

DISS. ETH NO. 23836

Synthesis and Properties of High Molecular Weight Poly(*m,p*-phenylene)s

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

BERND DEFFNER

Diplom-Chemiker, University of Mainz

born on 10.10.1986

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, examiner

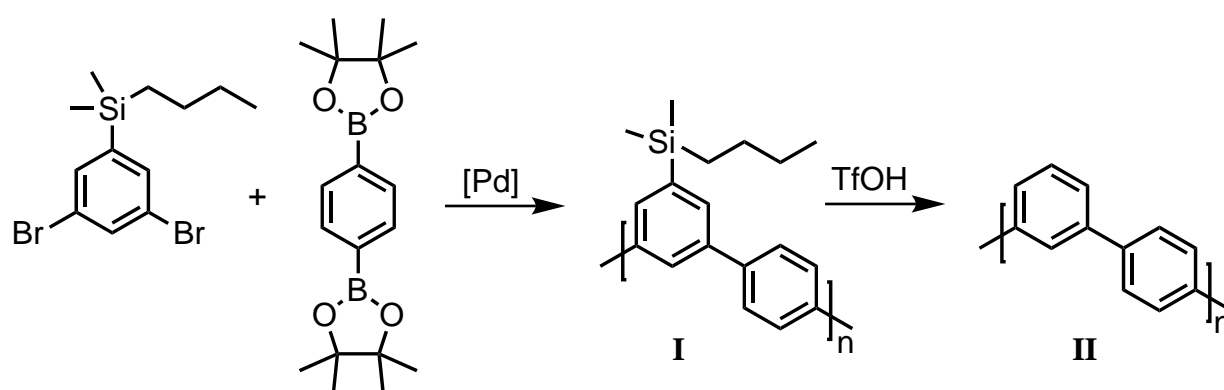
Prof. Dr. Jan Vermant, co-examiner

Prof. Dr. Massimo Morbidelli, co-examiner

2016

Abstract

This thesis, to the best of our knowledge, is the first report on the mechanical properties of side chain free, high molecular weight poly(*m,p*-phenylene)s. For that purpose a precursor polymer I bearing acid cleavable silyl side chains was synthesized by Suzuki polycondensation (SPC) with a molecular weight of up to 300 kDa. The side chains have two functions: First they prevent early precipitation of the growing polymer chains from the reaction mixture, which is a common issue in the synthesis of rigid polymers, secondly they render it possible to obtain the parent polymer by acid treatment (Scheme I).



Scheme I. Example of a polymerization towards an high molecular weight poly(*m,p*-phenylene) and the subsequent removal of the solubilizing side chains for achieving the parent polymer.

In order to achieve the aforementioned outstanding molecular weights for polymer I, a reliable supply of pure monomers was essential. Therefore the present thesis also reports on the synthesis of new monomers for SPC with purities exceeding 99.5%. Using these monomers, the polymerization conditions were optimized concerning monomer concentration, catalyst, stoichiometry and scale aiming at the highest molecular weights possible. After optimization polymer I could be obtained in amounts of up to 14 g.

In all polymerizations cyclic oligomers were observed as byproducts. Such macrocycles are known to occur during the synthesis of polyphenylenes containing *meta* connected repeating units due to intramolecular ring closure. In case of polymer I these low molecular weight byproducts prevented the formation of mechanically stable films which were necessary for tensile stress resistance tests. Therefore a purification process was developed focusing on the efficient and selective removal of these cyclic oligomers.

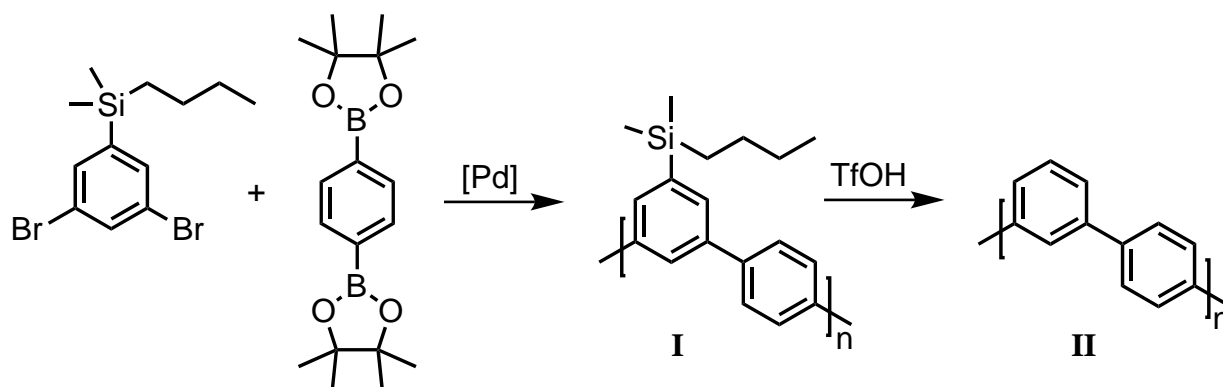
Upon synthesis and purification, polymer I was processed into films by solution casting and

Abstract

subsequent hot compression molding. Upon heating, these films demonstrate an extended plasticity above their T_g of 180 °C. This plasticity enabled us to produce threads of different draw ratios by hot drawing. Within the drawn samples, the polymer chains orient along the direction of elongation. This results in an increased crystallinity, an increase of Young's modulus from 1 GPa to 5 GPa and an improved yield strength from 40 MPa to 140 MPa. Finally it was shown by TGA as well as IR- and solid state NMR spectroscopy, that the acid cleavable side chain can be removed quantitatively even from processed polymer films by exposing them to TfOH. The resulting materials of undecorated polyphenylene **II** show an increased tensile stress resistance with a Young's modulus of up to 7.5 GPa and a maximum strength of 300 MPa.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist, soweit uns bekannt, der erste Bericht über die mechanischen Eigenschaften von seitenkettenfreien, hochmolekularen poly(*m,p*-phenylen)en. Zu diesem Zweck wurde ein Vorläuferpolymer I, welches säurespaltbaren Seitenketten trägt, mit einem Molekulargewicht von bis zu 300 kDa synthetisiert. Die Seitenketten haben zwei Funktionen: Erstens verhindern sie ein frühzeitiges ausfallen der wachsenden Polymereketten, was ein bekanntes Problem bei der Synthese von kettensteifen Polymeren ist; und zweitens ermöglichen sie den Zugang zum seitenkettenfreien Polymer durch Säurebehandlung (Schema I).



Schema I. Beispiel für eine Polymerisation von einem hochmolekularem Poly(*m,p*-phenylen) sowie die darauf folgende Abspaltung der löslichkeitsfördernden Seitenkette um das unfunktionalisierte Polymer zu erhalten.

Um Polymer I mit den oben erwähnten, außergewöhnlich hohen, Molekulargewichten herzustellen, war eine verlässliche Versorgung mit reinen Monomeren unerlässlich. Die Synthesen von neuen Monomeren für SPC, mit Reinheiten jenseits von 99.5% sind deshalb ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit. Diese Monomere wurden dann verwendet um die Polymerisationsbedingungen bezüglich Konzentration, Katalysator, Stoichiometrie und Ansatzgröße zu optimieren. Das Ziel war hierbei die höchst mögliche molare Masse zu erzielen. Nach der Optimierung konnten bis zu 14 g von Polymer I hergestellt werden.

In allen Polymerisationen wurden zyklische Oligomere als Nebenprodukt beobachtet. Es ist bereits bekannt, dass bei Polyphenylenen welche in *meta* Stellung verbundene Wiederholungseinheiten beinhalten, solche Makrozyklen durch intramolekulare Ringschlüsse entstehen können. Da solche niedermolekularen Nebenprodukte die Bildung von mechanisch stabilen filmen, für die Bestimmung von Zugspannungseigenschaften verhindert, wurde

eine Aufreinigungsmethode entwickelt welche gezielt und effektiv diese Makrozyklen entfernt. Nach der Synthese und Aufreinigung wurde Polymer **I**, durch gießen aus Lösung und anschließendes Heißpressen, zu filmen weiterverarbeitet. Anschließend wurde gezeigt, dass dies Filme oberhalb ihres T_g von 180 °C eine große Dehnbarkeit besitzen. Diese Dehnbarkeit wurde genutzt um Fasern mit verschiedenen Reckverhältnissen herzustellen. Innerhalb dieser gezogenen Proben orientierten sich die Polymerketten entlang der Zugrichtung. Dies führte sowohl zu einer erhöhten Kristallinität also auch zu einem anstieg des Youngschen Moduls von 1 GPa auf 5 GPa und der Zugfestigkeit von 40 MPa auf 140 MPa. Anschließend wurde sowohl mittels TGA als auch mittels IR- und NMR Spektroskopie gezeigt, dass die säureabspaltbaren Seitenketten sogar aus verarbeiteten Filmen und Fasern quantitativ entfernt werden können. Die so erhaltenen Materialien aus dem seitenkettenfreien Polymer **II** zeigten eine erhöhte Zugfestigkeit von bis zu 300 MPa sowie ein Youngsches Modul von bis zu 7.5 GPa.