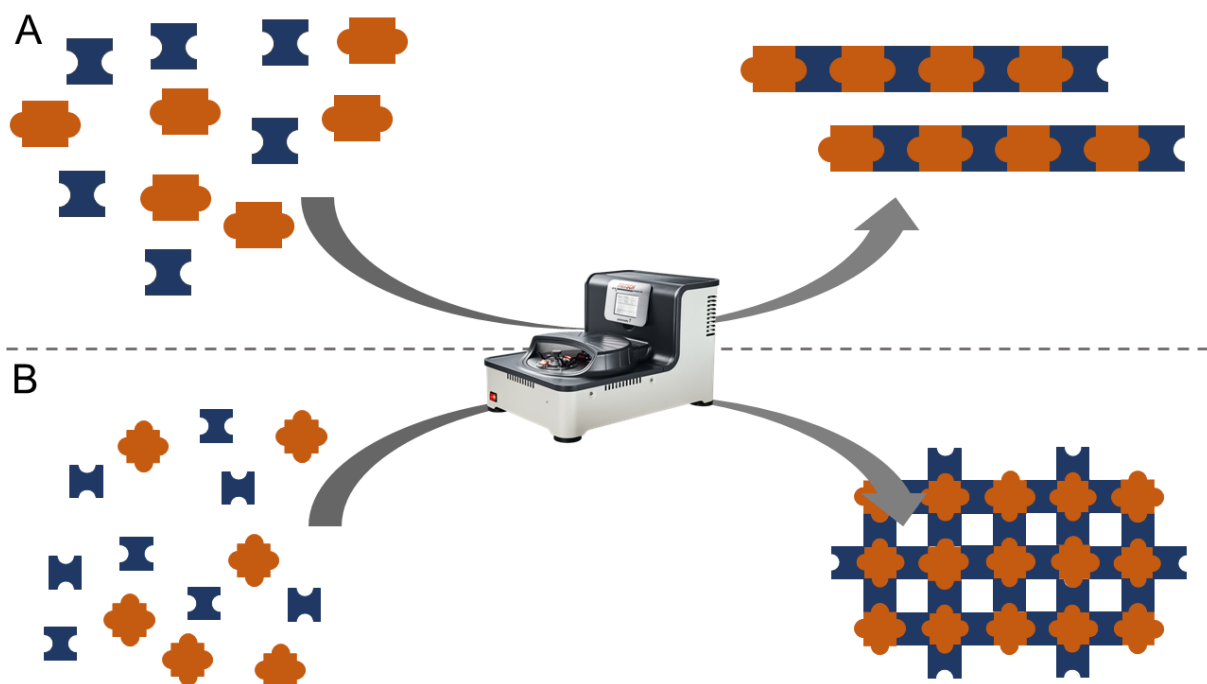




## Poröse Polymere aus der Kugelmühle - Ein nachhaltiges Verfahren auf der Basis von Mechanochemie

Im Rahmen der Forschungsarbeit 3576 untersuchten wir die mechanochemische Synthese poröser Polymere. Mechanochemische Reaktionen besitzen Vorteile, die für eine Vielzahl von Materialsynthesen von großer Bedeutung sind: Sie sind schnell, einfach, skalierbar und kommen ohne Lösungsmittel aus. Lösungsmittelfreiheit ist insbesondere dann vorteilhaft wenn die zu synthetisierenden Materialien unlöslich sind und somit frühzeitig aus der Reaktionsmischung ausfallen würden. In diesen Fällen ist eine vollständige Reaktion oft nur schwierig zu gestalten. In den letzten Jahren gelang es uns Polymerisationsreaktionen mechanochemisch und lösungsmittelfrei zu realisieren. Im Zuge dieser Forschungsarbeit konnten wir dies nun auch für die Synthese poröser

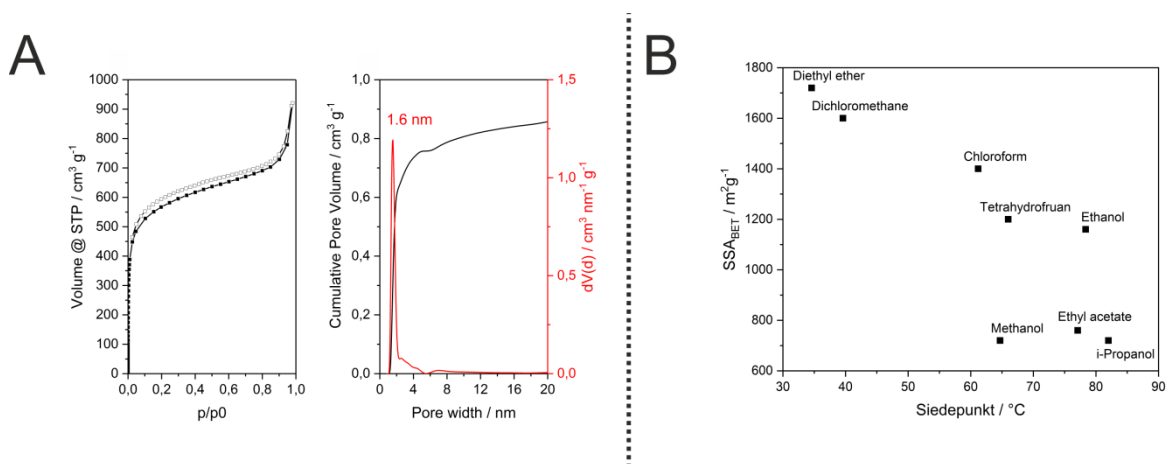


**Abbildung 1** - Prinzip der Synthese poröser Materialien in der Kugelmühle. A: Synthese von linearen Polymeren; B: Synthese von porösen Polymeren.

Polymerenutzen (Abb. 1).

Hierzu mussten mehrere Fragen geklärt werden: 1. Welcher Reaktionstyp ist überhaupt geeignet um poröse Materialien in der Kugelmühle zu erzeugen? 2. Ist ein zusätzliches Porogen erforderlich um eine hohe Porosität der Polymere sicherzustellen? 3. Werden Poren durch die mechanische Beanspruchung in der Kugelmühle zerstört?

Um Frage 1 zu beantworten wurden verschiedene bekannte, lineare Systeme hin zu multifunktionalen Monomeren erweitert. Hierbei stellte sich heraus, dass die von uns bereits untersuchte Reaktionen wie Suzuki-Polymerisation, Kondensationsreaktion oder Schiff-Base Reaktion nur bedingt für die mechanochemische Synthese poröser Materialien geeignet waren. Weder die Veränderung der Monomer-Funktionalität noch die Zugabe eines Porogens konnten hier Abhilfe schaffen (Frage 2). Der Durchbruch gelang uns bei der Untersuchung Eisen(III)chlorid katalysierter (bzw. vermittelter) Polymerisationsreaktionen. Als erstes wurde hierbei das Monomer 1,3,5-tris(2-thienyl)benzol in einer oxidativen Polymerisation untersucht und optimiert. Interessanterweise, war es auf mechanochemischen Wege möglich ein Polymer (MTP) mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche von bis zu  $1850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zu synthetisieren (Abb. 2A). Dieser Wert übersteigt die spezifische Oberfläche des in Lösung hergestellten Polymers um das doppelte und bestätigte damit unsere Vermutungen hinsichtlich der Eignung der Mechanochemie für die Synthese poröser Polymere. Eine genauere Untersuchung ergab zudem, dass die Struktur des Polymers sehr gut mit den Simulationen übereinstimmte und erst bei sehr hohen Energieeinträgen in der Kugelmühle thermische Degradation beobachtet werden konnte



**Abbildung 2**–A: Stickstoffphysorptionsisotherme von MTP (links) und die daraus berechnete Porenradialverteilung mit einer dominanten Pore mit einem Durchmesser von 1.6 nm. B: Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche von HCP und der zugesetzte Flüssigkeit (1 mL).

(Frage 3). Die Zugabe eines Porogens war hierbei nicht erforderlich, da Eisenchlorid bzw. das entstehende HCl-Gas diese Funktion übernahm.

Da sich Eisenchlorid als geeigneter Mediator herausgestellt hatte, wurde im Anschluss ein weiteres, vielversprechendes System untersucht - ein sogenanntes ultra-hochvernetztes Polymer (HCP), welches konventionell in chlorierten Lösungsmitteln hergestellt wird und auf dem Monomer Dichlormethylbiphenyl (DCMBP) basiert. Nachdem auch hier bereits nach kurzer Optimierung hoch poröse Polymere ( $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) in der Kugelmühle erhalten werden konnten, untersuchten wir in der Folge Frage 3 genauer. Es stellte sich heraus, dass beim Versuch den Druck im Mahlbecher durch Zugabe kleinster Mengen Flüssigkeit (1 mL) zu

reduzieren, die spezifische Oberfläche des Materials fast verdoppelt werden konnte ( $1720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Sind also auch Flüssigkeiten in der Lage die Ausbildung von Poren in mechanischen Reaktionen zu beeinflussen? Eine Variation der verwendeten Flüssigkeiten und deren Menge ergaben, dass die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit und auch die Menge der Flüssigkeit nur einen geringen Einfluss auf die Porosität hatten, wohingegen der Siedepunkt der Flüssigkeiten eine große Rolle spielte. Aus den Daten war ersichtlich, dass besonders Flüssigkeiten mit niedrigen Siedepunkten (Dichlormethan, Diethylether und Chlorform) Polymere mit besonders großen spezifischen Oberflächen hervorbrachten (Abb. 2B). Es liegt also nahe, dass nicht die Flüssigkeit, sondern deren Dampf die Porenbildung beeinflusst, da in der Kugelmühle durch Reibung Temperaturen um  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht wurden, die jenseits des Siedepunktes liegen.

Nach den Erfahrungen in dieser Forschungsarbeit konnten wir eine befriedigende Antwort für unsere drei Fragen finden. Mechanochemische Reaktionen, katalysiert oder vermittelt durch Eisenchlorid, ermöglichten die Synthese einer Vielzahl poröser Polymere, die nicht nur nachhaltiger sind, sondern oft sogar verbesserte strukturelle und adsorptive Eigenschaften aufweisen. Ich danke der DECHEMA für die Unterstützung bei meiner Forschung im Rahmen der Max-Buchner-Forschungsarbeit.