 stellte Charles Goodyear die Vulkanisationsmethode her, mit der der klebrige Latex von Naturkautschuk in ein nützliches Elastomer für die Reifensynthese umgewandelt wurde [13]. Christian F. Schonbein reagierte 1847 Cellulose mit Salpetersäure, um Cellulosenitrat [14] zu erhalten, das 1860 als erster künstlich hergestellter Thermoplast (Celluloid) verwendet wurde [15]. 1907 stellte Leo Baekeland Bakelit (Phenolformaldehyd) her, das aufgrund seines maximalen Wärmewiderstands eine schillernde Wahl als elektrischer Isolator war [16]. 1920 schloss Staudinger in seiner Arbeit mit dem Titel "Überpolymerisation", die auf ein Jahrzehnt intensiver Forschung für die Entwicklung der modernen Polymertheorie hinwies. Im Jahr 1927 begann die Großproduktion von Vinylchloridharzen, die heute in großem Umfang für den Bau von Plastikflaschen, Sanitärrohren (PVC) und Fliesen verwendet werden.

In den Jahren 1930-38 hatten Du Pont und seine Mitarbeiter in den USA eine Vielzahl neuartiger Polymere hergestellt, darunter synthetischer Kautschuk, Polystyrol und exotischere Materialien wie Teflon und Nylon [17].

Im Jahr 1938 hatte Dow zum ersten Mal zahlreiche Polystyroltöne hergestellt, während Polyethylen 1941 von einem Wissenschaftler des ICI in England hergestellt wurde [18]. Nach dem Zweiten Weltkrieg, als viele natürlich vorkommende Materialien, wie z.B. Schwergummi, knapp wurden, hatte man sich bemüht, innovative Materialien, insbesondere synthetischen Kautschuk, zu entwickeln. Im Jahr 1950 gründeten Ziegler und Natta unabhängig voneinander eine Familie von stereospezifischen Übergangsmetallkatalysatoren, die zur Kommerzialisierung von Polypropylen als Massenkunststoff führten [19].

In den 1960er Jahren war die Luft- und Raumfahrtindustrie eine bedeutende Triebkraft für die Entwicklung neuer Materialien für anspruchsvolle



Umgebungen, und sie ist nach wie vor der größte Anwender. Die Jahre 1960 bis 1970 waren das fruchtbarste Jahrzehnt für Hochleistungspolymere (HPP), in dem die thermisch stabilsten heterozyklischen Ringe in Polymerstrukturen eingebaut wurden und Polyimide in das Szenario kamen. Die Anstrengungen zu Beginn dieser Ära konzentrierten sich in erster Linie auf eine bessere thermische Stabilität; der Verarbeitbarkeit wurde nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

In den Jahren 1960-1970 [20], der Fortschritt von Hochleistungspolymeren, die konstruktiv mit traditionelleren Materialien, wie Metallen, für Luft- und Raumfahrt und Automobilanwendungen zusammenarbeiten könnten. Die verschiedenen Polymere wurden entwickelt und weitere werden in Zukunft synthetisiert werden.

Die Kommerzialisierung zahlreicher HPPs fand in den 1970er Jahren statt, und schon bald verstand man, dass die hohe strukturelle Regelmäßigkeit, die Koplanarität und die starken Wechselwirkungen zwischen den Ketten, die sie thermisch sehr stabil machen und diese Polymere in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich machen, wodurch ihre Verarbeitung problematisch wird.

In den 1980er Jahren konzentrierten sich die Arbeiten auf die Entdeckung von Wegen zur Herstellung von Polymeren mit verbesserter Verarbeitbarkeit und kosteneffektiven Wegen zur Umwandlung dieser Polymere in mehrere gebrauchsfertige Materialien. Die Forschung wird in vielen anderen Bereichen fortgesetzt, wie z.B. Protonenaustauschmembranen für Brennstoffzellen, Mikroelektronik (Zwischenschichtdielektrika, Photoresist), optische Faserwellenleiter, Trenn-/Barriermaterialien, etc.

Das langfristige Ziel der Hochtemperatur-Polymerchemiker war es, ein Material zu erreichen, das über einen langen Zeitraum in Luft bei 500°C existieren kann. In der beginnenden Ära der Hochleistungspolymere lagen die Stabilitäten im Bereich von 400°C bis 500°C an Luft. Innerhalb von sechs Jahren wurde die Entwicklung dieser Polymere für thermische Eigenschaften

bis zu 600°C in Luft realisiert. Bis zu diesem Zeitpunkt waren Poly(phenylen)s und Poly(chinoxalin)s unter all diesen Polymertypen von der höchsten thermischen Stabilität. Später wurden viele verschiedene hitzebeständige Polymersysteme angegeben, und einige dieser Materialien sind heute kommerziell erhältlich. Die Entwicklung dieser Arten von Polymeren ist in **Tabelle 1.2** dargestellt.

Mitte der 1960er Jahre vermutete man echte Stabilitätseinschränkungen, und das Problem der Lenkbarkeit war leicht zu erkennen. Die Forschung begann zu diesem Zeitpunkt mit der Modifizierung bekannter Systeme, um sie löslicher und verarbeitbarer zu machen. Diese strukturellen Veränderungen umfassten die Reduzierung der Phenylierung des Rückgrats, Kristallinität und Einführung flexibler/brückenbildender funktioneller Gruppen wie Ether, Alkylen, Sulfon usw., Copolymerisation und die Konstruktion einer zufälligen, unähnlichen Rückgratstruktur.

**Tabelle 1.2 Liste der Hochleistungspolymere (HPP) zusammen mit dem Jahr ihrer Berichterstattung bzw. ihres Beginns**

<b>Polymere</b>	<b>Berichtetes Jahr/Einführung</b>	<b>Literaturhinweise</b>
Poly(phenylensulfid)s	1948	21
Poly(benzimidazol)e	1961	22
Polyimide	1962	23-25
Poly(chinoxalin)s	1964	26,27
Poly(amid-imid)e	1965	28
Poly(aryl-sulfon)s [Astrel*3600]	1967	29
Poly(phenylchinoxalin)s	1967	30
Poly(imide)s mit Hexa-Fluorisopropylidengruppe	1968	31

Bismaleimid-Harze	1970	32
Aromatische Polyamide [PRD-49, Kevlar*]	1970	----
Norbornen-terminierte Polyimide (PMR-15)	1972	33
Ethenyl-terminierte Polyamide (Thermid*600)	1974	34
Poly(äther-imid)s (Ultem)	1974	35
Indanhaltiges Polyimid (Matrimid*)	1975	36
Flüssigkristalline Polyester [Poly(4-benzoat) Ekonol*]	1976	37
Poly(ketoimid)e (LARC-TPI)	1976	38,39
Starrer stabförmiger Stoff (PBT, PBI, PBO)	1981 1987	40,41,42
Teilkristalline Polyimide (LARC-CPI, Neue TPI)		
Poly(arylsulfon)e (Radel*c)	1989	----

### 1.2.2 Faktoren, die die Hitzebeständigkeitseigenschaft beeinflussen

Frühere Arbeiten entdeckten zahlreiche Faktoren, die zur thermischen Stabilität von Polymeren beitragen. Einige davon sind die starre Struktur innerhalb der Kette, die primäre Bindungsfestigkeit, die sekundären Bindungskräfte, das Molekulargewicht, die Resonanzstabilisierung, die Molekulargewichtsverteilung und stabile Endgruppen an den Molekülen. Die chemischen Faktoren, die die thermische Stabilität, die mechanischen Eigenschaften und die Zähigkeit dieser Polymere beeinflussen, sind die folgenden [43-46].

#### **1.2.2.2.1 Primäre Haftfestigkeit**

Die primäre Haftfestigkeit ist der wichtigste Faktor, der die Hitzebeständigkeit beeinflusst. Die Bindungsdissoziationsenergie [47, 48] einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung beträgt 350 KJ/mol, die einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung 610 KJ/mol und bei aromatischen Systemen ist sie sogar noch höher. Infolgedessen werden aromatische und heterozyklische Ringe in den thermisch stabilen Polymeren in großem Umfang verwendet. Die Hauptanforderungen an hochtemperaturbeständige Polymere sind ein höherer Erweichungspunkt und Beständigkeit gegen thermische Oxidation. Hinsichtlich der Molekularstruktur können diese Anforderungen auf vielfältige Weise erfüllt werden. Die höhere Haftfestigkeit in anorganischen Polymeren könnte das Potenzial für gute Hochbeständigkeitseigenschaften bieten. Kohlenstoff-Fluor-Bindungen haben eine höhere Haftfestigkeit als Kohlenstoff-Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen; daher sind Fluorpolymere extrem widerstandsfähig gegen oxidativen Abbau. Sie haben auch eine hervorragende Beständigkeit gegen chemische und Lösungsmittelangriffe.

#### **1.2.2.2 Sekundär- oder Van-der-Waals-Bindung**

Das Vorhandensein dieser Kräfte bietet dem Polymer zusätzliche Festigkeit und thermische Stabilität. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen tragen zur molekularen Stabilität bei und beeinflussen die Kohäsionsenergiedichte, was sich auf die Steifigkeit, T<sub>g</sub>, den Schmelzpunkt und die Löslichkeit auswirkt.

Resonanzstabilisierung, Mechanismus der Bindungsspaltung, starre Intra-Kettenstruktur, molekulare Symmetrie (strukturelle Regelmäßigkeit), Verzweigung und Vernetzung beeinflussen ebenfalls die Eigenschaften eines Polymers. Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers werden auch durch die atomare Wechselwirkung zwischen den Kettenatomen beeinflusst. Die

Flexibilität der Ketten, die Fähigkeit von Polymeren zu kristallisieren und die Abstände der polaren Gruppen sind von erheblicher Bedeutung.

Die hitzebeständigen Polymere enthalten oft polare Gruppen, z.B. -SO<sub>2</sub>-, -CO-, usw., die an einer starken intermolekularen Assoziation beteiligt sind. Polymere, die elektronenziehende Gruppen wie z.B. -SO<sub>2</sub>-, -CO- usw. als Verbindungsgruppen enthalten, sind im Allgemeinen stabiler als solche, die elektronenabgebende Gruppen wie -O- enthalten. Die Substitution eines aromatischen oder heterocyclischen Rings im Polymerrückgrat führt zu einer starren Struktur. Die *p-orientierten* aromatischen Polymere weisen im Vergleich zu den *m-orientierten* aromatischen Polymeren eine geringere Löslichkeit und Verarbeitbarkeit auf. Die Vernetzung erhöht die Wärmebeständigkeit eines Polymers und die Verzweigung in einem Polymer führt tendenziell zu einer geringeren thermischen Stabilität.

#### **1.2.2.2.3 Stabilität und Verarbeitbarkeit von Polymeren**

Die meisten hochtemperaturbeständigen Polymere bestehen meist aus aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten. Die chemische Struktur, die ein Polymer thermisch stabil macht, macht es auch schwierig, es wegen seiner begrenzten Löslichkeit und Formbarkeit zu nützlichen Gegenständen zu formen.

Die hohe Steifigkeit und Regelmäßigkeit des Rückgrats bestimmter Hochleistungspolymere führt zu hohen Schmelzpunkten, hoher Kristallinität, geringer Löslichkeit und starker Ketten-Ketten-Wechselwirkung. Daher ist die Verarbeitung von stabförmigen Polymeren oft schwierig. Die Forschung besteht derzeit eher darin, die bekannten thermisch stabilen Polymere umzuwandeln, als neue Klassen zur Verbesserung der thermischen Stabilität zu finden. Mehrere Ansätze wurden verwendet, um die Struktureinheit von stabförmigen Polymeren zu überarbeiten. Sie sind:

1. Einfügen von flexiblen Abstandhaltern in die starren Einheiten.
2. Einsetzen von "gebogenen" oder "Kurbelwellen"-Einheiten entlang des aromatischen Rückgrats.

3. Anbringen von sperrigen Anhängerguppen oder flexiblen Seitenketten am aromatischen Rückgrat.

4. Copolymerisation zur Bildung statistischer oder alternativer Copolymere.

Die thermische Stabilität von Polymeren hängt mit Kristallinität, hoher Steifigkeit und Vernetzung zusammen. Um eine gute thermische Stabilität zu erreichen, sind zu vermeidende Schwachstellen meist alizyklische, Alkylen-, nicht-aromatische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und -NH- Verknüpfungen. Daher sollte ein zufriedenstellendes Gleichgewicht zwischen thermischer Stabilität und Löslichkeit gegeben sein. Carbonsäurederivate (Amid, Imid), Sulfone in der Hauptkette von Polymeren haben sich als gute Versuche erwiesen. Die Einfügung einer aromatischen Seitengruppe zeigt eine gute Löslichkeit, ohne dass die thermische Stabilität verhandelt wird.

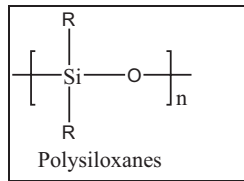
Der Ansatz der neuartigen, technisch fortschrittlichen Polymerentwicklung deckt eine Vielzahl von Bereichen ab. Unter diesen "Hochleistungspolymeren" erfüllen nicht nur ungewöhnliche Anforderungen an die Langzeitbeständigkeit bei erhöhter Temperatur; sie können auch ausgeprägte und unterschiedliche Eigenschaften wie Isoliereigenschaften, Leitfähigkeit, Selbstverlöschung, chemische Beständigkeit und selektive Gasbarriereigenschaften aufweisen. Sie sind in normalen Anwendungen als Folien, Fasern, Klebstoffe, Elastomere und Beschichtungen sowie als Spritzgussmaterialien in einer enormen Anzahl von Bereichen wie Medizin, Automobil, anspruchsvolle High-Tech-Instrumente, Bauwesen, Landwirtschaft und Luft- und Raumfahrt usw. zu finden. Einige der industriell wichtigen Klassen von Hochleistungs- und thermisch stabilen Polymerklassen werden im Folgenden kurz erörtert.

### **1.3 Arten von Hochleistungspolymeren**

#### **1.3.1 Anorganische Polymere**

Die Polymere, die andere Elemente als Kohlenstoff im Grundgerüst enthalten, werden als anorganische Polymere bezeichnet. Es wurden viele Anstrengungen unternommen, um anorganische Polymere herzustellen [49-52].

Silikonelastomere behalten ihre elastischen Eigenschaften über den größten Temperaturbereich und hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen hervorragend bei. Mit der einzigen Ausnahme der Silikonpolymere, *d.h. der* Polysilioxane, die aus folgenden sich wiederholenden Einheiten bestehen, hat jedoch keines eine kommerzielle Bedeutung erlangt. Polysilioxane importieren oft eine schlechte Hydrolysestabilität.



Silizium-Polymere mit R- entweder Methyl- oder gemischten - Phenylgruppen haben sehr niedrige Tg-Werte (etwa -1000C). Die hochmolekularen Silikonkautschuke bieten nicht nur eine gute Hochtemperaturbeständigkeit, sondern auch eine gute Tieftemperaturflexibilität. Vernetztes Silikon hat eine geringe Verwendung als glasverstärkte duroplastische Kunststoffe zur elektrischen Hochtemperaturisolierung und für andere Spezialanwendungen gefunden.

### 1.3.2 Organische Polymere

Seit Ende der 1950er Jahre gab es anhaltend starke Bemühungen, organische hochtemperaturbeständige Polymere zu synthetisieren. Die organischen hitzebeständigen Polymere besitzen Eigenschaften wie hohe Stabilität gegenüber verschiedenen Umgebungen (Lösungsmittel, UV, Chemikalien und Sauerstoff), Dimensionsstabilität bei höheren Temperaturen, die mit anderen Polymeren bei niedrigeren Temperaturen übereinstimmen, sowie hohe mechanische Festigkeit und einen hohen Modul. Die Motivation für hitzebeständige Polymere ergibt sich aus den Bedürfnissen in solchen technologischen Bereichen wie Elektronik und Verteidigung, fortgeschrittene Luft- und Raumfahrzeuge sowie Verbraucheranwendungen.

Die Hauptanforderungen an Hochtemperaturpolymere sind ein hoher Erweichungspunkt und Beständigkeit gegen thermische Oxidation. Der erfolgreichste Ansatz bei der Entwicklung von hochtemperaturbeständigen Polymeren, insbesondere für die wichtigsten Anwendungsbereiche, war die Verwendung von Merkmalen der Polymerkette, die aus Phenylringen, d.h. aus aromatischen Ringen, besteht.

### **1.3.3 Fluorpolymere**

Das Polymer des Tetrafluorethylens wurde von R. J. Plunkeett [53] entdeckt. Kohlenstoff-Fluor-Bindungen haben eine höhere Haftfestigkeit als Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Fluorpolymere sind enorm widerstandsfähig gegen den Angriff der am oxidativen Abbau beteiligten freien Radikale und damit gegen thermo-oxidativen Abbau. Darüber hinaus weisen sie eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Chemikalien und Lösungsmittelangriffe auf. z.B. Polytetrafluorethylen [PTFE]

Zu den Anwendungen von Fluorpolymeren gehören mechanische (Kolbenringe, Dichtungen, Lager), elektrische (Bänder, Koaxialkabel), Antihafbeschichtungen für Kochgeschirr, Teile mit chemischer Beständigkeit (Dichtungen, Rohrauskleidungen, Bänder), selbstschmierende Teile und Mikropulver (verwendet in Kunststoffen, Gliedern, Lacken, Schmiermitteln, Möbeln). Eine einzigartige Anwendung von Fluorpolymeren ist der Schutz der Freiheitsstatue vor Korrosion. Die Anwendungen für Fluorpolymere sind Spezialanwendungen [54]; sie werden jedoch durch ihre hohen Kosten eingeschränkt.

### **1.3.4 Aromatische Polymere**

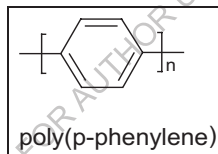
Der erfolgreichste Ansatz für die Konstruktion hochtemperaturbeständiger Polymere, insbesondere für die wichtigsten Anwendungsgebiete als Kunststoffmaterial, war die Nutzung der vorteilhaften Eigenschaften von Polymerketten, die aus verknüpften Benzolringen, d.h. aus aromatischen Ringen, bestehen. Solche Polymere vereinen zwei Hauptanforderungen an die



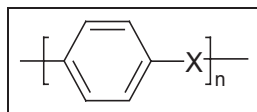
Hochtemperaturbeständigkeit. Erstens weisen sie eine gute Oxidationsbeständigkeit auf, da die C-H-Bindungen der Benzolringe im Vergleich zur aliphatischen C-H-Bindung der Abstraktion durch die sich in der Kette ausbreitenden freien Radikale widerstehen. Es stimmt ungefähr, dass die Anfälligkeit eines Polymers für thermische Oxidation mit seinem Gehalt an aliphatischen C-H-Bindungen korreliert. Zweitens versteift die Integration der Benzolringstruktur in die Polymerkette die Kette und erhöht somit die Tg (und Tm, wenn das Polymer kristallin ist). Der Versteifungseffekt kann jedoch übertrieben sein.

### 1.3.5 Polyphenylene

Die Polymere, die vollständig aus miteinander verknüpften Benzolringen bestehen, *d.h.* Poly-p-Phenylene [55, 56], haben trotz ausgezeichneter Oxidationsbeständigkeit einen Erweichungspunkt von über 500°C und sind daher nicht schmelzverarbeitbar.



Dieses Beispiel zeigt die Notwendigkeit, einen Kompromiss zwischen hohem Erweichungspunkt und ausreichender Verarbeitbarkeit zu erzielen, vorzugsweise durch konventionelle Schmelzverarbeitungstechniken wie Extrusion und Spritzguss. Für Polymere, deren Endanwendung die höchsten Erweichungspunkte erfordert, kann jedoch eine spezielle Verarbeitungstechnik, die der metallurgischen Technik ähnlicher ist, erforderlich sein. Daher sind kommerzielle Polymere, die den erforderlichen Kompromiss erreichen, meist von dieser Art;

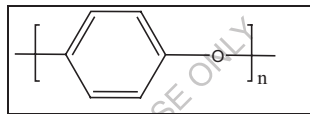


wobei "X" ein Atom oder eine Gruppe von Atomen ist, was der Polymerkette einen gewissen Grad an Flexibilität und damit Schmelzverarbeitbarkeit verleiht. In den meisten handelsüblichen Polymeren sind die Benzolringe durch die *p*-Position miteinander verbunden, wodurch die symmetrischste Strukturart und damit die beste Möglichkeit zur Kristallisation gegeben ist.

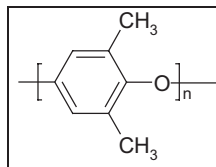
Eine Vielzahl von flexibilisierenden Atomen oder Gruppen ist Amid, Ester, Sulfon, Keto, etc.

### 1.3.6 Polyäther

Äther-Links bieten eine sehr gute Wahl als flexibilisierende Gruppe, da - C - O - C - Link selbst sehr flexibel ist und auch eine hohe Beständigkeit gegen thermische Oxidation aufweist. Das kommerzielle Polyphenylenoxid (PPO)



basiert auf dem 2,6-dimethylsubstituierten Phenol als Ausgangsmonomer, mit einer Tg von 208°C kristallisiert es nicht aus der Schmelze.



Poly (Oxy-2, 6-Dimethyl-1, 4-Phenylen)

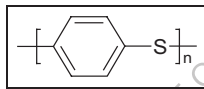
Aromatischer Polyether [57-59] ist relativ neu auf dem Gebiet der technischen Kunststoffe. Die mechanischen Eigenschaften von PPO/Polystyrol-Blends sind deutlich besser als die von jungfräulichem Polystyrol, weshalb solche Blends als technische Kunststoffe zunehmend Interesse finden [60, 61].

In den vergangenen zwei Jahrzehnten hat sich gezeigt, dass aromatische Polyether eine vielseitige Gruppe von Polymeren sind, die als Harze für Hochleistungsverbundwerkstoffe, als thermostabile technische Kunststoffe, als

Basismaterial für die Herstellung von Membranen und als Hochtemperaturklebstoffe nützlich sein können [62,63]. Eine breite Palette von Anwendungen findet sich für modifiziertes Poly(p-phenylenoxid); Automobil (Radabdeckungen, Armaturenbrett, Zierleisten, metallisierte Kühlergrills), Elektrik (Kabelverbindungsrichtungen, Sicherungskästen), Verbraucher und Unternehmen (Computergehäuse, Kühlschrantürverkleidungen, Tastaturrahmen) und Flüssigkeitshandhabung (Ventile, Rohre, Pumpen) usw.

### 1.3.7 Polyphenylensulfide

Eines der wichtigsten Mitglieder der technischen Harze ist Polyphenylensulfid [64], das eine gute thermische und thermooxidative Stabilität aufweist. Es hat die folgende sich wiederholende Einheitsstruktur.



Poly(p-Phenylensulfid)

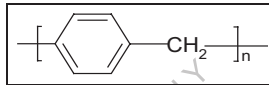
Es kann in Luft mit einer Temperatur von über 200°C für längere Zeit verwendet werden. Poly(p-phenylensulfid) [65, 66] wird durch die Reaktion von Natriumsulfid mit p-Dichlorbenzol in einem polaren Lösungsmittel hergestellt. Polyphenylensulfid (PPS) ist ein hochkristallines Polymer mit  $T_m = 285^\circ\text{C}$  und  $T_g = 85^\circ\text{C}$ . Es wird für den kontinuierlichen Betrieb bei 200-240°C bewertet, wobei PPS zwischen den Polysulfonen und den Polyketonen platziert wird. Es hat eine inhärente Flammbeständigkeit, und seine Stabilität sowohl gegenüber organischer als auch wässriger Umgebung ist ausgezeichnet. Die Anwendung von PPS umfasst industrielle Mischungen mit Fluorkohlenstoffpolymeren, Automobil- und Schutzbeschichtungen.

### 1.3.8 Aromatisch-aliphatische Kohlenwasserstoff-Polymere

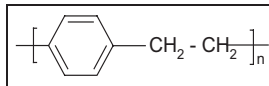
Da es sich bei Polyphenylen mit hohem Molekulargewicht um ein hochgradig unflexibles Material handelt, ist es ungeachtet seiner ausgezeichneten Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit nicht kommerziell nutzbar. Verzweigte

Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und isomeren gemischten Bindungen (H-Harz) wurden jedoch als lösliche, flexible Vorläuferpolymere für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Verbundwerkstoffen mit Glasfasern aus Asbest verwendet, die beim Aushärten bei hoher Temperatur (bis zu 250°C) ein vernetztes Netzwerk bilden. Die maximale Gebrauchstemperatur in Luft beträgt 215°C (kontinuierlich) oder 350°C für kurze Zeiträume.

Verbundene Benzolringe durch die aliphatische Methylene- $(\text{CH}_2)$ -Gruppe sind ein Ansatz zur Einführung der Kettenflexibilität und damit zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit. Das Vorhandensein aliphatischer Gruppen verringert jedoch die Beständigkeit gegen thermische Oxidation.



Das einfachste derartige Polymer ist nicht synthetisiert worden. Polymere vom Typ Poly(p-Xylol) [67, 68] sind als elektrisch isolierende Beschichtungen wertvoll.

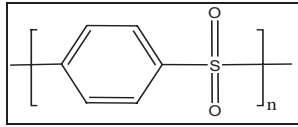


Poly(p-xylylen)s

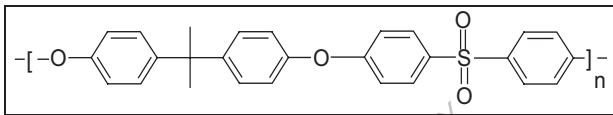
Weitere mögliche Anwendungen sind die Beschichtung von orthopädischen Teilen (Knochenstifte und Gelenkprothesen), um sie biokompatibel zu machen, sowie die Konversion von Archiv- und Artefaktobjekten.

### 1.3.9 Polysulfone

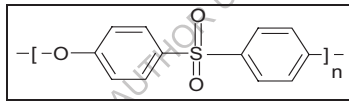
Sie werden durch eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktion zwischen aromatischen Dihalogeniden und Diphenolatsalzen hergestellt [69]. Poly-p-phenylensulfon hat die folgende sich wiederholende Einheitsstruktur.



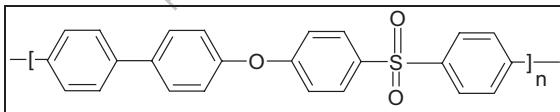
Ein weiteres potenzielles Monomer, das Chlorwasserstoff nicht eliminieren und zum Ziel einer hohen thermischen Stabilität beitragen würde, war 4,4'-Dichlordiphenylsulfon. Der elektronenziehende Charakter der Sulfongruppe aktivierte die Chloride kraftvoll zur Verdrängung durch Nucleophile wie z.B. Phenoxidanionen.



Poly(sulfon)e, PSF



Poly(ethersulfon)e, PESF



Poly(phenyl-sulfon)s, PPSF

Diese Polyethersulfone haben eine Tg im Bereich von 150°C-250°C und sind oxidationsunempfindlich und besitzen eine Kurzzeit-Thermostabilität von bis zu 450°C.

Polyarylethersulfone wurden in der Patentliteratur als neue Materialien angegeben, die in den frühen 1960er Jahren durch eine neuartige Polykondensationsreaktion hergestellt wurden. Der Einfluss der Kettensteifigkeit und Polarität auf die Erhöhung von Tg und Tm in jedem dieser Parameter, die zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur führen, war gut bekannt. Die

Integration des Phenylrings in die Polymerkette war eine bemerkenswerte Methode zur Erhöhung der Kettensteifigkeit. Die Vorhersagekraft des verfügbaren Wissens war jedoch durch seine qualitative Beschaffenheit begrenzt, und es gab ein großes Problem bei der Vorhersage der Erweichungspunkte aromatischer Polymere, da die Beziehung zwischen Kristallisabilität und Molekularstruktur für die Polymere weniger gut bekannt war als für ihre niedermolekularen Analoga.

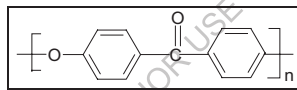
So lagen 1960 genügend Informationen vor, die darauf hindeuteten, dass bei der Suche nach neuen Thermoplasten, die für den Dauereinsatz über 125°C geeignet sind, die Aufmerksamkeit auf Polymere mit verknüpften aromatischen Ringen gelenkt werden sollte. Es zeigt sich nun, dass die Kombination von flexiblen Aryletherbindungen mit polaren Arylsulfon- (oder Keton-) Bindungen eine wirksame Lösung für dieses Problem bietet, aber die Entdeckung dieser Kombinationen ist hauptsächlich auf die Chemie der untersuchten Polykondensationsprozesse zurückzuführen und nicht auf die Vorhersage von Eigenschaften gegenüber Strukturvorhersagen. In diesem Umfeld schien die Synthese neuartiger aromatischer Polymere ein gutes Thema für die Forschung zu sein, da ihr Augenmerk wegen ihrer hohen Polarität auf die Arylsulfonbindung gerichtet war.

Diese Polysulfone haben eine weite Verbreitung als Spritzgussmaterialien gefunden, wenn eine gute Dimensionsstabilität bei erhöhter Temperatur erforderlich ist, z.B. für elektrische Komponenten, einschließlich Leiterplatten, Spulenkörper, Steckverbinder und Relaisanwendungen, die bei hohen Temperaturen arbeiten, z.B. Mikrowellenöfen, Heizlüfter, Haartrockner, Ventile, Pumpen und Lampengehäuse. Die Beständigkeit von Polysulfonen gegen wässrige Umgebung einschließlich Basen, Säuren und Oxidationsmittel ist ausgezeichnet. Ihr Einsatz im Freien ist wegen der relativ geringen UV-Stabilität begrenzt.

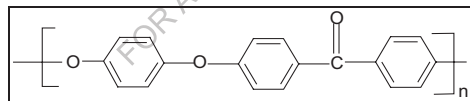
### **1.3.10 Polyetherketone und Polyetheretherketone**

Polyetherketon wurde unabhängig voneinander von ICI und DuPont etwa zur gleichen Zeit wie das analoge Polyethersulfon in den frühen 1960er Jahren als neuartiges Material gemeldet. Auch Union Carbide interessierte sich zu dieser Zeit für Polyetherketone und illustrierte ein Bisphenol mit Polyaryletherketonsulfon und ein Polyaryletherketon.

Die erste Zubereitung von vollständig aromatischen Polyetherketonen wurde von Bonner [70, 71] von DuPont berichtet. Aromatische Polyketone sind der am weitesten entwickelte Typ von aromatischen Polymeren und bieten wahrscheinlich die beste Hochtemperaturbeständigkeit aller schmelzverarbeitbaren thermoplastischen Materialien. Das Aufkommen von Hochleistungsanwendungen hat die Nachfrage nach diesen Materialien erhöht [72, 73]. Polyetherketon (PEEK) ist seit 1978 erhältlich und hat die folgende Wiederholungseinheitsstruktur.



Poly (Ätherketon), PEK



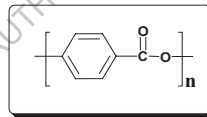
Poly(ether-ether-keton), PEEK

Polyetherketone sind teilkristallin. Sie haben eine brillante Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von wässrigen und organischen Umgebungen. Die Beständigkeit gegenüber wässriger Umgebung entspricht der Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und aggressiver Umgebung, Automobilen (Kolbenteile, Lager), Luft- und Raumfahrt (Strukturkomponenten), Öl und Chemikalien (Pumpen, Kompressoren, Ventilplatten) und elektrisch-elektronischen Anwendungen (Kabelisolierung).

Das Anwendungsgebiet für das Polymer war eine extrudierte Isolierung für Hochleistungskabel und -drähte, Spritzgussteile, Monofilament für Industriebänder und Filter, chemisch beständige Oberflächenbeschichtung und als Matrix in Kabel-Faserverbundwerkstoffen für die Luft- und Raumfahrt. Es wurde auch über eine Sonderklasse des lichtempfindlichen PEEK berichtet.

### 1.3.11 Polyester

Für die Synthese von Polyester stehen potenziell mehrere Kombinationen von Reaktanten und Prozessbedingungen zur Verfügung [74]. Die teilaromatischen Polyester, Poly(butylterephthalat); PBT und Poly(ethylterephthalat); PET, sind als Kunststoffe und faserbildende Materialien gut etabliert. Sie haben jedoch eine begrenzte Hitzebeständigkeit. Der früheste marktfähige vollaromatische Polyester war Ekonol (Polyhydroxybenzoesäure), der kristallin ist und erst oberhalb von 500°C erweicht, weshalb er durch metallurgische Verfahren wie Sintern und Hämmern verarbeitet werden kann. Es kann bei Temperaturen bis zu 320°C als Lagerwerkstoff verwendet werden.



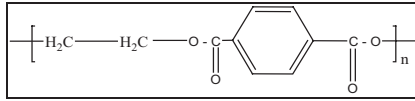
**Polyester**

Vollständig aliphatische Polyester sind aufgrund ihrer niedrigen Schmelztemperaturen und ihrer schlechten hydrolytischen Stabilität nicht von großer industrieller Bedeutung. Aliphatische Polyester mit niedrigem Molekulargewicht werden als Weichmacher und Präpolymerreaktanten bei der Synthese von Polyurethanen verwendet.

### 1.3.12 Poly(ethylterephthalat)

Glasfaserverstärkte spritzgießbare PET-Harze haben sich zu wichtigen technischen Thermoplasten entwickelt. PET wurde erstmals in den 1940er Jahren von J. R. Winfield in England synthetisiert. PET wurde als Faser für Kleidung, als Folie für Verpackung/Isolation und in Getränkeflaschen verwendet.



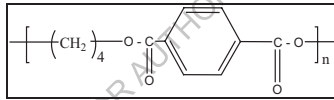


Poly(ethylterephthalat)

Verschiedene Faktoren behielten PET akzeptiert; der wichtigste davon war, dass PET in herkömmlichen wasserbeheizten Formen nicht vollständig kristallisierte. Die ersten kommerziellen technischen PET-Harze für den Spritzguss wurden von Akzo Chemie in Europa und Teijin in Japan eingeführt. Sie verwendeten herkömmliche Nukleierungsmittel wie Talkum. Dies erhöhte zwar die Kristallisationsgeschwindigkeit, erlaubte aber keine vollständige Kristallisation in wasserbeheizten Formen.

### 1.3.13 Poly(butylterephthalat)

Es handelt sich um ein lineares Kondensationspolymer auf der Basis von Terephthalsäure und 1,4-Butandiol. Die absolute Bezeichnung von PBT ist Poly(tetramethylterephthalat), PTMT.



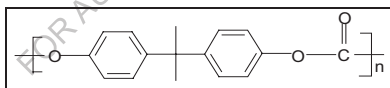
Poly(butylterephthalat)

Es gibt Belege für ein gewisses Interesse an diesen Materialien in Form von Patenten, die ICI im Zeitraum 1957 bis 1962 erteilt wurden und die sich mit der Bildung von PBT aus DMT/1,4-Butandiol und Terephthalsäure/1,4-Butandiol befassen. PBT-Funde, die in Stretchstoffen und Teppichen verwendet werden. Andere Klassen von Polyestern von kommerzieller Bedeutung sind Polycarbonat, ungesättigte Polyester und Flüssigkristallpolyester.

### 1.3.14 Polykarbonat

Es handelt sich um eine besondere Klasse von Polyestern, die von Kohlensäure und Diol abgeleitet sind. Es gibt zwei Hauptklassen von Poly(carbonaten): aromatische und aliphatische. Aliphatische Poly(carbonate) haben keine nennenswerte kommerzielle Verwendung als Thermoplaste

gefunden. Die meisten der aliphatischen Poly(carbonate) sind teilkristalline Materialien mit niedrigen Schmelzpunkten, die normalerweise unter 120°C liegen. Aromatische Polycarbonate wurden erstmals 1898 von A. Einhorn entdeckt. Er reagierte Pyridinlösung von Hydrochinon, Resorcin und Katechin mit Phosgen zur Herstellung von Polycarbonat. Vier Jahre später synthetisierten und berichteten C. Bischoff und A. von Hedenstrom dasselbe unter Verwendung von Trans-Esterifikation, und dann geriet das Thema aromatisches Polycarbonat offenbar in Vergessenheit. Mehr als 50 Jahre später synthetisierten Dr. Herman Schnell bei Bayer A. G. und Brunel im Labor der General Electric Corporation in Schenectady N. Y. unabhängig voneinander aromatisches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol-A. Bisphenol-Polycarbonate haben aufgrund ihrer Eigenschaften, zu denen u.a. hervorragende Dimensionsstabilität, Zähigkeit, Belastbarkeit über einen sehr breiten Temperaturbereich [75-78], ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, Verbrennungsbeständigkeit, Transparenz, hohe Schlagfestigkeit und eine Tg von 149°C etc. gehören, weltweit eine breite Anwendung als "Engineering Plastics" gefunden.

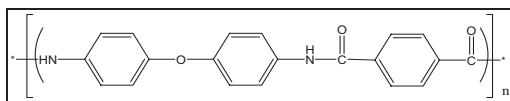


**Bisphenol-A-Polycarbonat**

### 1.3.15 Polyamide

Polyamide sind Polymere mit wiederholten Amidgruppen (-CO-NH-) als integraler Bestandteil der Hauptpolymerkette. Die Polyamide werden im Allgemeinen in zwei Gruppen unterteilt.

a) Aliphatische Polyamide (Nylons), b) Aromatische Polyamide (Aramide).

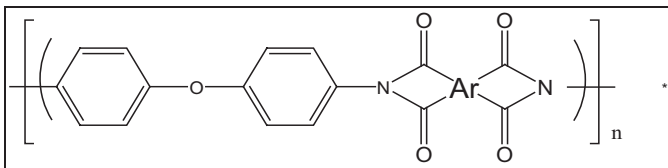


Im Jahr 1974 erhielten die aliphatischen und aromatischen Polyamide von der U.S. Federal Trade Commission eine separate generische Nomenklatur. Die aliphatischen Polyamide werden als Nylons und die aromatischen Polyamide als Aramide bezeichnet [79-81].

Historisch gesehen wurde die Chemie von Polyamiden erstmals 1862 von Harbordt untersucht, und das erste aliphatische Polyamid wurde 1899 von Gabriel und Mass berichtet, während hochmolekulare Polyamide 1933 von Carothers synthetisiert wurden. Aromatische Polyamide sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie Polarität und Wasserstoffbrückenbindung sehr vielseitig einsetzbar und finden als Hochleistungspolymere eine Vielzahl von Anwendungen. Aramide sind schwer entflammbar, hitzebeständig, haben eine hohe Zugfestigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul, sind hochkristallin und einige der Aramide zeigen flüssigkristallines (lyotropes) Verhalten und werden in Membranen, Harzen, Folien, Fasern und Kunststoffen usw. verwendet. [82-84].

### 1.3.16 Polyimide

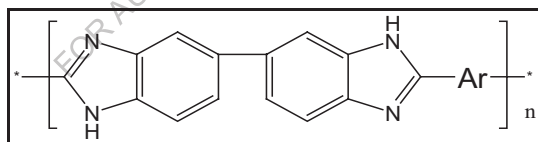
Aromatische Polyimide sind aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Festigkeit, elektrischen Eigenschaften, thermo-oxidativen Stabilität und hohen Strahlungs- und Lösungsmittelbeständigkeit eine bedeutende Klasse von Hochleistungspolymeren. Sie sind Kondensationspolymere, die die Imidgruppe CO-N-CO in ihren sich wiederholenden Einheiten entweder als offene Kette oder als Ringe vereinigen und im Allgemeinen aus der Reaktion von organischen Diaminen mit organischen Tetracarbonsäuren oder deren Dianhydriden abgeleitet sind [85-87].



Bogart und Reshow gewannen 1908 das erste Polyimid, aus 4-Aminophthalsäureanhydrid eine relativ stabile Verbindung, die beim Erhitzen nicht schmolz, sondern bei erhöhter Temperatur Wasser unter Bildung eines polymolekularen Imids entwickelt. Edward und Robinson synthetisierten erste aliphatische Polyimide durch Schmelzfusionsmethode aus aliphatischen Diaminen und Tetra- oder Disäuren/Diestern [88].

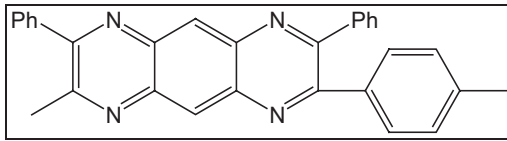
### 1.3.17 Poly(benzimidazol)e (PBI)

Poly(benzimidazole) wurden erstmals 1959 im US-Patent angefochten und dann 1961 in einem wissenschaftlichen Bericht von Vogel und Marvel veröffentlicht, in der Erwartung, dass diese Polymere eine außergewöhnliche thermische und thermo-oxidative Stabilität aufweisen würden [89]. Diese Polymere sind eine Klasse von Polymeren, die hervorragende Eigenschaften wie thermische Stabilität, radioaktive Stabilität, Flammfestigkeit, mechanische und dielektrische Festigkeit und chemische Inertheit aufweisen. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Polybenzimidazole Anwendungen in der Verteidigungsindustrie und in der Luft- und Raumfahrt.



### 1.3.18 Poly(chinoxalin)e (PQ)

Poly(chinoxalin)s sind heterocyclische Polymere, die durch die Friedlander-Reaktion eines Bis(o-aminoaromaterialdehyd/Ketone) mit einem Bis-Keto-Methylen-Reaktanten hergestellt werden [90]. Sie können auch durch Polymerisation von Bis(o-diamin)- und Bis(o-ketoaldehyd)-Reaktanten in m-Kresol synthetisiert werden [91]. Diese Polymere haben eine ausgezeichnete oxidative, thermische Stabilität, Beständigkeit gegen Säuren und Basen, hohe Tg und hohe Festigkeit/Modul.



#### 1.4 Geltungsbereich und Zielsetzung

Aromatische Poly(ether-amid)s, Poly(ester-amid)s usw. sind Klassen von Hochleistungspolymeren, die ausgezeichnete thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften über einen weiten Temperaturbereich aufweisen [92]. Diese Polyamide sind jedoch nur unter extremen Bedingungen verarbeitbar, die ihren Einsatzbereich einschränken. Daher ist eine chemisch/strukturelle Veränderung dieser Hochleistungspolyamide zur Erhöhung der Löslichkeit und Senkung der Übergangstemperaturen bei gleichzeitiger Erhaltung der thermischen Stabilität von besonderem Interesse. Viele Studien sind darauf ausgerichtet, die Verarbeitbarkeit dieser Polyamide durch den Einsatz von strukturell modifizierten Monomeren zu verbessern [93].

Die Mehrzahl dieser Studien beinhaltet drei wesentliche strukturelle Modifikationen zur Veränderung der Eigenschaften: i) Einführung flexibler Seitenketten/-segmente oder Cardo-Gruppen in/ entlang des Polymerrückgrats, die die Kettensteifigkeit verringern, ii) Verwendung von 1,3-disubstituierten anstelle von 1,4-disubstituierten Monomeren oder Verwendung asymmetrischer Monomere, die die Regelmäßigkeit und molekulare Ordnung verringern, und iii) Einführung sperriger Seitensubstituenten, die die Trennung von Polyamidketten unterstützen und die molekulare Packung und Kristallisation behindern.

Unter den verschiedenen oben genannten Methoden der Strukturmodifikation ist die Anbringung von flexiblen Seitenketten entlang des Polyamid-Rückgrats ein besonders interessanter Ansatz [94], da die eigentümliche Struktur der Hauptkette eines solchen Polyamids durch die Anbringung von flexiblen Seitenketten nicht verändert wird. Es wird berichtet, dass die Verwendung von Monomeren, die flexible Seitenketten tragen, starke molekulare

Wechselwirkungen von steifkettigen aromatischen Polyamiden signifikant reduziert, wodurch ein effektiver Kettentrennungseffekt erzielt wird. Im Allgemeinen verbessert eine solche anhängende Gruppe nicht nur die Löslichkeit, sondern trägt auch dazu bei, die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen *durch den* Effekt der "inneren Plastifizierung" zu senken [95-97].

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit war es, die oben erwähnten strukturellen Modifikationen zu nutzen, um einen kumulativen Effekt auf die Eigenschaften der resultierenden Polyamide zu erzielen. Daher konzentrierten sich unsere synthetischen Forschungsbemühungen auf die Entwicklung von Monomeren mit Merkmalen, die die strukturelle Regelmäßigkeit und die Kettenpackung stören und somit den Polyamiden eine verbesserte Verarbeitbarkeit verleihen.

Das Ziel der vorliegenden Forschung war es, Cyclopentanon als Ausgangsmaterial für das Design und die Synthese verschiedener difunktionaler Monomere wie aromatische Diamine und Disäuren zu verwenden. Wichtige Überlegungen beim Design von Monomeren waren: i) die *Meta-Verknüpfung* führt "Knicke" in die Hauptkette ein, die die Steifigkeit des Polyamid-Grundgerüsts verringern und die Packung hemmen, wodurch die Wechselwirkungen zwischen den Ketten verringert werden, was zu einer verbesserten Löslichkeit führt [98], ii) das Vorhandensein eines Cardo-Cyclopentan-Rings zusammen mit dem Polyamid-Grundgerüst reduziert starke molekulare Wechselwirkungen von steifkettigen aromatischen Polyamiden, die einen effektiven Kettentrennungseffekt erzeugt und anschließend zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit beiträgt, iii) die Anwesenheit einer anhängenden Methylgruppe am aromatischen Ring eine Asymmetrie des Polyamidrückgrats bietet, was zu konstitutioneller Isomerie führt, was den abgeleiteten Polyamiden interessante Eigenschaften verleihen könnte [99].

Das zweite Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Auswirkung der Einarbeitung eines Cardo-Cyclopentan-Rings auf die Polyamideigenschaften, wie Löslichkeit und thermische Stabilität.

Ausgehend von diesen Zielsetzungen wurden für die vorliegende Arbeit die folgenden spezifischen Probleme ausgewählt.

1. Synthese von bisphenolhaltiger Cyclopentylidenkardogruppe ausgehend von Cyclopentanon und Phenol oder o-Kresol.
2. Entwurf und Synthese difunktionaler Monomere, *d.h.* aromatischer Diamine und Disäuren ausgehend von oben synthetisierten Bisphenolen.
3. Synthese und Charakterisierung von Poly(ether-amid)s, Poly(ester-amid)s aus den obigen Monomeren, die anhängende Methylgruppen oder Esterbindungen und Cardo-Gruppen mit flexiblen Etherbindungen enthalten, und Untersuchung der Auswirkung des Einbaus dieser Gruppen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zwischen Polyamiden.

## Literaturhinweise

1. (a) Treloar, L.G.R.; Einführung in die Polymerwissenschaft, Wykeham Pub., London, 1970. (b) Ulrich, H.; Einführung in die Industriepolymer, Henser Pub., München, 1982; (c) Young, R. J.; Einführung in die Polymere, Chapman und Hall, London, 1981. (d) Steven, M. P.; "Polymerchemie", Universität Oxford. Presse. N.Y., 1999.
2. (a) Ghosh, P.; Polymer Science and Technology, 2nd Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi; Kapitel 1, 2002. (b) Ghosh, P.; Faserwissenschaft und -technologie, Tata McGraw-Hill, Neu-Delhi; Kapitel 1, 2004.
3. Billmeyer, F. W.; Lehrbuch der Polymerwissenschaft, 3. Auflage, Willy, N. Y., 1994.
4. Nayak, P. L.; Lenka, S.; Lehrbuch der Polymerwissenschaft, 2. Auflage, Kalyani Publishers, New Dehli, Indien, 1994.
5. Dekan, J. A.; E. D., Lange's Handbook of Chemistry; 13. Hrsg., Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P. E.; Wärmestabile Polymere: Synthese und Eigenschaften; New York: Marcel Dekker Inc.; 1980.
7. Dautel, O.J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J-P.; Moreau, J.E.; Parneix, J-P.; J. Mater. Chem. 15, 4446, 2005.
8. Myung-Sup, J.; Tae-Woo, L.; Jingyu, H.; Byung, H.S.; In-Sun, J. Polymer 47, 2670, 2006.
9. Johannes, K.F.; Leistungsstark. Polym. William Andrew Publishers; Norwich NY, 2008.
10. Rubal, M.; Wilkins, C.W.; Cassidy, P.E.; Lansford, C.; Yamada, Y.; Polym. Technol. 19, 1033, 2008.
11. Zhang, B.; Li, W.; Yang, J.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, S. , J.; Phys. C, 113, 7898, 2009.
12. Taube, A. P.; Meier, M. A. R.; Macromol. Chem. Phys., 215, 2135-2137, 2014.



13. Seymour, R. B.; "Polymerwissenschaft vor und nach 1899", *J. Macromol. Sci Chem A.* , 26, 1023, 1989.
14. Morawetz, H.; *Polymere: The origins and growth of a Science*", John Wiley & Son, New York, 1985.
15. Fried, J. R.; "Polymerwissenschaft und Technologie", Prentice- Hall, Indien, 2000.
16. Harris, F.W.; *Einführung in die Polymerchemie*", *J. Chem. Edu.* , 58, 837, 1981.
17. Carothers, W. H.; *Chem. Rev.* 8, 353, 1931.
18. Mandelkern, L.; "An Introduction to Macromolecules", Springer- Verlag, New York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher; "Giant Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Morgen, G.; Tand Drew, H. D. K.; *J. Chem. Slg.* 117, 1456 (1970).
21. Maccalum, A. D.; *J. Org. Chemie*, 13, 154, 1948.
22. Vogel, H.; Marvel C. S.; *J. Polym. Sci.*, 50, 511, 1961.
23. Jones, J. I.; Ochynski, F. W.; Rackley, F. A.; *Chem. und Ind.*, 1686, 1962.
24. Bower, G. W.; Frost, L. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L.; USA. Pat., 3179631, USA. Pat., 3179633 (für Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G. P. de; Sillion, B. J.; *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* , 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K.; Williamson, J. R.; *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* , 2, 209, 1964.
28. Lonerini, D. L.; USA. Pat. 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 8, 2035, 1970.
30. Rogers, E. E.; US. Pat., 335648, (für DuPont) 1967.
31. Farrissey, W. J.; Rose, J. S.; Carleton, P. S.; *Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 9, 1581, 1968.

32. Grundschober, F.; Sambeth, J. S.; US Pat., 3533996, 1970.
33. Serafini, T. T.; Delving, P. R.; Lightsey, G. R.; J. Appl. Polym. Sci., 16, 905, 1972.
34. Landis, A. L.; Bilow, N.; Boschan, R. H.; Apoyi, T. J.; J. Polym. Vorpr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Wirth, J. G.; Heath, P. R.; US Pat., 3838097, 1974.
36. Betman, J. H.; Geresev, W.; Neiditch, D. S.; Mantel . Plast. Chem. Pap. Mett. (Am. Chem. Soc. Div.Org.; Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Wirtschaft, J. H.; Nowak, B. E.; Cottis, S.J.; J. SAMPE, 6, 6, 1970.
38. Bell, V. L.; Stum, B. L.; Gager, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 14, 2275, 1976.
39. Clair, A. K. St.; Clair, T. L. St.; Adv. Mater. Prozess Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F.; Arnold, P. E.; Makromoleküle, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F.; Loo, B. H.; Arnold, P. E.; Makromoleküle, 14, 915, 1981.
42. Hergenrother, P. M.; Wakelyn, N. T.; Havens, S. J.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 25, 1093, 1987.
43. Billmeyer, F. W. Jr.; "Lehrbuch der Polymerwissenschaft" Kap.11 und 12, Wiley-Interscience, New York, 1984.
44. Mark, J. E.; Eiserberg, A. M.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L.; "Physikalische Eigenschaften von Polymeren" Am. Chem. Soc., Wiley, New York, 1984.
45. Sperling, L. H.; "Einführung in die physikalische Polymerwissenschaft" Wiley, New York, 1986.
46. Williams, D. J.; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L.; "Die Stärke chemischer Bindungen" Zweite Auflage. Butter Worths, London, 1958

48. Allcock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; Enzyklopädie der Polymere. Sci. und Engg. Zweite Auflage. Vol-13, John-Wiley und Söhne, New York, 1986.
49. Miller R. D.; Michl; J. Chem. Rev., 89, 1359, 1989.
50. West, R. J.; Organomet. Chemie, 300, 327, 1986.
51. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Limura, M.; J. Mater. Sci., 13, 2569, 1978.
52. Frazer, A. H.; "Hochtemperaturbeständige Polymere" Wiley - Interscience, New York, 1968.
53. Plunkeet, R. J.; J. Chem. Hrsg., 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V.; "Tetrafluoro-Ethylen-Polymere" in der Enzyklopädie Polym. Sci. und Engg. Mark - Interscience, New York, 1989.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B.; Chem. Rev., 87, 357, 1987.
56. Milosevich, S. A.; Saichek, K.; Hinchey, L.; England, W. B.; Kovacic, P.; J. Am. Chem. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M.; Kowalczyk; Makromol. Chemie, 189, 2285, 1988.
58. Heu, A. S.; Adv. Polym. Sci. 4, 496, 1967.
59. Mobley, D. P.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 22, 3203, 1984.
60. Vogtlander, V.; Kunststoffe, 70, 645, 1980.
61. Elias, H. G.; in Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, Vierte Auflage, Band 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldrof, H. R.; Delius, U.; Tonnes, K. U.; Polym. Vorpr., 26., 174, 1988.
63. Vinnikova, N.; Tanny, G. B.; Transport von Wasser und Salzen in sulfonierten Polysulfonmembranen, synthetische Membranen, Bd. I, ACS, Symp. Ser., 153, 352, 1981.
64. Macallum, A. D.; Org. Chemie, 13, 154, 1948.
65. Rajan, C. R.; Nadkarni, V. M.; Ponrathanam, S.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 26, 2581, 1988.

66. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 29, 83, 1989.
67. Lee, C.J.; Wenderlich, B.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 26, 291, 1975.
68. Surendran, G.; Gazicki, M. M.; James, W. J.; Yasuda, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 25, 1481, 1987.
69. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 27, 661, 1989.
70. Bonner, E. H.; USA. Pat., 3065205, 1962.
71. Goodman, I.; Intyre, I. E.; Rusell, W.; Brit. Pat., 971227, 1964.
72. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci., A-34, 929, 1997.
73. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Feeman, J. L.; Hoy, R. L.; Rose, J. B.; Staniland, A.; Polymer, 22, 1096, 1981.
74. Goodman, I.; "Polyester", in "Encyclopedia Polymer Science and Engineering" Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Eds., Vol. 12, 1, Wiley - Interscience, New York, 1988.
75. Odian, G.; "Prinzip der Polymerisation" 2. Wiley Interscience, New York, 1981.
76. Pakull, R.; Grigo, U.; Freitag, D.; "Polycarbonate" RAPRA Rev.Rep., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Polycarbonat-Hochleistungsharz", Adv .mat. Proc., 147, 43, 1995.
78. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 29, 83, 1989.
79. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 66, 1989.
80. Bonner, W. H.; US.Pat.3065205, 1962.
81. Goodman, I.; Meintyre, I. E.; Russell, W. British Pat.921227, 1964.
82. Konno, K.; Vedo, M.; J. Makromol. Sci. 971, 227, 1997.

83. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Freemann, J. L. Hoy, R. L. Rose, J. B.; Staniland. A. Polymer. 22, 1096, 1981.
84. Pakull, R.; Grigo, U.; Fretag, D.; "Polycarbonate" , RAPRA Rev. Rep., 42, 1991.
85. Lazear, N. R.; "Polycarbonat-Hochleistungsharze", Adv. mat. Proc., 147, 43,1995.
86. Bogert, M. T.; Renshaw, R. R.; J. Am. Chem. Soc.30, 1140, 1908.
87. Edwards, W.M.; Robinson, I.M.; US. Pat.2710853, 1955.
88. Edwards, W.M.; Robinson, I.M.; US. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H.; Enzyklopädie der Polymere und Technik. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K; Makromoleküle.14, 480, 1981.
91. Hergenrother, P. M.; Jensen, B. J. Havens, S. J. Polymer. 29, 358, 1988.
92. (a) Fink, J.K.; Hochleistungspolymere, New York: William Andrew Inc.; 2008.
- (b) Marchildon, K.; Macromol. Reagieren. Eng. 5, 22. 2011.
93. (a) Liaw, D.J.; Wang, K.L.; Huang, Y.C.; Lee, K.R.; Lai, J.Y.; Ha, C.S.; Prog. Polym. Sci. 37, 907, 2012.
- (b) Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J.L.; Prog. Polym. Sci. 35.623.2010.
- (c) Iwan, M. A.; Sek, D.; Prog. Polym. Sci. 33, 289,2008.
94. (a) Kim, D.H.; Jung, J.C.; Polym. Stier. 50, 311, 2003.
- (b) Jung, J.C.; Lee, K.H.; Sohn, B.S.; Lee, S.W.; Ree, M.; Macromol. Symp. 164, 227, 2001.
- (c) Ho, K.; Choi, H.; Lee, K.H.; Jung, J.C.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A: Polym. Chemie, 39, 3818, 2001.
95. (a) Mehr, A.S.; Sane, P.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degradierung. Stab. 95, 1727, 2010.
- (b) Mehr, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 46, 557, 2010.

- (c) Mehr, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degradierung. Stab. 95, 837, 2010.
- (d) Mehr, A.S.; Naik, P.V.; Kumbhar, K.P.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 59, 1408, 2010.
96. Sathav, J.R.; Harris, F.W.; Polymer, 36, 4911, 1995.
97. Wang, H.; Shen, Z.; Cheng, S.Z.D.; Harris, F.W.; Polym. Vorpr., 40 (1), 88, 1999.
98. Hang, H.H.; Aromatische hochfeste Fasern, New York: John Wiley und Söhne; Seite 191, 1989.
99. (a) Serna, F.; Garcia, F.; de la Pena, J.L.; Calderon, V.; Gracia, J.M.; J. Polym. Res, 14, 341, 2007.
- (b) Garcia, J.M.; García, F.C.; Serna, F.; J. Polym. Sci. Teil A: Polym. Chem. 41, 1202, 2003.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Kapitel 2: Polyamide

---

Polyamide sind Polymere mit wiederholten Amidgruppen (-CO-NH) als integraler Bestandteil der Hauptpolymerkette, und sie sind die größte und bedeutendste Gruppe der linear-acyclischen Stickstoffpolymere. Polyamide sind eine wichtige Klasse von synthetischen Polymeren, die in der Industrie als Reifencord in Autoreifen, als Membranmaterialien, Flugzeuge, Beschichtungen, in Leiterplatten, Schäumen, Klebstoffen, Verpackungsmaterialien und biomedizinischen Hilfsmitteln weit verbreitet sind. Solche entscheidenden Anwendungen von Polyamiden sind durch die Gestaltung von Polymereigenschaften möglich, die auf die Nutzung bestimmter Funktionen zugeschnitten sind. Da Polyamide häufig durch Kondensationspolymerisation zwischen Disäuren oder Derivaten und Diaminen hergestellt werden, reguliert die geeignete Kombination dieser Komponenten die einzigartigen und bedarfsgerechten Eigenschaften der Endprodukte [1].

Polyamide nehmen unter den synthetischen Hochleistungspolymeren eine bemerkenswerte Stellung ein. Das erste synthetische Polyamid, Polybenzamid, wurde 1862 von Harbordt [2] hergestellt. Das erste kommerziell hergestellte aromatische Polyamid war Poly(m-Phenylen-Iso-Phthalamid) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Nach einigen Jahren führte die Entwicklung der Herstellung von Poly(p-phenylenterephthalamid) Anfang der siebziger Jahre zur Kommerzialisierung des Paraproduktes Kevlar (DuPont) [3,4].

Absolut aromatische Polyamide gelten aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen und thermischen Beständigkeit als organische Hochleistungswerkstoffe. Ihre Eigenschaften ergeben sich aus der aromatischen Struktur und den Amidverknüpfungen, die zu starren, stabförmigen makromolekularen Ketten führen, die *über* starke und stark gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen miteinander interagieren. Sie werden zunehmend als wertvoller Ersatz für Metalle oder Keramiken in derzeit verwendeten Gütern oder sogar als neue Materialien in innovativen technologischen Anwendungen

eingesetzt [5]. Hohe Glasübergangstemperaturen der marktgängigen aromatischen Polyamide, die oberhalb ihrer Zersetzungstemperaturen liegen, und ihre schlechte Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln führen jedoch zu Verarbeitungsschwierigkeiten und schränken ihre Anwendungen ein [6]. Daher hat sich die jüngste Grundlagen- und angewandte Forschung auf die Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit und Löslichkeit konzentriert, um den Bereich der technologischen Anwendungen dieser Materialien zu erweitern.

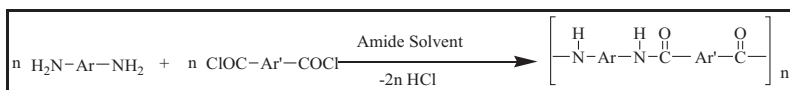
## 2.1 Synthetische Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyamiden

### 2.1.1 Niedertemperatur-Polykondensation eines Diamins und eines Disäurechlorids

Dieses Verfahren wurde von DuPont entwickelt und für die Synthese von Polyamiden mit hohem Molekulargewicht eingesetzt. Die Stufenwachstumspolykondensation eines Diamins und eines Disäurechlorids kann in Lösung oder an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

#### 2.1.1.1 Lösungspolykondensation eines Diamins und eines Disäurechlorids

Bei der Lösungspolykondensation reagieren ein Diamin und ein Disäurechlorid in einem Amid-Lösungsmittel wie DMAc, NMP, HMPA oder Tetramethylharnstoff.



**Schema 2.1** Lösungspolykondensation eines Diamins und eines Disäurechlorids.

Das Amid-Lösungsmittel wirkt auch als Chlorwasserstoffsäureakzeptor, der bei der Reaktion entsteht. Andere polare aprotische Lösungsmittel wie DMSO und DMF können nicht verwendet werden, da sie erheblich mit Säurechloriden reagieren. Das Lösungsmittel sollte eine hervorragende Löslichkeit/Quellbarkeit



des in der frühen Phase der Polykondensation gebildeten Polymers ermöglichen, und die Solvatationseigenschaften von Amid-Lösungsmitteln können typischerweise durch Zugabe von Salzen wie LiCl oder CaCl<sub>2</sub> erhöht werden [7].

### 2.1.1.1.2 Grenzflächenpolykondensation eines Diamins und eines Disäurechlorids

Die Stufenwachstumspolykondensationsreaktion kann auch in einem Zweiphasensystem bei Raumtemperatur *über* Grenzflächenpolymerisation durchgeführt werden. Bei dieser Technik werden die beiden schnell reagierenden Reagenzien in einem Paar nicht mischbarer Flüssigkeiten gelöst, von denen eine vorzugsweise Wasser ist [8]. Die Wasserphase enthält normalerweise das Diamin und typischerweise eine anorganische Base, die andere Phase enthält das Säurechlorid in einem organischen Lösungsmittel wie Toluol, Dichlormethan oder Hexan.

Das Zweiphasensystem wird dynamisch gerührt, um Polymere mit hohem Molekulargewicht zu erhalten.

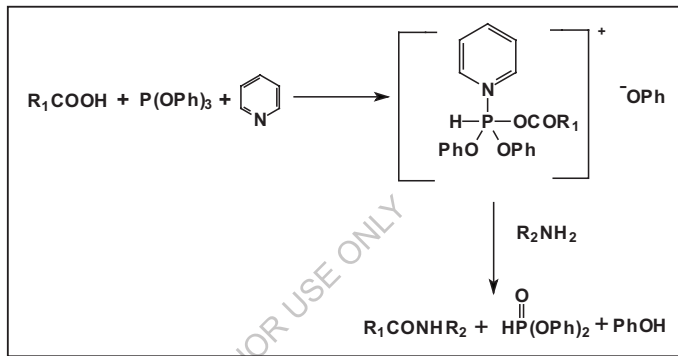


**Schema 2.2** Grenzflächenpolykondensation von Diamin und Disäurechlorid.

Der Unterschied zwischen der konventionellen Stufenwachstumspolymerisation und der Grenzflächenpolymerisation besteht darin, dass bei der Grenzflächenpolymerisation das an der Grenzfläche dispergierende Monomer nur mit dem Ende der Polymerkette reagiert, wodurch ein Polymer mit hohem Molekulargewicht entsteht. Da die benötigte Temperatur niedrig ist, werden die Nebenreaktionen reduziert und es können auch die bei hohen Temperaturen instabilen Polymere synthetisiert werden.

### 2.1.2 Hochtemperatur-Lösungspolykondensation einer Dicarbonsäure und eines Diamins

Diese Technik wurde von Yamazaki et al [9] entwickelt, die die direkte Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diaminen zur Herstellung von Polyamiden beinhaltet. Diese Reaktion umfasst die Bildung eines Komplexes aus einer Säure mit Triphenylphosphit in NMP und Pyridin, der zusätzlich mit Diamin reagiert, um das Produkt zu ergeben.



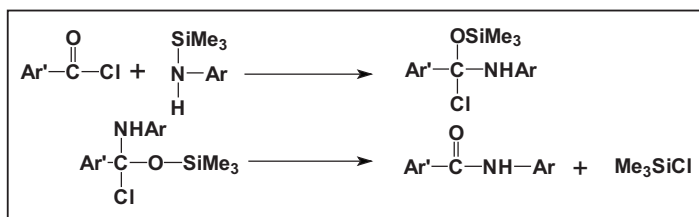
**Schema 2.3** Kondensationsreaktion von Säure und Amin zur Bildung von Amid in Gegenwart von Triphenylphosphit.

$LiCl$  oder  $CaCl_2$  wurde zusammen mit NMP verwendet, um das Molekulargewicht der Polymere zu erhöhen. Die Rolle von  $LiCl$  oder  $CaCl_2$  ist ziemlich kompliziert. Sie können Komplexe mit Pyridin bilden, die löslicher sind als die Salze allein, und NMP mit einem höheren Gehalt an Metallsalz kann im Reaktionsmedium gebildetes Polyamid effizienter lösen, was zu Produkten mit hohem Molekulargewicht führt. Viele Schlüsselfaktoren können das Molekulargewicht des Endpolymers erheblich beeinflussen, wie z.B. (i) die Konzentration der Monomere, (ii) das Lösungsmittel und die Menge an Pyridin im Verhältnis zum Metallsalz, (iii) die Reaktionstemperatur und -zeit, (iv) die Konzentration von  $LiCl$  oder  $CaCl_2$  und (v) das Verhältnis von Triphenylphosphit zu Monomer. Die Hochtemperatur-

Lösungspolykondensationsmethode wurde kürzlich durch die Einführung der mikrowellenunterstützten Polykondensation reformiert. Das konventionelle Heizsystem, d.h. ein temperaturgesteuertes Ölbad, wird durch ein Mikrowellen-Bestrahlungssystem ersetzt, das die Reaktionszeit von 4 h auf etwa 2 min verkürzt [10]. Die mit beiden Verfahren gewonnenen Polymere haben vergleichbare Eigenviskositäten. In jüngster Zeit wurden Anstrengungen unternommen, um die Polykondensation unter Niedrig- oder Hochtemperatur-Lösungsverfahren, bei denen konventionelle Lösungsmittel (DMAc, NMP und Pyridin) durch ionische Flüssigkeiten ersetzt werden, umweltfreundlicher voranzutreiben [11]. Die ionischen Flüssigkeiten haben einen niedrigen Dampfdruck, eine hohe thermische Stabilität, eine hohe Dielektrizitätskonstante und sind hochpolar, was sie geeignet macht, die aromatischen Polyamide zu lösen.

### **2.1.3 Polykondensation eines aktivierten Diamins und einer Disäure**

Die stufenweise Polykondensationschemie wurde in den letzten zwei Jahrzehnten durch die Verwendung von aktivierten Monomeren verbessert. Die Aktivierung der Monomere kann entweder durch Aktivierung der Carbonsäuren, hauptsächlich durch phosphororganische Reagenzien wie Phenyldichlorphosphit (PDCP) [12, 13] oder durch Aktivierung der Diamine durch deren Silylierung [14] erreicht werden. Auch wenn die meisten Bemühungen bei der Herstellung von Polyamiden mit hohem Molekulargewicht auf die Aktivierung der Disäuren gerichtet waren, gibt es einige Berichte über die Aktivierung der Diaminkomponente durch Reaktion mit Trimethylsilylchlorid. Tatsächlich wurden Polyamide mit hohem Molekulargewicht durch Niedertemperatur-Polykondensation eines N-silylierten aromatischen Diamins mit aromatischem Disäurechlorid hergestellt [15-17]. Für die Acylsubstitution eines Säurechlorids durch ein N-silyliertes Amin wurde der folgende zweistufige nukleophile Addition-Eliminierungsmechanismus empfohlen



**Schema 2.4** Kondensationsreaktion von N-silyliertem Amin und Säurechlorid

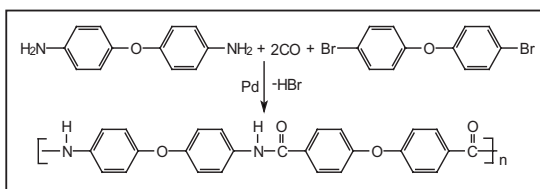
Lozano et.al [18] berichteten über die Bildung silylierter Diamine *in situ* durch Zugabe von Trimethylchlorasilan zu der Diaminlösung, die bei Zugabe von Disäurechlorid Polyamide ergibt. Diese Methode ist besonders nützlich für die Herstellung von Polyamiden aus aromatischen Diaminen mit geringer Reaktivität.

#### 2.1.4 Polykondensation von Diisocyanaten und Dicarbonsäuren

Ein weiterer günstiger Weg für die Herstellung von aromatischen Polyamiden wurde von Simioneseu et al und Onder et al [19] aus einer Kombination von aromatischen Diisocyanaten und Dicarbonsäuren ermittelt. Dieser Weg führt zur direkten Bildung von Polyamiden unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  ohne den Einsatz von Kondensationsmitteln [20]. Über eine großtechnische Herstellung von aromatischen Polyamiden aus 1,3-Phenylendiisocyanat und Isophthalsäure in Gegenwart eines Katalysators wurde berichtet [21]. Polyamide wurden auch durch die Reaktion von aromatischen Diisocyanaten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators synthetisiert [22].

#### 2.1.5 Übergangsmetall-katalysierte Polykondensation von aromatischen Diaminen, Dihalogeniden und Kohlenmonoxid

Polyamide können auch durch palladiumkatalysierte carbonylierende Kopplung von Diaminen und Dihalogeniden hergestellt werden [23].



**Schema 2.5** Übergangsmetall-katalysierte carbonylative Kopplung von aromatischen Diaminen und Dihalogeniden

## 2.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehung in aromatischen Polyamiden

Aromatische Polyamide haben entscheidende Eigenschaften wie hohe Festigkeit, hohe thermooxidative Eigenschaften, geringe Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, hoher Schmelzpunkt, sehr gute Flammbeständigkeit, gute chemische und elektrische Beständigkeit und hohe Feuchtigkeitsrückgewinnungseigenschaften. Die Verarbeitung dieser Polymere in die gewünschte Form ist wegen ihrer geringen Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln problematisch. Aufgrund ihrer hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und hohen Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) ist ihre Verarbeitbarkeit eingeschränkt. Die Polymere mit starren Ketten sind schwieriger zu verarbeiten [24, 25]. Zahlreiche Versuche, die unternommen wurden, um die  $T_g$  zu reduzieren und die Löslichkeit von Polyamiden zu erhöhen, ohne die thermo-mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen, sind im Folgenden aufgeführt.

### 2.2.1 Löslichkeit und thermische Stabilität

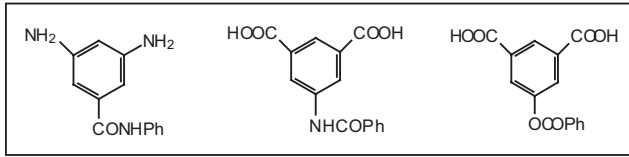
Mehrere Versuche und eine Reihe von Strategien wurden unternommen, um die Löslichkeit von Polyamiden zu verbessern, wie z.B. (1) die Einfügung flexibler Bindungen in das Rückgrat, (2) die Einfügung einer sperrigen Seitengruppe in das Diamin- oder Disäuremonomer und (3) die Verwendung nicht-koplanarer Strukturen und (4) die Verwendung heterozyklischer Monomere [26].

### 2.2.2 Halogen-Substituenten

Die Löslichkeit von Polyamiden verbessert sich, wenn die Anzahl der Halogensubstituenten erhöht wird. Der Einfluss verschiedener Halogensubstituenten auf die Polymereigenschaften ist gut bekannt [27]. Die Integration von Halogensubstituenten entlang des Polymerrückgrats führt zu schwer entflammaren Polymeren. Die Thermostabilität von halogensubstituierten Polyamiden sinkt in der Reihenfolge  $H > F > Cl > Br$ . Diese Reihenfolge hängt mit der Dissoziationsenergie der Bindung zusammen. Eine Erhöhung des Halogengehalts führt in der Regel zu einer Verringerung der Zersetzungstemperatur. Fluorierte Polyamide haben ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften, mechanische Eigenschaften, verbesserte Löslichkeit, verbesserten Schmelzfluss, Flammbeständigkeit und chemische Beständigkeit gezeigt. Die geringe Reaktivität von Tetrafluorterephthaloylchlorid und Tetrafluorisophthaloylchlorid wurde auf die sterische Behinderung durch die nahegelegenen Fluorenatome zurückgeführt [28]. Die Reaktion dieser halogenierten Säurechloride kann mit N-silylierten Diaminen durchgeführt werden, da sie weitaus reaktiver sind als die analogen, nicht substituierten Diamine [15, 16].

### 2.2.3 Andere Substituenten

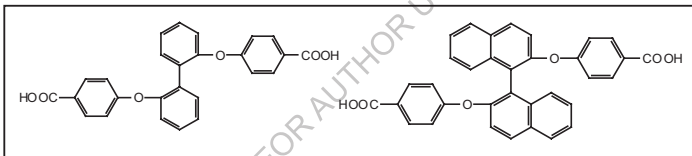
Chaudhari et al. [29] haben in ihrer Untersuchung der Thermostabilität von aromatischen Polyamiden mehrere polare Gruppen in das Polymer eingeführt, z.B.  $-COOH$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ . Sie berichteten, dass die Thermostabilität in der folgenden Reihenfolge abnahm:  $-NO_2 > -COOH$  und  $-OH > -SO_3H$ . Die Verwendung von Isophthalsäure, die  $-NHCOPh$ - und  $-OCOPh$ -Gruppen enthält, und die Verwendung von m-Phenylendiamin, das  $-CONHPh$ -Gruppen enthält, wird ebenfalls berichtet [30-32], um Löslichkeit in hochpolaren Lösungsmitteln zu verleihen, und einige sind in m-Kresol löslich oder quellbar.



Substituierte Monomere für die Polyamidsynthese

#### 2.2.4 Anhängende Alkyl-/Arylgruppen enthaltende Polyamide.

Die hängenden Gruppen wurden in die Hauptkette eingefügt [33-38], als wirksames Mittel zur Erhöhung der Löslichkeit unter Beibehaltung einer guten thermischen Stabilität [39-44]. Cimecioglu und Weiss [45] synthetisierten Polyisophthlamide unter Verwendung von 5-Benzamidoisophthalsäure durch direkte Polyamidierung, was zu löslichen Polymeren ohne Beeinträchtigung der thermischen Eigenschaften führt. Es wurde auch über Polyamide berichtet, die auf substituierten sperrigen Monomeren basieren, die 3, 3'-substituierte Binaphthyl- und Biphenylgruppen enthalten [46].



Benzolringe enthaltende Monomere für die Polyamidsynthese

Biphenyl-2,2'-diyl und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl mit Aramiden können durch Umsetzung von Disäurechloriden von 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)biphenyl und 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)-1,1'-binaphthyl mit aromatischen Diaminen durch Lösungspolymerisation bei niedriger Temperatur hergestellt werden [47]. Sie wiesen eine hervorragende Löslichkeit und hohe Tg auf. Phenyliertes heterocyclisches Diamin wie 2,5-Bis(4-aminophenyl)-3,4-diphenylthiophen und Disäurechloride wurden zur Herstellung von Polyamiden mit höherer Löslichkeit und unter Beibehaltung der thermischen Stabilität verwendet [48-74].

### 2.2.5 Polyamide mit flexiblen Bindungen.

Das Einfügen von flexiblen und polaren Bindungen in das Polymerrückgrat ist einer der Ansätze zur Verbesserung der Löslichkeit ohne erheblichen Verlust an thermischer Stabilität. Es wurden aromatische Polyamide mit Sulfon-, Sulfid- und Ketongruppen hergestellt. Die direkte Polykondensation von Bis(p-phenylthio)-Dibenzoesäure, 4,4'-Sulfonyl-bis(p-phenylthio)-Dibenzoesäure und 4,4'-[Carbonyl-bis(p-phenylthio)-Dibenzoesäure mit mehreren aromatischen Diaminen wurde von Joseph et al. berichtet [59]. Heute ist einer der am weitesten verbreiteten Ansätze zur Verbesserung der Löslichkeit unter Beibehaltung der thermischen Eigenschaften die Einfügung von flexiblen Bindungen in das Polymerrückgrat zusammen mit der Einfügung von sperrigen anhängenden oder Cardo-Gruppen entlang der Hauptkette.

- **Ansätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Polyamiden.**

- i. Einführung von Kardo oder anhängenden aliphatischen Gruppen entlang der Polymerrückgratketten.
- ii. Einfügen flexibler Bindungen wie Äther, Sulfonäther, Sulfon, Siloxan, Carbonyl, aliphatische Bindungen in Polymer-Rückgratknochen.
- iii. N-Alkylierung oder N-Arylierung der Amidgruppen zur Verringerung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Ketten.
- iv. Zufällige Copolymerisation mit kleinen Mengen ortho- und meta-substituierter aromatischer Ringe zur Unterbrechung der Kettenkonformation.
- v. Verwendung von sperrigen asymmetrischen heterozyklischen Monomeren.

### 2.3 Überblick über die Literatur

Das Vorhandensein von Etherresten im Polymerrückgrat verbesserte die Löslichkeit, Verarbeitbarkeit und hydrolytische Stabilität [75]. Dulbnora et.al. [76] stellten Polyamid her, das Paraoxyphenylingruppen in der Hauptkette enthielt, und zeigten, dass die Löslichkeit von Polymeren mit zunehmender

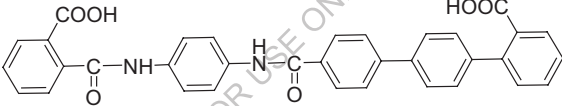
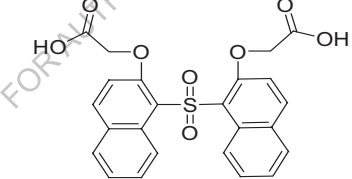
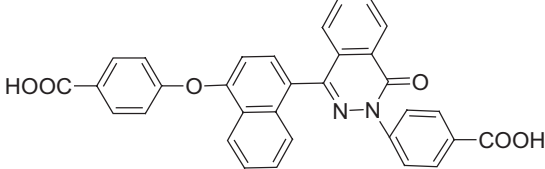
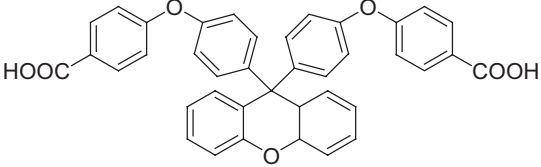


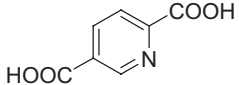
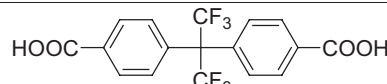
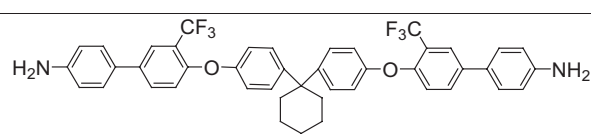
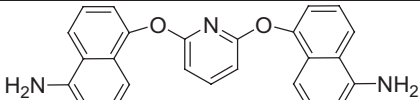
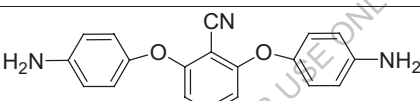
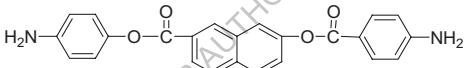
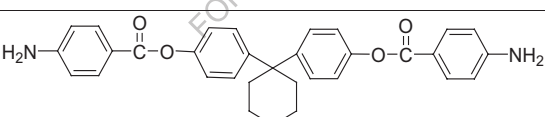
Anzahl von "Oxy"-Gruppen in der Polymerkette verbessert wurde. Über das Polyamid, das Sulfon- und Carbonylgruppen in der Polymerkette enthält, wurde berichtet. Diese Polymere zeigten gute mechanische und thermische Eigenschaften, bessere Löslichkeit und niedrige Tg [77-79]. In ähnlicher Weise verleiht die Einfügung von Sulfonetherverknüpfungen in das Polymerrückgrat eine bessere Löslichkeit, gute thermische Stabilität, überlegene Kettenflexibilität und ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften. Die Einfügung von aliphatischen Einheiten in das Polymerrückgrat verbessert die Löslichkeit des Polymers. Shrinivasan et al. [80] und Mahajan et al. [81] synthetisierten Polyamide mit flexiblen aliphatischen Einheiten im Polymerrückgrat. Lenk et al [82] stellten Polyamide her, die sowohl Ether als auch aliphatische Verknüpfungen im Polymerrückgrat enthielten. Diese Polymere waren amorph und zeigten eine bessere Löslichkeit. Die Existenz von Seitengruppen in der Polyamidkette verbessert die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu den analogen unsubstituierten Polyamiden. Preston et al. [83, 84] synthetisierten aromatische Polyamide mit Carbonsäure-Seitengruppen durch Lösungs- und Grenzflächenpolymerisation. Imai et al [85, 86] stellten die Polyamide unter Verwendung sperriger seitenständiger Phenylgruppen in Diamin- und/oder Dicarbonsäuremonomeren her. Diese Polyamide waren in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Es ist bekannt, dass sich die Tg durch die Einführung einer steifen, stabförmigen Struktur entlang des Polymerrückgrats erhöht. Andererseits verringern geknickte Strukturen wie Meta-Bindungen die Tg-Werte. Guey Sheng Liou [87] synthetisierte lösliche Polyamide mit hoher Tg, indem er eine sperrige und starre Struktur in das Polymerrückgrat und eine flexible Estergruppe in die Hauptkette einführte. Fluorhaltige Polyamide wiesen im Vergleich zu Polyamiden, die andere Halogene enthalten, eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Polymere, die Di- und Trifluoralkylgruppen enthalten, zeigten gute Löslichkeit und thermische Eigenschaften [88, 89]. Einige heterocyclische Gruppen wie 5-

(2-Benzimidazolyl) [90], Benzothiazol [91, 92], Benzoxazol usw. [93] wurden ebenfalls in die Polymerhauptkette eingefügt, um die Eigenschaften der resultierenden Polyamide zu verbessern. Diese Polyamide hatten eine bessere Löslichkeit in polarem Lösungsmittel und zeigten eine verbesserte Hydrophilie, niedrige Tg und gute thermische Stabilität.

Die repräsentativen Beispiele für diese Art von Diaminen und Disäuren mit flexiblen Ether- oder Esterbindungen mit sperrigen Gruppen für die Synthese von Polyamiden sind in **Tabelle 2.1** aufgeführt.

**Tabelle 2.1** Liste der ausgewählten Disäuren und Diamine mit flexiblen Ketten, die zur Synthese von Polyamiden gemeldet wurden

Sr. Nein.	Säuren oder Diamanten	Referen z
1.		229
2.		230
3.		231
4.		232

5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237
10.		238
11.		239

Auf der Grundlage der obigen Struktur-Eigenschafts-Beziehung und einer Literaturübersicht über Polyamid haben wir erfolgreich versucht, eine Carboxyl-Gruppe mit flexiblen Ether- oder Ester- und aliphatischen Bindungen in das Disäure- und Diaminmonomer einzufügen und neue Polyamide mit verbesserten Eigenschaften herzustellen.

#### 2.4 Anwendungen von Polyamiden

Aromatische Polyamide (Aramide) sind hochtemperaturbeständige technische Polymere, die eine gute chemische Beständigkeit, thermische Stabilität und mechanische Eigenschaften aufweisen [98]. Aromatische Polyamide sind

alkalisch und haben im Vergleich zu Nylons und Polyestern eine bessere hydrolytische Stabilität. Aramide haben gute permselektive Eigenschaften und werden als Hohlfaser-Permeationstrennmembranen zur Reinigung von Meer- und Brackwasser oder zur Verdampfung verschiedener Arten von Salzen aus Wasser verwendet [94]. Viele Polyamide mit anhängenden Alkylgruppen wurden hergestellt, um die Selektivität und Permeabilität der resultierenden Membranen zu verbessern [95-96]. Polyamide sind bekannt für Umkehrosmose-Membranen, aber weniger für die Gastrennung [97]. Aromatische Polyamide lassen sich leicht zu Hohlfasern für Hochleistungs-Gastrennungskomponenten verarbeiten.

Polyamide mit anhängenden Alkylgruppen [98-100] wurden als Flüssigkristall-Ausrichtungsschichten verwendet. Polyamide haben auch als lichtemittierende Polymere Anwendung gefunden [101]. Hsiao et al. [101] haben Polyamidfolien auf der Basis von 4,4'-Dicarboxy-4"-N-carbazoyltriphenylamin und verschiedenen aromatischen Diaminen untersucht. Diese Filme zeigten ein mehrfarbiges elektrochromes Verhalten von ursprünglich blassgelber bis grüner und dann blauer Farbe, wenn zahlreiche verschiedene Potentiale angelegt wurden.

Nomex'-Fasern werden als Reifencord in Autokoffern und als Gürtel in schräg und radial angeordneten Gürtelreifen verwendet. Sie werden auch als Fallschirme, Kabel, Körperpanzer in starren, verstärkten Kunststoffen verwendet. Aromatische Polyamide weisen eine hohe Durchschlagfestigkeit und einen hohen spezifischen Durchgangswiderstand auf. Bei erhöhten Temperaturen behalten sie diese Eigenschaften bei und besitzen ein hohes Potenzial zur Verwendung als Hochtemperatur-Dielektrika, insbesondere in Motoren und Transformatoren [102]. Aromatische Polyamidfasern besitzen Flammwidrigkeit, weshalb sie als industrielle Schutzkleidung, Schutzschilde und Schweißerkleidung verwendet werden.

## **Kapitel-2A**

**Synthese und Charakterisierung von Poly(ether-amid)en auf der Basis von Methyl-substituiertem Diamin-Monomer durch Yamazakis Phosphorylierungsmethode.**

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Aromatische Polyamide sind aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Festigkeit und hohen thermischen Stabilität herrliche Hochleistungspolymere [103-107]. Allerdings schränken ihre hohen Erweichungs- oder Schmelztemperaturen und die schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufgrund der hohen Kristallinität und der hohen Steifigkeit des Polymerrückgrats ihre Verarbeitbarkeit und Anwendungen ein [108,109]. Es wurden zahlreiche Ansätze zur Verbesserung der Löslichkeit und Verarbeitbarkeit von aromatischen Polyamiden unter Beibehaltung ihrer hohen thermischen Stabilität skizziert. Zu diesen Ansätzen gehören die Integration von nicht-koplanaren Gruppen in die Hauptkette [110-113], molekulare Asymmetrie [114-125], die Verwendung von *meta-orientierten* Monomeren [126,127], flexible Bindungen [128-133] und sperrige anhängende [134-157] oder Cardo-Gruppen [158-163]. Diese Veränderungen wirken durch Unterbrechung der Kettensymmetrie und -regelmäßigkeit und durch Beendigung der Wasserstoffbrückenbindung, was in der Regel zu einer besseren Löslichkeit und Verarbeitbarkeit führt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese einer Reihe von Poly(ether-amid)en, die einen Cardo-Cyclopentan-Ring und eine anhängende Methylgruppe enthalten, und die Untersuchung der Auswirkung der Einfügung eines Cardo-Cyclopentan-Rings und einer anhängenden Methylgruppe auf die Polymereigenschaften wie Löslichkeit und thermisches Verhalten. So wurde eine Reihe von Poly(ether-amid)s durch Lösungspolykondensation von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan mit kommerziell erhältlichen Disäuren hergestellt, *nämlich* 4,4'-Oxybis(benzoesäure); 4,4'-Hexafluorisopropylidenbis(benzoesäure); 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure und Biphenyl-4,4'-dicarboxyl-Säure. Die synthetisierten Polyamide wurden durch inhärente Viskositätsmessungen, Löslichkeitstests, FT-IR-Spektroskopie,

Röntgenbeugungsdiagramm, thermogravimetrische Analyse (TGA) und Differentialscanningkalorimetrie (DSC) charakterisiert.

Hier haben wir neue Serien von methylsubstituierten Poly(ether-amiden) aus neuem methylsubstituierten Diamin mit kommerziell erhältlichen Disäuren synthetisiert.

## **2A. 1 Versuchsweise**

### **2A. 1.1 Werkstoffe**

Alle Lösungsmittel/Chemikalien wurden vor der Verwendung nach den Standardverfahren gereinigt.

N, N'-Dimethylacetamid wurde 4 Stunden lang über Bariumoxid refluxiert, die Flüssigkeit wurde in einem separaten Rundbodenkolben dekantiert und bei reduziertem Druck über Calciumhydrid destilliert und über Linde-Molekularsieve vom Typ 4 Å gelagert.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde unter Vakuum bei 150°C für 6h getrocknet.

O-Cresol, Cyclopentanon, von Spectrochem gekauft und wie erhalten verwendet.

10% Pd/C, 3-Mercaptopropansäure, Triphenylphosphat, 4,4'-Oxybis(benzoesäure), 4,4'-Hexafluorisopropylidenbis(benzoesäure), 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure und Biphenyl 4,4'-Dicarbonsäure wurden von Sigma Aldrich (USA) gekauft und wie erhalten verwendet.

4-Chlornitrobenzol, das von Spectrochem (Indien) gekauft und wie erhalten verwendet wurde.

Pyridin wurde unter Rückfluss mit festen Kaliumhydroxid-Pellets zurückgespült, fraktioniert destilliert und über Linde-Molekularsieve vom Typ 4 Å gelagert.

N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) wurde durch azeotrope Entfernung von Wasser mit Benzol für 6 h getrocknet, unter reduziertem Druck destilliert und über Linde-Molekularsieve vom Typ 4 Å gelagert.

## **2A. 1.2 Synthese von methylsubstituiertem Diether-Diamin-Monomer**

### **2A. 1.2.1 Synthese von 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclopentan (BHMPC)**

In einen 250-mL-Dreihals-Rundkolben mit HCl-Gas-Tiefenrohr, Rückflusskühler und Magnetrührer wurden 64,80 g (0,60 mol) o-Kresol und 8,4 g (0,1 mol) Cyclopentanon und 0,2 mL 3-Mercaptopropansäure gegeben. Zu dieser Reaktionsmischung wurde trockenes HCl-Gas bei Raumtemperatur geblasen. Die Reaktionsmischung wird in 2 h fest. Die feste Reaktionsmischung wurde in Ethylacetat (600 mL) aufgelöst und durch Waschen mit äquivalenter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung 3 x 200 mL neutralisiert, gefolgt von Waschen mit destilliertem Wasser 2 x 200 mL. Die organische Schicht wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, dekantiert und abdestilliert, um eine viskose Flüssigkeit zu erhalten. Nach Zugabe von Pet-Ether in viskoser Flüssigkeit wurde das feste Produkt abgetrennt. Das Festprodukt wurde mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Schließlich wurde das Bisphenol durch eine Methanol-Wasser-Mischung wieder ausgefällt.

Ausbeute: 15,10 g (65 %) M.P.:140°C

### **2A. 1.2.2 Synthese von 1,1-Bis[4-(4-nitro phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BMNPC)**

In einen 500 mL Dreihals-Rundbodenkolben mit Kalziumchloridschutzrohr, Schutzrohr, Stickstoffgaseinlass und Magnetrührer wurden 11,28 g (0,04 mol) 1,1-Bis-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-cyclopentan (BHMPC) und 12,56 g (0,08 mol) 4-Chlornitrobenzol in 60 mL N, N-Dimethylformamid (DMF) gegeben, dann wurden 11,04 g (0,08 mol) wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluss zurückgeführt. Dann ließ man es bei Raumtemperatur abkühlen und gab Wasser in das Reaktionsgemisch, um das Produkt auszufällen. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen, dann mit Ethylacetat gewaschen und schließlich unter Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 22,86 g (98%),

M.P.: 270°C.

**IR:** 3062 cm<sup>-1</sup> (Aromatisch -CH Dehnung), 2959, 2870 cm<sup>-1</sup> (Aliphatisch -CH Dehnung) 1505, 1346 cm<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub> Dehnung), 1256, 1178 cm<sup>-1</sup> (C-O-C Dehnung).

**<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 8,13 (d, 4H), 7,31 (d, 4H), 7,12 (d, 4H), 6,87 (s, 2H), 2,31(s, 6H), 2,08 (m, 4H), 1,60 (m, 4H).

## **2A. 1.2.3 Synthese von 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC)**

In einen 250-mL-Einhals-Rundkolben mit Rundboden, der mit einem Kalziumchlorid-Schutzrohr und einem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 13,10 g (0,025 mol) des 1,1-Bis-[4-(4-Nitro-3-methylphenoxy)phenyl]cyclopentans (BMNPC) und 0,284 g 10%iges Pd/C und 13,5 g Hydrazinhydrat in 100-mL-75:25-Gemisch aus Ethanol und N,N'-Dimethylacetamid gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 10 h lang bei Rückflusstemperatur gehalten. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels TLC überwacht. Am Ende wurde das Reaktionsgemisch in heißem Zustand filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das erhaltene Filtrat wurde unter starkem Rühren in 500 mL Wasser gegossen, um ein hellgelbes Produkt zu erhalten. Schließlich wurde das Produkt filtriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. BAMPC wurde aus dem DMAc-Wassersystem rekristallisiert.

Ausbeute: 9,86 g (85 %) M.P.: 160°C.

**IR:** 3464, 3377 cm<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub>-Dehnung), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 cm<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 7,28 (s, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,78 (s, 4H), 3,35 (s, 4H), 6,68 (s, 4H), 2,25(s, 10H), 1,70(m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 153,93, 149,80, 143,28, 141,84, 129,79, 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27, 54,64, 38,94, 23,02, 16,55.

### 2A. 1.3 Synthese von Homo-Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

In einen 100-mL-Dreihals-Rundbodenkolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Kalziumchloridschutzrohr und Stickstoffgaseinlass wurden 0,464 g (0,001 mol) 1, 1-bis [4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC), 0,258 g (1 mmol) 4,4'-Dicarboxydiphenylether (ODCA), 0,115 g Lithiumchlorid [5 Gew.-%, bezogen auf Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) und Pyridingemisch] und 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) Triphenylphosphit (TPP), 0,5 mL Pyridin und 2 mL NMP. Die Mischung wurde gut gerührt und die Temperatur langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten auf 100°C erhöht. Die Mischung wurde 3 Stunden lang unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die resultierende viskose Lösung in schnell gerührte 200 mL Methanol gegossen. Das ausgefällte Polymer (HPA-1) wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde durch Auflösen in N, N-Dimethylformamid (DMF) und erneute Ausfällung in Methanol gereinigt. Es wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und unter Vakuum bei 100°C für 6 h getrocknet. Die Ausbeute an Polymer HPA-1 betrug 99% und die Viskosität in DMF 0,45 dL/g.

Die anderen Poly(ether-amid)s HPA -2 bis HPA -4 wurden mit verschiedenen Disäuren nach einem ähnlichen Verfahren synthetisiert.

#### IR-Spektrum

**HPA-1:** 3300 (N-H-Strecke), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, cm<sup>-1</sup>

**HPA-2:** 3429(N-H-Strecke), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165, 750 cm<sup>-1</sup>

**HPA-4:** 3311(N-H-Strecke), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (C-F-Strecke), 1173, 748 cm<sup>-1</sup>

## 2A.2 Ergebnisse und Diskussion

Aromatische Polyamide haben aufgrund ihrer hervorragenden chemischen Beständigkeit, thermischen Stabilität sowie ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften bei der Herstellung von Hochleistungsmaterialien Aufmerksamkeit erregt. Ihre Anwendungen sind jedoch wegen ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und enorm hohen Glasübergangstemperaturen, die eine Verarbeitung durch Spin-Coating oder Thermoformverfahren sehr schwierig machen, begrenzt. Es wurden reichlich Anstrengungen unternommen, um strukturell verbesserte aromatische Polymere mit verbesserter Löslichkeit und Verarbeitbarkeit unter Beibehaltung ihrer hohen thermischen Stabilität herzustellen. Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von Polymeren oft verbessert wird, wenn flexible Bindungen wie [-O-, CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], sperrige Seitengruppen (wie t-Butyl, Methyl, Adamantyl usw.) entlang des Polymerrückgrats verwendet werden. Bei vorsichtiger Wahl des Anteils ist es möglich, die Löslichkeit zu verbessern, ohne dass die thermischen und mechanischen Eigenschaften in großem Maße beeinträchtigt werden.

In diesem Artikel wurde über die Synthese und Charakterisierung von vier neuen Poly(ether-amiden) berichtet, die Cyclopentyliden-Einheiten und eine anhängende Methylgruppe in der Hauptkette enthalten, und zwar aus der Polykondensationsreaktion von 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan mit kommerziell erhältlichen Disäuren, *d.h.* , 4,4'-Oxybis(benzoesäure), 4,4'-Hexafluorisopropylidenbis(benzoesäure), 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure und Biphenyl-4,4'-dicarboxyl-Säure unter Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Triphenylphosphit und Pyridin als Kondensationsmittel. Diese Polymere haben einen aliphatischen Cyclopentylidenanteil, eine anhängende Methylsubstitution und eine Etherverknüpfung in der Hauptkette zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu aromatischen Polyamiden.

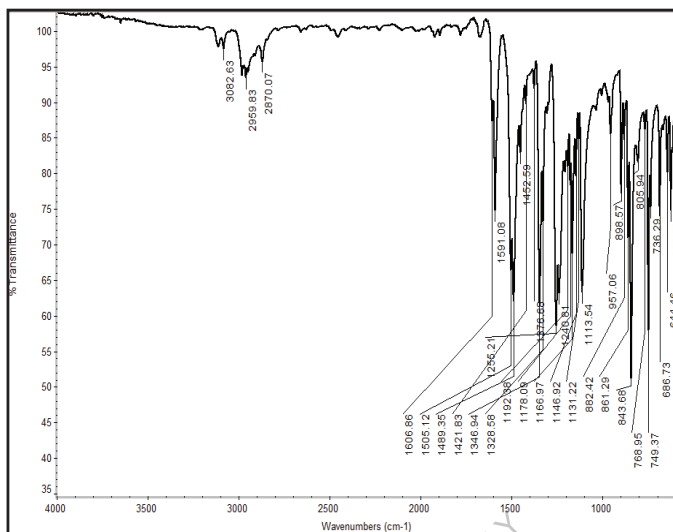
## Synthese von Monomer

### 2A.2.1            Synthese            von            1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

In der ersten Stufe wurde Cyclopentanon mit o-Kresol unter Verwendung von HCl-Gas in Gegenwart von 3-Mercapto-Propansäure als Katalysator umgesetzt, um das Bisphenol (BHMPC) zu erhalten. Das Bisphenol und anschließend das Bisphenol reagieren mit 4-Chlornitrobenzol in Gegenwart von wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, um eine Dinitro-Zwischenverbindung, *nämlich* 1,1-Bis[4-(4-nitro phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BMNPC), zu erhalten. Reines BMNPC wurde durch FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

**Schema 2A.1** skizziert den Weg für die Synthese von Diaminen mit vorgeformten Ätherbindungen.

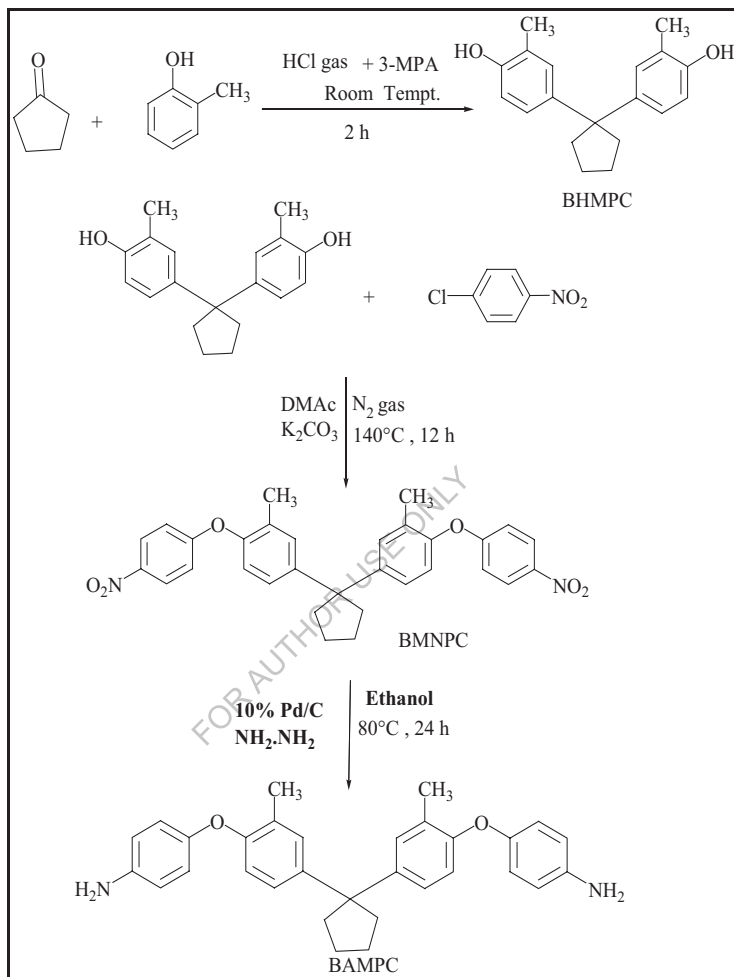
Das FT-IR-Spektrum von BMNPC (**Abb. 2A.1**) zeigte charakteristische Absorptionsbanden bei 1505 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische -NO<sub>2</sub>-Verstreckung) und 1346 cm<sup>-1</sup> (symmetrische -NO<sub>2</sub>-Verstreckung). Die Bande bei 3062 und 2959 cm<sup>-1</sup> wurden der aromatischen -CH-Streckung und der aliphatischen -CH-Streckung zugeordnet. Die Bande bei 1255 und 1178 weist eine C-O-C-Streckung auf, was auf das Vorhandensein von Etherbindungen in der Di-nitro-Verbindung hinweist.



**Abb. 2A.1** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Nitrophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des BMNPC ist in **Abb. 2A.2** dargestellt. Die aromatischen Protonen "h" und "g" erschienen im Bereich von 8,13  $\delta$ , ppm und 7,31  $\delta$ , ppm als Dublett und das entspricht den aromatischen Protonen des Phenylrings, die an die Nitrogruppe gebunden sind. Die aromatischen Protonen "c", "d" und "e" erschienen im Bereich von 7,12  $\delta$ , ppm und 6,87  $\delta$ , ppm als Singulett bzw. Dublett, was den aromatischen Protonen des Phenylrings entspricht, die an den Cyclopentanring gebunden sind. Das Proton "f", flankiert von zwei Methylgruppen, zeigte einen Peak bei 2,08  $\delta$ , ppm als Singulett und die aliphatischen Protonen "a" und "b" erschienen als zwei Multipletts bei 1,60 bzw. 2,31  $\delta$ , ppm.

Im nächsten Schritt wurde BMNPC durch katalytische Hydrierung unter Verwendung von Hydrazinhydrat und Pd-C (10 Gew.-%) zum Diamin, 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) reduziert. Das Rohdiamin wurde durch Umkristallisation aus DMAc-Wasser gereinigt und durch FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  und Massenspektroskopie charakterisiert.



**Schema 2A.1** Synthese von 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

Das FT-IR-Spektrum von BAMPC (**Abb. 2A.3**) zeigte N-H-Streckungsabsorptionsbanden bei 3464 (asymmetrische N-H-Streckung) und 3377  $\text{cm}^{-1}$  (symmetrische N-H-Streckung) und C-O-C-Streckung bei 1223  $\text{cm}^{-1}$

1 und 1122 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 3010 cm<sup>-1</sup> ist auf eine aromatische C-H-Streckung zurückzuführen und die Bande bei 2957 und 2869 cm<sup>-1</sup> auf eine aliphatische C-H-Streckung des Cyclopentananteils.

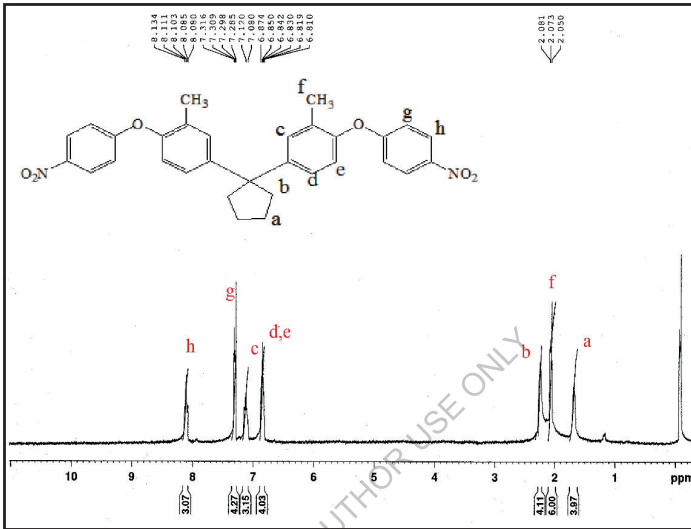
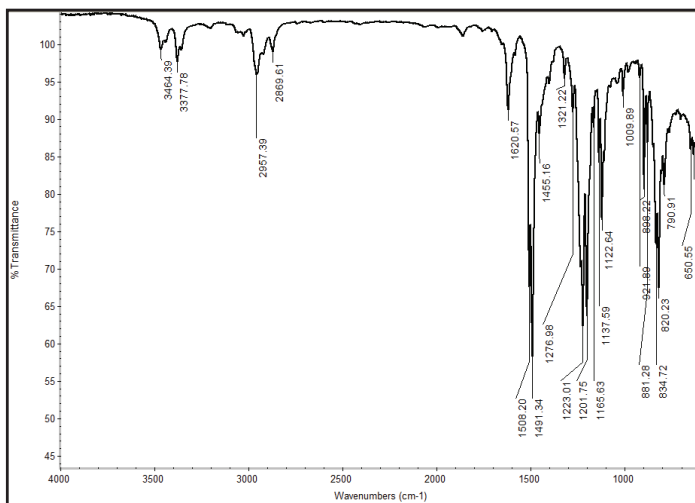


Abb. 2A.2 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,1-Bis[4-(4-nitro phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan



**Abb. 2A.3** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) ist in **Abb. 2A.4** dargestellt.

Die aliphatischen Protonen "a" und "b" wurden für die Methylengruppe des Cyclopentylidenrings bei 1,70 und 2,25 beobachtet  $\delta$ , ppm. Die aliphatischen Protonen "f" bei 2,25  $\delta$ , ppm überlagerten sich mit dem Proton "b" und es entspricht der Methylgruppe, die an den aromatischen Ring gebunden ist. Die aromatischen Protonen "d" und "e" zeigten Peaks bei 6,78 und 6,68  $\delta$ , ppm, die als Dubletten erscheinen. Die aromatischen Protonen "g" und "i" erschienen als Dubletten bei 7,02  $\delta$ , ppm und 7,28  $\delta$ , ppm entsprechend dem an den Cyclopentylidenring gebundenen Phenylring. Das Proton "h" erschien als Singulett bei 7,11  $\delta$ , ppm. Das Signal bei 3,35  $\delta$ , ppm ist auf  $-\text{NH}_2$ -Protonen zurückzuführen.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 1,1-bis [3-Methyl- 4- (4-Aminophenoxy) phenyl]cyclopentan (BAMPC) zusammen mit den Zuordnungen ist in **Abb. 2A.5** dargestellt. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigte vierzehn NMR-Signale zu 14 Typen



verschiedener Kohlenstoffatome. Die NMR-Signale erschienen bei 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27  $\delta$ ; entsprechend den aromatischen CH-Kohlenstoffen. Die tertiären Kohlenstoffatome zeigten Signale bei 153,93, 149,80, 143,28 (C-NH<sub>2</sub>), 141,84, 129,79  $\delta$  und 54,64  $\delta$ , während der CH<sub>2</sub>-Kohlenstoff NMR-Signale bei 38,94, 23,02  $\delta$  zeigte, was den aliphatischen Cyclopentylidenring bestätigte. Der Kohlenstoff zeigte das Signal 16,55  $\delta$ , das die an den aromatischen Ring gebundene Methylgruppe bestätigte.

Das DEPT-Spektrum (Abb. 2A.6) des BAMPC bestätigt auch die Struktur der Aminoverbindung, alle quartären Kohlenstoffe fehlen im Spektrum und die Peaks der CH- und CH<sub>3</sub>-Kohlenstoffe liegen an den Oberseiten bei 129,79, 125,26, 119,80, 116,71, 116,27  $\delta$  bzw. 16,58. Die Peaks von CH<sub>2</sub> erschienen an der unteren Seite bei 38,93, 23,0  $\delta$ .

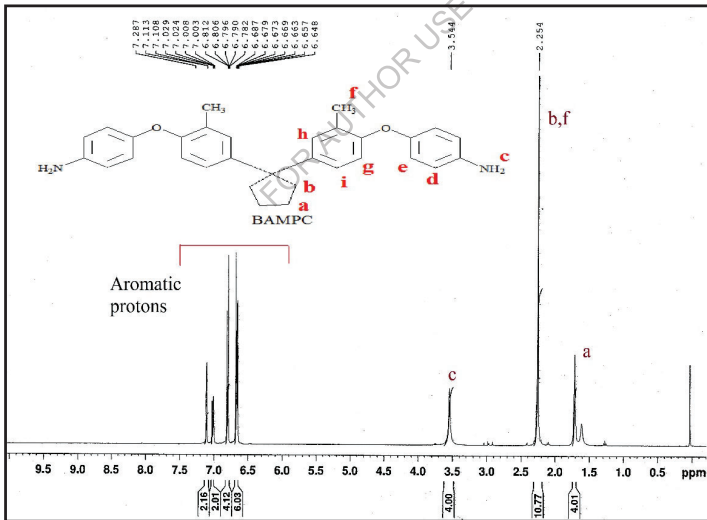


Abb. 2A.4 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan

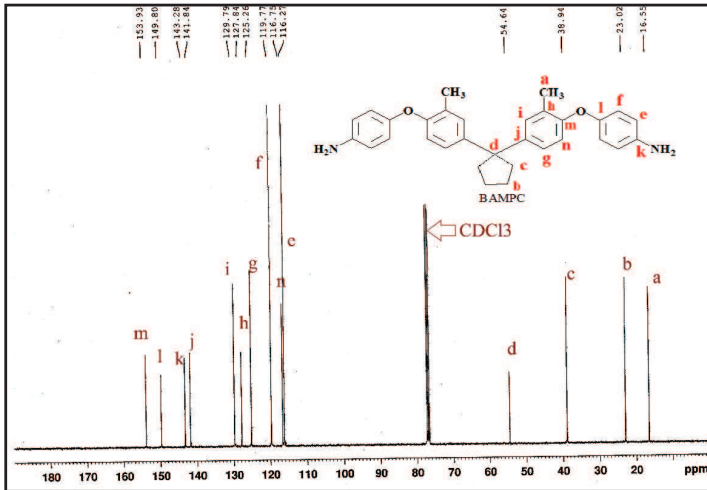


Abb. 2A.5 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan

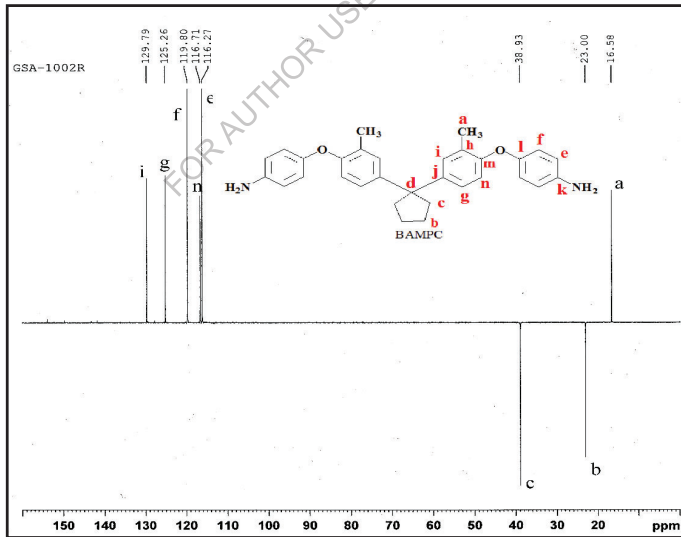
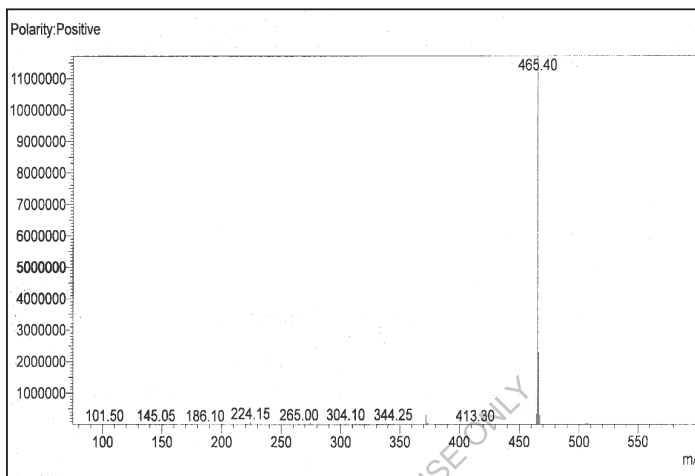


Abb. 2A.6 DEPT-135-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan

Das Massenspektrum von (Abb.2A.7) BAMPC zeigte einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  465 entsprechend dem Molekulargewicht von BAMPC.



**Abb. 2A.7** Massenspektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan

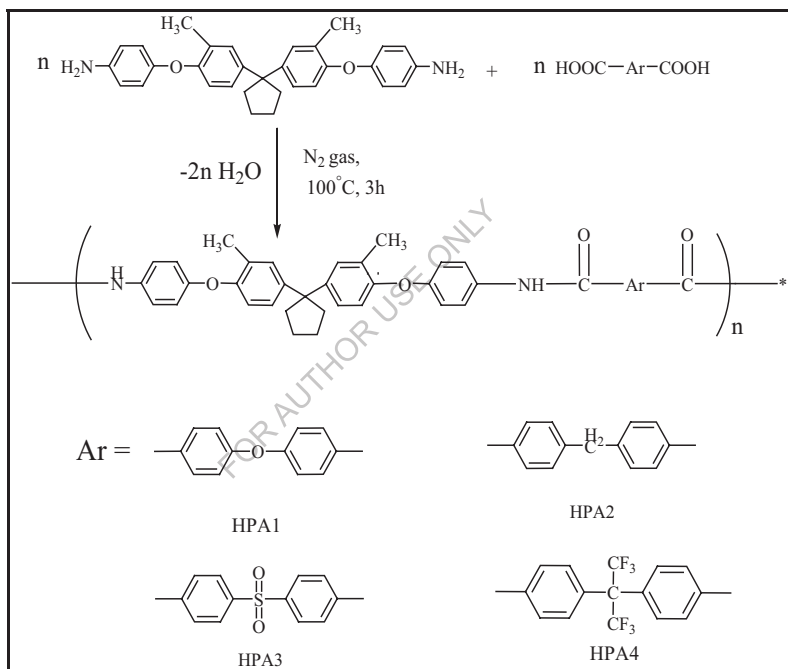
## Synthese von Polymer

### 2A.2.2 Synthese von Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis[4-(4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl)cyclopentan

Wie in **Schema 2A.2** dargestellt, wurde eine Reihe neuer aromatischer Polyamide durch Yamazakis direkte Phosphorylierungs-Polykondensation von 1,1-Bis[4-(4-amino phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan mit verschiedenen aromatischen Disäuren in lithiumchloridhaltigem NMP unter Verwendung von Triphenylphosphit und Pyridin als Kondensationsmittel synthetisiert.

Die von Yamazaki et al. berichtete direkte Polykondensationstechnik ist eine gut akzeptierte und sehr wertvolle Labormethode für die Synthese von Polyamiden [164-166]. Diese Methode beinhaltet die Eintopf-Polykondensation von aromatischen Diaminen mit aromatischen Disäuren in Gegenwart eines Arylphosphits wie Triphenylphosphit und einer organischen Base wie Pyridin.

Die Zugabe von anorganischen Salzen wie LiCl erhöht die Löslichkeit des Polymers und maximiert die erreichbaren Molekulargewichte. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, dass sie die Verwendung von feuchtigkeitsempfindlichen Disäurechloriden vermeidet. Die Polykondensationsreaktionen wurden bei 100°C für 3h durchgeführt. Die Polymerisationen waren während der gesamten Reaktion homogen und lieferten viskose Polymerlösungen. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in **Tabelle 2A.1** zusammengefasst.



**Schema 2A.2** Synthese von Polyetheramiden aus 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

**Tabelle 2A.1** Ausbeute und Viskosität von Poly(ether-amid)s

Polymer	Monomere		Ertrag in	Inhärente Viskosität
	Diamant	Diacids		

				dL/g <sup>a</sup>
<b>HPA-01</b>	BAMPC	ODCA	99	0.45
<b>HPA-02</b>	BAMPC	BPDCa	99	0.41
<b>HPA-03</b>	BAMPC	DEZA	95	0.50
<b>HPA-04</b>	BAMPC	6-FDCA	99	0.46

<sup>a</sup>Inhärente Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 0,5% (W/V) in DMF bei 30°C

gemessen

Die inhärenten Viskositäten von Polyamiden lagen im Bereich von 0,41-0,50 dL/g, was auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis relativ hohem Molekulargewicht hinweist. Harte, transparente und flexible Folien aus Polyamiden konnten aus ihren DMF-Lösungen gegossen werden.

### Strukturelle Charakterisierung

Die Bildung von Polyamiden wurde durch FT-IR-Spektroskopie bestätigt. **Abb. 2A.8** zeigt das FT-IR-Spektrum von Polyamid HPA-1, abgeleitet von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan und 4,4'-Oxybis(benzoesäure). Die Polyamidbildung wurde durch die -NH-Streckfrequenz als breites Band um 3300 cm<sup>-1</sup> charakterisiert. Aufgrund der Wasserstoffbindung verschob sich das >C=O-Streckschwingungsband zu einer niedrigeren Wellenzahl und erschien bei 1648 cm<sup>-1</sup>.

Das Polymer HPA-4 (Abb.2A.9) zeigte ähnliche Absorptionsbanden, die leicht zur Seite der niedrigeren Frequenz verschoben sind, nämlich bei 3311 (N-H-Streckung), 1492 (N-H-Biegung), 1660 cm<sup>-1</sup> (Amid C=O-Streckung).

Das Verschwinden der Peaks von -COOH & -NH<sub>2</sub> und das Auftreten von Amidcarbonyl- & -NH-Peaks bestätigt die Bildung von Polyamiden.

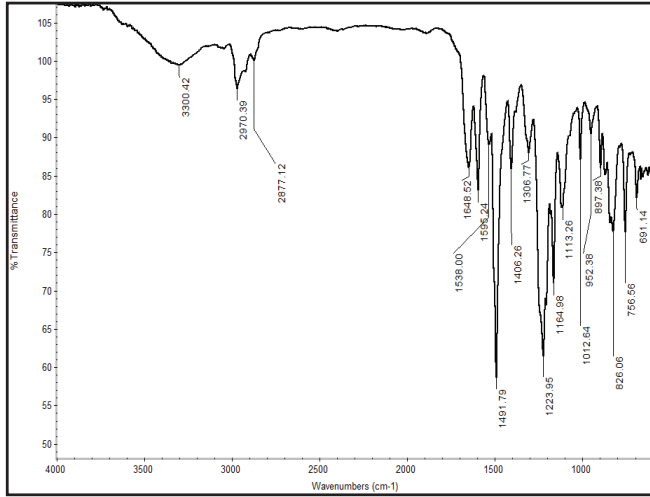


Abb. 2A.8 FT-IR-Spektrum von HPA-1

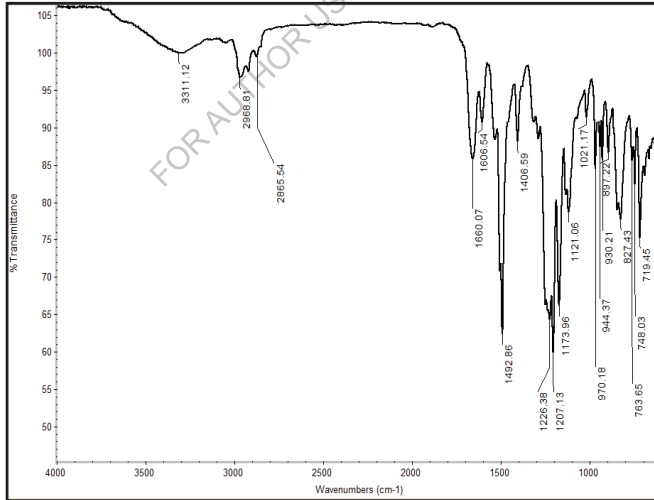


Abb. 2A.9 FT-IR-Spektrum von HPA-4

## 2A. 2.3 Eigenschaften von Poly(ether-amid)

### Löslichkeit von Polyamiden

Die Löslichkeit von Polyamiden wurde in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von 3 Gew.-% getestet, und die Daten sind in Tabelle 2A.2 zusammengefasst.

**Tabelle 2A.2** Löslichkeitsverhalten von Poly(ether-amid)s

Polymer	Lösungsmittel								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HPA-01	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-02	+	+	-	+	+	+	-	-	+
HPA-03	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-04	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : löslich;                      - : bei Erwärmung unlöslich;                      ± : schwer löslich

Polyamide waren entweder bei Raumtemperatur oder bei Erwärmung in DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-Kresol und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löslich. Dagegen wurden Referenzpolyamide, die von starren Disäuren wie Biphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure oder Terephthalsäure mit 1,3-Phenylendiamin abgeleitet sind, in den oben genannten Lösungsmitteln als unlöslich bezeichnet [167-169]. Die im Vergleich zu Referenzpolymeren verbesserte Löslichkeit von Polyamiden mit Cardo-Cyclopentylidenring und anhängender Methylgruppe konnte auf das Vorhandensein von Cyclopentanring und Methylgruppe zurückgeführt werden. Der Cardo-Cyclopentyliden-Ring und die anhängende Methylgruppe entlang des Polymerrückgrats reduzieren starke molekulare Wechselwirkungen von steifkettigen aromatischen Polymeren erheblich und erzeugen einen effektiven Kettentrennungseffekt, der ihre enge Kettenpackung verhindert und das freie

Volumen erhöht. Die gestörte Packung der makromolekularen Ketten erleichtert die Diffusion von kleinen Lösungsmittelmolekülen, was zu einer Verbesserung der Löslichkeit führt.

### Thermische Eigenschaften

Das thermische Verhalten von Polymeren wurde mit Hilfe der dynamischen Thermogravimetrie und der Differential-Scanning-Kalorimetrie bewertet. **Tabelle 2A.3** enthält die thermischen Daten wie Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), Anfangszersetzungstemperatur (T<sub>i</sub>), Temperatur für 10 % Wt. Verlust (T<sub>10</sub>) und Restgewicht bei 900°C.

**Tabelle 2A.3** Physikalische Eigenschaften von Poly(ether-amid)s

Polymer	Thermisches Verhalten <sup>b</sup>			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	Restliche Gew.-% bei 900°C	T <sub>g</sub> °C
<b>HPA-1</b>	297	448	16	225
<b>HPA-2</b>	285	401	25	240
<b>HPA-3</b>	285	472	33	245
<b>HPA-4</b>	283	457	29	196

<sup>b</sup> Temperatur, bei der der Beginn der Zersetzung von TG mit einer Aufheizrate von 10°C/min aufgezeichnet wurde.

T<sub>g</sub>- Glasübergangstemperatur, bestimmt bei zweiter Erwärmung durch DSC bei einer Aufheizrate von 10°C/min

T<sub>d</sub> - Temperatur der 10%igen Zersetzung

T<sub>i</sub> - Anfängliche Zersetzungstemperatur.

Die thermische Stabilität von Polyamiden wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bei einer Aufheizrate von 10°C/min unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. TG-Kurven von Polyamiden sind in **Abb. 2A.10** dargestellt.

Die Werte der 10%igen Zersetzung (T<sub>d</sub>), die aus TG-Kurven für Polyamide erhalten wurden, lagen im Bereich von 401-472°C



was auf ihre gute thermische Stabilität hinweist, die offensichtlich auf die Struktur von Diamin- und Disäuremonomeren zurückzuführen ist. Entlang der Reihe von Polyamid maximalen Td-Wert für HPA-3 erhalten, die auf die Struktur der Disäure zurückzuführen ist. Der Gewichtsrückstand von Polyamiden beim Erhitzen auf 900°C in Stickstoff lag im Bereich von 16-33%.

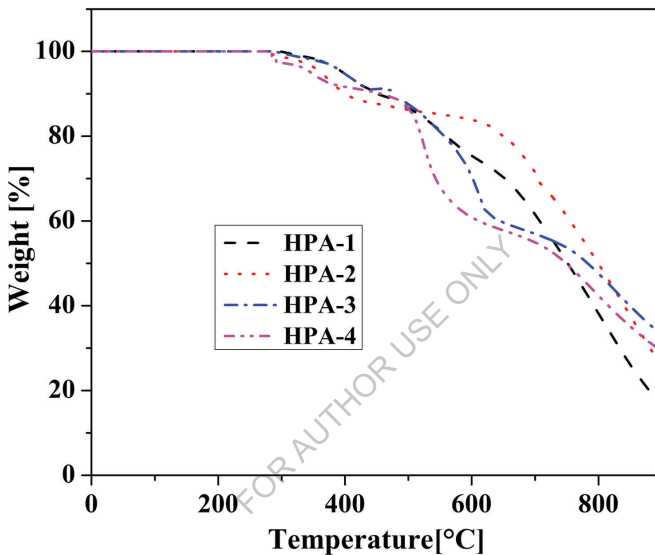


Abb. 2A.10 TGA-Kurve der Polyamide HPA-1 bis HPA-4.

Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der Polyamide wurde mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bewertet.  $T_g$ -Werte wurden aus zweiten Heizscans von Polyamidproben bei einer Heizrate von 10°C/min erhalten. Die DSC-Kurven sind in Abb. 2A.11 wiedergegeben, und die  $T_g$ -Werte sind in Tabelle 2A.3 angegeben.

$T_g$  von Polyamiden mit Cardio-Cyclopentyliden-Anteil lagen im Bereich von 196°C-245°C. Die zunehmende Ordnung der  $T_g$  entspricht einer Zunahme der Steifigkeit der Disäure. Das Polyamid HPA-4 zeigt den niedrigsten  $T_g$ -Wert

(196°C) aufgrund von Trifluormethylsubstituenten des Diaacidmonomers, die die Kettenpackung behindern und das freie Volumen vergrößern. Das HPA-3 wies den höchsten Tg-Wert (245°C) unter den Polyamiden auf, was auf die Struktur der Disäure zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse sind vernünftig und können auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der Cardo-Cyclopentyliden-Anteil und die anhängenden Methylgruppen entlang der Polymerhauptkette, die als interner Weichmacher fungiert, das freie Volumen vergrößern und dadurch die Segmentmobilität erhöhen, was zu einer Verringerung der Tg führt. Ein großer Unterschied in der Tg und der Zersetzungstemperatur von Polyamiden bietet ein breites Verarbeitungsfenster.

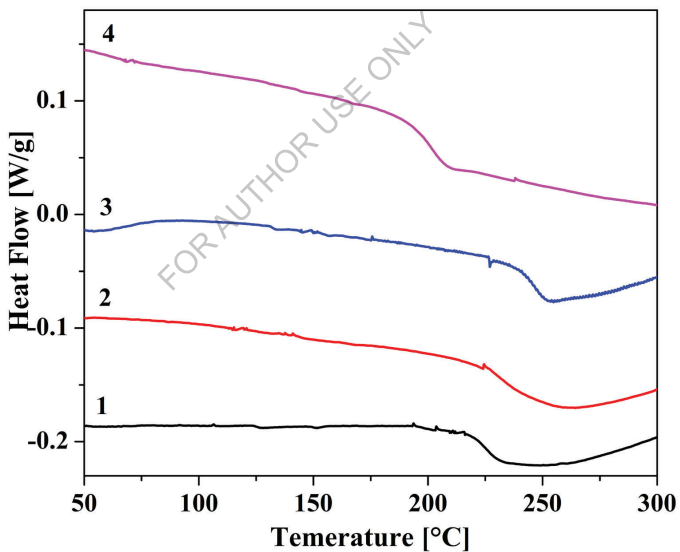


Abb. 2A.11 DSC-Kurve der Polyamide HPA-1 bis HPA-4.

Röntgendiffraktogramme von Polyamiden, die von 1,1-Bis-[4-(4-Amino-3-methylphenoxy)phenyl]cyclopentan und aromatischen Disäuren abgeleitet sind, sind in Abb. 2A.12 dargestellt.

Röntgendiffraktogramme aller Polymere zeigten einen breiten Halo im Weitwinkelbereich (bei etwa  $2\theta \approx 20^\circ$ ), was darauf hinweist, dass alle Polymere amorpher Natur waren. Dieses Ergebnis konnte durch das Vorhandensein der anhängenden Methylgruppen und des Cardo-Cyclopentyliden-Anteils im Polymerrückgrat erklärt werden, die die Packung der Polymerketten behinderten und die intermolekularen Kräfte verringerten, was in der Folge zu einer Abnahme der Kristallinität führte. Dieses Verhalten wurde durch die Löslichkeit der Polymere gut unterstützt.

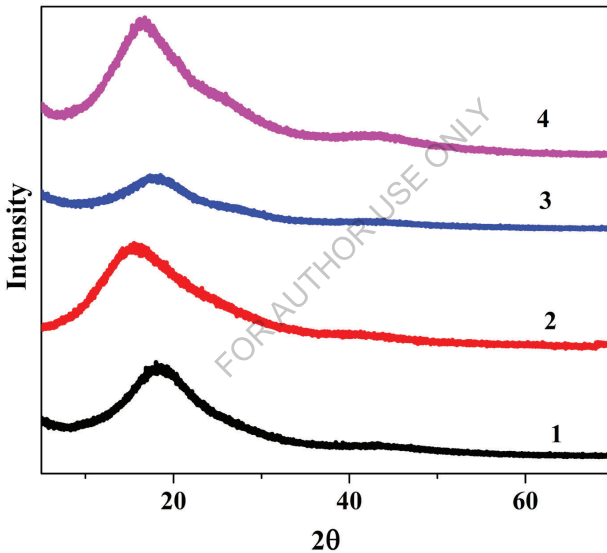


Abb. 2A.12 XRD-Kurve von Poly(ether-amid)s HPA-1 bis HPA-4

### 2A.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Auf der Grundlage der vorgestellten Ergebnisse wurden folgende Zusammenfassung und Schlussfolgerungen gezogen.

- Neuartiges Monomer; 1, 1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC), wurde synthetisiert und durch

physikalische Konstante, IR-, NMR- und Massenspektrotechniken charakterisiert.

- Eine Reihe neuer Polyamide (HPA-1 bis HPA-4) mit anhängender Methylgruppe und Cardo-Cyclopentyliden-Anteil wurde durch die direkte Polykondensation von 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan und aromatischen Disäuren synthetisiert.
- Die inhärenten Viskositäten der neuen Polyamide lagen im Bereich von 0,41-0,50 dL/g, was auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis hohem Molekulargewicht hinweist.
- Es wurde festgestellt, dass Polyamide in DMF, DMAc, DMSO, NMP und *m*-Kresol bei Raumtemperatur oder bei Erwärmung löslich sind. Dies deutet darauf hin, dass der Einbau einer anhängenden flexiblen Methylgruppe, einer Etherverknüpfung und eines Cardo-Cyclopentyliden-Anteils zu einer signifikanten Verbesserung der Löslichkeit von Polyamiden führt.
- Harte, transparente und flexible Folien aus den Polyamiden konnten aus DMAc-Lösung gegossen werden.
- Weitwinkel-Röntgenbeugungsmuster zeigten an, dass Polyamide mit anhängenden Methylgruppen und Cardo-Cyclopentyliden amorpher Natur waren.
- Die Td-Werte für Polyamide lagen im Bereich von 401-472°C, was auf eine gute thermische Stabilität von Polyamiden hinweist.
- Die Tg-Werte von Polyamiden lagen im Bereich von 196-245°C. Der Rückgang der Tg-Werte von Polyamiden konnte auf das Vorhandensein von Cardo-Cyclopentyliden-Anteilen, anhängenden Methylgruppen sowie kommerziell in der Polymerisation verwendeten Disäuren zurückgeführt werden.

- Ein großer Unterschied in der Tg und der Zersetzungstemperatur von Polyamiden bietet ein breites Verarbeitungsfenster für diese neue Serie von Polyamiden.

FOR AUTHOR USE ONLY

## **Kapitel-2B**

*Synthese und Charakterisierung von Co-Poly(ether-amid)s auf der Basis von methylsubstituierten Diaminmonomeren durch Niedertemperatur-Polykondensationsverfahren.*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

---

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Bemühungen darauf konzentriert, die Verarbeitbarkeit und Löslichkeit von Polyamiden durch chemische Veränderung ihrer Struktur zu verbessern. Diese strukturellen Umformungen können entweder durch die Herstellung neuer Diamine oder durch die Synthese neuer Disäuren, die schließlich das Rückgrat des Polymers bilden, herbeigeführt werden. Frühere Studien haben berichtet, dass die Integration von Cardo-Gruppen wie Cyclododecyliden [170,171], Adamantin [172,173], Tricyclo [5.2.1.0], Decan [174,175], *tert-Butylcyclohexyliden* [176] in das Rückgrat von Polyamiden zu Polymeren mit verbesserter Löslichkeit unter Beibehaltung einer hohen thermischen Stabilität führt. Über die Synthese und Charakterisierung von Co-Poly(ether-amid)en ausgehend von neu hergestelltem Cardo-Diamin-Monomer, nämlich 1, 1-Bis[4-(4-amino phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) und kommerzieller IPC/TPC wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

## **2B. 1 Versuchsweise**

### **2B.1.1 Werkstoffe**

Isophthaloylchlorid (IPC) und Terephthaloylchlorid (TPC) wurden von Sigma Aldrich gekauft und wie erhalten verwendet.

Lithiumcarbonat unter Vakuum bei 150°C für 6 h getrocknet.

### **2B. 1.2 Synthese von methylsubstituiertem Diether-Diamin**

Dasselbe Monomer Diether-Diamin, d.h. 1,1-Bis[4-(4-amino phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan, das in Unternummer 2A.1.2 synthetisiert wurde, wurde für die Synthese von Co-Poly(ether-amid)s verwendet.

### **2B. 1.3 Synthese von Co-Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan**

In einen 100-mL-Dreihals-Rundbodenkolben mit Magnetrührer, einem Stickstoffgaseinlass, einem Kalziumchloridschutzrohr und einem Schutzrohr wurden 0,464 g (0,001 mol) 1, 1-Bis[4-(4-amino phenoxy)-3-

methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) und 3 mL trockenes DMAc in den Kolben gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre gerührt, bis die Auflösung abgeschlossen war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer Eis-Salz-Mischung auf  $-15^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann wurden 0,203 g (0,001 mol) Terephthaloylchlorid in zwei Chargen zugegeben und für 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 12 h bei Raumtemperatur unter Rühren aufbewahrt. Die Reaktionsmischung wurde mit 0,075 g (0,00104 mol) Lithiumcarbonat neutralisiert und 20 Minuten lang auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurde es unter Vakuum entgast und das Polymer durch Gießen einer viskosen Polymerlösung in einen Überschuss von schnell gerührtem Methanol ausgefällt. Das ausgefällte Polymer wurde filtriert, mit Wasser und schließlich mit Methanol gewaschen. Es wurde 6 Stunden lang bei  $80^{\circ}\text{C}$  unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Polymer (CPA-1) betrug 99% und die inhärente Viskosität des Polymers 0,83 dL/g.

Die anderen Copoly(ether-amid)s CPA-2 bis CPA-5 wurden unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens synthetisiert, wobei in einer Mischung aus verschiedenen Mol-%-Anteilen von (TPC) und (IPC) mit BAMPC polykondensiert wurden.

### **IR-Spektrum**

**CPA 1:** 3297 (N-H-Dehnung), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 3:** 3297 (N-H-Strecke), 2970, 2865, 1649(C=O), 1602, 1225, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 5:** 3306 (N-H-Dehnung), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

## **2B.2 Ergebnisse und Diskussion**

Aromatische Polyamide haben einen marktfähigen Wert, da Fasern und Folien dieser Polymere nicht nur ausgezeichnete physikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur besitzen, sondern auch ihre Festigkeit und ihr ausgezeichnetes Ansprechverhalten auf Belastungen bei erhöhten Temperaturen über einen langen



Zeitraum beibehalten. Die meisten dieser Polyamide werden aus aromatischen Diaminen und aromatischen Disäurechloriden durch Niedertemperatur-Lösungspolykondensationsverfahren synthetisiert. Viele der thermisch stabilen Polymere sind wegen ihrer begrenzten Löslichkeit schwierig zu verarbeiten. Es wurden mehrere Versuche unternommen, die aromatischen Polyamide zu modifizieren, um eine bessere Löslichkeit und thermische Stabilität zu erreichen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Diamin mit Cyclopentylidenanteil, d.h. 1, 1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC), das einen anhängenden Methylsubstituenten, einen Cardo-Cyclopentylidenring und eine Etherverknüpfung enthält, hergestellt und als Bausteine für die Synthese von Homo- und Copolyamiden mit TPC/IPC verwendet.

### **2B.2.1 Synthese von 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan**

Das neue Bis(ether-amin) 1,1-bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) wurde ausgehend von Cyclopentanon in zahlreichen Schritten (**Schema 2A.1**) hergestellt, wie in **Kapitel 2A** berichtet.

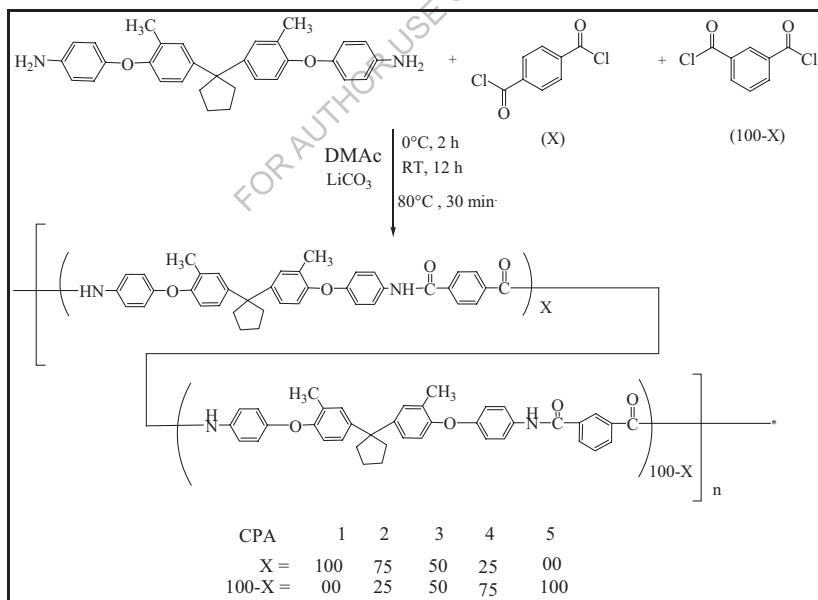
1,1-Bis-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-cyclopentan wurde wie in **Kapitel 2A** beschrieben erhalten. Das 1,1-Bis-[4-(4-Nitrophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BMNPC) wurde durch Kondensation von 1,1-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclopentan mit 4-Chlornitrobenzol synthetisiert. Die Struktur von (BMNPC) wurde durch IR, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt.

1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BAMPC) wurde durch katalytische Hydrierung der Bis(ether-nitro)-Verbindung BMNPC unter Verwendung einer Wasserstoff-Pd/C-katalysierten Reduktion hergestellt. Die Struktur des neuen Bis(ether-amin) (BAMPC) wurde durch IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR und Massenspektren bestätigt.

## 2B.2.2 Synthese von Co-Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

Copoly(ether-amid)s, die eine Cardo-Cyclopentyliden-Einheit und Methylgruppen enthalten, wurden durch Niedertemperatur-Lösungspolykondensationsreaktion von 1, 1-Bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan und IPC und/oder TPC in DMAc bei Raumtemperatur synthetisiert (**Schema 2B.1**). Die IPC/TPC-Zufuhrverhältnisse variierten von 25% bis 100%. Die resultierenden Polymere wurden durch Gießen der viskosen Lösungen in Methanol ausgefällt.

Die Ausbeute und Viskositäten von Copoly(ether-amid)s sind in **Tabelle 2B.1** dargestellt. Alle Polymere wurden in guten Ausbeuten (98 bis 99 %) erhalten. Die inhärenten Viskositäten der Polymere lagen im Bereich von 0,81 bis 0,84 dL/g; dies deutet auf die Bildung eines hohen Molekulargewichts der Polymere hin.



**Schema 2B.1** Synthese von Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis-[4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

## Strukturelle Charakterisierung

Copolyamide wurden durch FT-IR charakterisiert. Ein repräsentatives FT-IR-Spektrum von Polyamid CPA-1 auf der Basis von 1,1-Bis[4-(4-(4-Aminophenoxy)-3-methylphenyl)cyclopentan und TPC ist in **Abb. 2B.1** dargestellt. Das FT-IR-Spektrum von Polyamid zeigte die -NH-Streckfrequenz als Breitband bei 3297 cm<sup>-1</sup>. Die Amid-I-Bande, die mit der Streckschwingung der Carbonylgruppe assoziiert ist, erschien bei 1666 cm<sup>-1</sup>. Die Amide-II-Bande, die auf die Kopplung der -N-H-Biegung zurückzuführen ist, erschien bei 1491 cm<sup>-1</sup>.

**Tabelle 2B.1** Ausbeute und Viskosität von Co-Poly(ether-amids)

Polymer	Monomere			Ertrag g in	Inhärente Viskosität dL/g <sup>a</sup>
	Diamant (BAMPC) Mol-%	TPC Mol%	IPC Mol-%		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

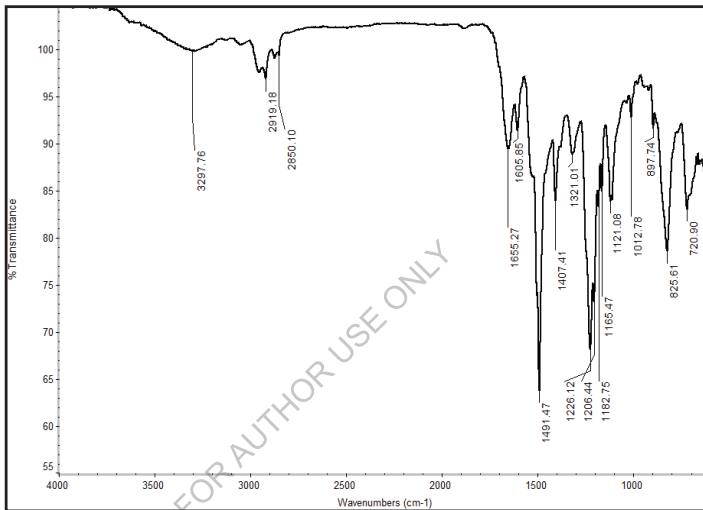
<sup>a</sup>Inhärente Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 0,5 % (W/V) in DMF bei 30°C gemessen

Das Polymer CPA-3 (**Abb. 2B.2**) zeigte ähnliche Absorptionsbanden bei 3297 (N-H-Streckung), 1501 (N-H-Biegung), 1649 cm<sup>-1</sup> (Amid C=O-Streckung).

Das FT-IR-Spektrum von Polyamid CPA-5 auf der Basis von 1,1-Bis-[3-Methyl-4-(4-amino phenoxy)phenyl]cyclopentan und IPC ist in **Abb. 2B.3** dargestellt. Das FT-IR-Spektrum von Polyamid zeigte die -NH-Streckfrequenz als Breitband bei 3306 cm<sup>-1</sup>. Die Amid-I-Bande, die mit der Streckschwingung der Carbonylgruppe assoziiert ist, erschien bei 1660 cm<sup>-1</sup>. Die Amide-II-Bande,

die auf die Kopplung der -N-H-Biegung zurückzuführen ist, erschien bei 1536 cm<sup>-1</sup>.

Alle anderen Poly(ether-amid)s CPA-1, CPA-3 und CPA-5 wiesen ebenfalls starke charakteristische Absorptionsbanden bei etwa 1225 und 1182 cm<sup>-1</sup> auf (asymmetrische und symmetrische C - O -C Dehnung, bedingt durch die Ethergruppe).



**Abb. 2B.1** FT-IR-Spektrum von CPA-1

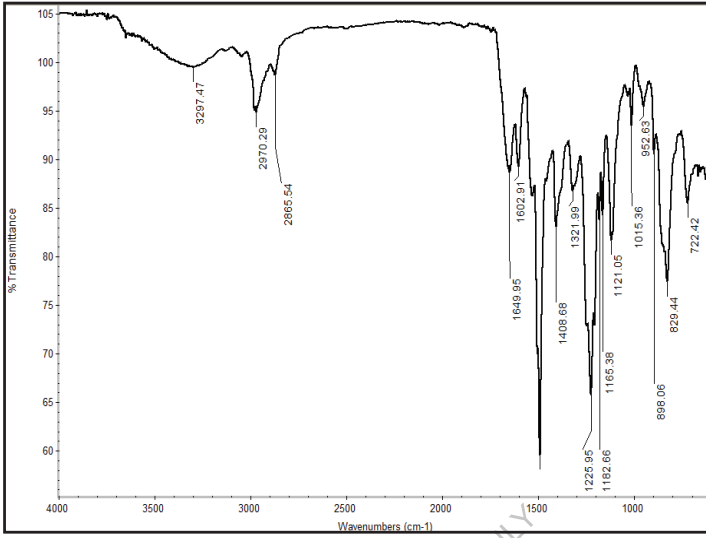


Abb. 2B.2 FT-IR-Spektrum von CPA-3

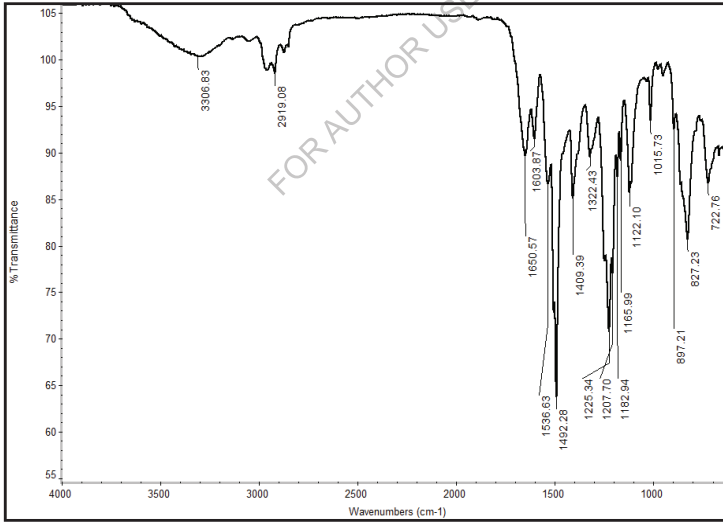


Abb. 2B.3 FT-IR-Spektrum von CPA-5

### 2B.2.3. Eigenschaften von Poly(ether-amid)

#### Löslichkeit von Polyamiden

Die Löslichkeit von Polyamiden wurde in mehreren organischen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von 3 Gew.-% (w/v) getestet, und die Daten sind in **Tabelle 2B.2** zusammengefasst.

**Tabelle 2B.2** Löslichkeitsverhalten von Poly(ether-amid) s

Polymer	Lösungsmittel							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridin	THF	DCM	C.H2SO4
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	-	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

+ : löslich;

- : bei Erwärmung unlöslich;

± : schwer

löslich

Copolyamide erwiesen sich bei Raumtemperatur in DMF, DMAc, DMSO, NMP, Pyridin und konz. H2SO4 als löslich und in DCM und THF als unlöslich. Ausnahmsweise wird berichtet, dass Polyamid, das aus BAMPC mit TPC gewonnen wurde, bei Raumtemperatur in Pyridin löslich ist, während Polyamide aus BAMPC mit IPC in Pyridin unlöslich sind. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass der Einbau von Cardo-Cyclopentyliden-Anteil und anhängender Methylgruppe die geschlossene Packung der Polymerketten gestört hat.

Daher kann die erwartungsgemäß bessere Löslichkeit dieser Copoly(etheramide)s auf die Einführung der Cardo-Cyclopentyliden-Einheit, der flexiblen Etherverknüpfung und der anhängenden Methylgruppe in der Polymerhauptkette zurückgeführt werden.

## Thermische Eigenschaften von Polyamiden

Das thermische Verhalten von Polymeren wurde mit Hilfe der dynamischen Thermogravimetrie und der Differential-Scanning-Kalorimetrie bewertet.

**Tabelle 2B.3** enthält die thermischen Daten wie Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), Temperatur für 10 % Wt. Verlust (T<sub>d</sub>) und Restgewicht bei 900°C.

**Tabelle 2B.3** Physikalische Eigenschaften von Poly(ether-amid)s

Polymer	Thermisches Verhalten			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	Restliche Gew.-% bei 900°C	T <sub>g</sub> °C
<b>CPA-1</b>	310	439	13	197
<b>CPA-2</b>	305	444	15	192
<b>CPA-3</b>	300	450	25	192
<b>CPA-4</b>	300	458	16	190
<b>CPA-5</b>	298	418	8	189

<sup>b</sup> Temperatur, bei der der Beginn der Zersetzung von TG mit einer Aufheizrate von 10°C/min aufgezeichnet wurde.

T<sub>g</sub>- Glasübergangstemperatur, bestimmt bei zweiter Erwärmung durch DSC bei einer Aufheizrate von 10°C/min

T<sub>d</sub> - Temperatur der 10 %igen Zersetzung

T<sub>i</sub>- Anfängliche Zersetzungstemperatur

Die thermische Stabilität von Polyamiden wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bei einer Aufheizrate von 10°C/min unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. TG-Kurven von Polyamiden sind in **Abb. 2B.4** dargestellt

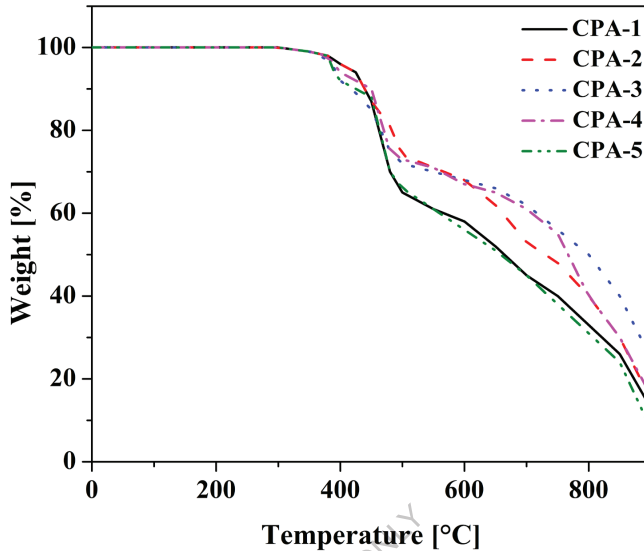
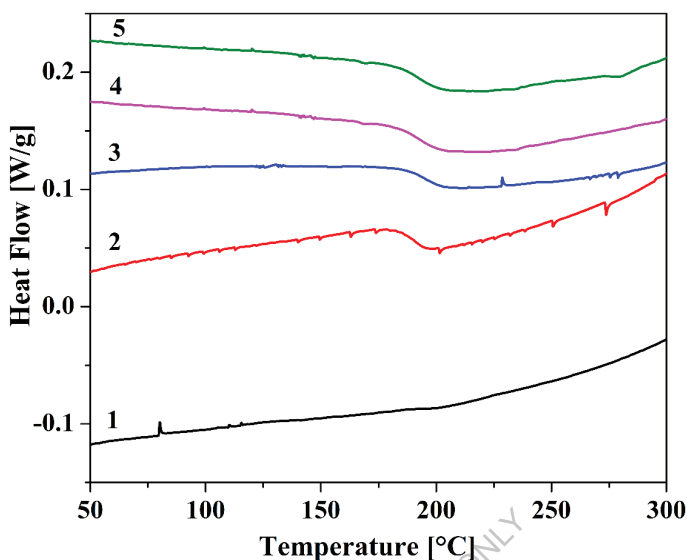


Abb. 2B.4 TGA-Kurve von Poly(ether-amid)s CPA-1 bis CPA-5.

Die aus TG-Kurven für Polyamide erhaltenen Td-Werte lagen im Bereich von 418-458°C, was auf ihre gute thermische Stabilität hinweist. Der anfängliche Zersetzungsbereich lag im Bereich von 298-310°C. Der Gewichtsrückstand von Polyamiden beim Erhitzen auf 900°C in Stickstoff lag im Bereich von 8-28%. Diese gute thermische Stabilität der Polymere kann auf die Struktur des neuen Diamin- und Disäurechloridmonomers zurückgeführt werden.

DSC-Kurven von Poly(ether-amid)en aus BAMPC sind in **Abb. 2B.5** dargestellt.





**Abb. 2B.5** DSC-Kurve von Poly(ether-amid)s CPA-1 bis CPA-5.

Die Glasübergangstemperaturen der Copoly(ether-amide)s liegen im Bereich von 189°C bis 197°C. Die DSC-Kurven für alle Polymere zeigten einen ähnlichen Trend mit nahezu gleichen Werten für die Tg. Das Polyamid CPA-1 zeigte einen höheren Tg-Wert aufgrund der para-Kettenbildung der TPC. Das Polyamid CPA-5 zeigte einen niedrigeren Tg-Wert, der auf die Meta-Verkettung der IPC zurückzuführen ist.

Weitwinkel-Röntgenbeugungsmuster (WAXD) von Polyamiden, die Cardo-Cyclopentyliden-Gruppen enthalten, sind in **Abb. 2B.6** dargestellt. Copoly(ether-amid)s wiesen über den Bereich  $2\theta \approx 10-20^\circ$  ein breites Halo auf, was auf ihre amorphe bis teilkristalline Natur hinweist. Polyamid (CPA-1), das von BAMPC abgeleitet ist, wobei die TPC im Gegensatz zur IPC (CPA-5) teilweise kristalliner Natur ist. Offensichtlich stört die Einführung von Cardo-Cyclopentyliden-Anteil, Etherverknüpfung und anhängenden Methylgruppen in Polyamid die dichte Kettenpackung, was zu ihrer amorphen Natur führt.

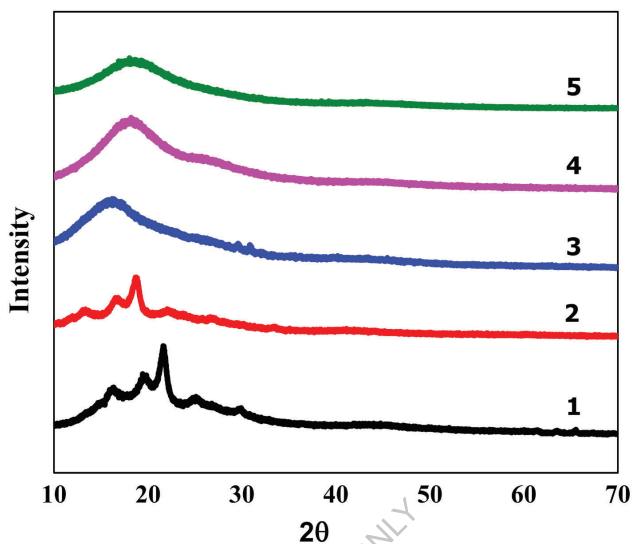


Abb. 2B.6 XRD-Kurve von Co-Poly(ether-amid)s CPA-1 bis CPA-5

### 2B.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Mit Hilfe der Niedrigtemperatur-Lösungspolymerisation wurde neuartiges Bis (Ether-Amin); BAMPC mit IPC und/oder TPC in unterschiedlichen Molverhältnissen in DMAc-Lösungsmittel polymerisiert, um die neue Reihe von Co-Poly(ether-Amid)s CPA1 bis CPA-5 zu synthetisieren.
- Die inhärenten Viskositäten dieser Polyamide lagen im Bereich von 0,81 bis 0,84 dL/g, was auf den Aufbau mäßig hoher Molekulargewichte hinweist.
- Die Löslichkeit von Poly(ether-amid)s wurde in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Alle Polymere waren in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich, d.h. in DMF, DMSO, DMAc, NMP usw. Diese Polymere waren auch in Pyridin und heißem m-Kresol gelöst. Die Polymere hatten eine bessere Löslichkeit aufgrund der zufälligen, nicht geordneten Anordnung und einer weniger kristallinen (d.h. amorphen) Natur. Dies wurde der Flexibilität des Systems zugeschrieben, die durch die erhöhte Beweglichkeit der

Molekülsegmente verursacht wird, wenn amorphe Polymere mit dem Lösungsmittel wechselwirken. Die Einarbeitung von BAMPC erhöhte die Löslichkeit bemerkenswert. Somit war der Ansatz der Einarbeitung von BAMPC wirksamer für die Verbesserung der Löslichkeit von Polymeren in organischen Lösungsmitteln, da er eine Ether- und Methyl-haltige Cardo-Cyclopentyliden-Einheit ergab.

- Die Glasübergangstemperatur von Poly(ether-amid)en (189°C bis 197°C) kann die Verarbeitung von Polymer über 197°C ermöglichen.
- Die thermische Stabilität von Poly(ether-amid)s wurde durch dynamische thermogravimetrische Analyse unter Stickstoffatmosphäre bewertet, und alle Polymere zeigten einen Gewichtsverlust von 10 % zwischen 418°C und 458°C.
- Das Röntgenbeugungsdiagramm der Polymere deutete darauf hin, dass die Einführung der Cardo-Cyclopentan-Gruppe, der anhängenden Methylgruppe, der Etherverknüpfung und der Copolymerisation (mit TPC, IPC; Para-Para- und Meta-Meta-Kettenverknüpfung) die Kettenregelmäßigkeit und die Packung unterbrochen haben könnte, was zu amorpher Natur führte. Die obigen Beobachtungen unterstützen auch die Löslichkeitseigenschaften der untersuchten Polymere.

## **Kapitel-2C**

### ***Synthese und Charakterisierung von Copoly(ester-amid)s auf der Basis von Diester-Diamin-Monomer***

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Aromatische Polyamide (Aramide) haben eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit und hohe Temperaturbeständigkeit. Allerdings schränken ihre Unschmelzbarkeit und eingeschränkte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln die Anwendungen ein [177-181], daher wurden viele Anstrengungen unternommen mit dem Ziel, die chemische Struktur des steifen aromatischen Rückgrats mit einigen aliphatischen oder heterozyklischen Bindungen zu gestalten, um Aramide zu erhalten, die mit konventionellen Techniken verarbeitbar sind [182,183]. Zu den Versuchen in diesem Bereich gehören die Einführung flexibler Bindungen, m, m'-Bindungen und sperriger Seitengruppen in die Polymerkette, nicht-koplanare Konformation, was zu einer Abnahme der Kristallinität führt [184-186]. Diese Veränderungen senken die Schmelztemperatur und führen zu löslichen und amorphen Polymeren, die Anwendungen in den Bereichen Gastrennungsmembranen, Technik, Filme, Beschichtungen, Kunststoffe, Polymermischungen und Verbundwerkstoffe eröffnen können [187,188]. Die Studien haben sich darauf konzentriert, sowohl Ester- als auch sperrige Seitengruppen entlang des Aramidrückgrats einzufügen, um den Kompromiss zwischen der Verarbeitbarkeit und den nützlichen Eigenschaften von Aramiden zu minimieren. Es ist bekannt, dass die Einführung von Esterbindungen die Verarbeitbarkeit und Zähigkeit aromatischer Polymere ohne eine signifikante Verringerung der thermischen Stabilität verbessert [189-192]. Darüber hinaus kann die Integration von Cardo-Gruppen die Wasserstoffbrückenbindungen und Wechselwirkungen zwischen den Ketten in Polyamiden verringern und allgemein die Koplanarität aromatischer Einheiten stören, um die Packungsdichte und Kristallinität zu verringern [193-196]. Dies sollte die Löslichkeit verbessern [197,198].

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein neues meta-orientiertes aromatisches Cardo-Diamin, das den Cyclopentyliden-Anteil 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan; m-BAPCP, (III) enthält, synthetisiert und

durch spektrale Techniken charakterisiert. Eine Reihe von Poly(ester- amid)s wurde aus (III) durch Niedertemperatur-Lösungspolykondensationsmethode mit unterschiedlichen Molanteilen von IPC und TPC synthetisiert. Die Polymere wurden durch Messung der FT-IR-Spektren, der Löslichkeit, der inhärenten Viskosität, der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und des Röntgenbeugungsmusters charakterisiert, um den Effekt der Einfügung des Cardo-Cyclopentyliden-Anteils und der Esterbindung sowie die Struktur des aromatischen Disäurechlorids in das Polymerrückgrat zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Integration sowohl der Ester- als auch der Cyclopentyliden-Cardo-Einheiten in das Polymer-Rückgrat ein erfolgreicher Weg ist, um die Löslichkeit von Aramiden zu erhöhen und gleichzeitig eine hohe thermische Stabilität beizubehalten.

## **2C. 1 Versuchsweise**

### **2C. 1.1 Werkstoffe**

- Phenol, 4-Nitrobenzoesäure, Eisessig und konz. Salzsäure wurden von S.D. fine chemicals gekauft und wie erhalten verwendet.

### **2C. 1.2 Synthese von Diester-Diamin-Monomer**

#### **2C.1.2.1 Synthese von m-Nitrobenzoylchlorid (MNBC).**

In einen 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler und Kalziumchloridschutzrohr wurden 20 g (0,12 mol) m-Nitrobenzoesäure (MNBA) und 35 mL (0,48 mol) Thionylchlorid gegeben. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührer gerührt, und es wurden 4 mL Dimethylformamid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden lang auf 80°C erhitzt, um eine klare Lösung zu erhalten. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde durch Destillation entfernt, und Spuren von Thionylchlorid wurden azeotrop mit trockenem Benzol entfernt. Der Rückstand wurde in trockenem Hexan gelöst und schnell unter Stickstoff filtriert, und das Filtrat wurde einer Destillation unterzogen, um Hexan zu entfernen. Das restliche Säurechlorid (PNBC) wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, und das Destillat wurde aus trockenem Hexan rekristallisiert.

Ertrag: 81 %.

M.P.: 74-76°C (Lit. 75°C).

### 2C. 1.2.2 Synthese von 1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-cyclopentan (BHPP) (I)

In einen 500-mL-Rundbodenkolben, der mit einem Schutzrohr, einem Kondensator und einem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 141 g (1,5 mol) Phenol und 21 g (0,25 mol) Cyclopentanon gegeben. Zu dieser Lösung wurden 100 mL konz. 36 % HCl und 50 mL Eisessig zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 8 h bei 45°C gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde das rosa gefärbte Produkt durch Filtration isoliert und mit heißem Wasser gewaschen, bis es frei von Phenol und Säure ist. Ein rohes Bisphenol (I) wurde durch Auflösen in einer Mindestmenge von 2 M NaOH bei Raumtemperatur gereinigt und die resultierende Lösung wurde filtriert, um das gummiartige Produkt zu entfernen. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert, um den Niederschlag zu erhalten. Das ausgefällte Produkt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, bis es säurefrei war, und getrocknet. Schließlich wurde das rohe Bisphenol aus der Methanol-Wasser-Mischung wieder ausgefällt, um schwach rosa glänzende Kristalle zu erhalten.

**Ausbeute:** 28,6 g (45,03 %)

**T.P.:** 168-170°C

**IR:** 3582, 3387, 3299, 2967, 2865, 1633, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm<sup>-1</sup>

### 2C. 1.2.3 Synthese von 1,1-Bis(3-nitrobenzoyloxyphenyl)cyclopentan (BNPC) (II)

1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentan (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) wurde in 120 mL trockenem N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst; und Triethylamin (12 mL, 0,088 mol) wurden in einem 500 mL Dreihals-Rundbodenkolben gemischt, der mit einem Kalziumchlorid-Schutzrohr, einem Kondensator, einem Schutzrohr und einem Magnetrührer ausgestattet war. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 5°C abgekühlt und eine Lösung von 3-

Nitrobenzoylchlorid (15,6 g; 0,084 mol) in DMAc (40 mL) über einen Zeitraum von etwa 1 h tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur und 8 h bei 80°C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 600 mL Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen, gründlich mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt war leicht gelblich gefärbt.

Ausbeute: 19,90 g (90 %)

M.P.: 186-188°C.

**IR:** 1742 cm<sup>-1</sup> (C=O-Streckung); 1548, 1324 cm<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub>-Streckung) und 1284, 1170 cm<sup>-1</sup> (C-O-C-Streckung).

**<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 9,04 (s, 2H), 8,54 (s, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36(m, 4H), 1,80(m, 4H).

#### **2C. 1.2.4 Synthese von 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan (BABPC) (III)**

Eine Mischung aus 13,80 g (0,025 mol) der Bis(ester-nitro)-BNPC-Verbindung und 0,284 g 10% Pd/C in 150 mL DMAc wurde bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 4 kg/cm<sup>2</sup> gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde durch TLC überwacht. Die für die vollständige Umwandlung von Dinitro in Diamin benötigte Zeit betrug etwa 30 h. Die Lösung wurde filtriert, um den Katalysator zu entfernen, und das erhaltene Filtrat wurde in 700 mL gerührtes Wasser gegossen, um ein hellgrünes Produkt, m-BABPC, zu erhalten. Schließlich wurde das Bis(ester-amin) (m-BABPC) aus dem DMF-Methanol-Gemisch rekristallisiert, filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

**Ausbeute:** 9,6 g (78 %)

**M.P.:** 264-266°C.

**IR:** 3450 cm<sup>-1</sup> (N-H-Streckung), 3360, 2960 (C-H-Streckung), 1728 cm<sup>-1</sup> (C=O-Streckung) und 1292, 1168 cm<sup>-1</sup> (C-O-C-Streckung).



**<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 7,59 (d, *J* = 8,9Hz, 2H), 7,49 (d, *J* = 8,6Hz, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,24 (d, *J* = 7,6Hz, 4H), 7,06 (t, *J* = 7,8Hz, 4H), 6,96 (d, *J* = 7,8Hz, 2H), 5,12 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 2,30(m,4H), 1,68(m,4H)

**<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 165,47, 152,61, 148,88, 146,08, 129,95, 128,95, 127,96, 121,46, 119,64, 118,05, 115,31, 55,14, 38,65, 22,82

## **2C. 1.3 Synthese von Poly(ester-amiden) aus 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl) Cyclopentan**

In einen 100-mL-Dreihals-Rundbodenkolben, der mit einem Magnetrührer, einem Stickstoffgaseinlass, einem Kalziumchloridschutzrohr und einem Schutzrohr ausgestattet war, wurden 0,492 g (0,001mol) 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (m-BABPC) und 3 mL trockenes DMAc in den Kolben gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre gerührt, bis die Auflösung abgeschlossen war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe einer Eis-Salz-Mischung auf -15°C abgekühlt. Das 0,203 g (0,001mol) Terephthaloylchlorid wurde in zwei Chargen unter ständigem Rühren für 2 h bei 0°C zugegeben. Dann wurde die Mischung 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, mit 0,075 g (0,00104 mol) Lithiumcarbonat neutralisiert und 20 Minuten lang auf 80°C erhitzt. Danach wurde es unter Vakuum entgast und das Polymer durch Zugabe von Reaktionsgemisch zu einem Überschuss an schnell gerührtem Methanol ausgefällt. Das ausgefällte Polymer wurde filtriert, mit Wasser und schließlich mit Methanol gewaschen. Es wurde 6 h bei 80°C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Polymer (PEA-1) betrug 100 % und die inhärente Viskosität des Polymers 0,46 dl / g. Die anderen Poly(ester-amid)s PEA-2 bis PEA -5 wurden nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt, bei dem in einer Mischung aus verschiedenen Mol-%-Anteilen von (TPC) und (IPC) mit (m-BABPC) polykondensiert wurden.

### **2C.2 Ergebnisse und Diskussion**

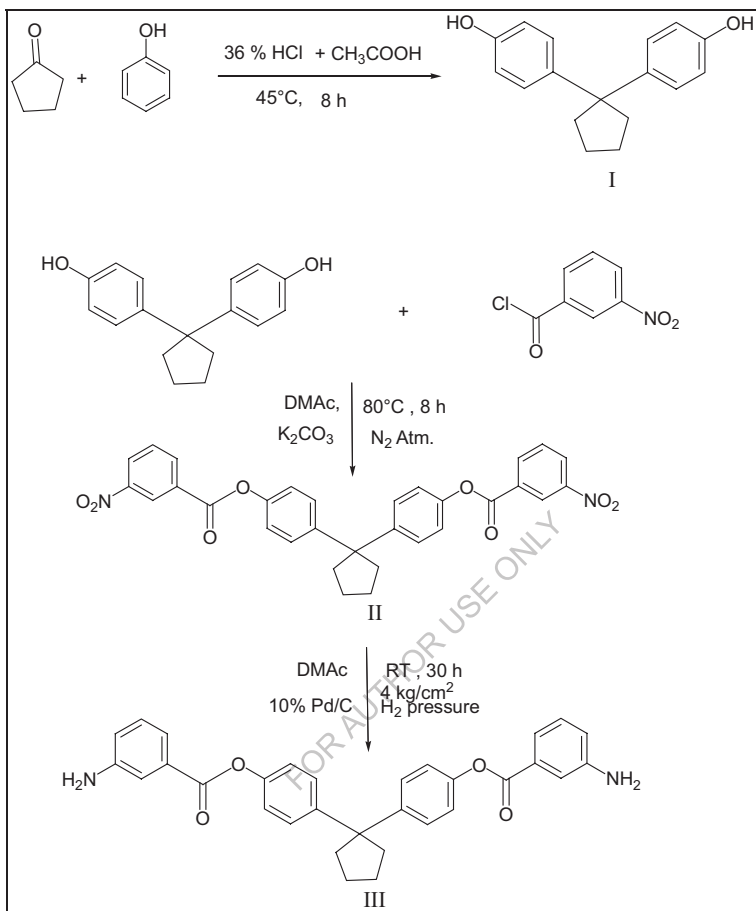
Diamine sind wertvolle Bausteine für die Synthese von Hochleistungspolymeren einschließlich Polyamiden und deren Copolymeren.

Um die Wirksamkeit dieser Hochleistungspolymere zu erweitern, ist es seit langem ein angestrebtes Ziel, Diamine zu entwerfen und herzustellen, die lösliche und verarbeitbare Polyamide ohne allzu große Einbußen an thermischer Stabilität produzieren. Auch die Copolymerisation ist ein wirksamer Ansatz, um die Löslichkeit der Polyamide zu verbessern [199-201]. Obwohl die meisten löslichen Polymere durch Kombinationen der strukturellen Modifikationen hergestellt wurden, scheint es, dass eine flexible oder geknickte Bindung eine notwendige Voraussetzung für die Löslichkeit ist. Copolymere mit Ether- und Esterbindungen führen zu einer Flexibilität der Polyamide, ohne die thermische Stabilität auszuhandeln.

Das Hauptziel dieser Studie konzentrierte sich auf die Verbesserung der Löslichkeit der neuen Polyamide durch das Design und die Synthese von neuem Diamin. Daher wurde für die Herstellung eines flexiblen Diamins mit eingebauter Estergruppe eine Reihe von Reaktionen durchgeführt.

### **2C.2.1 Synthese von 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan**

Das neuartige Diester-Diamin, 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan (III) (m-BABPC) wurde in mehreren Schritten aus Phenol und Cyclopentanon synthetisiert. (**Schema 2C.1**)

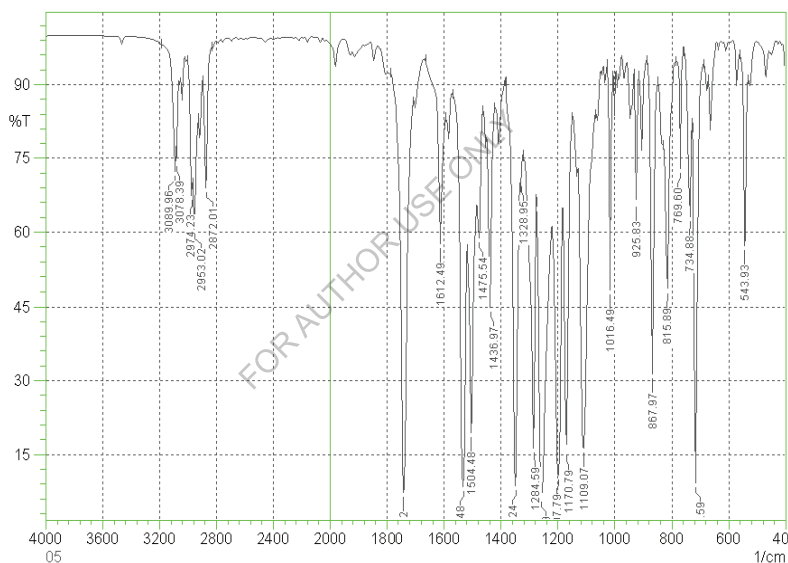


**Schema 2C.1** Synthese von 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan  
(III)

1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-cyclopentan (I) wurde durch Reaktion von Phenol mit Cyclopentanon in Gegenwart eines Säurekatalysators synthetisiert. Das m-Nitrobenzoylchlorid (MNBC) wurde aus m-Nitrobenzoesäure (MNBA) und Thionylchlorid synthetisiert.

1,1-Bis-(3-Nitrobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (BNPC) (II) wurde durch Kondensation von BHPP mit zwei Molen m-Nitrobenzoylchlorid hergestellt. Die Struktur des neuen BNPC wurde durch IR, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt.

Das Infrarotspektrum von (II) zeigte charakteristische Absorptionen bei 1742 Carbonylver Streckung (>C=O); 1548, 1324 Nitrover Streckung (-NO<sub>2</sub>) und 1284, 1170 cm<sup>-1</sup> Etherver Streckung (C-O-C) (Abb. 2C.1). Die Absorptionsbande bei 867 cm<sup>-1</sup> und 702 cm<sup>-1</sup> ist auf Meta-Substitution am aromatischen Ring zurückzuführen.



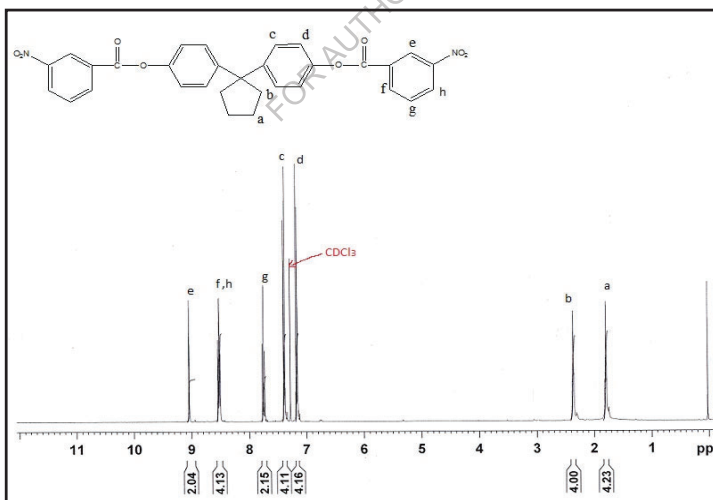
**Abb. 2C.1** FT-IR von 1,1-Bis-(3-Nitrobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (II)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 2C.2) von (II) zeigte ein Singulett bei 9,04; 9,02; ein Dublett bei 8,54; 8,52; ein Dublett eines Dublettes bei 7,77; 7,75; 7,63 δ entsprechend den aromatischen Protonen des Phenylrings, die an die Nitrogruppe gebunden sind, und bei 7,48; 7,28; 7,18; 7,16 δ für das aromatische

Proton des Phenylrings mit dem Cyclopentylidenanteil. Die Peaks bei 2,36 und 1,80  $\delta$  entsprechen dem aliphatischen Proton des Cyclopentylidenteils.

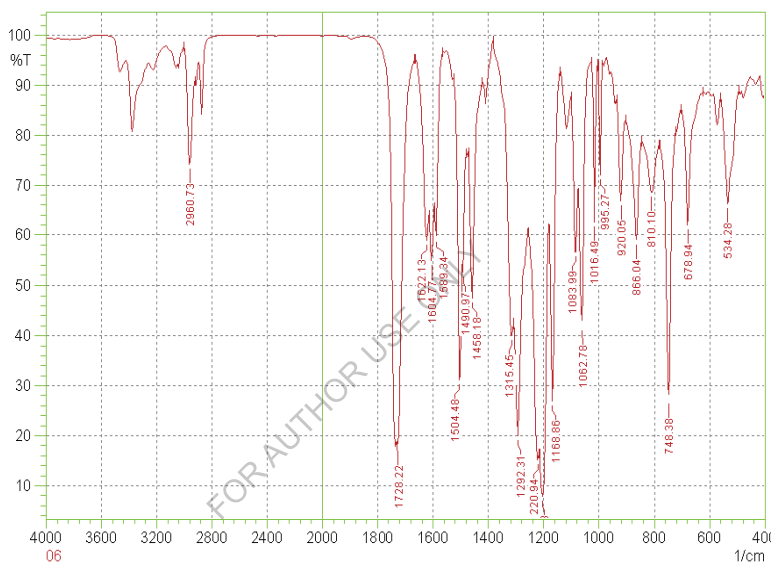
Die Bis(ester-nitro)-Verbindung (II) lieferte bei der katalytischen (Pd/C)-Hydrierung 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan (III) (m-BABPC). Die Struktur von Bis(ester-amin) (III) wurde durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und DEPT-135-Spektren bestätigt.

Das FT-IR-Spektrum von m-Bis(ester-amin) (III) (**Abb. 2C.3**) zeigte die charakteristische Absorptionsbande bei 1728  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Verstreckung). Es wurden Absorptionsbanden bei 3440-3360  $\text{cm}^{-1}$  (N-H-Streckung) und 1220, 1168  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C-Streckung) gesehen. Die Bande bei 3010  $\text{cm}^{-1}$  ist auf eine aromatische C-H-Streckung zurückzuführen und die Bande bei 2939  $\text{cm}^{-1}$  auf eine aliphatische C-H-Streckung des Cyclopentananteils. Die Absorptionsbande bei 866  $\text{cm}^{-1}$  und 748  $\text{cm}^{-1}$  ist auf die Meta-Substitution des aromatischen Rings zurückzuführen.



**Abb. 2C.2**  $^1\text{H-NMR}$  von 1,1-Bis-(3-Nitrobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (II)

Das Protonen-NMR-Spektrum (**Abb. 2C.4**) von (III) zeigt aromatische Protonensignale bei 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86  $\delta$  wie erwartet mit dem gewünschten Integrations- und Aufspaltungsmuster. Das Aminogruppensignal erschien bei 5,12  $\delta$ . Die Peaks bei 2,30 und 1,68  $\delta$  entsprechen den Methylenprotonen des Cyclopentylidenanteils.

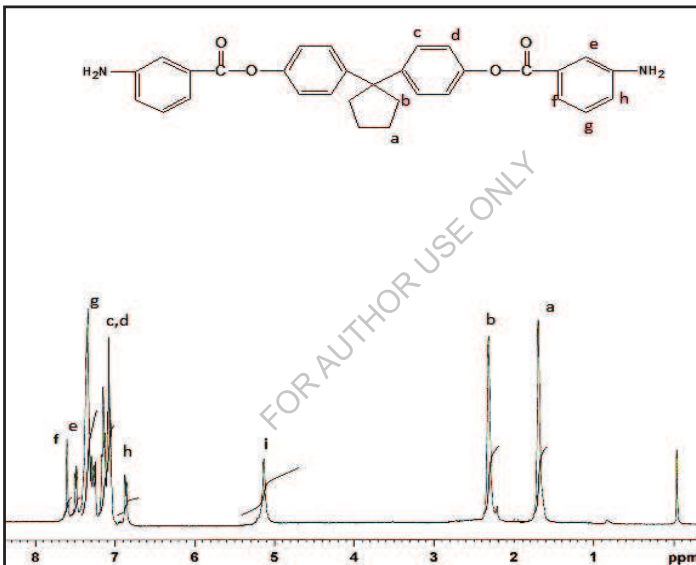


**Abb. 2C.3** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (III)

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (**Abb. 2C.5**) von (III) zeigte vierzehn NMR-Signale zu 14 Arten verschiedener Kohlenstoffatome. Die NMR-Signale von Carbonylkohlenstoff erschienen bei 165,47  $\delta$ ; wohingegen tertiäre Kohlenstoffatome Signale bei 152,61 (C-NH<sub>2</sub>); 148,88, 146,08, 129,95 und 55,14  $\delta$  zeigten. Die CH-Kohlenstoffatome erschienen bei 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31  $\delta$ , wohingegen CH<sub>2</sub>-Kohlenstoff NMR-Signale

bei 38,65 und 22,82  $\delta$  zeigte, was die Bildung einer Aminoverbindung bestätigte.

Das DEPT-135-Spektrum von Bis (Ester - Amin) bestätigt auch die Struktur von (III), alle quaternären Kohlenstoffe fehlten im Spektrum und die Peaks der CH-Kohlenstoffe erschienen als oben (positive Signale) bei 129,34, 127,97, 121,47, 114,39  $\delta$  und  $\text{CH}_2$  erschien als unten (negative Signale) bei 38,65 und 22,82  $\delta$ .(Fig-2C.6)



**Abb. 2C.4**  $^1\text{H-NMR}$  von 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (III)

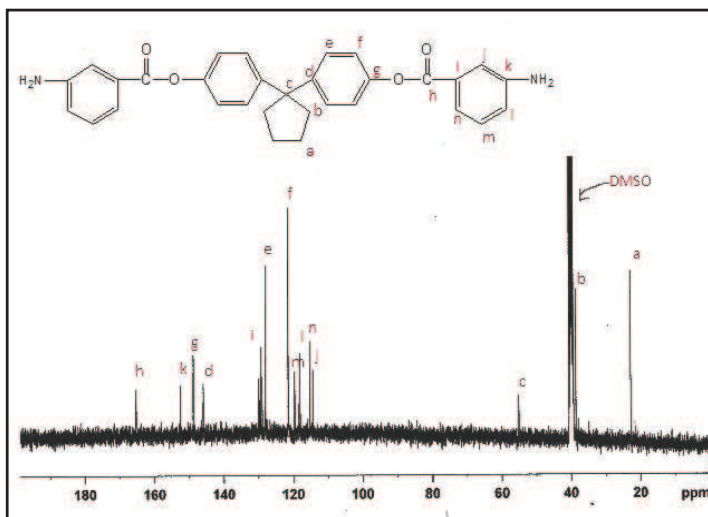


Abb. 2C.5  $^{13}\text{C}$ -NMR von 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (III)

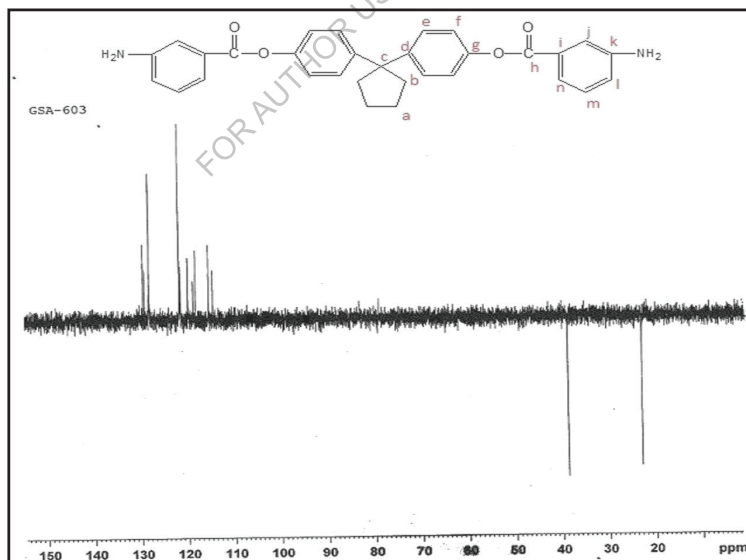


Abb. 2C.6 DEPT-135 von 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (III)

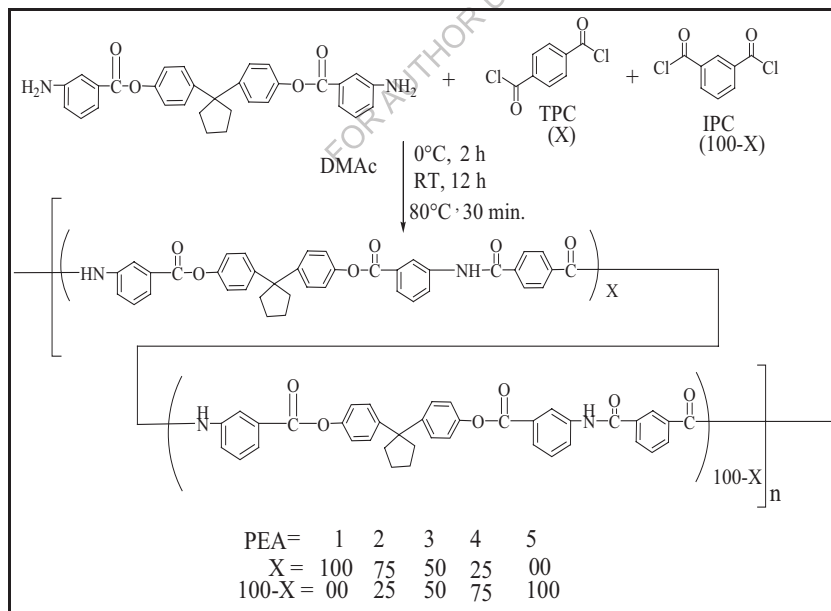


## 2C.2.2 Synthese von Polyesteramiden aus 1,1-Bis(3-aminobenzoyloxyphenyl)cyclopentan

Aromatische Poly(ester-amide)s wurden synthetisiert (**Schema 2C.2**) durch Kondensation von (m-BABPC), (III) mit IPC und / oder TPC in unterschiedlichen Molanteilen durch Tieftemperatur-Lösungspolymerisation in DMAc. Der Polymerisation ging eine reibungslos ablaufende Polymerisation mit viskoser Lösung voraus. Die resultierenden Polymere wurden durch Gießen der viskosen Lösungen in Methanol ausgefällt.

### 2C.2.3 Eigenschaften von Poly(ester-amid)

Die Mol-%-, Fließ- und Viskositätsdaten von Poly(ester-amid)s aus (m-BABPC), (III) sind in **Tabelle 2C.1** dargestellt. Alle Polymere wurden in guten Ausbeuten (98 bis 100 %) erhalten. Die inhärenten Viskositäten der Polymere lagen im Bereich von 0,30 bis 0,46 dL/g; dies deutet auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis relativ hohem Molekulargewicht hin.



**Schema 2C.2** Synthese von Poly(ester-amid)s (PEA-1 bis PEA-5)

**Tabelle 2C.1 Ausbeute und Viskosität von Poly(ester-amid)s**

Polymer	Monomere			Ertrage in	Inhärente Viskosität dL/g <sup>a</sup>
	Diamant BABCP Mol-%	TPC Mol-%	IPC Mol%		
<b>PEA-1</b>	100	100	0	100	0.46
<b>PEA-2</b>	100	75	25	99	0.32
<b>PEA-3</b>	100	50	50	98	0.36
<b>PEA-4</b>	100	25	75	99	0.33
<b>PEA-5</b>	100	0	100	100	0.30

<sup>a</sup>Inhärente Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 0,5% (W/V) in NMP bei 30°C gemessen

<sup>b</sup>Die Polymerisation wurde mit 1 mmol m-BABPC (III) und 1 mmol TPC und/oder IPC durchgeführt.

### Strukturelle Charakterisierung

Die Strukturmerkmale der Poly(ester-amide)s wurden mittels FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Das Infrarotspektrum des Polymers PEA-1 zeigte charakteristische Absorption bei 3320 cm<sup>-1</sup> (N-H-Verstreckung), 1502 cm<sup>-1</sup> (N-H-Biegung), 1670 cm<sup>-1</sup> (Amid C=O-Verstreckung). Die Absorptionsbande bei 864 cm<sup>-1</sup> und 748 cm<sup>-1</sup> weist auf eine Meta-Verkettung hin (**Abb. 2C.7**).

Das Polymer PEA-2 zeigte ähnliche Absorptionsbanden, die leicht zur unteren Frequenzseite verschoben sind, nämlich bei 3343 (N-H-Streckung), 1502 (N-H-Biegung), 1650 cm<sup>-1</sup> (Amid C=O-Streckung). Die Absorptionsbanden bei 862 cm<sup>-1</sup> und 747 cm<sup>-1</sup> weisen auf eine Meta-Kettenbildung hin (**Abb. 2C.8**).

Das Polymer PEA-5 zeigte ähnliche Absorptionsbanden, die leicht zur unteren Frequenzseite verschoben sind, nämlich bei 3310 (N-H-Streckung), 1504 (N-H-Biegung), 1660 cm<sup>-1</sup> (Amid C=O-Streckung). Die Absorptionsbanden bei 864 cm<sup>-1</sup> und 750 cm<sup>-1</sup> weisen auf eine Meta-Kettenbildung hin (**Abb. 2C.9**).

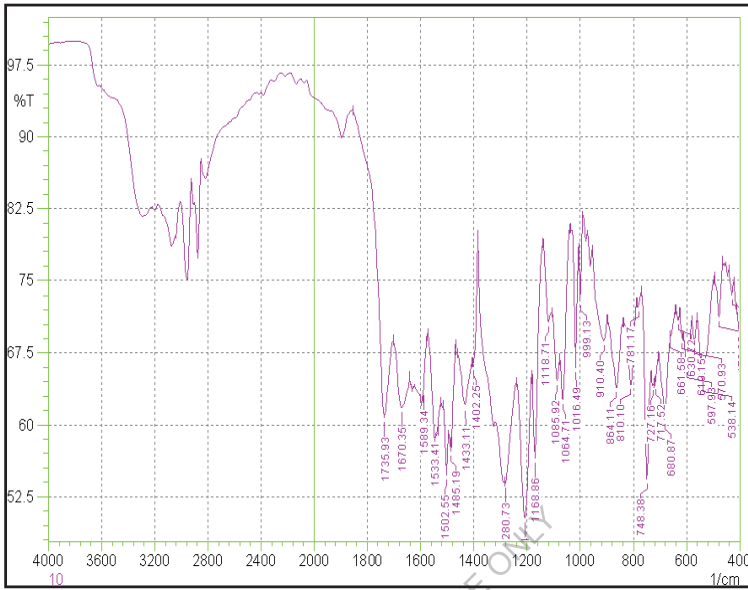


Abb. 2C.7 FT-IR-Spektrum von PEA-1

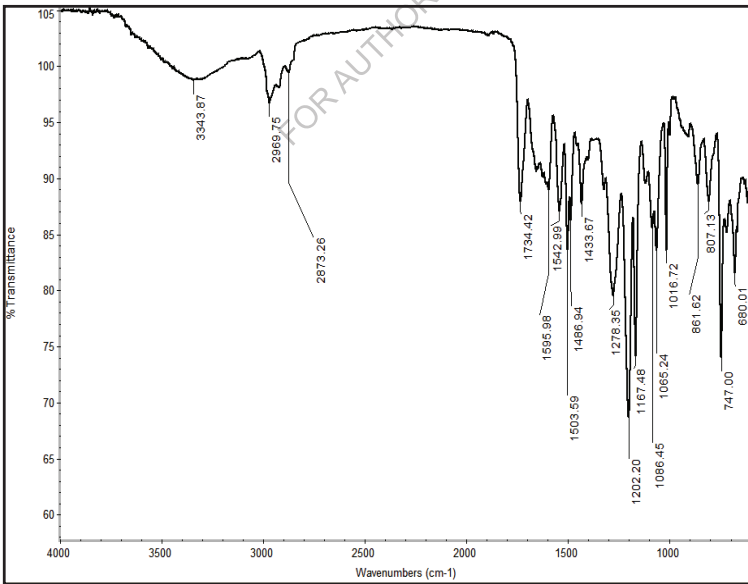


Abb. 2C.8 FT-IR-Spektrum von PEA-2

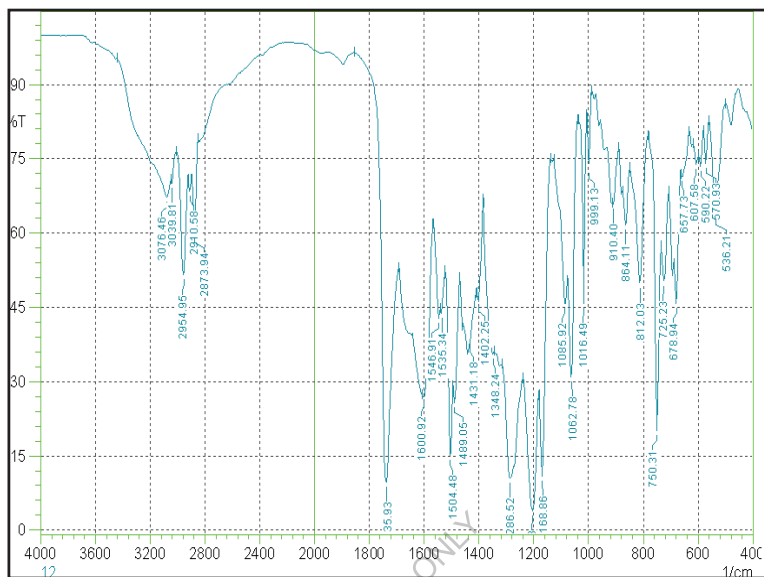


Abb. 2C.9 FT-IR-Spektrum von PEA-5

### Löslichkeitseigenschaften

Die Löslichkeitseigenschaften von Poly(ester-amid)s sind in **Tabelle 2C.2** tabellarisch dargestellt. Die Löslichkeit von Polymeren wurde in verschiedenen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bestimmt.

**Tabelle 2C.2** Löslichkeitsverhalten von Poly(ester-amid)s

Polyme r	Löslichkeit							
	DM F	DMA c	DMS O	NM P	Pyridi n	CHCl 3	DC M	C.H <sub>2</sub> SO 4
<b>PEA-1</b>	±	±	±	+	+	-	-	+
<b>PEA-2</b>	±	±	±	+	+	-	-	+
<b>PEA-3</b>	+	+	+	+	+	-	-	+
<b>PEA-4</b>	±	±	±	+	+	-	-	+
<b>PEA-5</b>	±	±	±	+	+	-	-	+

+: löslich ;                    -: Beim Erhitzen unlöslich;                    ±: Wenig löslich

Es wird beobachtet, dass aus (m-BABPC) (III) synthetisierte Poly(ester-amid)s eine partielle Löslichkeit in verschiedenen polaren aprotischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP), Pyridin, Dimethylsulfoxid (DMSO), N, N-Dimethylacetamid (DMAc), N, N-Dimethylformamid (DMF) zeigten. Diese Poly(ester-amide)s sind auch in Pyridin gelöst, und Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. Die Polymere PEA-5 weisen eine bessere Löslichkeit in allen oben genannten Lösungsmitteln auf, während PEA-1, PEA-2, PEA-3 und PEA-4 eine bessere Löslichkeit in NMP und Pyridin sowie diese Polymere eine partielle Löslichkeit in Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF) aufweisen. Unter allen Polymeren hat PEA-3 eine bessere Löslichkeit; dies könnte auf eine zufälligeren Anordnung bei gleicher Zusammensetzung von IPC und TPC zurückzuführen sein. Alle Polymere waren auch in DCM, CHCl<sub>3</sub> unlöslich. Die erwartungsgemäß bessere Löslichkeit dieser Poly(ester-amide)s ist auf die Einführung des Cardo-Cyclopentyliden-Anteils, die flexible Esterverknüpfung im Polymerrückgrat, die Meta-Kettenbildung des neuen Monomers und die Copolymerisation zurückzuführen, die zur amorphen Natur der Polymere führte.

### Thermische Eigenschaften

Das thermische Verhalten von Polymeren wurde mit Hilfe von Thermogravimetrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie bewertet.

**Tabelle 2C.3** enthält die thermischen Daten wie Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), Anfangszersetzungstemperatur (T<sub>i</sub>), 10 % Wt. Verlusttemperatur (T<sub>d</sub>) und Restgewicht bei 900°C

**Tabelle 2C.3** Thermische Eigenschaften von Poly(ester-amid)s

Polymer	Thermisches Verhalten			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	Restliche Wt % bei 900°C	T <sub>g</sub> °C

<b>PEA-1</b>	245	425	44	222
<b>PEA-2</b>	205	355	35	214
<b>PEA-3</b>	215	315	40	202
<b>PEA-4</b>	205	375	47	200
<b>PEA-5</b>	215	365	35	196

<sup>b</sup>Temperatur, bei der der Beginn der Zersetzung von TG bei einer Aufheizrate von 10°C/min

aufgezeichnet wurde.

T<sub>g</sub> - Glasübergangstemperatur, bestimmt bei zweiter Erwärmung durch DSC bei einer Aufheizrate von 10°C/min

T<sub>d</sub> - Temperatur der 10%igen Zersetzung

T<sub>i</sub> - Anfängliche Zersetzungstemperatur.

Die thermische Stabilität der Polyamide wurde durch thermogravimetrische Analyse (**Abb. 2C.10**) bei einer Aufheizrate von 10°C/min in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die anfängliche Zersetzungstemperatur (T<sub>i</sub>), die Temperatur, bei der 10 % Gewichtsverlust (T<sub>d</sub>) und die Verkohlungsausbeute bei 900°C wurden aus den ursprünglichen Thermogrammen bestimmt. Die Werte von T<sub>i</sub> und T<sub>d</sub> liegen zwischen 205°C bis 245°C bzw. 315°C bis 425°C. Der restliche Gewichtsprozentverlust bei 900°C lag im Bereich von 35 bis 47 %. Der Effekt der Meta- und Para-Verkettung war entlang der Polymerreihe deutlich sichtbar, da die Zusammensetzung der TPC mit zunehmender Stabilität zunimmt.

Die in **Abb. 2C.11** gezeigten DSC-Kurven stellen die T<sub>g</sub> von Polyamiden dar, die aus neuartigem Diamin m-BABPC synthetisiert werden. Die Glasübergangstemperaturen dieser Polyamide liegen im Bereich von 196°C bis 222°C.

Die Glasübergangstemperaturen (T<sub>g</sub>) des Polymers PEA-1 zeigten einen höheren Wert von 222°C, da es von Terephthaloylchlorid (TPC) abgeleitet ist, das eine Para-Kettenverkettung aufweist und die Eigenschaft besitzt, eine starre Kette zu bilden, während das Polymer PEA-5 aufgrund der Meta-Kettenverkettung von Isophthaloylchlorid (IPC) relativ niedrigere T<sub>g</sub>-Werte aufwies. Die Polymere wiesen T<sub>g</sub>-Werte im Bereich von 196 -222°C auf. Dieser

Rückgang des Tg-Wertes lässt sich durch die Verwendung eines neuen Monomers erklären, das eine Meta-Kettenverknüpfung, eine Esterverknüpfung sowie einen Cyclopentylidenkardanteil enthält, der die Kettenregelmäßigkeit und die enge Packung stört.

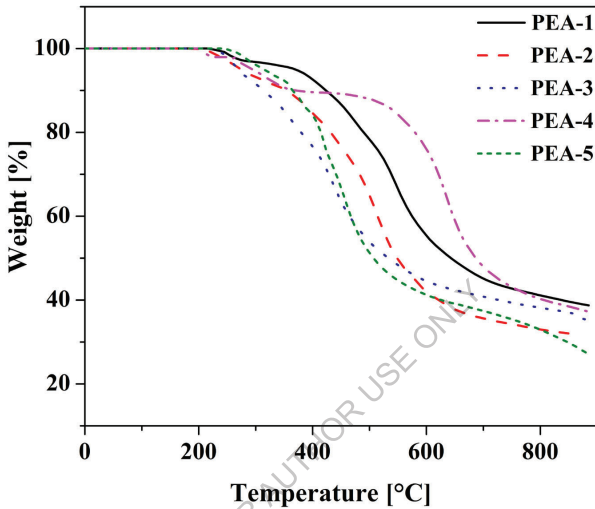


Abb. 2C.10 TGA von Poly(ester-amid)s PEA-1 bis PEA-5

### XRD-Studien

Alle Poly(ester-amid)s wurden strukturell durch Weitwinkel-Röntgenbeugungsstudien (WAXD) charakterisiert (Abb. 2C.12). Es wird beobachtet, dass alle Polymere teilkristalliner bis amorpher Natur sind. Weitere Verbesserungen der amorphen Natur des Polymers PEA-3 können zusätzlich auf die zufällige Platzierung von Monomeren zurückgeführt werden, die durch die Kombination von zwei Monomeren (TPC und IPC) bei der Copolymerisation mit einem neuartigen Monomer mit Meta-Bindung verursacht wird, wodurch die geordnete Anordnung der Polymerketten verringert wird, was zu einer verringerten Kristallinität und damit zu einer amorphen Natur führt. Dieses

Verhalten wird durch die Löslichkeit unterstützt, wobei PEA-3 in allen polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich ist und die verbleibenden Polymere in DMF, DMAc, DMSO usw. schwer löslich sind.

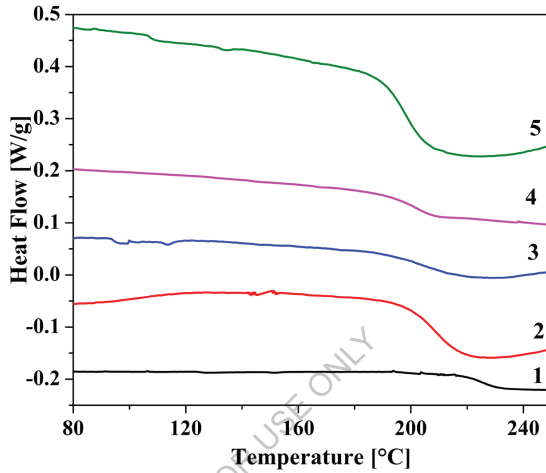


Abb. 2C.11 DSC von Poly(ester-amid)s PEA-1 bis PEA-5

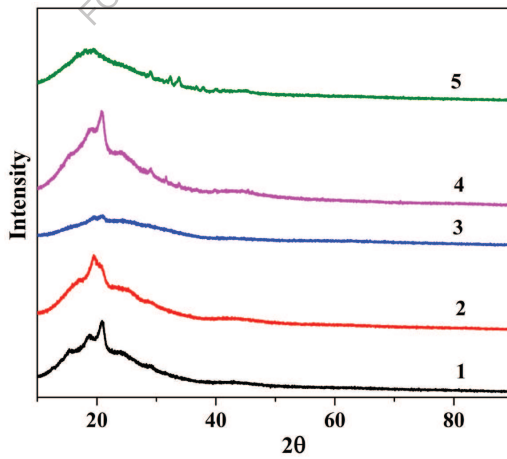


Abb. 2C.12 XRD von Poly(ester-amid)s PEA-1 bis PEA-5



### 2C. 3 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

- Neuartiges Monomer; 1,1-Bis-(3-Aminobenzoyloxyphenyl)-cyclopentan (m-BABPC), wurde synthetisiert und durch physikalische Konstante, IR-, NMR- und Massenspektrotechniken charakterisiert.
- Mittels Niedertemperatur-Lösungspolymerisation wurde neuartiges Bis (Ester - Amin); m-BABPC mit IPC und / oder TPC in unterschiedlichen Molverhältnissen in DMAc-Lösungsmittel polymerisiert.
- Die Werte der inhärenten Viskosität lagen im Bereich von 0,25 bis 0,46 dL/g, was auf den Aufbau mäßig hoher Molekulargewichte hinweist.
- Die Löslichkeit von Poly(ester-amid)s wurde in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Alle Polymere waren in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich, d.h. in NMP und Pyridin. Diese Polymere waren auch teilweise in DMF, DMAc und DMSO gelöst. Die Polymere hatten eine mäßige Löslichkeit aufgrund der zufälligen, nicht geordneten Anordnung und einer weniger kristallinen (d.h. amorphen) Natur. Daher war die Löslichkeit dieser Poly(ester-amide)s erwartungsgemäß besser; kann auf die Einführung des Cardo-Cyclopentyliden-Anteils, die flexible Esterverknüpfung im Polymerrückgrat, die Kurbelstruktur des neuartigen Monomers und die Copolymerisation zurückgeführt werden, was zu einer teilkristallinen bis amorphen Natur des Polymers führte.
- Die Glasübergangstemperatur von Poly(ester-amid)en lag im Bereich von 196 -222°C.
- Die thermische Stabilität von Poly(ester-amid)s wurde durch dynamische thermogravimetrische Analyse unter Stickstoffatmosphäre bewertet, und alle Polymere zeigten einen Gewichtsverlust von 10% zwischen 315°C und 425°C. Diese hohe thermische Stabilität ist charakteristisch für aromatische Poly(ester-amide)s.

- Das Röntgenbeugungsdiagramm von Polymeren deutete darauf hin, dass die Einführung der Cyclopentyliden-Seitengruppe und der Esterverknüpfung und Copolymerisation (einschließlich TPC, IPC; Para-Para- und Meta-Meta-Kettenverkettung) die Kettenregelmäßigkeit und die Packung gestört haben könnte, was zu amorpher Natur führte. Die obigen Beobachtungen unterstützen auch die Löslichkeitseigenschaften der untersuchten Polymere.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Kapitel-2D

### *Synthese und Charakterisierung von Poly(ether-amid)s auf Basis von Diacid-Monomeren*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Aromatische Polyamide erregen wegen ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit sowie ihrer hohen Festigkeit und ihres hohen Moduls in Faserform große Aufmerksamkeit. Allerdings leiden diese Materialien unter einer sehr schlechten Verarbeitbarkeit aufgrund ihrer unzureichenden Löslichkeit, der enorm hohen Glasübergangstemperaturen und der Unschmelzbarkeit, die durch die hohe Kristallinität und Steifigkeit der Polymerrückgrate verursacht werden und die eine Verarbeitung durch Spin-Coating oder Thermoformverfahren sehr schwierig machen [202,203]. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um strukturell modifizierte aromatische Polymere mit verbesserter Löslichkeit und Verarbeitbarkeit unter Beibehaltung ihrer hohen thermischen Stabilität herzustellen. Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von Polymeren häufig erhöht wird, wenn flexible Bindungen wie [-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-], sperrige Seitengruppen (wie t-Butyl, Adamantyl und Naphthyl), große Seitengruppen oder polare Bestandteile wie heterocyclische Segmente in das Polymerrückgrat integriert werden, was die Kristallinität und intermolekulare Wechselwirkungen verändert [204-206]. Bei sorgfältiger Auswahl der Kardone oder der Seitengruppe ist es möglich, die Löslichkeit zu erhöhen, ohne die mechanischen und thermischen Eigenschaften in größerem Maße zu beeinflussen [207-215]. In der Literaturstudie haben wir beobachtet, dass die Synthese verschiedener Polyamide mit anhängenden oder Kardogruppen wie Cyclohexyliden, t-Butyl, Adamant, Naphthyl sowie die Einfügung flexibler Bindungen wie O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- in die Hauptkette mit verbesserter Löslichkeit und verbesserten thermischen Eigenschaften [216-239].

In diesem Artikel wird über die Synthese und Charakterisierung von sechs neuen Polyamiden SPA-1 bis SPA-6 berichtet, die Cyclopentyliden-Einheiten in der Hauptkette enthalten, und zwar aus der von Yamazaki durchgeführten phosphorylierenden Polykondensationsreaktion von 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) und 4,4'-

Diaminodiphenylether (SPA-1); 4,4'-Diaminodiphenylmethan (SPA-2); 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (SPA-4); 1,4-Phenylendiamin (SPA-3); 1,1-Bis(4(4'-aminophenoxy)phenyl)cyclopentan (SPA-5) und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (SPA-6) unter Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Triphenylphosphit und Pyridin als Kondensationsmittel. Diese Polymere haben einen Cyclopentylidenring als Cardo-Anteil und flexible Bindungen -O-, -CH<sub>2</sub>- in der Hauptkette zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ohne große Einbußen bei der thermischen Stabilität. Daher war die Synthese von löslichen und verarbeitbaren Polyamiden ein wichtiges Forschungsinteresse. Es ist sehr wünschenswert, dass diese Polymere in einigen spezifischen organischen Lösungsmitteln löslich sind, um die Verarbeitung zu erleichtern, jedoch sollten sie während ihrer Verwendung eine Beständigkeit gegen übliche Lösungsmittel behalten. Wir haben über eine Reihe neuer Poly(ether-amid)s aus neu synthetisierter Disäure berichtet.

## **2D. 1 Versuchsweise**

### **2D. 1.1 Werkstoffe**

- Alle Reagenzien wie 4,4'-Oxydianilin; 4,4'-Methyldianilin; 4,4'-Sulfonyldianilin, Triphenylphosphat wurden von Sigma Aldrich gekauft und wie erhalten verwendet.
- Das p-Phenylendiamin wurde durch Umkristallisation in Ethanol gereinigt.
- Die Monomere 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (BAPB) und 1,1'-Bis(4(4'-aminophenoxy)phenyl)cyclopentan (BAPC) wurden aus Ethanol umkristallisiert.
- 4-Fluornitrobenzol wurde von Spectrochem gekauft und wie erhalten verwendet.
- N, N'-Dimethylformamid (DMF) unter Rückfluss über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dekantiert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Kommerziell erhältlicher Schwefel wurde ebenfalls durch 30-minütigen Reflux mit Calciumoxid gereinigt und mit 1:1 HCl wieder ausgefällt.

## **2D. 1.2 Synthese von Diether-Diacid-Monomer**

### **2D. 1.2.1 Synthese von 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentan (I)**

Bisphenol (I) wurde gemäß dem in Kapitel 2C.1.2.2 beschriebenen Verfahren synthetisiert.

### **2D. 1.2.2 Synthese von 1,1-Bis-[4-(4-Acetylphenoxy)phenyl]cyclopentan(II)**

In einen 500 mL Dreihals-Rundbodenkolben mit Kalziumchlorid-Schutzrohr, Schutzrohr, N<sub>2</sub>-Gaseinlass und Magnetprüher wurden 12,7 g Bisphenol (I) (0,05 mol) und 13,814 g 4-Fluoracetophenon (0,1 mol) in 125 mL N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gegeben, dann wurden 13,821 g wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 12 Stunden lang unter Ruckfluss gehalten, dann bei Raumtemperatur abkühlen gelassen und Wasser hinzugefügt, um das Produkt auszufallen. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und schließlich unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt.

Ausbeute: 21,7 g (88,97 %)

M.P.: 90-92°C.

**IR:** 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm<sup>-1</sup>

### **2D.1.2.3 Synthese von 1,1-Bis[4-(4-thioacetomorpholidphenoxy)phenyl]cyclopentan (III)**

In einen mit Ruckflusskühler und Magnetprüher ausgestatteten 100-mL-Rundkolben wurden 9,8 g (0,02 mol) Diketon (II); 1,84 g (0,06 mol) Schwefel und 5,227 g (0,06 mol) Morpholin (5,2 mL) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde zunächst unter sanftem Ruckfluss gerührt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachlässt, und dann 14 Stunden lang bei 140°C kräftiger gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen und dann 90 mL Ethanol zugegeben, um ein farbloses Produkt zu erhalten, das filtriert, mit einem Überschuss an Ethanol gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 11,0 g (79,47 %)

DURCHSCHNITTSTEMPERATUR: 90°C.

**IR:** 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 868, 849, 839 cm<sup>-1</sup>.

#### **2D.1.2.4                      Synthese                      von                      1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) (IV)**

In einem 500-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer wurden 10,38 g (0,015 mol) (III) und 200 mL ethanolische 10%ige NaOH-Lösung unter Rückfluss unter Rühren für 14 h aufbewahrt. Anschließend wurde der größte Teil des Ethanols unter reduziertem Druck abdestilliert. Zum Restprodukt wurden 200 mL heißes Wasser hinzugefügt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 1:1 HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wurde filtriert, gründlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde das Produkt in Natriumbicarbonatlösung gelöst und aus 1:1 HCl wieder ausgefällt. Das gefilterte Produkt wurde filtriert, gründlich mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,0 g (89,39 %)

TROMMELFELL: 110-114°C.

**IR:** 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO, δ):** 7.27-6.83 δ (m, 16H), 3.5 δ (s, 4H), 2.23δ (4H), 1.62 δ (4H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO, δ):** 173,156,154,143,131,129,128,119,117,54,40,38,22 δ.

#### **2D. 1.3 Synthese von Poly(ether-amid)en aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan**

In einem 100-mL-Dreihals-Rundbodenkolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Kalziumchloridschutzrohr und Stickstoffgaseinlass wurden 0,522 g (1mmol) 1,1-bis[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP); (IV), 0,200 g (1 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylether (ODA), 0,115 g

Lithiumchlorid [5 Gew.-%, bezogen auf Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) und Pyridingemisch] und 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) Triphenylphosphit (TPP), 0,5 mL Pyridin und 2 mL NMP. Die Mischung wurde gut gerührt und die Temperatur über einen Zeitraum von 30 min langsam auf 100°C erhöht. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden lang unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die resultierende viskose Polymerlösung in schnell gerührte 200 mL Methanol gegossen. Das ausgefällte Polymer (SPA-1) wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde durch Auflösen in N, N-Dimethylacetamid (DMAc) und erneute Ausfällung in Methanol gereinigt. Es wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und unter Vakuum bei 100°C für 6 h getrocknet. Die Ausbeute betrug 100% und die inhärente Viskosität des Polymers in DMAc betrug 0,20 dL/g.

Die Polyamide SPA-2 bis SPA-6 wurden mit unterschiedlichen Diaminen nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt.

### **IR-Spektrum**

**SPA-1:** 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm<sup>-1</sup>

**SPA-4:** 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm<sup>-1</sup>

**SPA-5:** 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm<sup>-1</sup>

## **2D.2 Ergebnisse und Diskussion**

Das Hauptziel dieser Studie konzentrierte sich auf die Verbesserung der Löslichkeit der neuartigen Polyamide durch die Entwicklung und Synthese eines neuen Disäure-Monomers. Daher wurde für die Herstellung einer flexiblen Disäure mit eingebauter Methylenverknüpfung, Kardogruppe und Ethergruppe eine Willigerodt-Kindler-Reaktion durchgeführt. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit Disäuren mit Cyclopentylidenanteil, d.h. 1, 1-Bis[4-(4-



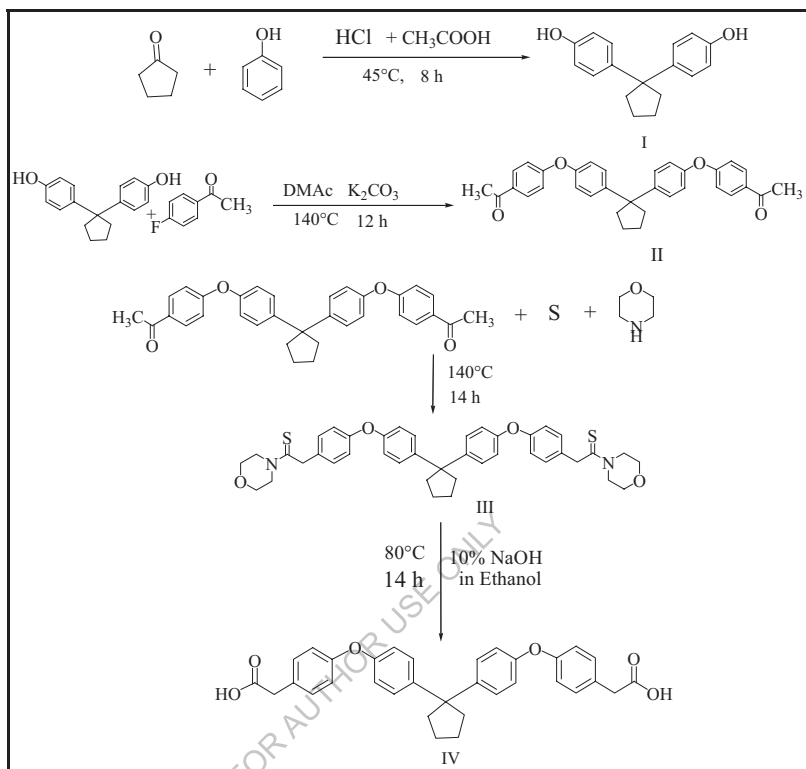
carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV) synthetisiert und als Bausteine zur Herstellung von Poly(ether-amid)en verwendet.

### **2D.2.1                    Synthese                    von                    1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan**

Die neue Dicarbonsäure, 1,1-Bis[4-(4-carboxy methylen phenoxy) phenyl] cyclopentan (IV) wurde in mehreren Schritten aus Phenol und Cyclopentanon hergestellt (**Schema 2D.1**).

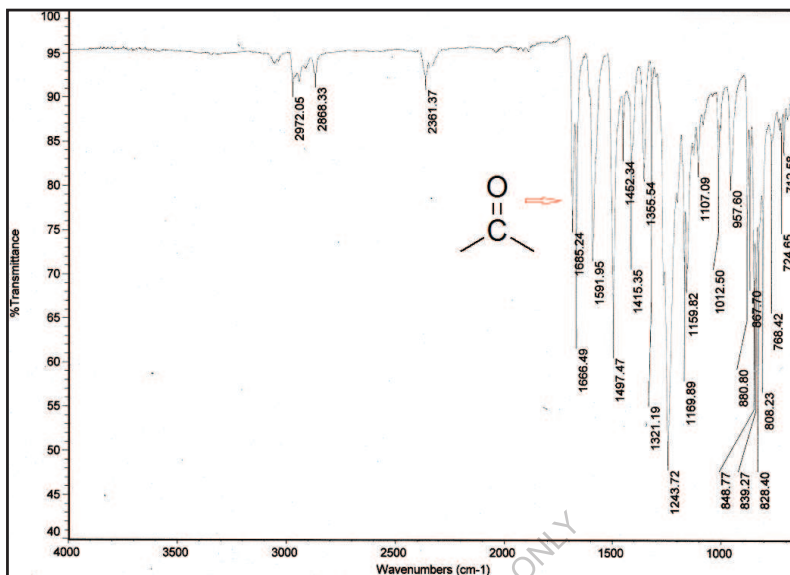
Das 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentan (I) wurde durch Reaktion von Phenol mit Cyclopentanon in Gegenwart eines sauren Katalysators hergestellt. Das 1,1-Bis[4-(4-acetylphenoxy)phenyl]cyclopentan (II) wurde durch Reaktion von (I) mit 4-Fluoracetophenon und Kaliumcarbonat in DMAc erhalten. Die Struktur von (II) wurde durch Infrarotspektroskopie bestätigt.

FOR AUTHOR USE ONLY



**Schema 2D.1** Synthese von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV)

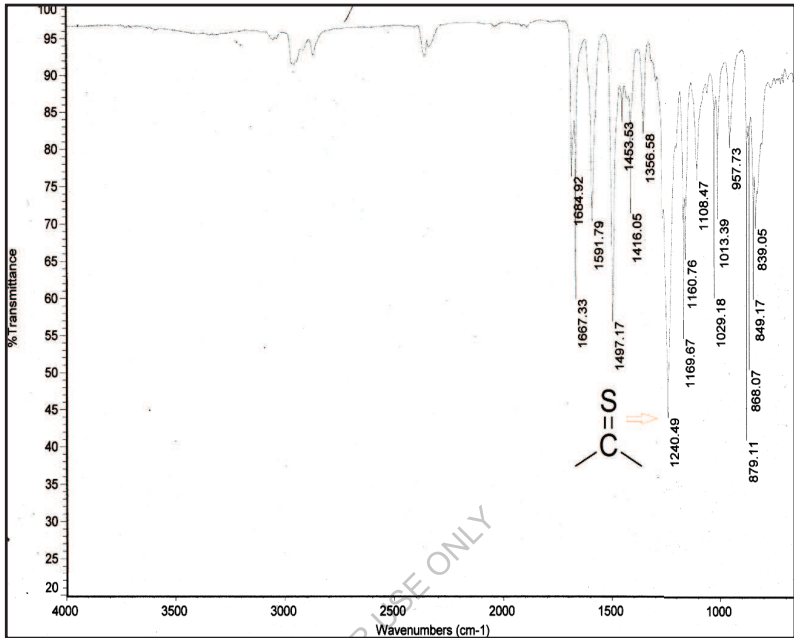
Das Infrarotspektrum von II (**Abb. 2D.1**) zeigte mittelstarke Absorptionsbanden bei 2972 und 2868 cm<sup>-1</sup>, die das Vorhandensein von aliphatischer C-H-Streckung entsprechend der In-Phase- und Out-Phase-Vibration von Cyclopentan-Ring- und Methylengruppen zeigten. IR zeigt auch Absorption für aromatische C-H-Streckung nahe 3030 cm<sup>-1</sup>. Das Spektrum zeigt auch Absorption in der Nähe von 1497 aufgrund der C-H-Biegeschwingung. Die Absorption bei 1685 cm<sup>-1</sup> von Carbonyl (C=O)-Dehnungsadsorption zeigte eine Acetylcarbonyl-Einheit an.



**Abb. 2D.1** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Acetylphenoxy)-phenyl]cyclopentan (II)

Das 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV) wurde durch die Conrad-Willgerodt-Reaktion mit der Kindler-Variation erhalten.

Die Bildung des intermediären Thiomorpholidderivats (III) wurde durch Infrarotspektroskopie bestätigt. Das Infrarotspektrum von III (**Abb. 2D.2**) zeigte mittelstarke Absorptionsbanden bei 2930 und 2861  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der Anwesenheit von aliphatischer C-H-Streckung, die der In-Phase- und Out-Phase-Vibration von Cyclopentaneinheit und Methylengruppe entspricht. Das Spektrum zeigt auch eine Absorption nahe 1497  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der C-H-Biegeschwingung. Das Auftreten von Absorption bei 1240  $\text{cm}^{-1}$  (C=S) bestätigt die Bildung von Thiomorpholid.



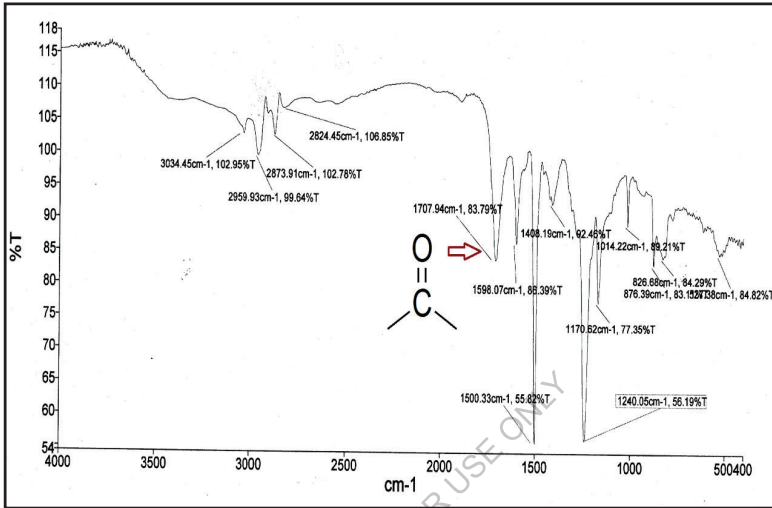
**Abb. 2D.2** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Thioacetomorpholidphenoxy)phenyl]cyclopentan (III)

Thiomorpholid-Derivat bei alkalischer Hydrolyse ergab das 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV). Die Struktur von IV wurde durch IR, NMR ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) und Massenspektrometrie bestätigt.

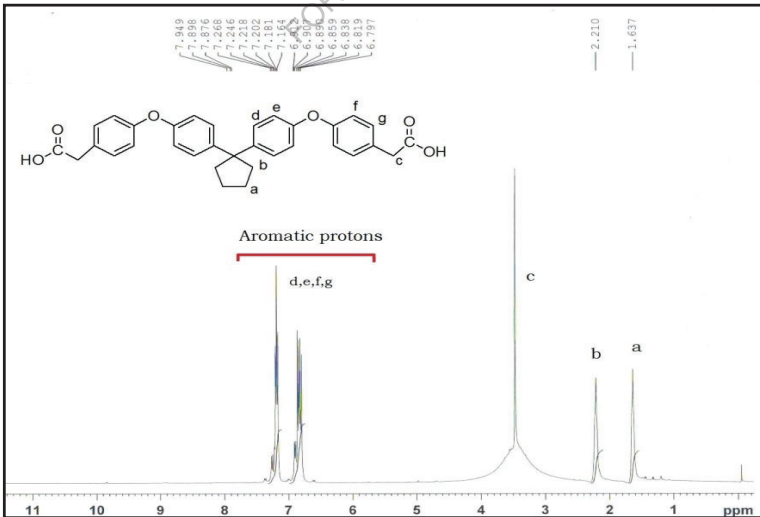
Das Infrarotspektrum von IV (**Abb. 2D.3**) zeigte Absorptionsbanden bei 3500-3260  $\text{cm}^{-1}$  (-OH-Streckung) und 1707  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), was auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen hinweist. Das Infrarotspektrum zeigte auch die Absorptionsbanden bei 2959 und 2873  $\text{cm}^{-1}$ , die den Streckerschwingungen der (-CH<sub>2</sub>-) der Methylengruppe und der Cyclopentaneinheit in der Ebene und aus der Ebene heraus entsprechen.

Das Protonen-NMR-Spektrum (**Abb. 2D.4**) von IV zeigte das NMR-Singlet bei 3,50  $\delta$  entsprechend der Methylen-(2H)-Gruppe von -CH<sub>2</sub>COOH. Die

Signale im Bereich von 7,27 bis 6,83  $\delta$  von ( $^1\text{H}$ ) werden den aromatischen Protonen der Phenylenringe zugeordnet, während die Signale bei 2,23 und 1,61  $\delta$  dem Cyclopentan-Proton zugeordnet sind.



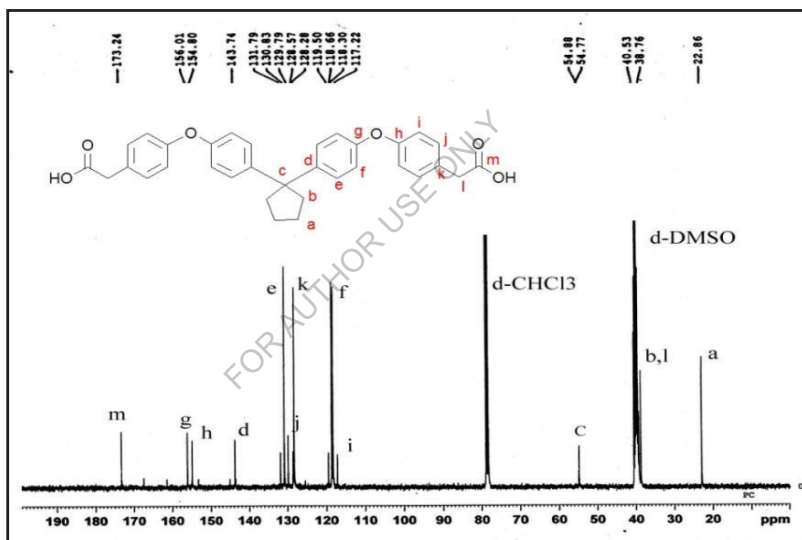
**Abb. 2D.3** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV)



**Abb. 2D.4**  $^1\text{H-NMR}$  von 1,1-Bis-[4-(4-

Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) (IV)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**Abb. 2D.5**) von (V) zeigte dreizehn NMR-Signale, die dreizehn Arten verschiedener Kohlenstoffatome entsprachen, von denen Carbonylkohlenstoff bei 173,24 erschien  $\delta$  für (C=O); wohingegen tertiäre Kohlenstoffatome Signale bei 156,01; 154,80, 143,74, 128,57 und 54,88 zeigten  $\delta$ . Die CH-Kohlenstoffatome erschienen bei 131,79, 129,79, 118,30 und 117,22  $\delta$ , wohingegen  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoff NMR-Signale bei 40,53, 38,76, 22,86 gab  $\delta$  bestätigt die Bildung von Disäure (V)-Monomer.



**Abb. 2D.5**  $^{13}\text{C}$  NMR von 1,1-Bis-[4-(4-

Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) (IV)

Das DEPT-Spektrum (**Abb. 2D.6**) von (IV) bestätigt auch das Disäure-Monomer, bei dem alle quaternären Kohlenstoffe im Spektrum fehlen und die Peaks der CH-Kohlenstoffe an den oberen Seiten bei 131,80, 128,58, 119,52, 118,65, 118,30  $\delta$  und  $\text{CH}_2$  an den unteren Seiten bei 40,52, 38,74, 22,85  $\delta$ .

Das Massenspektrum von (Abb. 2D.7) (IV) zeigte einen Molekülionenpeak bei m/e 521 entsprechend dem Molekulargewicht von BAMPC.

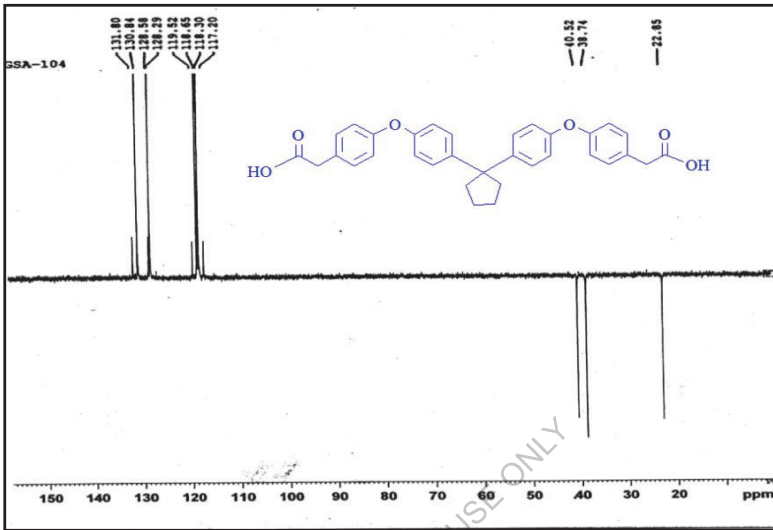
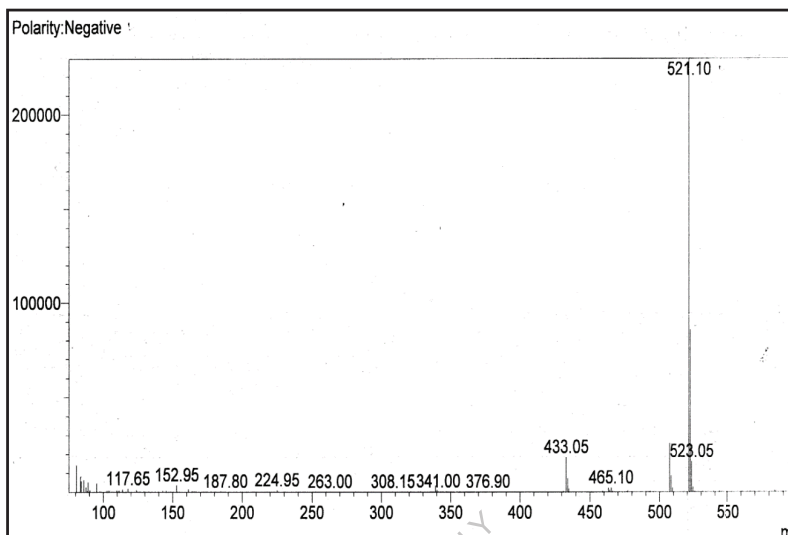


Abb. 2D.6 DEPT von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) (IV)

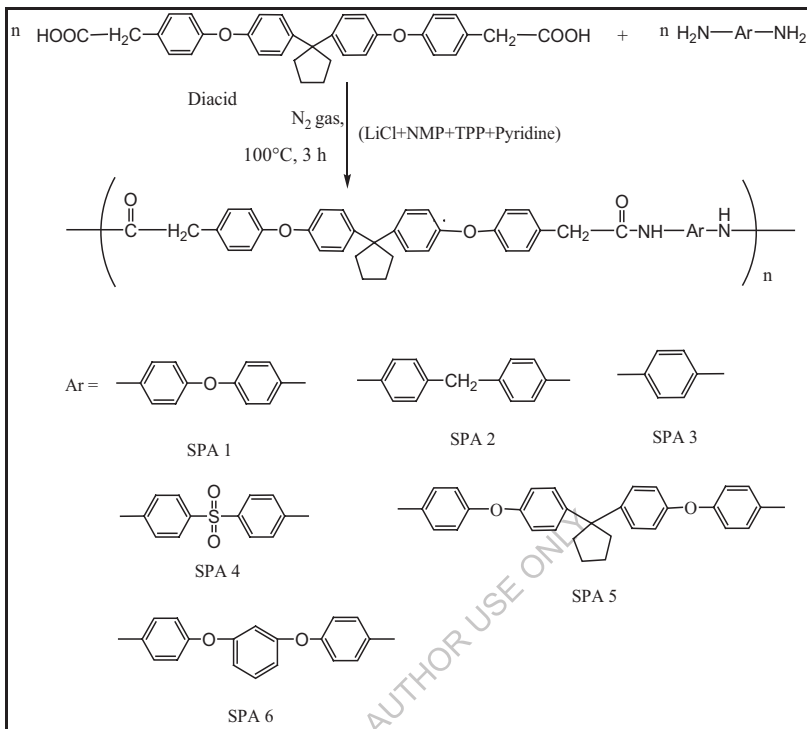


**Abb. 2D.7** Massenspektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP) (IV)

### 2D.2.2 Synthese von Poly(äther-amid)en

Die Poly(ether-amide)s wurden mit Yamazakis Phosphorylierungsmethode hergestellt[128]. Serien von Poly(ether-amid)en wurden aus den stöchiometrischen Mengen von 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV) und zahlreichen aromatischen Diaminen durch direkte Polykondensationsmethode hergestellt (**Schema 2D.2**). Als Kondensationsmittel wurde Triphenylphosphit verwendet, wobei in der Mischung aus NMP und Pyridin (4,1 Volumenprozent) mit 8 Gew.-% wasserfreiem Lithiumchlorid als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Die Polymerisation wurde bei 100°C für 3 h durchgeführt. Die verschiedenen verwendeten aromatischen Diamine sind unten dargestellt. Die Polymerisation verlief reibungslos und ergab eine hochviskose Lösung. Die resultierenden Polymere wurden durch Gießen der viskosen Lösungen in Methanol ausgefällt.





**Schema 2D,2** Synthese von Poly(ether-amid)en

Die Ausbeute und Viskosität von Polyamiden, die aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV) synthetisiert werden, sind in **Tabelle 2D.1** dargestellt. Alle Polymere wurden in den guten Ausbeuten (96 bis 100 %) als hellgelbe bis weiße Fasermaterialien erhalten. Die Eigenviskositäten dieser Polymere lagen im Bereich von 0,20 bis 0,40 dL/g; dies deutet auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis hohem Molekulargewicht hin. Die Polymerisation wurde mit 1 mmol Diamin und 1 mmol Disäure (BCMPP) durchgeführt (IV).

**Tabelle 2D.1** Ausbeute und Viskosität von Poly(ether-amid)s

Polymer	Monomere		Ertrag %	Inhärente Viskosität dL/g <sup>a</sup>
	Neuartige Diacid	Diamant		
SPA-1	BCMPP	ODA	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	BAPC	96	0.24
SPA-6	BCMPP	BAPB	96	0.21

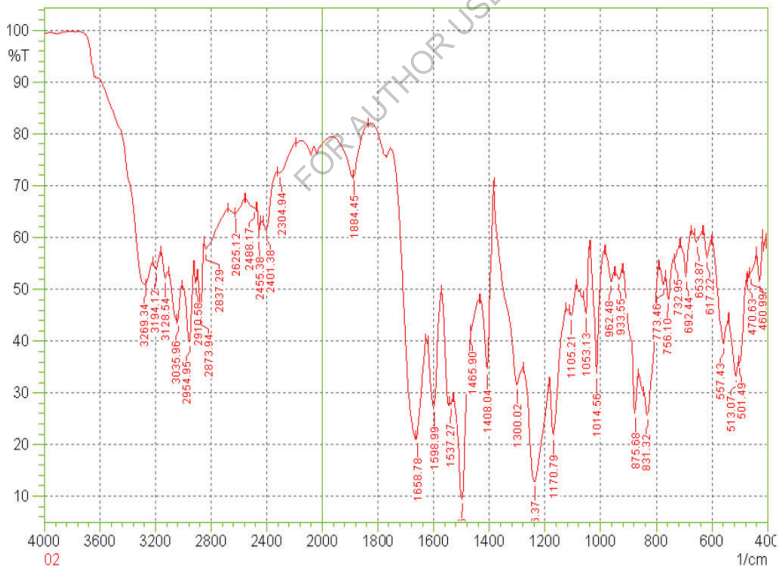
<sup>a</sup>inhärente Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 0,5 % (W/V) in DMF bei 30°C gemessen.

Die Polyamide wurden mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert. Polyamid SPA-1 (**Abb. 2D.8**) zeigte eine Absorptionsbande bei 3269 cm<sup>-1</sup> (-NH-Dehnung), eine scharfe Bande bei 1495 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1658 cm<sup>-1</sup> (aufgrund von >C=O in der Amidgruppe). Die Absorptionsbande bei 3035 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für die aromatische -CH-Verstreckung) und die Absorptionsbande bei 2954 cm<sup>-1</sup> (entsprechend der aliphatischen (-CH-Verstreckung) Methylenverknüpfung) wurden beobachtet. Das Verschwinden der Absorptionsbanden bei 3500 und 3340 cm<sup>-1</sup> deutete darauf hin, dass alle Säure- und Amingruppen vollständig unter Bildung von Polyamid reagierten.

In ähnlicher Weise zeigte das Polyamid SPA-4 (**Abb. 2D.9**) eine Absorptionsbande bei 3290 cm<sup>-1</sup> (-NH-Dehnung), eine scharfe Bande bei 1500 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1674 cm<sup>-1</sup> (aufgrund von C=O in der Amidgruppe). Die Absorptionsbande bei 3035 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für die aromatische -CH-Verstreckung, und die Absorptionsbande bei 2953 cm<sup>-1</sup>, die der aliphatischen (-CH-Verstreckung)

Methylenbindung entspricht, wurden beobachtet. Das Verschwinden der Absorptionsbanden bei 3500 und 3340  $\text{cm}^{-1}$  deutete darauf hin, dass alle Säure- und Amingruppen vollständig unter Bildung von Polyamid reagierten.

Das Polyamid SPA-5 (**Abb. 2D.10**) zeigte eine Absorptionsbande bei 3309  $\text{cm}^{-1}$  (-NH-Dehnung), eine scharfe Bande bei 1496  $\text{cm}^{-1}$  (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1669  $\text{cm}^{-1}$  (aufgrund von C=O in der Amidgruppe). Die Absorptionsbande bei 2980  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>-1</sup> charakteristisch für die aromatische -CH-Verstreckung, und die Absorptionsbande bei 2919  $\text{cm}^{-1}$ , die der aliphatischen (-CH-Verstreckung) Methylenverknüpfung entspricht, wurden beobachtet. Das Verschwinden der Absorptionsbanden bei 3500 und 3340  $\text{cm}^{-1}$  deutete darauf hin, dass alle Säure- und Amingruppen vollständig unter Bildung von Polyamid reagierten.



**Abb. 2D.8** FT-IR-Spektrum von SPA-1

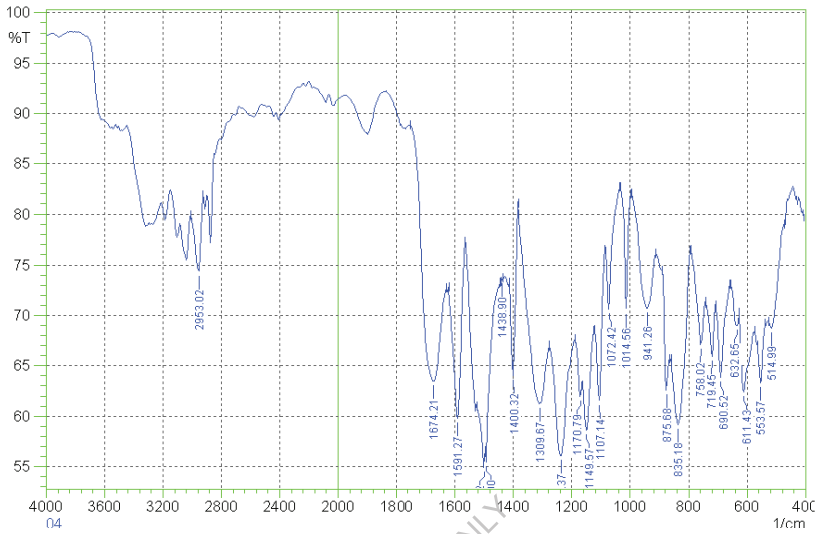


Abb. 2D.9 FT-IR-Spektrum von SPA-4

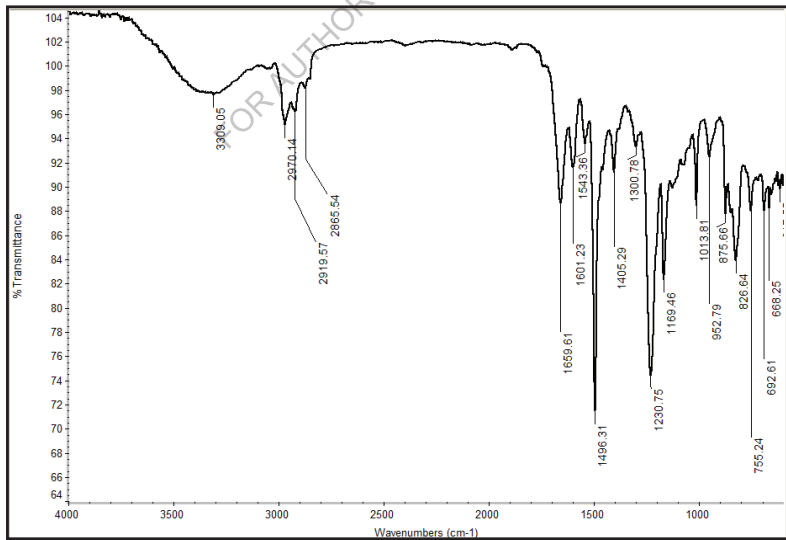


Abb. 2D.10 FT-IR-Spektrum von SPA-5

## 2D.2.3 Eigenschaften von Poly (Ether-Amid)

### Löslichkeit

Die Löslichkeitseigenschaften von Polyamiden sind in **Tabelle 2D.2** tabellarisch dargestellt. Die Löslichkeit von Polymeren wurde in verschiedenen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bestimmt. Es wurde beobachtet, dass Polyamide, die aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (IV) synthetisiert wurden, eine bessere Löslichkeit in verschiedenen polaren aprotischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N,N-Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF) zeigten. Alle diese Poly(ether-amid)e sind auch in Pyridin gelöst, und Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Alle diese Polyamide (SPA-1 bis SPA-6) sind in den üblichen Lösungsmitteln wie THF, DCM und Chloroform unlöslich, aber die von p-PDA abgeleiteten Polymere SPA-3 sind in DMSO unlöslich. Phenylierte Polyamide (SPA-6) hingegen sind teilweise in DMSO löslich. Dies kann auf die Wirkung des Cardio-Cyclopentyliden-Anteils mit Methylen- und Ether-Spacer-Einheit in der Monomerstruktur zurückgeführt werden.

Eine bessere Löslichkeit dieser Polyamide kann daher erwartungsgemäß auch auf die kombinierte Wirkung der Einführung einer aliphatischen Methylengruppe, der Etherverknüpfung im Polymerrückgrat und der Cyclopentylideneinheit zurückgeführt werden.

**Tabelle 2D.2** Löslichkeitsverhalten von Poly(ether-amid)s

Polyme r	Lösungsmittel								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridin	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+

<b>SPA-4</b>	+	+	+	+	+	-	-	-	+
<b>SPA-5</b>	+	+	+	+	+	-	-	-	+
<b>SPA-6</b>	+	+	±	+	+	-	-	-	+

+ : löslich;

- : bei Erwärmung unlöslich;

± : schwer löslich

### Thermische Eigenschaften

Das thermische Verhalten von Polymeren wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse und der Differential-Scanning-Kalorimetrie bewertet. **Tabelle 2D.3** enthält die thermischen Daten wie Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), Anfangszersetzungstemperatur ( $T_i$ ), 10 % Wt. Verlusttemperatur ( $T_d$ ) und Restgewicht bei 900°C.

Die thermische Stabilität der Polyamide wurde durch thermogravimetrische Analyse (**Abb. 2D.11**) bei einer Aufheizrate von 10°C/ min in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Zersetzungstemperatur, bei der 10 % Gewichtsverlust ( $T_d$ ) und die Verkohlungsausbeute bei 900°C wurden aus den ursprünglichen Thermogrammen bestimmt. Die  $T_d$ -Werte liegen jeweils zwischen 425 und 495°C. Der restliche Gewichtsverlust bei 900°C lag im Bereich von 38 bis 53 %.

**Tabelle 2D.3** Physikalische Eigenschaften von Poly(ether-amid)s

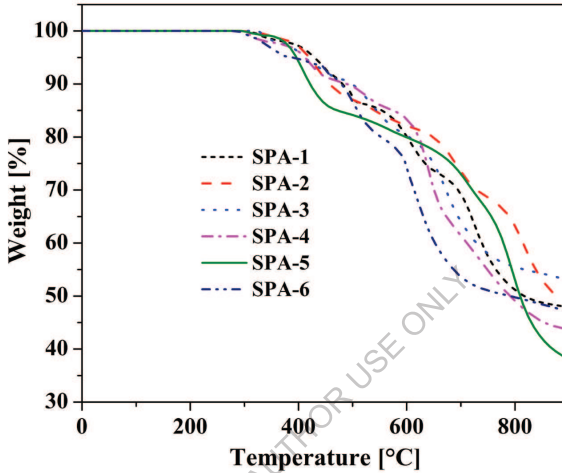
Polymer	Thermisches Verhalten <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C	$T_d$ °C	$T_g$ °C	Restliche Wt % bei 900°C
<b>SPA-1</b>	305	475	208	48
<b>SPA-2</b>	295	455	200	47
<b>SPA-3</b>	325	495	220	53
<b>SPA-4</b>	295	475	186	44
<b>SPA-5</b>	285	425	181	38
<b>SPA-6</b>	295	475	177	46

<sup>b</sup> Temperatur, bei der der Beginn der Zersetzung von TG mit einer Aufheizrate von 10°C/min aufgezeichnet wurde.

T<sub>g</sub>- Glasübergangstemperatur, bestimmt bei zweiter Erwärmung durch DSC bei einer Erwärmungsrate von 10°C/min

T<sub>d</sub> - Temperatur der 10%igen Zersetzung

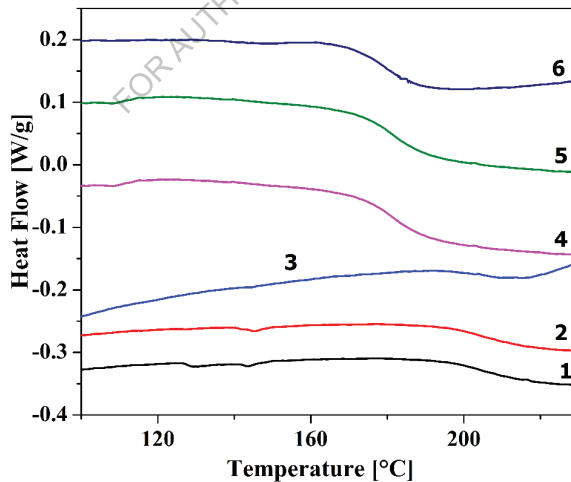
T<sub>i</sub> - Anfängliche Zersetzungstemperatur.



**Abb. 2D.11** TGA-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-1 bis SPA-6

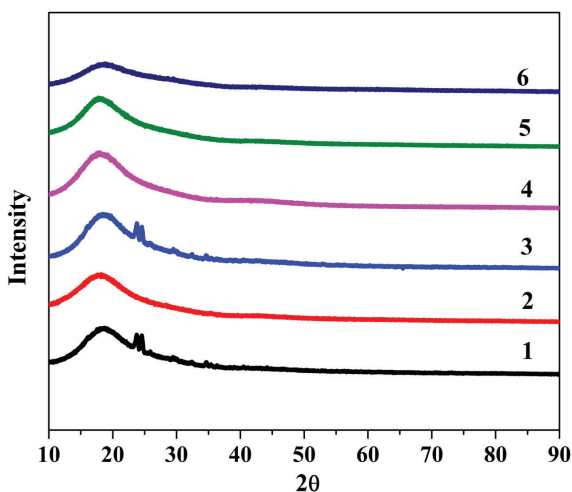
Die in **Abb. 2D.12** gezeigten DSC-Kurven stellen die T<sub>g</sub> von Polyamiden dar, die aus der neuen Disäure (IV) synthetisiert werden. Die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) verschiedener Polyamide lag im Bereich zwischen 177°C und 220°C, was in **Tabelle 2D.3** dargestellt ist. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere SPA-1, SPA-2 und SPA-3 hatten einen höheren T<sub>g</sub>-Wert, aber die Polymere SPA-4, SPA-5 und SPA-6 zeigten etwas niedrigere T<sub>g</sub>-Werte. Dies lässt sich anhand der neuartigen Disäure und des kommerziellen Diamins in entsprechenden Polymeren erklären. Der höhere T<sub>g</sub>-Wert für SPA-3 war auf die Struktur des p-Phenylendiamins zurückzuführen.

Das Weitwinkel-Röntgenbeugungsmuster aller Polyamide ist in **Abb. 2D.13** dargestellt. Es wird beobachtet, dass alle Polymere amorpher Natur sind, mit Ausnahme von SPA-3, das aufgrund des para-substituierten Phenylendiamins teilkristallinen Charakter aufweist, was auf die enge Packung der Ketten zurückzuführen ist. Die Einführung des Cyclopentylidenanteils und der aliphatischen Methylenverknüpfung kann die Kettenregelmäßigkeit und die Packung unterbrochen haben, was zu amorphen Polyamiden führt. Ähnlich verhält es sich mit der Einführung von dietherdiaminhaltigem Cyclopentylidenanteil in SPA-5 und phenylhaltigem Anteil in SPA-6; dadurch wird die Symmetrie weitgehend gestört und die Polymere werden amorph. Polymere aus Diamin wie ODA, SDA, p-PDA; sind weniger amorph, was auf die enge Packung der Ketten zurückzuführen ist. Die amorphe Natur der Polymere hing also von den für die Polymersynthese gewählten Strukturen von Disäure und Diaminen ab.



**Abb. 2D.12** DSC-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-1 bis SPA-6





**Abb. 2D.13** XRD-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-1 bis SPA-6

### 2D.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Eine Reihe neuer Polyamide, die eine Methylenbindung und einen Cardio-Cyclopentyliden-Anteil enthalten, wurde durch Yamazakis phosphorylierende Polykondensationsreaktion von 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)phenyl]cyclopentan (BCMPP); (IV) und kommerziellen Diaminen synthetisiert.
- Die inhärenten Viskositäten von Polyamiden lagen im Bereich von 0,20-0,40 dL/g, was auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis relativ hohem Molekulargewicht hinweist .
- Polyamide wurden in DMF, DMAc, DMSO, NMP und Pyridin bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen als löslich befunden. Dies deutet darauf hin, dass der Einbau einer flexiblen Methylengruppe und eines Cardio-Cyclopentyliden-Anteils zu einer signifikanten Verbesserung der Löslichkeit von Polyamiden führt.
- Weitwinkel-Röntgenbeugungsmuster zeigten an, dass Polyamide mit Methylenbindung und Cardio-Cyclopentyliden amorpher Natur waren.

- Td-Werte für Polyamide lagen im Bereich von 425°C -495°C, was auf eine gute thermische Stabilität von Polyamiden hinweist.
- Die Tg-Werte von Polyamiden lagen im Bereich 177°C -220°C. Das Absinken der Tg-Werte von Polyamiden konnte auf das Vorhandensein anhängender Cyclopentylidenketten zurückgeführt werden.
- Ein großer Unterschied in Tg und Zersetzungstemperatur von Polyamiden bietet ein breites Verarbeitungsfenster.
- Mehrere neuartige aromatische Poly(ether-amide)s, die Cyclopentyliden-Cardo-Einheiten im Polymerrückgrat enthalten, wurden mit dem Ziel synthetisiert, die Löslichkeit und Verarbeitbarkeit von Polymeren zu verbessern. Die inhärenten Viskositäten dieser Polymere reichen von 0,20 bis 0,40 dL/g. Die meisten dieser Polymere sind amorph und in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, wie DMF, NMP, DMAc und DMSO, löslich. Die Tg's und Td's für 10% Gewichtsverlust lagen im Bereich von 177 bis 220°C bzw. 425 bis 495 °C, abhängig von der genauen Polymerstruktur.

## **Kapitel-2E**

### ***Synthese und Charakterisierung von Poly(ether-amid)s auf der Basis von Methyl-substituierten Disäure-Monomeren***

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Obwohl Polyamide von großer kommerzieller Bedeutung geworden sind, hat sich die Herstellung von unsubstituierten aromatischen Polyamiden in der Regel als schwierig erwiesen, da sie eine Affinität zur Zersetzung während oder sogar vor dem Schmelzen zeigen und in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Verarbeitung dieser Materialien ist jedoch aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit und Unschmelzbarkeit eine Herausforderung. Um diese Einschränkungen zu überwinden, wurden viele Anstrengungen unternommen, um die Verarbeitungseigenschaften dieser Polyamide zu verbessern und gleichzeitig andere vorteilhafte Eigenschaften beizubehalten. Einige der Ansätze, die erfolgreich waren, sind die Einführung von sperrigen Seitengruppen [240-244], flexiblen Alkylseitenketten [245, 246], unsymmetrischen Substituenten [247, 248], heterozyklischen Ringen [249, 250] und Cardo-Gruppen [251, 252]. Kürzlich berichteten Guo, D.D., et.al. über ein Disäure-Monomer und ein Polymer daraus, das Etherbindungen und eine Methylsubstitution in der Hauptkette trägt [253]. Es wurde festgestellt, dass die Kombination von Arylether, Methylenbindungen, sperrigem Methylsubstituenten und Cardo-Gruppen entlang der Polymerhauptkette die Löslichkeit von Polyamiden erhöhen könnte, ohne ihre hohen thermischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Daher besteht ein gesteigertes Interesse an der Synthese von Polyamiden mit Methylsubstituenten, die Ether- und Methylenbindungen in der Polymerhauptkette tragen, um ihre Verarbeitbarkeit zu verbessern.

In der vorliegenden Studie wird über die Synthese und Charakterisierung von sieben neuen Polyamiden SPA-7 bis SPA-13 berichtet, die Cyclopentyliden-Einheiten in der Hauptkette enthalten, und zwar aus der von Yamazaki durchgeführten phosphorylierenden Polykondensationsreaktion von 1, 1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BCMMP) und 4, 4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Phenylendiamin, 4,4'-

Diaminodiphenylsulfon, 1,1-Bis(4-(4'-aminophenoxy)phenyl)cyclopentan und 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol unter Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Triphenylphosphit und Pyridin als Kondensationsmittel. Diese Polymere haben einen Cyclopentylidenring als Cardo-Anteil und Ether; eine flexible Methylenverknüpfung sowie einen Methylsubstituenten in der Hauptkette zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ohne große Beeinträchtigung der thermischen Stabilität. Daher war die Herstellung von löslichen und verarbeitbaren Polyamiden ein wichtiges Forschungsinteresse. Es ist sehr wünschenswert, dass diese Polymere in einigen spezifischen organischen Lösungsmitteln löslich sind, um die Verarbeitung zu erleichtern, jedoch sollten sie während ihrer Verwendung eine Beständigkeit gegen übliche Lösungsmittel behalten.

## **2E. 1 Versuchsweise**

### **2E. 1.1 Werkstoffe**

- Das p-Phenylendiamin wurde durch Umkristallisation in Ethanol gereinigt.
- Die Monomere 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol (BAPB) und 1,1'-Bis(4(4-aminophenoxy)phenyl)cyclopentan (BAPC) wurden aus Ethanol umkristallisiert.

### **2E. 1.2 Synthese von methylsubstituiertem Diether-Diacid-Monomer**

#### **2E. 1.2.1 Synthese von 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclopentan (BHMPC)(I)**

Bisphenol (I) wurde gemäß dem in Kapitel 2A beschriebenen Verfahren synthetisiert. 1.2.1

## 2E. 1.2.2

### Synth

#### ese von **1,1-Bis[4-(4-(4-Acetylphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (II)**

In einen 500 mL Dreihals-Rundbodenkolben mit Kalziumchlorid-Schutzrohr, Schutzrohr, N<sub>2</sub>-Gaseinlass und Magnetrührer wurden 14,1 g 1, 1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclopentan (I) (0,05 mol) und 13,814 g 4-Fluoracetophenon (0,1 mol) in 125 mL N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gegeben, dann wurden 13,82 g wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 12 h lang unter Rückfluss gesetzt, bei Raumtemperatur abkühlen gelassen und das Produkt durch Zugabe von Wasser aus der Lösung ausgefällt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser und dann mit Methanol gewaschen und schließlich unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23,30 g (89,96 %)

DURCHSCHNITTSTEMPERATUR: 130°C.

IR: 2955, 2866, 1666, 1666, 1597, 1491, 1273, 1252, 1180, 1130, 1019, 881, 769, 688 cm<sup>-1</sup>

#### 2E. 1.2.3 Synthese von **1,1-Bis[4-(4-(4-thioacetomorpholidphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (III)**

In einen mit Rückflusskühler und Magnetrührer ausgestatteten 100-mL-Rundkolben wurden 10,36 g (0,02 mol) 1,1-Bis[4-(4-(4-Acetylphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (II); 1,84 g (0,06 mol) Schwefel und 5,227 g (0,06 mol) Morpholin (5,2 mL) gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde zunächst unter sanftem Rückfluss gerührt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachlässt, und dann 14 h lang bei 140°C kräftiger gerührt. Das Reaktionsgemisch ließ man abkühlen und gab 90 mL Ethanol zu, um ein schwabbelig gefärbtes Produkt zu erhalten, das gefiltert, mit einem Überschuss an Ethanol gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 11,80 g (81,94 %)

DURCHSCHNITTSTEMPERATUR: 110°C.

**IR:** 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062.898.747 cm<sup>-1</sup>.

#### **2E.1.2.4 Synthese von 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BCMMP) (IV)**

In einen 500-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer wurden 10,80 g (0,015 mol) 1,1-Bis-[4-(4-(4-Thioacetomorpholidphenoxy)-3-methylphenyl)-cyclopentan (III) und 200 mL ethanolische 10%ige NaOH-Lösung gegeben, das Reaktionsgemisch 15 h lang unter Rühren am Rückfluss gehalten und dann der größte Teil des Ethanols unter vermindertem Druck abdestilliert. Zum Restprodukt wurden 200 mL heißes Wasser hinzugefügt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 1:1 HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wurde filtriert, gründlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde das Produkt in Natriumbikarbonatlösung gelöst und aus 1:1 HCl wieder ausgefällt. Das filtrierte Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,45 g (90 %)

M.P.: 90-94°C.

**IR:** 3324 (-OH-Dehnung), 2989, 2869, 1702(C=O-Dehnung), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, δ):** 7,28(d, 2H); 7,16(s, 2H); 7,09(d, 4H); 6,92(d, 4H); 6,80(d, 2H); 3,62(s, 4H); 2,30(m, 4H); 2,20(s, 6H); 1,70 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO, δ):** 177.86(C=O); 157.38; 152.02; 46.68; 132.46; 130.56; 129.96; 125.67; 119.27; 117.35; 54.95 (quaternäres C); 40.26 (Methylen CH<sub>2</sub>); 38.93; 23.02; 16.47(-CH<sub>3</sub>).

**Messe:** 549,05 (m<sup>-1</sup> Spitze)

## **2E. 1.3 Synthese von Poly(ether-amiden) aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan**

In einen 100-mL-Dreihals-Rundbodenkolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Kalziumchloridschutzrohr und Stickstoffgaseinlass wurden 0,552 g 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BCMMP), 0 platziert. 200 g (1 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylether (ODA), 0,115 g Lithiumchlorid [5 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) und Pyridingemisch] und 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) Triphenylphosphit (TPP), 0,5 mL Pyridin und 2 mL NMP. Die Mischung wurde kräftig gerührt und die Temperatur über einen Zeitraum von 30 Minuten langsam auf 100°C erhöht. Die Mischung wurde 3 Stunden lang unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die resultierende viskose Lösung unter kräftigem Rühren in 200 mL Methanol gegossen. Das ausgefällte Polymer (SPA-7) wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde durch Auflösen in N, N-Dimethylacetamid (DMAc) und Wiederausfällung in Methanol gereinigt. Es wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und unter Vakuum bei 100°C für 6 h getrocknet. Die Ausbeute betrug 96% und die inhärente Viskosität des Polymers in DMAc betrug 0,30 dL/g.

Die Poly(ether-amide)s SPA-8 bis SPA-13 wurden mit unterschiedlichen Diaminen nach einem ähnlichen Verfahren synthetisiert.

### **IR-Spektrum**

**SPA-7:** 3307; 2969; 1660; 1603; 1494; 1405; 1227; 1165; 1013; 757; 826; 690 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-10:** 3344; 2970; 2915; 2853; 1663; 1589; 1400; 1181; 1073; 826; 668 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-11:** 3306; 2970; 2911; 1663; 1601; 1492; 1168; 1014; 826; 703 cm<sup>-1</sup>.

## **2E.2 Ergebnisse und Diskussion**

In der vorliegenden Arbeit wurde eine methylsubstituierte Disäure mit einem Cyclopentylidenanteil, nämlich 1, 1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-



methylphenyl]cyclopentan (BCMMP); (IV) synthetisiert und als Bausteine für die Herstellung von methylsubstituierten Poly(ether-amiden) verwendet. Diese methylsubstituierten Poly(ether-amide)s wurden durch IR, inhärente Viskosität, Löslichkeit, thermische Untersuchung und XRD-Muster charakterisiert.

### **2E.2.1 Synthese von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan**

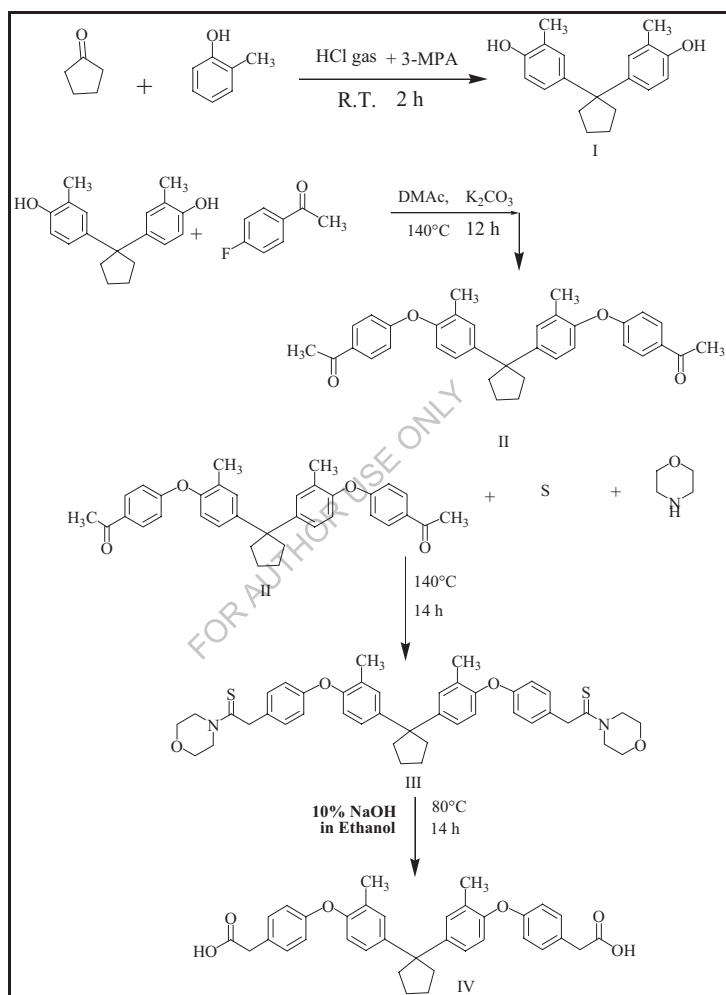
Die neue Dicarbonsäure, 1,1-Bis[4-(4-carboxy methylen phenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BCMMP); (IV) wurde in mehreren Schritten aus Phenol und Cyclopentanon synthetisiert (**Schema 2E.1**).

Das 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclopentan (I) wurde durch Reaktion von o-Kresol mit Cyclopentanon in Gegenwart von 3-MPA als Katalysator synthetisiert. Das 1,1-Bis[4-(4-(4-Acetylphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (II) wurde durch Reaktion von BHMPC mit 4-Fluoracetophenon und Kaliumcarbonat in DMAc erhalten. Die Struktur von (II) wurde durch Infrarotspektroskopie bestätigt.

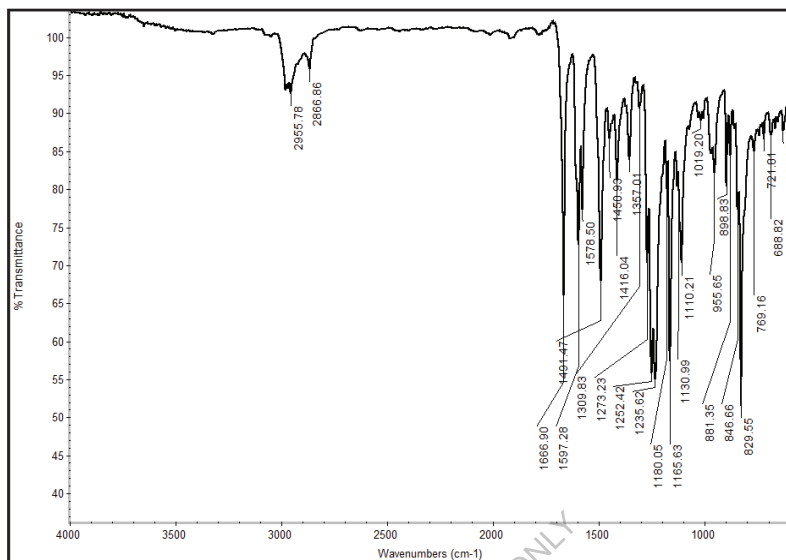
Das Infrarotspektrum von II (**Abb. 2E.1**) zeigte mittelstarke Absorptionsbanden bei 2955 und 2866  $\text{cm}^{-1}$ , die das Vorhandensein von aliphatischer C-H-Streckung entsprechend der In-Phase- und Out-Phase-Vibration von Cyclopentan-Ring- und Methylengruppen zeigten. Das Spektrum zeigt auch eine Absorption nahe 1491 aufgrund der C-H-Biegeschwingung. Die Absorption bei 1666  $\text{cm}^{-1}$  von Carbonyl ( $>\text{C}=\text{O}$ )-Streckungsadsorption deutet auf eine Acetylcarbonyl-Einheit hin. Der Peak bei 1252 und 1019 zeigt C-O-C-Dehnung.

Die Bildung des intermediären Thiomorpholidderivats (III) wurde durch Infrarotspektroskopie bestätigt. Das Infrarotspektrum von III (**Abb. 2E.2**) zeigte mittelstarke Absorptionsbanden bei 2969 und 2861  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der Anwesenheit von aliphatischer C-H-Streckung, die der In-Phase- und Out-Phase-Vibration von Cyclopentaneinheit und Methylengruppe entspricht. Das Spektrum zeigt auch eine Absorption nahe 1490  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der C-H-Biegeschwingung.

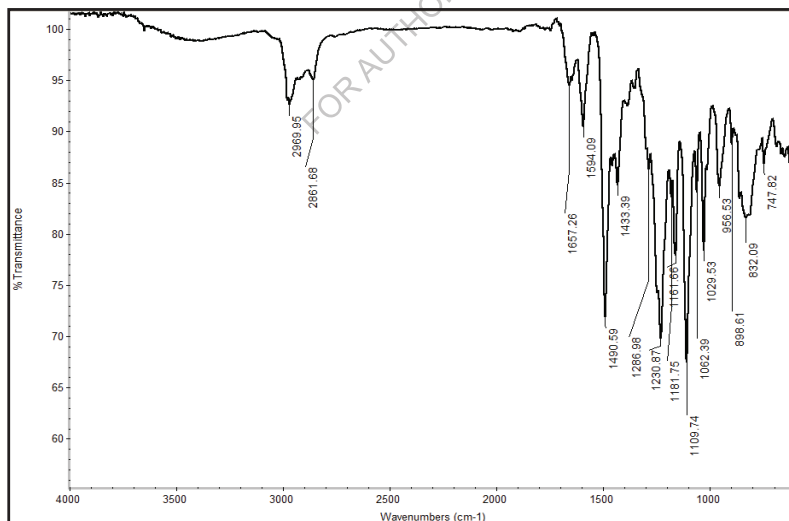
Das Auftreten von Absorption bei 1230 cm<sup>-1</sup> (>C=S) bestätigt die Bildung von Thiomorpholid.



**Schema 2E.1** Synthese von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (BCMMP)



**Abb. 2E.1** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Acetylphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan



**Abb. 2E.2** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Thioacetomorpholidphenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan

Das 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (IV) wurde durch die Conrad Willgerodt-Reaktion mit der Kindler-Variation erhalten.

Thiomorpholidderivat bei der alkalischen Hydrolyse ergab das 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (IV). Die Struktur von IV wurde durch IR, NMR ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) und Massenspektroskopie bestätigt.

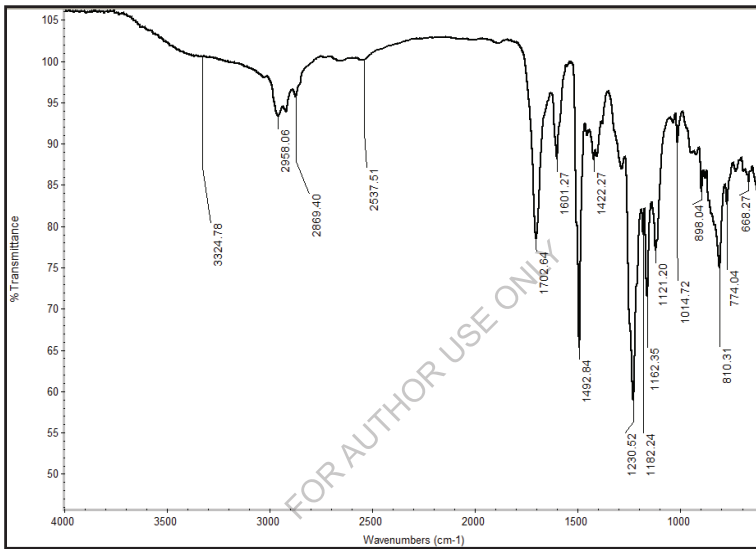
Das Infrarotspektrum von (BCMMP); IV (**Abb. 2E.3**) zeigte Absorptionsbanden bei 3324 (-COOH-Streckung) und 1702  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), die das Vorhandensein von Carboxylgruppen anzeigten. Das IR-Spektrum zeigte auch die Absorptionsbanden bei 2989 und 2869  $\text{cm}^{-1}$ , die den Streckschwingungen der (-CH<sub>2</sub>-) der Methylengruppe, der Methylgruppe und der Cyclopentaneinheit in der Ebene und aus der Ebene heraus entsprechen. Das Spektrum zeigt auch die Absorption bei 1492  $\text{cm}^{-1}$  aufgrund der C-H-Biegeschwingung.

Das Protonen-NMR-Spektrum (**Abb. 2E.4**) von IV zeigte das NMR-Singlet bei 3,62 $\delta$ , das der Methylen-(2H)-Gruppe von -CH<sub>2</sub>COOH entspricht. Die Signale im Bereich von 7,28 bis 6,80  $\delta$  von (14H) werden den aromatischen Protonen der Phenylenringe zugeordnet, während die Signale bei 2,30 und 1,70  $\delta$  dem Cyclopentan-Proton zugeordnet sind. Das Signal erscheint bei 2,20 Singulett, das der an den aromatischen Ring gebundenen Methylgruppe zugeordnet wird.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (**Abb. 2E.5**) von (BCMMP); (IV) zeigte sechzehn NMR-Signale, die sechzehn Arten verschiedener Kohlenstoffe entsprachen, von denen Carbonylkohlenstoff bei 177,86 erschien  $\delta$  für (C=O); während quaternäre Kohlenstoffe Signale bei 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 und 54,95 zeigten  $\delta$ . Die CH-Kohlenstoffe erschienen bei 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35  $\delta$ , während CH<sub>2</sub>-Kohlenstoff NMR-Signale bei 40,26, 38,93, 23,02 zeigte  $\delta$  und Methylkohlenstoff bei 16,47 zeigte  $\delta$  bestätigt die Bildung von methylsubstituierter Disäure (BCMMP);(IV) Monomer.

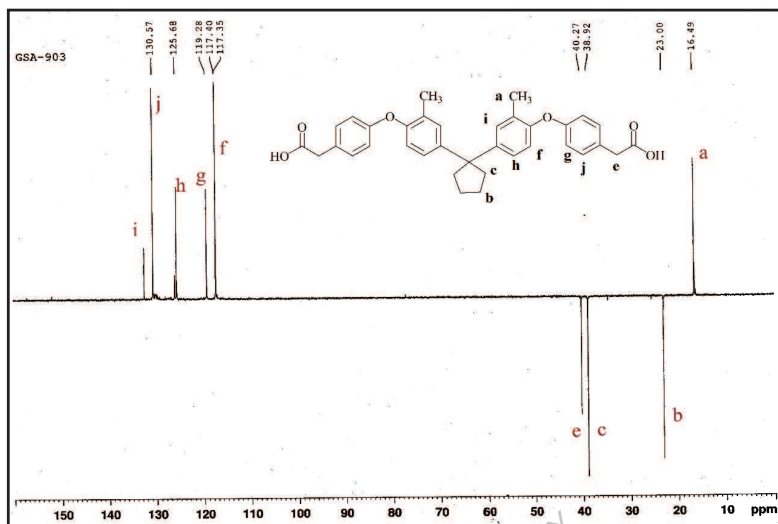
Das DEPT-Spektrum (**Abb. 2E.6**) von (BCMMP);(IV) bestätigt auch das

Disäure-Monomer, bei dem alle quaternären Kohlenstoffe im Spektrum fehlen und die Peaks der CH-Kohlenstoffe an der Oberseite bei 130,57, 130,00, 125,68, 119,28, 117,40, 117,35  $\delta$  und  $\text{CH}_2$  an der Unterseite bei 40,27, 38,92, 23,00  $\delta$  erschienen. Der primäre Methylkohlenstoff zeigt auch die Signaloberseite bei 16,49 $\delta$  bestätigt das Vorhandensein eines Methylsubstituenten am aromatischen Ring.



**Abbildung 2E. 3** FT-IR-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan (BCMMP)



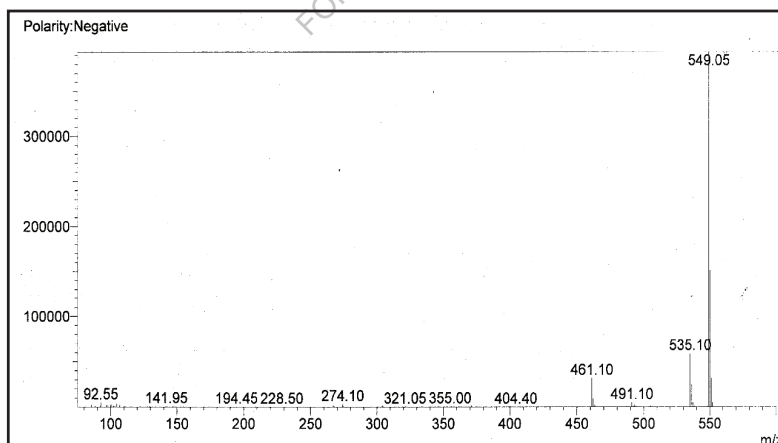


**Abbildung 2E. 6** DEPT-Spektrum von 1,1-Bis-[4-(4-

Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan (BCMMP)

Das Massenspektrum von (Abb. 2E.7) BCMMP (IV) zeigte einen

Molekülionenpeak bei  $m/e$  (m-1) 549,05 entsprechend dem Molekulargewicht von BCMMP.



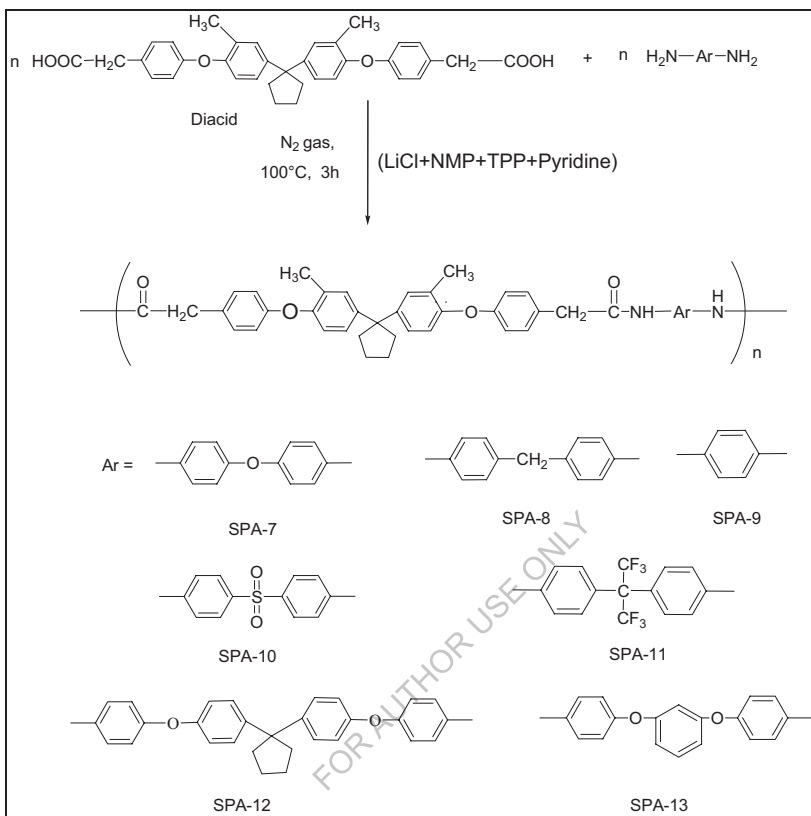
**Abbildung 2E. 7** Massenspektrum von 1,1-Bis-[4-(4-

Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]-cyclopentan (BCMMP)

### **2E.2.2 Synthese von Poly(ether-amiden) aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan**

Die methylsubstituierten Poly(ether-amide)s wurden mit Yamazakis Phosphorylierungsmethode synthetisiert [228]. Serien von methylsubstituierten Poly(ether-amiden) wurden aus den stöchiometrischen Mengen von 1,1-Bis-[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan(BCMMP);(IV) und verschiedenen aromatischen Diaminen durch direkte Polykondensationsmethode (Schema 2E.2) synthetisiert, wobei Triphenylphosphit als Kondensationsmittel verwendet wurde, wobei in der Mischung aus NMP und Pyridin (4,1 Volumenprozent), die 8 Gew.-% wasserfreies Lithiumchlorid enthält, als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Polymerisation wurde bei 100°C für 3 h durchgeführt. Zur Polymerisation wurden die verschiedenen aromatischen Diamine verwendet. Die Polymerisation ging der Polymerisation reibungslos voraus und ergab eine hochviskose Lösung. Die resultierenden Polymere wurden durch Gießen der viskosen Lösungen in Methanol ausgefällt.





**Schema 2E.2** Synthese von Polyetheramiden aus 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan

Die Ausbeute und Viskosität von Polyamiden, die aus 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (IV) hergestellt werden, sind in **Tabelle 2E.1** dargestellt. Alle Polymere wurden in den guten Ausbeuten (96 bis 100 %) als hellgelbe bis weiße Fasermaterialien erhalten. Die Eigenviskositäten dieser Polymere lagen im Bereich von 0,30 bis 0,42 dL/g; dies deutet auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis hohem

Molekulargewicht hin. Die Polymerisation wurde mit 1 mmol methylsubstituierter Disäure (BCMMP) (IV) und 1 mmol Diamin durchgeführt.

**Tabelle 2E.1 Ausbeute** und Viskosität von Poly(ether-amid)s

Polymer	Monomere		Ertrag in	Inhärente Viskosität dL/g <sup>a</sup>
	Neuartige Diacid	Diamant		
SPA-7	BCMMP	ODA	96	0.30
SPA-8	BCMMP	MDA	97	0.35
SPA-9	BCMMP	p-PDA	100	0.42
SPA-10	BCMMP	SDA	96	0.25
SPA-11	BCMMP	6-FDA	98	0.33
SPA-12	BCMMP	BAPC	98	0.32
SPA-13	BCMMP	BAPB	99	0.30

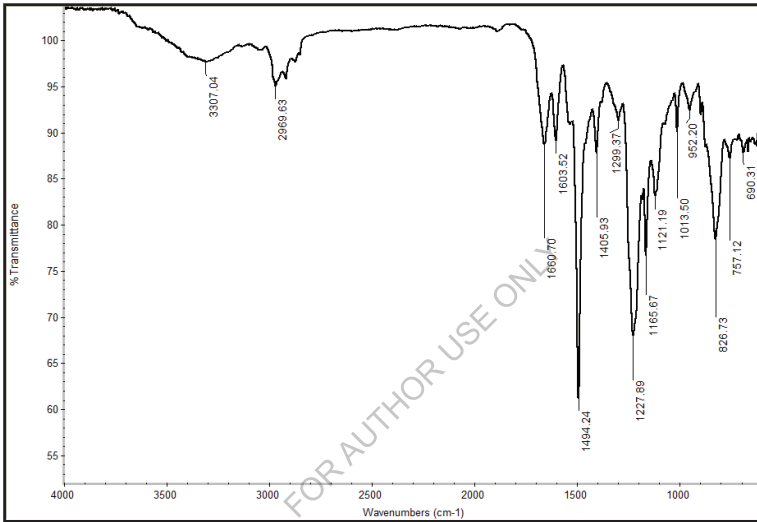
<sup>a</sup>inhärente Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 0,5 % (W/V) in DMF bei 30°C gemessen.

Die Strukturen von Polymeren wurden mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert. Die repräsentativen Spektren von SPA-7, SPA-10 und SPA-11 werden im Folgenden diskutiert. Polyamid SPA-7 (**Abb. 2E.8**) zeigte eine Absorptionsbande bei 3307 cm<sup>-1</sup> (-NH-Streckung), eine scharfe Bande bei 1494 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1660 cm<sup>-1</sup> (aufgrund von C=O in der Amidgruppe). Die Absorptionsbande bei 3036 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für die aromatische -CH-Verstreckung) und die Absorptionsbande bei 2969 cm<sup>-1</sup> (entsprechend der aliphatischen (-CH-Verstreckung) Methylenverknüpfung) wurden beobachtet.

Das Polyamid SPA-10 (**Abb. 2E.9**) zeigte eine Absorptionsbande bei 3344 cm<sup>-1</sup> (-NH-Dehnung), eine scharfe Bande bei 1492 cm<sup>-1</sup> (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1663 cm<sup>-1</sup> (aufgrund von C=O in der Amidgruppe). Die Absorptionsbande bei 2970 und 2853 cm<sup>-1</sup>, die der aliphatischen (-CH-Streckung) Methylenverknüpfung entspricht, wurde

beobachtet.

Das Polyamid SPA-11 (**Abb. 2E.10**) zeigte eine Absorptionsbande bei 3306  $\text{cm}^{-1}$  (-NH-Dehnung), eine scharfe Bande bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  (charakteristisch für -NH-Biegung) und eine Absorptionsbande bei 1663  $\text{cm}^{-1}$  (aufgrund von C=O in der Amidgruppe). Die für die aliphatische (-CH-Dehnung) Methylenverknüpfung charakteristische Absorptionsbande bei 2970  $\text{cm}^{-1}$  wurde beobachtet.



**Abb. 2E.8** FT-IR-Spektrum von SPA-7

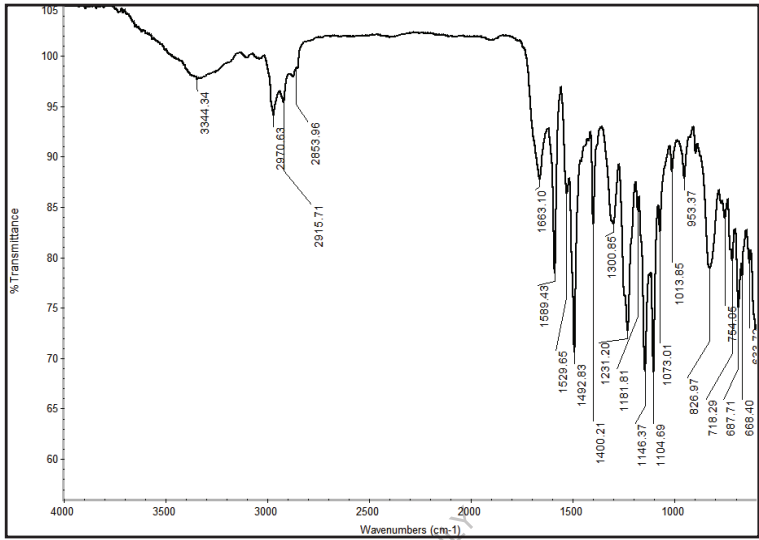


Abb. 2E.9 FT-IR-Spektrum von SPA-10

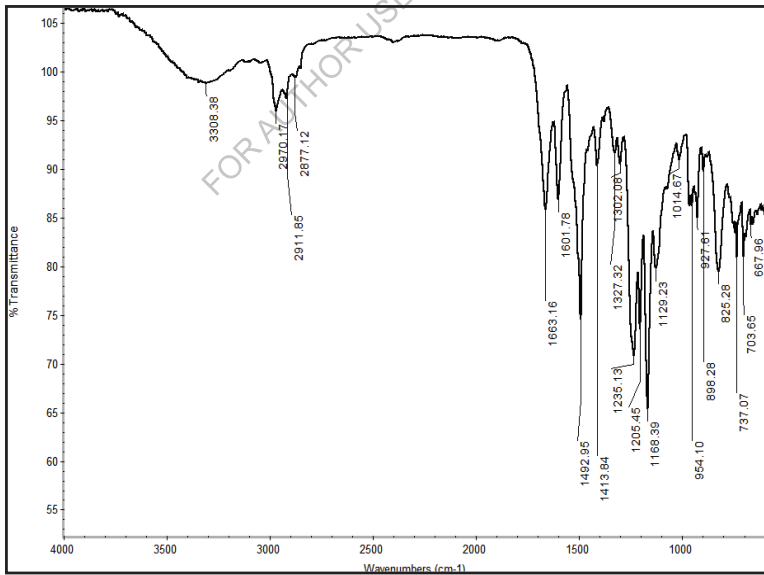


Abb. 2E.10 FT-IR-Spektrum von SPA-11

### 2E.2.3 Eigenschaften von methylsubstituierten Poly(ether-amiden)

#### Löslichkeit

Die Löslichkeitseigenschaften von Polyamiden sind in **Tabelle 2E.2** tabellarisch dargestellt.

**Tabelle 2E.2** Löslichkeitsverhalten von Poly(ether-amid)s

Polymer	Löslichkeit								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridin	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	THF	DCM	CHCl <sub>3</sub>
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : löslich;

- : bei Erwärmung unlöslich;

± : schwer löslich

Die Löslichkeit von Polymeren wurde in verschiedenen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bestimmt. Es wurde beobachtet, dass Polyamide, die aus 1,1-Bis-[4-(4-Carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan (IV) synthetisiert wurden, eine bessere Löslichkeit in verschiedenen polaren aprotischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N,N-Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF), Pyridin zeigten. Alle diese methylsubstituierten Poly(ether-amide) sind auch in Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> GELÖST. Alle diese Polyamide (SPA-07 bis SPA-13) sind in den üblichen Lösungsmitteln wie THF, DCM und Chloroform unlöslich. Dies kann der Wirkung des Cardo-Cyclopentyliden-Anteils mit Methylene- und Ether-Spacer-Einheit sowie der Methylsubstitution auf die aromatische Kette in der Monomerstruktur zugeschrieben werden. Dadurch bessere Löslichkeit dieser Polyamide; wie erwartet kann dies auch auf die kombinierte Wirkung der Einführung einer aliphatischen Methylengruppe,

der Etherverknüpfung im Polymerrückgrat, der Methylsubstitution und der Cyclopentylideneinheit zurückgeführt werden.

### Thermische Eigenschaften

Das thermische Verhalten von Polymeren wurde mit Hilfe von Thermogravimetrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie bewertet. **Tabelle 2E.3** enthält die thermischen Daten wie Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), 10% Wt. Verlusttemperatur ( $T_d$ ), Anfangszersetzungstemperatur ( $T_i$ ) und Restgewicht bei 900°C.

Die thermische Stabilität der Polyamide wurde durch thermogravimetrische Analyse (**Abb. 2E.11**) bei einer Aufheizrate von 10°C/min in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Zersetzungstemperatur, bei der 10% Gewichtsverlust ( $T_d$ ), die anfängliche Zersetzungstemperatur ( $T_i$ ) und die Verkohlungsausbeute bei 900°C wurden aus den ursprünglichen Thermogrammen bestimmt. Die  $T_d$ -Werte liegen jeweils zwischen 413°C und 464°C. Der restliche Gewichtsverlust bei 900°C lag im Bereich von 23 bis 51 %.

**Tabelle 2E.3** Physikalische Eigenschaften von Poly(ether-amid)s

Polymer	Thermisches Verhalten <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C in N <sub>2</sub>	$T_d$ °C in N <sub>2</sub>	$T_g$ °C	Restliche Gew.-% bei 900°C
<b>SPA-07</b>	296	441	200	47
<b>SPA-08</b>	296	452	202	23
<b>SPA-09</b>	320	464	k.A.*	51
<b>SPA-10</b>	289	449	205	37
<b>SPA-11</b>	295	420	195	39
<b>SPA-12</b>	276	423	210	46
<b>SPA-13</b>	274	413	195	42

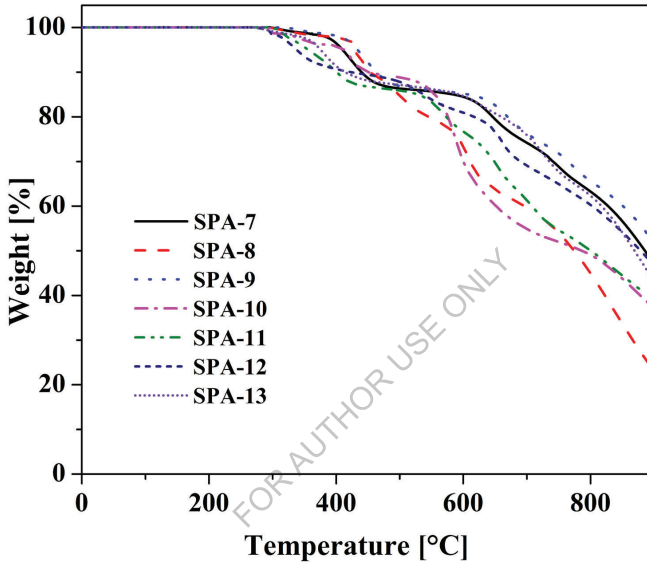
<sup>b</sup> Temperatur, bei der der Beginn der Zersetzung von TG mit einer Aufheizrate von 10°C/min aufgezeichnet wurde.

T<sub>g</sub> - Glasübergangstemperatur, bestimmt bei zweiter Erwärmung durch DSC bei einer Erwärmungsrate von 10°C/min

T<sub>d</sub> - Temperatur der 10%igen Zersetzung

T<sub>i</sub> - Anfängliche Zersetzungstemperatur.

n.d\* - T<sub>g</sub> von der DSC nicht nachgewiesen.



**Abb. 2E.11** TGA-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-7 bis SPA-13

Die in **Abb. 2E.12** gezeigte DSC-Kurve stellt die T<sub>g</sub> von Polyamiden dar, die aus der neuen methylsubstituierten Disäure (BCMMP) synthetisiert werden; (IV). Die Glasübergangstemperaturen dieser Polyamide liegen im Bereich von 195 bis 210°C.

Von allen synthetisierten Polyamiden wurde der T<sub>g</sub>-Wert von SPA-9 von der DSC nicht erfasst, da die höchste Steifigkeit die Molekularbewegung hemmte. Der Einbau starrer Einheiten entlang eines Polymerrückgrats schränkt die freie Rotation der Makromolekülketten ein und führt zu einem Anstieg der T<sub>g</sub>-Werte. Bei SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-11, SPA-12 und SPA-13 hingegen senkt das

Vorhandensein flexibler Bindungen die Steifigkeit des Rückgrats und verringert die Tg-Werte.

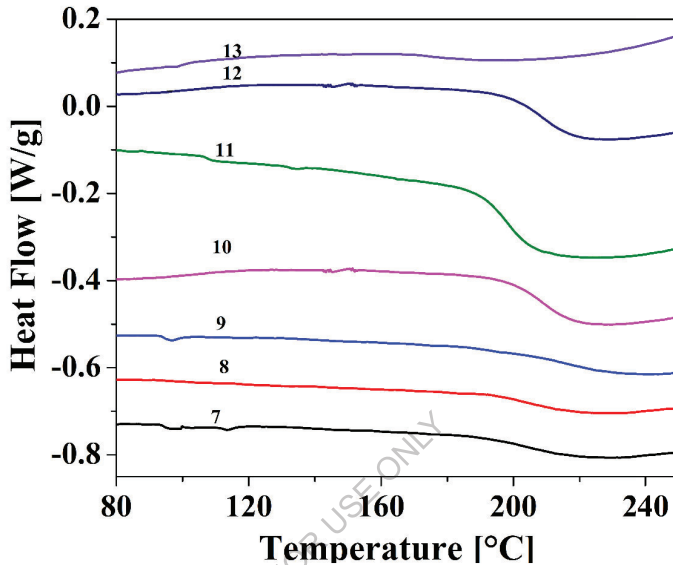


Abb. 2E.12 DSC-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-7 bis SPA-13

Das Weitwinkel-Röntgenbeugungsdiagramm aller Polyamide ist in **Abb. 2E.13** dargestellt. Es wird beobachtet, dass alle Polymere amorpher Natur sind. Die Einführung des Cyclopentylidenanteils, des Methylsubstituenten und der aliphatischen Methylenverknüpfung kann die Kettenregelmäßigkeit und die Packung gestört haben, was zu amorphen Polyamiden führt. Ähnlich verhält es sich mit der Einführung von dietherdiaminhaltigem Cyclopentylidenanteil in SPA-12 und phenylhaltigem Anteil in SPA-13; die Symmetrie wird weitgehend gestört und die Polymere werden amorpher. Die amorphe Natur der Polymere hing also von den Strukturen der neuartigen Disäure und der Diamine ab, die für die Synthese der Polymere ausgewählt wurden.



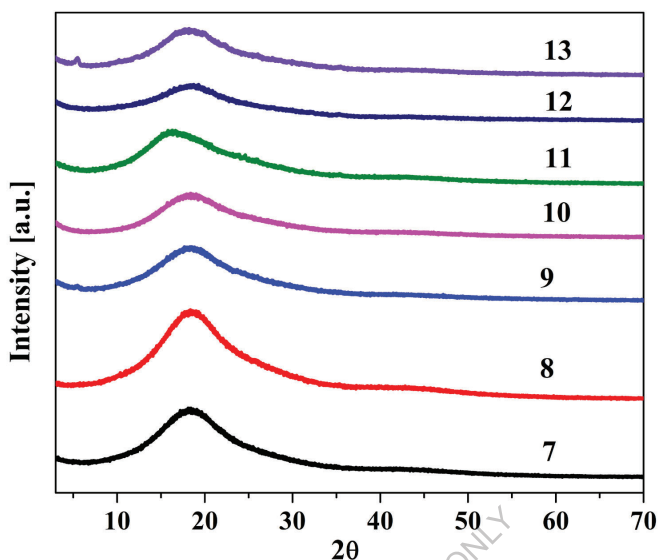


Abb. 2E.13 XRD-Kurve von Poly(ether-amid)s SPA-7 bis SPA-13

### 2E.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Eine Reihe neuer Poly(ether-amide), die eine anhängende Methylgruppe, einen Methylen-Spacer, eine Etherverknüpfung und einen Cardo-Cyclopentyliden-Anteil enthalten, wurde durch direkte Polykondensation von 1,1-Bis[4-(4-carboxymethylenphenoxy)-3-methylphenyl]cyclopentan und kommerziellen aromatischen Diaminen synthetisiert.
- Die inhärenten Viskositäten von Polyamiden lagen im Bereich von 0,25-0,42 dL/g, was auf die Bildung von Polymeren mit mittlerem bis relativ hohem Molekulargewicht hinweist .
- Die Polyamide erwiesen sich bei Raumtemperatur oder bei Erwärmung in DMF, DMAc, DMSO, NMP und Pyridin als löslich. Dies deutet darauf hin, dass der Einbau einer anhängenden flexiblen Methylgruppe, eines Methylen-Spacers und einer Cardo-Cyclopentyliden-Einheit zu einer signifikanten Verbesserung der Löslichkeit von Polyamiden führt.

- Weitwinkel-Röntgenbeugungsmuster zeigten an, dass Polyamide mit anhängender Methylgruppe, Methylen-Spacer und Cardo-Cyclopentyliden amorpher Natur waren.
- Die Td-Werte für Polyamide lagen im Bereich von 413°C-464°C, was auf eine gute thermische Stabilität von Polyamiden hinweist.
- Die Tg-Werte von Polyamiden lagen im Bereich von 195°C-210°C. Der Rückgang der Tg-Werte von Polyamiden konnte auf das Vorhandensein von anhängenden Methylgruppen, Methylen-Spacer und Cardo-Cyclopentyliden-Anteil zurückgeführt werden.
- Ein großer Unterschied in Tg und Zersetzungstemperatur von Polyamiden bietet ein breites Verarbeitungsfenster.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Literaturhinweise

1. a) Yang, C. J.; Jenekhe, S. A.; Chem. Mater., 3, 878, 1991.  
b) Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A.; Makromoleküle, 29, 5313, 1996.  
c) Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Munoz, G. S.; Makromoleküle, 29, 2515, 1996.  
d) Li, X. C.; Tiao, Y.; Li, S.; Eur. Polym. J., 27, 1345, 1991.  
e) Lopez, M. T.; Manso, J. L. B.; Serna, F.; Garcia, F. C.; Garcia, J. M.; Macromol. Chem. Phys., 214, 2223, 2013.  
f) Billiet, L.; Hellewaere, X. K. D.; Du Prez, F. E.; Eur. Polym. J., 48, 2085, 2012.  
g) Marchildon, K.; Macromol. Reagieren. Eng., 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W.; in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edn., Vol.8.  
b) Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I. (Hrsg.); Wiley Interscience. New York, S-221, 1988.  
c) Reisch, M. S.; Chem. Engg. Nachrichten, 9, 65, 1987.
3. Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Philips, B. R.; Angew Chem. Int. Hrsg. dt. Adv. Mater, 28, 649, 1989.
4. Morgan. P. W.in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Hrsg.), Wiley-Interscience. New York, S-381, 1988.
5. (a) Cassidy, P.E.; Thermisch stabile Polymere, New York. Dekker; 1980.  
(b) Yang, H.H.; Aromatische hochfeste Fasern, New York. H.H. Wiley; 1989. (c) Fink, J.K.; Hochleistungspolymere, New York. William Andrew, Inc.; 2008. (d) Vollbracht, L.; Aromatische Polyamide, In. Allen, G.; Bevington, B.; Eastmond, G.V.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwald, P.; Hrsg. Umfassende Polymerwissenschaft, Oxford. Pergamon Press; 5, 373, 1989.

6. Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J. L.; Prog. Polym. Sci., 35, 623, 2010.
7. Gallini, J. Polyamide, Gallini J. Enzyklopädie der Polymerwissenschaft und -technologie, New York. John Wiley & Söhne, Band 3, 558, 2005.
8. Preston J. Aromatische Polyamide, In. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. Herausgeber. Enzyklopädie der Polymerwissenschaft und -technik, New York. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N.; Higasi, F.; Kawataba, J.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Hrsg., 12, 2149, 1974.
10. (a) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Aminosäuren, 37, 665, 2009. (b) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Eur. Polym. J., 44, 3615, 2008. (c) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Reaktion. Funktion. Polym., 69, 252, 2009.
11. (a) Ghaemy, M.; Mojtaba, S.; Nasab, A.; Taghavi, M.; Hassanzadeh, M.; J. Polym. Hassanzadeh, M.; J. Polym. Res. 19, 9905, 2012. (b) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Polymer, 49, 3007, 2008. (c) Mallakpour, S.; Funktion. Polym. 69, 206, 2009; (d) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Polym. Bull., 62, 605, 2009. (e) Mallakpour, S.; Dinari, M.; J. Appl. Sci., 112, 244, 2009.
12. Udea, M.; Kakuta, M.; Morosumi, T.; Sato, R.; Polym. J., 23, 167, 1991.
13. Higashi, F.; Yokote, S.; Murakawa, T.; J. Polym. Sc. Teil A. Polym. Chemie, 42, 4126, 2004.
14. Munoz, D.M.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo; J. Leistungsstark. Polym., 19, 592, 2007.
15. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Makromoleküle, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Makromoleküle, 21, 547, 1988.
17. Imai, Y.; Oishi, Y.; Prog. Polym. Sci., 14, 173, 1989.
18. Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Makromoleküle, 30, 2507, 1997.

19. (a) Simionescu, C.; Comanita, E.; Vata, M. *Angew. Makromol. Chemie*, 46, 135, 1975. (b) Onder, K.; Chsn, A.T. *Polym. Eng. Sci.*, 25, 942, 1985.
20. Wei, Y.; Jia, X.; Jin, D.; Davis, F. A.; Tarner, W. E.; *Macromol. Rapid Commun.*, 17, 897, 1996.
21. Mitsui Toatsi Chemical Co. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 63.317.510*, 1988.
22. Mulik, U.P.; Ghatge, N.D.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie*, 18, 1905, 1980.
23. Kubota, Y; Nakada, S.; Sugi, Y.; *Mater. Trans.*, 43, 326, 2002.
24. Gaudina, R. A.; Minnas, R. A.; Roger, H. G.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 23, 1249, 1987.
25. Jadhav, J. Y.; Krigbaum, W. R.; Preston, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 27, 1175, 1989.
26. Lin, J.; Sherrington, D.C.; *Fortschritte im Polym. Sci.*, 11, 177, 1994.
27. Reisch, M. S.; *Chem.Eng.Nachrichten*, 9, 65, 1987.
28. Oishi, Y.; Harada, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chemie*, 27, 3393, 1989.
29. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chemie*, 18, 2949, 1980.
30. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chemie*, 26, 2863, 1988.
31. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur.Polym.J.*, 21, 1013, 1985.
32. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Wissenschaftler, Polym. Chemie*, 23, 1797, 1985.
33. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chemie*, 18, 2949, 1980.
34. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chemie*, 26, 2863, 1988.

35. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; Eur.Polym.J., 21, 1013, 1985.
36. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Wissenschaftler, Polym. Chemie, 23, 1797, 1985.
37. Jeong, H. J.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chemie, 28, 3293, 1990.
38. Xie, M. L.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chemie, 29, 55, 1991.
39. Hergenbruder, P. M.; Levine, H. H.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 5, 1453, 1967.
40. Mukamal, H; Harris, F. W.; Stille, J. K.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 5, 2721,1967.
41. Wrasildo, W.; Augl, J. M.; J. Polym. Sci., Teil A. Polym. Chemie, 7, 3393, 1969.
42. Harris, F. W.; Feld, W. A.; Lanier, L. H.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym.Symp., 26, 421, 1975.
43. Akutsu, F.; Kataoka, T.; Naruchi, K.; Miura, M.; Nagakubo, K.; Polymer, 28, 1787, 1987.
44. Imai, Y.; Kakimoto, M.; Maldar, N. N.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 60, 226, 529, 1985.
45. Cimecioglu A. L.; Weiss, R. A.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 30, 1051, 1992.
46. Losazno, A. E.; Abazo, J.; De la Campa, J. G.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 31, 1203, 1993.
47. Liou, G. S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 31, 3265, 1993.
48. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 22, 2189, 1984.

49. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 22, 3371, 1984.
50. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 23, 1787, 1985.
51. Lee, S. M.; Kim, K. S.; Lee, K. S.; Lee, S. K.; Polino, 13, 888, 1989.
52. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 23, 2077, 1985.
53. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 24, 1511, 1986.
54. Kakimoto, M.; Akiyama, R.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 26, 99, 1988.
55. Higashi, F.; Zhang, W. X.; Nakajima, K.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 32, 89, 1994.
56. Zhang, W. X.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 32, 1923, 1994.
57. Higashi, F.; Nakajima, K.; Zhang, W. X.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 32, 747, 1994.
58. Manami, H.; Nakazawa, M.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chemie, 28, 465, 1990.
59. Joseph, K. A.; Srinivasan, M.; Eur. Polym. J., 29(5), 761, 1993.
60. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Yu, C.W.; J. Appl. Polym. Sci., 82, 275, 2001.
61. Hsiao, S. H.; Chen, W. T.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 41, 420, 2003.
62. Hsiao, S. H.; Yang, C. P.; Chuang, M. H.; Hsiao, H. C.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 38, 247, 2000.
63. Garcia, J. M.; Garcia, F.; Sanz, R.; De La Campa, J. G.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 39, 1825, 2001.
64. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung, C. Y.; Macromol. Chem. phys., 201, 1887, 2000.
65. Mehdipour-Ataei, S.; Sarrafi, Y.; Hatami, M.; Eur. Polym. J., 41, 2887, 2005.

66. Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H.; *Macromol. Chem. phys.*, 207, 434, 2006.
67. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Lai, Su-Huei. *Macromol.Chem.phys.*, 202, 807, 2001.
68. Yang, C.P.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 27, 3895, 1989.
69. Espeso J. F.; Jose G.; Ferrero, E.; De-Abajo, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 39, 475, 2001.
70. Hsiao, S. H.; Chu, K. Y.; *Macromol. Chem. phys*, 198, 819, 1997.
71. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
72. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chen, J. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 38, 797, 2000.
73. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. D. J.*; Liaw, B. Y.; *Adv. Tech.* 9, 740, 1998.
74. Britisches Patent, (a) 710237, 1954; (b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P. M.; Klyohaven, D. F.; *Makromoleküle*. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A. M.; Kotan, M. M. und Negrassow, F. M. *Vysokomol Soedin Sir B*, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K.; Shino, M.; Maeda, Y. *Jpn. Pat.* 75, 79, 495, 1977. (an Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Adduce, J. M.; Fagne, G. R.; Freunde, G. D. *Polym. Vortrag.* 14, 1306, 1973.+
79. Chodkowski, C. E.; Stawicka, B.; Ogorzalek, A. J.; Mackowiala, W.; Domeracki, W. K. *Polymer*. 18, 414, 1973.
80. Skariah, K. J.; Krishnamurthy. V. N.; Rao, K. V. C.; Shrinivasan, M. J.; *Makromoleküle. Wissenschaftlich-chem.* 22, 1753, 1985.
81. Mahajan, S. S.; Sarwade, B. D.; Maldar, N. N.; *Polym. Stier.* 24, 143, 1990.
82. Lenk, R. S.; Fellers, J. P.; White, J.L.; *Polymer. J.* 9, 9, 1977.



83. Hindernis, S. E.; Smith, R. W.; und Preston J.; J App. Polym. Sci, Symp. 21, 1, 1973.
84. Hindernis, S. E.; Preston, J.; J. App. Polym. Sci. Symp. vom 21.11.1973.
85. Kakimoto, M.; Negi, Y.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chemie, 23, 1787, 1985.
86. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 23, 1797, 1985.
87. Guey, S. L.; Sheng, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 459, 2002.
88. Mikroyannidis, J. A.; Polymer. 37, 2715, 1996.
89. Lozano, A. E.; De la Campa, J. G.; De. Abajo. J.; Preston. J. J.; Polymer. 35, 872, 1994.
90. Mikroyannidis, J. A.; Makromolécule. 28, 5177, 1995.
91. Lozano, A. E.; Preston, J.; de. Abaso, J.; De la. Campa. J. G.; J. Polym. Vorpr. Chemie Soz. Abteilung) Polym. Chem. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S.; Ichikawa, N.; Nippon, K. K.; Polym. Vorpr. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. Die Entwicklung und Auswahl von Polymermaterialien für Umkehrosomemembranen, Tagungsbericht des Internationalen Kongresses über Entsalzung und Wasserwiederverwendung. Internationale Vereinigung für Entsalzung und Umwelt, 1977.
94. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J; J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W.; U.S.-Patent Nummer 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M.; Simmons, J. W.; U.S. Patent Nummer 5.248.319, 1993.
97. Chern, Y.-T.; Chen, L.-W.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 1087, 1992.
98. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; Abouzari-Lotf, E.; Yousefi, A.; Europäische Polymer-Zeitschrift, 42.133.2006.
99. Nakajima, K.; Sato, S.; Wakemoto, H.; Ishihara, S.; Matsuo, Y. Eur. Pat. Appl. EP 351718, 1990.
100. Myrvold, B.O.; Liq. Krist., 5, 1139, 1989.

101. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Huang, N.K.; Yang Y.L.; Makromoleküle, 5337, 2006.
102. a)Preston, J.; Polym. Eng. Sci., 16, 298, 1976. b)Wilfong, R.E.; Zimmerman, J.;J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977. c) Jenson, J.H.; U. S. Patent 3775361, an Du- Pont, 1973. d) Abajo, J.D.; De la campaign, J.G.; Lozano A.E.; Macromol.Symp., 199, 293, 2003.
103. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; Chem. Mater., 3.878, 1991.
104. Li, X.C.; Tiao, Y.; Li, S.; Eur. Polym. J., 27, 1345, 1991.
105. Spiliopoulos, I.K.; Mikroyannidis, J.A.; Makromoleküle, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Iribarren, I.; Munoz, G.S.; Makromoleküle, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H.; Aromatische hochfeste Fasern; Wiley. New York, 66, 1989.
108. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Chen, J.J.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R.; Schwarz, G.; In Handbook of Polymer Synthesis, Teil B; Kricheldorf, H.R.; Hrsg. Dekker. New York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Liaw, B.Y.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem.,39, 63, 2001.
111. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Teil A. Polym. Chemie, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Makromoleküle , 38, 4024, 2005.
113. Mallakour, S.; Kowsari, E.; Polym. Technol. 16, 732, 2005.
114. Cheng, L.; Jian, X.G.; Mao, S.Z.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 40, 3489, 2002.
115. Wu, S.C.; Shu, C.F.; J. Polym. Sci. Teil A. Polym. Chemie, 41, 1160, 2003.
116. Pal, R.R.; Patil, P.S.; Salunkhe, M.M.; Maldar, N.N.; Wadgaonkar, P.P.; Eur. Polym. J., 45,953, 2009.

117. Ghaemy, M.; Amini-Nasab, S.M.; Alizadeh, R.; J. Appl. Polym. Sci., 116, 3725, 2010.
118. Cheng, L.; Jian, X.G.; J. Appl. Polym. Sci., 92, 1516, 2004.
119. Wu, S.C.; Shu, C.F.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Makromoleküle, 38, 4024, 2005.
121. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Yang, C.M.; Hsu, P.N.; Hwang, C.Y.; J. Polym. Sci. Teil A. Polym Chem., 39, 1156, 2001.
122. Hsiao, S.H.; Yang, C.P.; Huang, S.C.; J. Polym. Sci. Teil A. Polym. Chemie, 42, 2377, 2004.
123. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Chen, C.D.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 775, 39, 2001.
124. Hsiao, S.H.; Lin, K.H.; Polymer, 45, 7877, 2004.
125. In, I.; Kim, S.Y.; Polymer, 47, 547, 2006.
126. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Polymer, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S.; Brisson, J.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 35, 2379.
128. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H. Macromol. Symp. 2003, 193, 159, 1997.
129. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
130. Zhang, G.; Zhang, M-L.; Wang, X-J.; Long, S-R.; Yang, J.; J. Macromol. Wissenschaftlicher Teil A. Reine und angewandte Chemie, 47, 892, 2010.
131. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
132. Zhao, J.; Xu, H.; Fang, J.; Yin, J.; J. Appl. Polym. Sci., 126, 244, 2012.
133. Bera, D.; Dasgupta, B.; Chatterjee, S.; Maji, S.; Banerjee, S.; Polym. Technol., 23, 77, 2012.
134. Sheng, S-R.; Ma, C-X.; Jiang, J-W.; Li, Q.; Song, C-S.; Polym. Technol. 22, 2523, 2011.

135. Jiang, J-W.; Pei, X-L.; Sheng, S-R.; Wu, X-Y.; Liu, X-L.; Song, C-S.; Polym. Stier, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C.; Hsiao, S.H.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 49, 3475, 2011.
137. Chen, S.H.; Shiao, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; Polymer, 47, 8436, 2006.
138. Chang, C.W.; Chung, C.H.; Liou, G.S.; Makromoleküle, 41, 8441, 2008.
139. Zeng, K.; Hong, H.B.; Zhou, S.H.; Wu, D.M.; Miao, P.; Huang, Z.F.; Yang, G.; Polymer, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; Makromoleküle, 35, 4669, 2002.
141. Liaw, D.J.; Huang, C.C.; Chen, W.H.; Polymer, 47, 2337, 2006.
142. Sheng, S.R.; Pei, X.L.; Liu, X.L.; Song, C.S.; Eur. Polym. J., 45, 230, 2009.
143. Valdemoro, A.G.; Jose, N.S.; Garcia, F.C.; de La Pena, J.L.; Serna, F.; Garcia, J.M.; Polym. Chem., 1, 1291, 2010.
144. Damaceanu, M-D.; Rusu, R-D.; Nicolescu, A. Bruma, M.; Rusanov, A.L.; Polym.Int., 60, 1248, 2011.
145. Liou, G-S.; Huang, N-K.; Yang, Y-L.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 44, 4095, 2006.
146. Behniafar, H.; Khosravi-born, S.; Polym. Int., 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Makromoleküle, 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, J.J.; Liaw, B.Y.; Hwang, C.Y.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 39, 1557, 2001.
149. Bruma, M.; Hamciuc, E.; Schulz, B.; Kopnick, T.; Kaminorz, Y.; Robinson, J.; J. Appl. Polym. Sci., 87, 714, 2003.
150. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie, 42, 3302, 2004.
151. Liou, G. S.; Fang, Y. K.; Yen, H. J.; J. Polym. Res., 14, 147, 2007.

152. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Salunkhe, M. M.; Maldar, N. N.; Wadgaonkar, P. P.; *Polym. Int.*, 54, 569, 2005.
153. Maya, E. M.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo; J. *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 592, 2004.
154. Nechifor, M.; *Reagieren. Funktion. Polym.*, 69, 27, 2009.
155. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, A.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Mitarbeiter von A. Polym. Chemie*, 39, 475, 2001.
156. Sava, I.; Iosip, M. D.; Bruma, M.; Hamciuc, C.; Robison, J.; Okrasa, L.; *Eur. Polym. J.*, 39, 725, 2003.
157. Patel, H. S.; Schah, R. R.; Patel, K. C.; *Int. J. Polym. Mater*, 56, 499, 2007.
158. Chen, S.H.; Shiao, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; *Polymer*, 47, 8436, 2006.
159. Chang, C.W.; Chung, C. H.; Liou, G. S.; *Makromoleküle*, 41, 8441, 2008.
160. Zeng, K.; Hong, H. B.; Zhou, S. H.; Wu, D. M.; Miao, P.; Huang, Z. F.; Yang, G.; *Polymer*, 50, 5002, 2009.
161. Sheng, S.; Li, T.; Jiang, J.; He, W.; Song, C.; *Polym. Int.*, 59, 1014, 2010.
162. Liou, G. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem.*, 45, 4352, 2007.
163. Sagar, A. D.; Shingte, R. D.; Wadgaonkar, P. P.; Salunkhe, M. M.; *Eur. Polym. J.*, 37, 1493, 2001.
164. Yamazaki, N.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Polym. Brief*, 12, 185, 1974.
165. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie*, 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P. N.; Patel, K. C.; Patel, H. S.; *Leistungsstark. Polym.*, 22, 974, 2010.
167. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Teil A. Polym. Chemie*, 42, 3302, 2004.
168. Lin, J.; Sherrington, D.; *Adv. Polym. Sci.*, 111, 177, 1994.
169. Hsiao, S. H.; Yu, C. H.; *J. Polym. Res.*, 3, 239, 1966.

170. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Macromol.Chem.Phys.*, 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Acta. Polym.*, 50, 135, 1999.
172. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Chem. Phys.*, 200.1023, 1999.
173. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie*, 37, 2815, 1999.
174. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1887, 2000.
175. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Technol.*, 9, 740, 1998.
176. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Polymer*, 40.3183, 1999.
177. Yang, H. H.; "Aromatische hochfeste Fasern", Veröffentlichung von John Wiley and Sons, New York, 1989.
178. Maglio, G; Paiumbo, R.; Vignola, M. C.; *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 775, 1995.
179. Sowrirajulu, B.; Muthusamy, S.; *J. Polym Res.*, 14, 261, 2007.
180. Shadpour, M.; Zahra, Rafiee; *Polym. Adv. Techno*, 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L.; Hung, Yi. L.; *Makromoleküle*, 42, 125, 2009.
182. Hsiao, S. H.; Chang, Yu. M.; Chen, H. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 44, 4579, 2006.
183. Hsiao, S. H.; Yang, H. Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 34, 1421, 1996.
184. Chang, G.; Lao, X.; Zhang, L.; Lin, R.; *Makromoleküle*, 40, 8625, 2007.
185. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M. J; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 22, 2189, 1985.
186. Jadhav, A. S.; Maldar, N. N.; Vernekar, S. P.; *Polym. Int.*, 32, 5, 1993.
187. Jadhav, A. S. Doktorarbeit, eingereicht an der Shivaji-Universität, Kolhapur, 1997.
188. Espeso, J. F.; De la. Campa, J.G.; Lozano, A.E.; De Abaso, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 38, 1014, 2000.

189. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; De-La. Kampagne. J. G.; De Abajo, J.; Lozano, A. E.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 39, 475, 2001.
190. Hsiao, S. H., Chang, C. F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 20, 1528, 1999.
191. Hsiao, S.; Huci, T.; Lin, H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 40, 947, 2002.
192. Hsiao, S. H.; Chen, Y. J.; *J. Polym. Res.*, 7, 205, 2000.
193. Yamazaki, N.; Higashi, F.; Kawabata, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 12, 2149, 1974.
194. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 13, 1373, 1975.
195. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 1730, 2008.
196. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1523, 1998.
197. Liou, G. S.; Hsiao, S. H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chemie*, 40, 459, 2002.
198. Shockravi, A.; Abouzari, L. E.; Atabaki, F.; *Euro. Polymer. J.*, 45, 1599, 2009.
199. Kricheldorf, H. R.; Schmidt, B.; Delius, U; *Eur Polym J*; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; *Polym Eng Sci.*, 28, 2069, 1983.
201. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; *Polym Eng Sci*, 21, 712, 1981.
202. Cassidy, P. E.; *Wärmestabile Polymere*. Dekker, New York, 1980.
203. Park, K. P.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym.chem.*, 33, 1031, 1995.
204. Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Yang, C. C.; *J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chemie*, 35, 2147, 1997.
205. Yang, C.P.; Hsiao, S.H.; Chung, C.L.; *Polym. Int.*, 54, 716, 2005.
206. Thurber, E. L.; Rasmussen, P. G.; *J. Polym. Sci. A*, 31, 351, 1993.
207. Li, N.; Cui, Z.; Zhang, S.; Xing, W.; *Polym.*, 48, 7255, 2007.
208. Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Cazacu, M.; *Eur. Polym. J.*, 43, 4739, 2007.

209. Zhang, Q.; Li S.; Li, W.; Zhang, S.; Polym., 48, 624, 2007.
210. Zhao, X.; Li, Y. F.; Zhang, S. J.; Shao, Y.; Wang, X. L.; Polym., 48, 5241, 2007.
211. Zhu, Y.; Zhao, P.; Cai, X.; Meng, W. D.; Qing, F. L.; Polym., 48, 3116, 2007.
212. Mehdipour Ataei, S.; Bahri Laleh, N.; Amirshaghghi, A.; Polym. Degrad. & Stabilität, 91, 2622, 2006.
213. Lee, S. B.; Shin, G. J.; Chi, J. H.; Zin, W. C.; Jung, J. C.; Hahm, S. G.; Ree, M.; Chang, T.; Polym. 47, 6606, 2006.
214. Mehdipour Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri Laleh, N.; Eur. Polym. J., 42, 2343, 2006.
215. Faghihihi, K. h.; Hajibeygi, M.; Macromol. Res., 13, 14, 2005.
216. St.Clair, T. L.; Wilson, H. D.; Stenzenberger, P. M.; Hergenrother (Hrsg.); Polyimides, Blackie, New York, Kapitel 4, 1990.
217. Yang, C.P.; Chen, Y.P.; Woo, E.M.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai Y.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. Hrsg. 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. Hrsg. 22, 2189, 1984.
220. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; Polym. Int. 54, 569, 2005.
221. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; J. Appl. Polym. Sci. 97, 1377, 2005.
222. Calderon, V.; Garcia, F. C.; De La Pena, J. L.; Maya, C. M.; Garcia J. M.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. Hrsg. 44, 2270, 2006.
223. San, J. N.; Gornez, V. A.; Garcia, F. C.; Serna, F.; Garcia, J. M.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. Hrsg. 45, 4026, 2007.



224. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Wissenschaftlicher Teil A. Polym. Chem. Hrsg. 45, 4352, 2000.
225. Ataei, M. S.; Heidari, H. J.; J. Appl. Polym. Sci. 91, 22, 2004.
226. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523-1530, 1990.
228. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym Chem. 13, 1373, 1975.
229. Singh, A.; Bhandari, J.; Rasayan J. Chem., 2, 846-852, 2009.
230. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; e-Polymere, 044, 2011.
231. Tan, J.; Wang, C.; Pang, W.; Polym. Bull., 62, 195-207, 2009.
232. Sheng, S.-R.; Xinma, C.; Jiang, J.-W., 116, 1650-1659, 2010.
233. Faghihihi, K.; J. Chil. Chem. Soc, 54, 2009.
234. Boston, H. G.; Reddy, V. S.; Hochperformiert. Polym., 9, 323-332, 1997.
235. Bera, D.; Bandyopadhyay, P; J. der Membranwissenschaft, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H.; Macromol.Symp, 193, 159-167, 2003.
237. Saxena, A.; Rao, V. L.; Prabhakaran, P. V.; Euro. Polym. Zeitschrift, 39, 401-405, 2003.
238. Hasio, S. H.; Leu, W. T.; Guo, W.; Zeitschrift Polymer, 34, 925-935, 2002.
239. Ghanwat, A. A.; Ubale, V. P.; Int. J. Eng. & Sci. Inv., 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Taghavi, M.; Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; Hassanzadeh, M.; Polymer, 54, 3828, 2013.
241. Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Chen, W. H.; Lin, S. L.; Makromoleküle, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M.; Khajeh, S.; Chinesisch J. Polym. Sci., 30, 82, 2012.
243. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; Polym. Adv. Technol., 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H.; Ghaemy, M.; Chinesisch J. Polym. Sci., 28, 147, 2010.

245. Wang, W. Z.; Zhang, Y. H.; *der Chinese J. Polym. Sci.*, 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S.M.; *Reagieren. Funktion. Polym.*, 70, 306, 2010.
247. Sava, I.; Bruma, M.; *Macromol. Symp.*, 239, 36, 2006.
248. Ion, S.; Maria, B.; *Hoch. Ausführen. Polym.*, 16, 435, 2004.
249. Zhang, G.; Bai, D. T.; Li, D. S.; Long, S. R.; Wang, X. J.; Yang, J.; *Polym. Int.*, 62, 1358, 2013.
250. Li, Z. M.; Zhang, G.; Li, D. S.; Yang, J.; *Chinesisch J. Polym. Sci.*, 32, 292, 2014.
251. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
252. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; *J. Polym. Wissenschaft, Teil A: Polym. Chem. Hrsg.*, 45, 4352, 2007.
253. Guo, D. D.; Sheng, S. R.; Sang, X. Y.; Huang, Z. Z.; Liu, X. L.; *J. Macro. Wissenschaft, Teil A*, 52, 950-959, 2015.

## Inhalt

Kapitel-1: Einführung .....	3
Literaturhinweise .....	35
Kapitel 2: Polyamide.....	42
Kapitel-2A.....	56
Kapitel-2B.....	81
Kapitel-2C.....	95
Kapitel-2D.....	118
Kapitel-2E .....	142
Literaturhinweise .....	166

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Kaufen Sie Ihre Bücher schnell und unkompliziert online – auf einer der am schnellsten wachsenden Buchhandelsplattformen weltweit! Dank Print-On-Demand umwelt- und ressourcenschonend produziert.

Bücher schneller online kaufen  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 20455

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY



FOR AUTHOR USE ONLY