

**Synthese und Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-
Ionomer(blend)membranen für den Einsatz in
Direktmethanolbrennstoffzellen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Katica Krajinovic
aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner
Mitberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 02. November 2011

Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart
Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, im August 2011

Katica Krajinovic

Meinen Eltern

*„Die Neugier steht immer
an erster Stelle eines Problems,
das gelöst werden will.“*

Galileo Galilei

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die freundliche Aufnahme in den Kreis seiner Doktoranden. Für das entgegengebrachte Vertrauen und die hervorragende Betreuung möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Ihn werde ich als äußerst engagierten, für seine Studenten und Mitarbeiter nahezu rund um die Uhr erreichbaren Vollblutwissenschaftler-mit-Herz in sehr guter Erinnerung behalten.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser und Frau Prof. Dr. Sabine Laschat möchte ich mich ganz herzlich für den Mitbericht sowie den Prüfungsausschussvorsitz und die unkomplizierte, schnelle Terminfindung, die mündliche Prüfung betreffend, bedanken.

Ausdrücklich und ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Jochen Kerres, Leiter der Abteilung Polymer- und Membranentwicklung am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, für die hervorragende Betreuung und großartige Unterstützung, zahlreichen fachlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen bedanken. Ohne sein Engagement und die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe wäre diese Arbeit ebenfalls nicht zustande gekommen. Darüber hinaus möchte ich mich für die Teilnahme an internationalen Tagungen bedanken, was ebenfalls keine Selbstverständlichkeit ist. Für sein Verständnis, Mitgefühl und seine Hilfsbereitschaft während persönlicher und wissenschaftlicher „Talfahrten“ bin ich ihm außerordentlich dankbar.

Zu ganz besonderem Dank bin ich natürlich meinen Arbeitskollegen aus der Abteilung Polymer- und Membranentwicklung verpflichtet. Ein herzliches Dankeschön gebührt allen voran Frau Inna Kharitonova und Frau Galina Schumski für die unverzichtbare und wunderbare Unterstützung bei der Membrancharakterisierung. Auch Herrn Dipl.-Phys. Andreas Chromik ein außerordentlich großes Dankeschön für die Wartung des GPC-Gerätes. Frau Dipl.-Chem. Anika Katzfuß, mit welcher ich das Büro teilen durfte, möchte ich für die zahlreichen fachlichen und streckenweise sehr humorvollen Gespräche danken. Frau Dipl.-Chem. Karin Aniol und Frau Dipl.-Chem. Corina Seyb möchte ich zudem für die stete Hilfsbereitschaft sowie ebenfalls zahlreichen anregenden Diskussionen danken. Ein großes Dankeschön auch an unsere unzähligen wissenschaftlichen Hilfskräfte. Für die Unterstützung bei den DSC-Messungen möchte ich hier insbesondere Herrn Markus Freiburg danken.

Für das ausgezeichnete Arbeitsklima sowie die fachliche Unterstützung möchte ich mich bei allen gegenwärtigen sowie ehemaligen Mitarbeitern Herrn Dr. Frank Schönberger und Herrn Dr. Martin Hein bedanken. Auch an Herrn Dr. Herbert Dilger und Frau Dr. Barbara Vogel vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart ein großes Dankeschön.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Thomas Lorenz und seinem Werkstatt-Team für die schnelle und äußerst zuverlässige Bearbeitung von teilweise unkonventionellen Arbeitsaufträgen bedanken.

Herrn Robert Fettig gilt ebenfalls ein sehr großes Dankeschön für die schnelle und unkomplizierte Hilfe zu allen Themen die Laborsicherheit und Abfallentsorgung betreffend.

Für die sehr gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Brennstoffzellentests möchte ich mich auch herzlich bei unseren Projektpartnern Herrn Dr. Till Kaz und Herrn Thomas Häring von der between Lizenz GmbH und Herrn Dr. Viktor Gogel vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) bedanken. Ein großer Dank gilt insbesondere Herrn Dr. Kaz für die Zeit, die er in unzählige DMFC-Tests investiert hat und die Geduld, mir das „Lesen“ von Kennlinien beizubringen. Außerdem möchte ich mich herzlich für die vielen, intensiven, motivierenden persönlichen Gespräche bedanken, in denen er mir jederzeit geduldig mit Rat und Tat zur Seite stand. Seine außerordentliche Begeisterungsfähigkeit und sein unerschütterlicher Optimismus sowie Frohsinn machten ihn zu einem unverzichtbaren Weggefährten bei der Bewältigung von Höhen und Tiefen während meines Promotionsvorhabens.

Herrn Prof. Dr. Klaus Müller und Herrn Dipl.-Chem. Matthias Abele gilt mein besonderer Dank für die Einweisung am NMR-Spektrometer und das entgegengebrachte Vertrauen die Festkörper-NMR-Messungen selbstständig durchführen zu dürfen. Ihr unermüdlicher Einsatz bei der Behebung messtechnischer Probleme sowie die großartige Unterstützung bei der Spektrenauswertung haben das NMR-Projekt erst möglich gemacht.

Für die Durchführung der Elementaranalysen möchte ich dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart danken. Zudem möchte ich Frau Katharina Török und Frau Barbara Förtsch vom Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart für die zahlreichen NMR-Messungen herzlich danken.

Herrn Dr. Louwrens Tiedt von der North West University, Potchefstroom Campus, Südafrika, bin ich für die transmissionselektronen-mikroskopischen Untersuchungen sehr dankbar.

Ein besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung. Die Arbeit ist im Rahmen des BMBF-Projekts (FKZ 03X3512B) „Brennstoffzellensystem als Batterie-Extender (BZ-Battext) - Teilprojekt: Polymer-elektrolytmembran“ entstanden.

Herrn Dr. Sorescu und Frau Katrin Hungerbühler möchte ich insbesondere für ihre Geduld und Unterstützung bei der Überwindung bürokratischer Hindernisse danken.

INHALTSVERZEICHNIS

1. ZUSAMMENFASSUNG	1
2. SUMMARY	6
3. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	10
4. STAND DER TECHNIK UND FORSCHUNG	15
4.1 Brennstoffzellen im Überblick	15
4.1.1 Funktionsprinzip einer Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC)	16
4.2 Anforderungen an Membranmaterialien	17
4.3 Membranentwicklung im Allgemeinen	19
4.4 Multiblock-<i>co</i>-Poly(aryl)-Ionomere als Brennstoffzellenmembranen	20
4.4.1 Synthese – Nukleophile aromatische Substitution ($S_{\text{N}}\text{AR}$)	26
4.4.2 Eigenschaften – Morphologie	30
4.5 Zustand und Funktion von Wasser in Polymerelektrolytmembranen	34
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	40
5.1 Synthese und Charakterisierung der <i>homo</i>-Poly(aryl)e	40
5.1.1 OH-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (OH-SPES)	41
5.1.2 F-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (F-SPES)	48
5.1.3 Sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylethersulfon) (SPES)	54
5.1.4 Unsulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylethersulfon) (PES)	62
5.1.5 Hydrolytische Stabilität von Arylfluoratomen	64
5.1.6 Entwicklung einer neuen Synthesemethode durch Modifizierung der Carothers-Gleichung	68
5.1.7 Zusammenfassung	71
5.2 Synthese und Charakterisierung der teilfluorierten, sulfonierten Multiblock-<i>co</i>-Poly(aryl)-Ionomere	73
5.2.1 Hydrophile und hydrophobe telechele Makromonomere	74
5.2.2 Teilfluorierte, sulfonierte Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomere	79
5.2.2.1 Vorversuche	81
5.2.2.2 Hauptversuche	88
5.2.2.2.1 Syntheseoptimierung	88

5.2.2.2.2 Molekulargewichtsverteilung und Polymerisationsgrad	93
5.2.2.2.3 Wasser-, Methanolaufnahme und Quellung	99
5.2.2.2.4 Thermische Stabilität	102
5.2.2.2.5 Oxidative Stabilität	105
5.2.2.2.6 Protonenleitfähigkeit und Morphologie	106
5.2.3 Zusammenfassung	108
5.3 Herstellung von Multiblock-<i>co</i>-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen	109
5.3.1 Vorversuche	110
5.3.1.1 Einfluss des Vernetzungsgrads: PBIOO [®] -Blendmembranen	110
5.3.2 Hauptversuche – Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomer-PBIOO [®] -Blendmembranen	114
5.3.2.1 Einfluss des Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomeren	114
5.3.2.2 Einfluss des Vernetzungsgrads	118
5.3.3 Zusammenfassung	121
5.4 Brennstoffzellentests	122
5.5 Zustand und Verhalten von Wasser in der Membran	130
5.5.1 Festkörper- ¹ H-NMR-Spektroskopie	131
5.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	145
5.5.3 Zusammenfassung	155
6. EXPERIMENTELLER TEIL	157
6.1 Synthese und Charakterisierung der Monomere	157
6.1.1 Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS)	157
6.1.2 Di-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SBPS)	159
6.2 Synthese und Charakterisierung der <i>homo</i>-Poly(aryl)e	161
6.2.1 Sulfonierte hydrophile telechele Makromonomere	161
6.2.1.1 OH-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (OH-SPES)	161
6.2.1.2 F-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (F-SPES)	165
6.2.2 Sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylethersulfon) (SPES)	167
6.2.3 Unsulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylethersulfon) (PES)	170
6.2.4 Teilfluorierte hydrophobe telechele Makromonomere	171
6.2.4.1 BPAF-Typ mit der 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan-Einheit	171
6.2.4.2 BPF-Typ mit der 9,9'-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren-Einheit	174
6.3 Synthese und Charakterisierung der teilfluorierten sulfonierten Multiblock-<i>co</i>-Poly(aryl)-Iomere	176
6.3.1 Herstellung reiner Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomermembranen	178
6.3.2 Herstellung ionisch vernetzter Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen	179

6.4	Polymer- und Membrancharakterisierung	180
6.4.1	Struktureller Aufbau	180
6.4.2	Ionenaustauscherkapazität	180
6.4.3	Spezifischer Widerstand und Protonenleitfähigkeit	181
6.4.4	Wasser-, Methanolaufnahme und Quellungsgrad	182
6.4.5	Molekulargewicht	183
6.4.6	Oxidative Stabilität	183
6.4.7	Thermische Stabilität	184
6.4.8	Morphologie	184
6.4.9	Zustand und Verhalten von Wasser in der Membran	185
6.5	Brennstoffzellentests	186
6.6	Chemikalien	187
7.	LITERATURVERZEICHNIS	189
8.	ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS	199

1. Zusammenfassung

Diese Zusammenfassung beschränkt sich auf die wesentlichen Ergebnisse, welche über die vorliegende Arbeit hinaus von wissenschaftlichem und praktischem Nutzen für Forschungseinrichtungen und Unternehmen sind, die sich mit der Synthese von ionenaustauschenden Polymeren (Ionomeren) im Allgemeinen und mit der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren jedweder Struktur im Besonderen beschäftigen. Die Forschungsergebnisse liefern einen Beitrag zur wissenschaftlichen Diskussion in den Bereichen Synthese und Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren sowie deren ionischen Vernetzung mit basischen Blendpartnern. Zur Vertiefung sei an dieser Stelle auf den Diskussionsteil der Arbeit verwiesen. Die Einzelergebnisse werden im Detail am Ende jedes Kapitels zusammengefasst sowie die Vorgehensweise erläutert.

Das Ziel dieser Arbeit, die Synthese von sulfonierten, teilfluorierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren als Membranmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen, hat sich als schwieriger herausgestellt als anhand von Literaturquellen abzusehen war. Um die Abhängigkeit der Polymer- und Membraneigenschaften von den Blocklängen zu untersuchen, wurden die mittleren Kettenlängen der hydrophilen und hydrophoben Blöcke variiert. Bereits bei der Synthese dieser Bausteine, insbesondere der sulfonierten, hydrophilen telechelen Makromonomere, sind unerwartete Komplikationen aufgetreten.

Die telechelen Makromonomere sind vor der Kopplung zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren grundsätzlich separat synthetisiert und charakterisiert worden. Ursprünglich sollten OH-terminierte hydrophile telechele Makromonomere mit theoretisch mittleren Kettenlängen von 5 bis 35 Wiederholungseinheiten synthetisiert werden. Dazu wurde das Molverhältnis der Monomere *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) entsprechend variiert. Die Bestimmung der experimentellen mittleren Kettenlängen *via* ¹H-NMR-Spektroskopie hat ergeben, dass die hydrophilen Oligomere (Blöcke) kürzer waren als mithilfe der Carothers-Gleichung berechnet worden ist. Die Diskrepanz zwischen der experimentellen und der theoretisch mittleren Kettenlänge wurde umso größer, je länger der Block theoretisch werden sollte. Diese Problematik ist in diesem Ausmaß ausschließlich bei der Synthese der hydrophilen Blöcke beobachtet worden. Zur Ermittlung der Ursache für die Diskrepanz wurden sowohl OH- und F-terminierte hydrophile telechele Makromonomere (**OH-SPES** und **F-SPES**) als auch

entsprechende sulfonierte sowie hydrophobe Polymere **SPES** und **PES** synthetisiert. Darüber hinaus wurde die hydrolytische Stabilität verschiedener fluorierter Monomere untersucht. Anhand der verschiedenen Versuchsergebnisse konnte die hydrolytische Abspaltung von endständigen Fluorid-Ionen des **SDFDPS**-Monomers als konkurrierende, dem Polymerkettenwachstum entgegenwirkende, Nebenreaktion zweifelsfrei identifiziert werden. Das aus der Bildung von inaktiven Endgruppen resultierende stöchiometrische Missverhältnis an funktionellen Gruppen hatte niedrigmolekulare, kurzkettige Produkte zur Folge. Das **SDFDPS**-Monomer ist eines der Standardmonomere, welche bei der Entwicklung von alternativen, protonenleitenden Brennstoffzellenmembranen eingesetzt werden. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, dass es bislang, zumindest nach Kenntnis der Verfasserin, keine wissenschaftlichen Beiträge zu der oben geschilderten Problematik gibt. Da sich die Nebenreaktion unter den basischen Reaktionsbedingungen nicht verhindern lässt, wurde das Problem wie folgt gelöst. Aus der experimentellen mittleren Kettenlänge wurde die durch die Nebenreaktion verbrauchte Molmenge an **SDFDPS** errechnet und die Carothers-Gleichung um diesen Term erweitert. Mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Carothers-Gleichung ist es gelungen, ein höher molekulares sulfoniertes, hydrophiles Poly(arylethersulfon) herzustellen. Das infolge der Nebenreaktion bedingte stöchiometrische Ungleichgewicht wurde durch einen definierten Überschuss an **SDFDPS** kompensiert. Mithilfe der nicht-stöchiometrischen Polykondensation ist es schließlich gelungen, ein Produkt höherer Molekularmasse herzustellen als es mit der stöchiometrischen Polykondensation möglich war. Darüber hinaus kann der hier formulierte Lösungsansatz auch auf andere sulfonierte, aktivierende Gruppen (-SO₂-, -CO-, -PO-, etc.) enthaltende Difluormonomere angewendet werden. Er stellt somit einen wertvollen Beitrag hinsichtlich der Synthese von polymeren Membranmaterialien unter Verwendung von sulfonierten, F-endständigen Monomeren dar (siehe Kapitel 5.1).

Das eigentliche Ziel war allerdings die Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschiedlicher Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) und Sulfonierungsgrade (SD). Sowohl die Kettenlängen der Makromonomere als auch die Struktur des hydrophoben Blocks wurden variiert, mit dem Ziel, den Einfluss verschiedener Parameter auf die Polymer- und Membraneigenschaften zu untersuchen und letztlich die Eignung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen als Alternativmaterialien für den Einsatz in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) zu prüfen. Für die Anwendung in DMFCs ist eine niedrige Methanolpermeabilität der Membranmaterialien notwendig, da insbesondere bei hohen

Stromdichten ein starker Methanoldurchtritt durch die Membran den Wirkungsgrad und die elektrische Leistung erheblich reduziert.

Der Fokus der Membranentwicklung lag auf der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, die sich aus unterschiedlich langen hydrophilen und hydrophoben Blöcken zusammensetzen. Prinzipiell wird zwischen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschieden, die aus einem längeren hydrophilen und einem kürzeren hydrophoben Block aufgebaut sind ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) und umgekehrt ($n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$). Insbesondere die Synthese von membranbildenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren höherer Sulfonierungsgrade ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) hat sich als problematisch herausgestellt. Die klassische Polykondensationstheorie basiert auf der Annahme, dass die Reaktivität von funktionellen Endgruppen unabhängig von der Länge der Polymerketten ist und alle funktionellen Gruppen im System zufallsbedingt miteinander reagieren. Auch in wissenschaftlichen Veröffentlichungen, deren Gegenstand speziell die Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren ist, werden die Reaktionsbedingungen lediglich an das jeweilige Reaktionssystem, nicht aber an die mittleren Kettenlängen der zu koppelnden telechelen Makromonomere angepasst. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten umfangreichen Versuche wurde allerdings der Nachweis erbracht, dass es durchaus einer Anpassung der Reaktionsbedingungen an die mittleren Kettenlängen der zu koppelnden Makromonomere bedarf. Die Synthese von hochmolekularen, aus langen hydrophilen und hydrophoben Blöcken bestehenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit guten membranbildenden Eigenschaften erfordert einen massiven Überschuss an K_2CO_3 . In verdünnten Lösungen werden die funktionellen Endgruppen durch die langen, „verknäuelte“ vorliegenden hydrophilen Makromonomere abgeschirmt. Sie werden den Reaktionspartnern entzogen und stehen für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung. In konzentrierten Lösungen, wie sie bei einem massiven Überschuss an K_2CO_3 vorliegen, kann der Verdünnungseffekt der nicht reaktiven Hauptkettensegmente dagegen vernachlässigt werden (siehe Kapitel 5.2). Anhand des im Rahmen dieser Arbeit neuartig formulierten Lösungsansatzes ist es möglich, membranbildende Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit hohen Sulfonierungsgraden herzustellen. Allerdings sind hochmolekulare Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit hohen Sulfonierungsgraden aufgrund ihrer mangelnden Stabilität in Wasser und Methanol für den Einsatz in DMFCs ungeeignet. Um die mechanische Stabilität der Membranen zu erhöhen und einen stabilen und zuverlässigen Einsatz in der DMFC zu ermöglichen, sind diese mit Polybenzimidazol (**PBIOO**[®]) ionisch vernetzt worden. Sowohl die Wasser- und Methanolaufnahme als auch die Quellung in beiden Medien sind durch das Blenden mit **PBIOO**[®] reduziert worden.

Allerdings ist ein **PBIOO**[®]-Gehalt von mindestens 5 Gew.-% erforderlich, um einen nennenswerten Einfluss des Blendens auf die Membraneigenschaften feststellen zu können (siehe Kapitel 5.3).

Mit der Intention, die Eignung sowohl von reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer- als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen als alternative Membranmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) zu untersuchen, wurden diese unter passiven (selbstatmenden) sowie aktiven (unter Überdruck) Bedingungen in der DMFC getestet. In beiden Fällen ist ein flüssiges Methanol-Wassergemisch als Brennstoff eingesetzt worden. Die durchgeführten Brennstoffzellentests haben gezeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten **PBIOO**[®]-Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-blendmembranen für den Einsatz in DMFCs geeignet sind. Dagegen haben sich reine, ungeblendete Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen für diese Anwendung als ungeeignet erwiesen. Der passive DMFC-Test hat sich darüber hinaus als eine schnelle, einfache und unkomplizierte *in-situ* Charakterisierungsmethode bewährt (siehe Kapitel 5.4). Weiterer Forschungsbedarf besteht allerdings unter anderem in der Optimierung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien sind in jahrzehntelanger Forschung auf die Stand-der-Technik Membran **Nafion**[®] hin optimiert worden. Selbst unter diesen nicht optimierten Bedingungen haben die Membranen in einigen Fällen bessere oder zumindest vergleichbare Leistungen erbracht wie mit **Nafion**[®] durchgeführte Brennstoffzellentests. Demzufolge wäre eine weitere Leistungsverbesserung zu erwarten, wenn die Elektrodenmaterialien auf die Membran angepasst werden würden und umgekehrt. Das Potential der weiterentwickelten Membranmaterialien ist somit nicht ausgeschöpft worden, da neben den Membraneigenschaften die Verträglichkeit der Membran mit den Elektroden einen signifikanten Einfluss auf die erzielbare Brennstoffzellenleistung ausübt. Darüber hinaus sind Langzeitbrennstoffzellentests zur Untersuchung der Lebensdauer der Membran/MEA notwendig, um diese mit marktüblichen Referenzprodukten vergleichen und einordnen zu können.

Die Effizienz von Brennstoffzellen wird signifikant durch die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran (PEM) beeinflusst. Diese wiederum hängt von dem Wassergehalt als auch dem Zustand von Wasser in der Membran ab. Mithilfe der Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie und der DSC, konnte nachgewiesen werden, dass die Mobilität und der Anteil der gebundenen, mit den Sulfonsäuregruppen und der Polymermatrix wechselwirkenden,

Wassermoleküle mit zunehmendem Sulfonierungsgrad ansteigt. Die Untersuchungen an ionisch vernetzten Blendmembranen haben ergeben, dass ein steigender Vernetzungsgrad sowohl die Mobilität als auch den Anteil an gebundenem Wasser in der Membran reduziert. Ein steigender Wassergehalt in der Membran wiederum führt zu einer Erhöhung der Mobilität und des Anteils von gebundenen Wassermolekülen in der Membran. Es wurde der Nachweis erbracht, dass eine höhere Mobilität der Wassermoleküle in der Membran erwartungsgemäß zu einer höheren Protonenleitfähigkeit führt (siehe Kapitel 5.5).

2. Summary

This summary concentrates on major results that are of scientific and practical use for research facilities and companies working on the synthesis and characterization of ion exchanging polymers (ionomers) in general and on the synthesis of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers of any kind in particular. The research results contribute to the scientific discussion in the fields of synthesis and characterization of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers as well as the ionic crosslinking of these materials with basic blend partners. Further information is provided in the section “results and discussion” of this work. The individual results are summarized at the end of each chapter and the procedures clarified.

The aim of this work, which is the synthesis of sulfonated, partially fluorinated multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers as membrane materials for the use in direct methanol fuel cells, proved to be more difficult than it could be foreseen on the basis of literature sources. To investigate the dependence between polymer and membrane properties and block lengths, the average chain lengths of the hydrophilic and hydrophobic blocks were varied. The first problems already occurred during the synthesis of these building blocks. Especially in the case of the sulfonated, hydrophilic telechelic macromonomers unexpected complications appeared.

The telechelic macromonomers were synthesized and characterized separately before they were coupled to multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers. Originally, OH-terminated hydrophilic telechelic macromonomers with average chain lengths from 5 to 35 repeat units should be synthesized. With this aim, the molar ratio of the monomers 3,3'-disulphonated-4,4'-difluorodiphenylsulphone (**SDFDPS**) and 4,4'-dihydroxydiphenyl sulphone (**BPS**) was varied accordingly. The experimental determination of the average chain lengths *via* $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy revealed that the hydrophilic oligomers (blocks) were shorter than calculated using Carothers equation. The discrepancy between the experimentally determined and theoretically expected average chain lengths increased with the theoretical block length. To this extent, this problem was only observed for the synthesis of the hydrophilic blocks. In order to find out the reason for this discrepancy, both OH- and F-terminated hydrophilic telechelic macromonomers (**OH-SPES** and **F-SPES**) as well as corresponding sulfonated and hydrophobic polymers **SPES** and **PES** were synthesized. Moreover, the hydrolytic stability of different fluorinated monomers was investigated. From the results of the various tests the hydrolytic splitting-off of terminal F-ions of the **SDFDPS**-monomer was identified as the

polymer chain growth disturbing side reaction. Inactive end-groups are formed through this competing side reaction, leading to the stoichiometric imbalance which causes the formation of low-molecular weight, short-chain products. The **SDFDPS**-monomer is one of the standard monomers that are used for the development of alternative, proton-conducting fuel cell membranes. Thus, the more surprising is the fact that until now no scientific contributions, at least as far as the author knows, were made to the above problem. As the side reaction cannot be avoided under basic reaction conditions the problem was solved as follows. From the experimental average chain length the missing amount of the **SDFDPS** was calculated and the Carothers equation was extended with this additional term. On the basis of the modification of Carothers equation, which was developed in the frame of this work, it was possible to synthesize sulfonated, hydrophilic poly(arylene ethersulfone)s with higher molecular weights. The stoichiometric imbalance, caused by the hydrolytic side reaction, was compensated through a defined excess of **SDFDPS**. Finally, with the non-stoichiometric polycondensation it was possible to synthesize products with higher molecular weights than it was the case under perfect stoichiometric conditions. Besides this, the modified Carothers equation can be applied to both the **SDFDPS**-monomer and other sulfonated, activating groups (-SO₂-, -CO-, -PO-, etc.) bearing F-terminated monomers, too. This reported approach makes a valuable contribution with regard to the synthesis of polymeric membrane materials where sulfonated, F-terminated monomers are being used (see chapter 5.1).

However, the actual goal was the synthesis of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers with different ion exchange capacities (IEC) and sulfonation degrees (SD). Both the chain lengths of the macromonomers and the structure of the hydrophobic block were varied to investigate the influence of different parameters on the polymer and membrane properties. The aim was to evaluate the suitability of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers as alternative membrane materials for the use in direct methanol fuel cells. The focus of the membrane development was placed on the synthesis of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers consisting of hydrophilic and hydrophobic blocks with different chain lengths. This contribution concentrates on multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers with longer hydrophilic than hydrophobic blocks ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) and *vice versa* ($n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$). Especially, the synthesis of film-forming multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers with higher sulfonation degrees ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) turned out to be more difficult than anticipated. The classical theory of polycondensation is based on the assumption that the reactivity of functional end-groups in the growing macromolecule is independent of its molecular weight (chain length). Thus all functional species in the system react at random. In all scientific publications which are

dealing with the synthesis of multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers the reactions conditions were only adjusted to the reaction system but not to the average chain lengths of the coupling telechelic macromonomers. The extensive experiments which were done in this work proved the necessity for the adjustment of the reaction conditions to the average chain lengths of the coupling macromonomers. The synthesis of high molecular weight multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers, consisting of long hydrophilic and hydrophobic blocks with good film-forming properties require a massive excess of K_2CO_3 . The need for higher amounts of K_2CO_3 can be explained by a shielding effect in dilute solutions of the twisted and wound-up hydrophilic macromolecules upon their own functional end-groups. In concentrated solutions, caused by a massive excess of K_2CO_3 , the diluting effect of non-reactive segments can be neglected (see chapter 5.2). With this approach, which was reported for the first time in this work, it is possible to synthesize film-forming multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers with high sulfonation degrees. However, these high-molecular weight multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers with high sulfonation degrees turned out to be mechanically unstable in water and methanol solutions and, therefore, not usable as DMFC membranes. To increase the mechanical stability of these membranes and to assure a stable and reliable operation in the DMFC they were ionically crosslinked with polybenzimidazole (**PBIOO**[®]). The water and methanol uptake as well as the respective swelling degrees could be reduced through the blending with **PBIOO**[®]. However, a **PBIOO**[®] amount of at least 5 wt.-% is necessary to observe a noteworthy influence of the blending on the membrane properties (see chapter 5.3).

With the intention to prove the suitability of pure and ionically crosslinked multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers as alternative membrane materials for the use in DMFCs, both types were tested under passive (self-breathing) and active fuel cell tests conditions. Liquid methanol-water mixtures were used as a fuel in all DMFC tests. The results of these DMFC tests showed that the pure multiblock-*co*-poly(arylene)-ionomers turned out to be unusable whereas the ionically crosslinked blend membranes proved to be suitable as DMFC membranes. Moreover, it became apparent that the self-breathing fuel cell test is an easy, uncomplicated and quick *in-situ* pre-characterization method to evaluate the suitability of newly developed materials as DMFC membranes (see chapter 5.4). However, further research needs to be done *inter alia* in the optimization of the membrane electrode assembly (MEA). The electrode materials which were used in this work have been optimized during the last decades specifically for the state-of-the-art membrane **Nafion**[®]. Even under these non-optimized conditions the membranes developed in this work showed a better or at least comparable performance than with **Nafion**[®] conducted fuel cell tests. Therefore, a

performance increase could be expected with electrodes that were especially adjusted to the developed membranes. Consequently, the potential of the membranes hasn't been fully explored as the fuel cell performance doesn't only depend on the membrane properties alone, but also on the compatibility between the membrane and the electrodes. Moreover, long term stability fuel cell tests are necessary for the comparison of these materials with the customary reference products.

The efficiency of fuel cells is significantly influenced by the proton conductivity of the polymer electrolyte membrane (PEM). The proton conductivity on the other hand depends both on the amount of water and the state of water inside the membrane. With the help of solid-state ^1H -NMR and DSC it was shown that the mobility and the amount of bound water molecules that are interacting with the sulfonic acid groups and the polymeric matrix increase with the sulfonation degree. Investigations made on ionically crosslinked blend membranes showed that an increasing crosslinking degree reduces the mobility and the amount of bound water molecules in the membrane. An increasing amount of water in the membrane leads again to a rise of the mobility and the amount of bound water molecules. It has been proved, that a higher mobility of the water molecules inside the membrane leads to a higher proton conductivity (see chapter 5.5).

3. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Die Mobilität ist zu einem wesentlichen Bestandteil unserer modernen Gesellschaft geworden, wie sich aus dem jährlich zunehmendem Verkehrsaufkommen im Privat- als auch Güterverkehr ableiten lässt. Die Folge sind ein steigender Kraftstoffverbrauch sowie die damit einhergehende Zunahme von klima- und umweltschädlichen, die aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Öl, Erdgas und Kohle zwangsläufig entstehenden, CO₂-Emissionen. ⁽¹⁾ Das Interesse an der Brennstoffzellen-Technik hat in den letzten Jahrzehnten dank des gestiegenen Umweltbewusstseins sowie der drohenden Ressourcenverknappung beträchtlich zugenommen. ⁽²⁾

„Eine Brennstoffzelle ist eine elektro-chemische Zelle, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt, wobei die Elektrodenprozesse grundsätzlich in einem invarianten Elektroden-Elektrolyt-System vor sich gehen.“ Dieses Zitat, welches Wilhelm Ostwald (1853 – 1932) zugeschrieben wird, zeigt, dass bereits 1894 das Potential der Brennstoffzelle erkannt wurde. ⁽²⁾ Sir William Robert Grove (1811 – 1896) gilt im Allgemeinen als Erfinder derselben, wobei sich auch Professor Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868), auf den die ersten bekannten Versuche zurückgehen, um diese Technologie verdient gemacht hat. ⁽³⁾

Die anspruchsvolle Brennstoffzellen-Technologie, welche schadstoffhaltige Brennstoffe wie Kohle und Rohöl nicht verwerten konnte, wurde zunächst durch die Entwicklung der elektrischen Stromerzeugung mittels Dynamomaschinen durch Werner von Siemens (1816 – 1892), der Verbrennungsmotoren (Otto 1863, Diesel 1892) sowie der Gasturbine (Stolze 1900) verdrängt. ^(1,3,4) Wiederbelebt wurde diese Technologie erst wieder nach dem zweiten Weltkrieg durch die Arbeiten von Francis Bacon (1904 – 1992), welcher die erste praktisch anwendbare Brennstoffzelle entwickelte sowie durch die intensiven Forschungsanstrengungen der Raumfahrtindustrie. Die NASA hat zu Beginn der 1960er Jahre in den Gemini-Raum Schiffen eine Niedertemperaturbrennstoffzelle mit einer perfluorierten, sulfonierten Polymerelektrolytmembran zur Bordstromversorgung eingesetzt. Ab 1968 folgte dann die Weiterentwicklung von alkalischen Brennstoffzellen. ⁽³⁾ Die Entwicklungen konzentrierten sich Mitte der siebziger Jahre auf phosphorsaure Systeme (Fa. International Fuel Cell IFC und United Technology Corp. UTC), da diese für stationäre Anwendungen geeigneter erschienen. In den 1980er und 1990er Jahren rückten Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie die Schmelzkarbonat- und die oxidkeramische Brennstoffzelle (Fa. Westinghouse) aufgrund ihrer

höheren Wirkungsgrade sowie Nutzbarkeit der Abwärme in den Fokus der Forschungen.^(3,4) In den 1990er Jahren führten Neuentwicklungen von Katalysator- sowie Membranmaterialien zu einer Intensivierung der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Membran-Brennstoffzelle, welche bereits seit den 1960er Jahren bekannt ist.⁽⁴⁾

Das derzeitige Stand-der-Technik-Membranmaterial ist das perfluorierte Sulfonsäurepolymer **Nafion**[®] von DuPont, welches insbesondere im DMFC-Betrieb gravierende Nachteile aufweist (siehe Kapitel 4.3). Aufgrund der Löslichkeit von Methanol in Wasser wird dieses neben dem Wasser ebenfalls von der Membran aufgenommen. Durch Diffusion und Elektroosmose gelangt Methanol schließlich durch die Membran zur Kathode, was zu einem Brennstoffverlust, einer Leistungsminderung durch Mischpotentialbildung sowie zu einer Katalysatorvergiftung an der Kathode führt. Alternative Membranmaterialien werden mit dem Ziel entwickelt, die wirkungsgradreduzierende Methanolpermeabilität zu verringern. Zudem wäre eine Verringerung der Wasseraufnahme unter Ausschluss von negativen Auswirkungen auf die Leitfähigkeit wünschenswert, um eine Flutung der Katalysatorelektrode mit Wasser zu verhindern.⁽³⁾

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von reinen als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren als alternative Membranmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen. Phasenseparierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere sind aus einem sulfonierten, für die Protonenleitfähigkeit zuständigen, hydrophilen Block und einem die mechanische Stabilität gewährleistenden hydrophoben Block aufgebaut. Die mittleren Kettenlängen der jeweiligen Blöcke beeinflussen die Eigenschaften der resultierenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere maßgeblich (siehe Kapitel 4.4).

Der Fokus liegt hierbei ausschließlich auf teilfluorierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, da diese gegenüber nicht fluorierten Membranmaterialien den Vorteil von stärker hydrophoben Polymerketten aufweisen. Der größere Polaritätsunterschied zwischen den hydrophilen und hydrophoben Bereichen führt zur Ausbildung von Kanälen im nm-Bereich sowie zu einer strikteren Trennung von protonenleitenden sowie nicht protonenleitenden Domänen in der Membran, was vor allem unter partiell hydratisierten Bedingungen zu einer besseren Protonenleitfähigkeit führt. Die elektronenziehenden, induktiven Effekte (-I) der Fluorsubstituenten führen zudem zu einer größeren Acidität der Sulfonsäuregruppen, was sich ebenfalls positiv auf die Leitfähigkeit auswirkt (Abbildung 1).⁽⁵⁾ Darüber hinaus nehmen fluorierte Polymere aufgrund ihrer größeren Hydrophobie weniger Wasser auf. Die stark

elektronegativen Fluoratome reduzieren zudem die Elektronendichte der aromatischen Hauptkette. Der elektrophile Angriff von OH-Radikalen wird auf diese Weise erschwert.

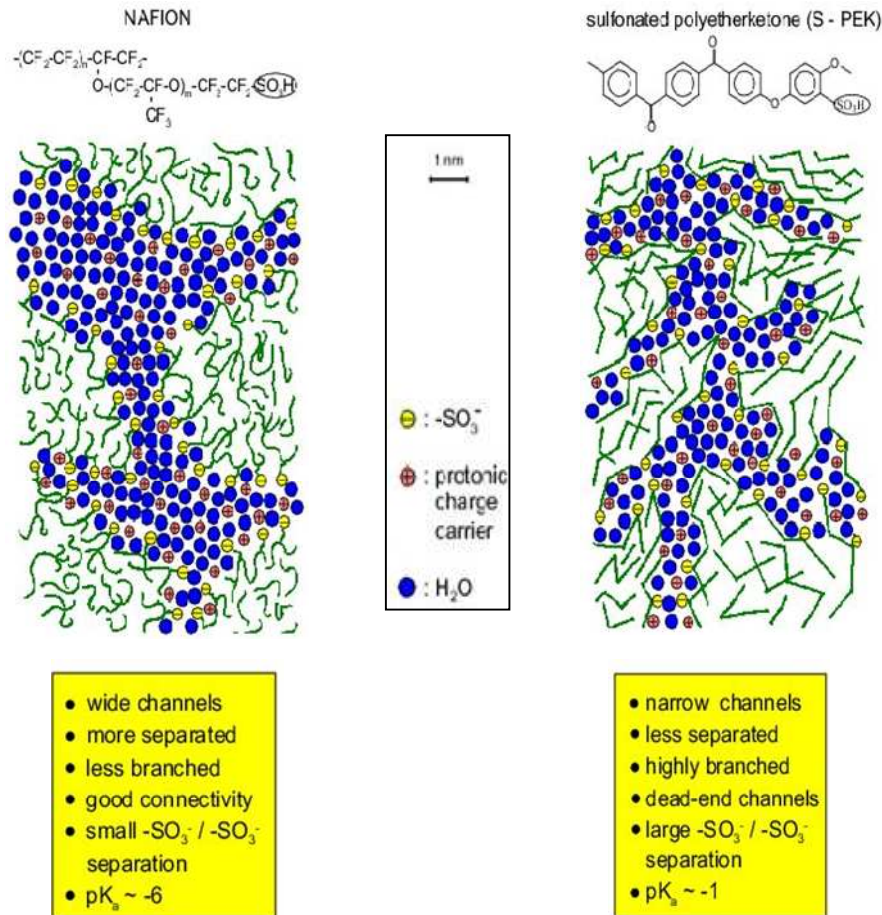


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von **Nafion**[®] und einem sulfonierten Poly(etherketon).⁽⁵⁾

Der Synthese von teilfluorierten, sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren *via* nukleophiler aromatischer Substitution geht die Polykondensation der hydrophilen und hydrophoben Makromonomere voraus. Die klassische Polykondensationstheorie, welche hauptsächlich auf den Arbeiten von Carothers^(6,7) und Flory^(8,9) beruht, besagt, dass die mittleren Kettenlängen von telechelen Makromonomeren über das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten bifunktionellen Monomere gezielt eingestellt werden können. Die Carothers-Gleichung, welche die nicht-stöchiometrische Polykondensation von bifunktionellen Monomeren beschreibt, wird bei der Synthese von telechelen Makromonomeren angewandt, welche als Präkursoren hergestellt, charakterisiert und

schließlich in einem weiteren Reaktionsschritt zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren gekoppelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden teilfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere unterschiedlicher Ionenaustauscherkapazitäten und Sulfonierungsgrade synthetisiert. Die Kettenlängen der Makromonomere als auch die Struktur des hydrophoben Blocks werden variiert, mit dem Ziel, den Einfluss dieser Parameter auf die Polymer- und Membraneigenschaften zu untersuchen. In Abhängigkeit der Struktur des hydrophoben Blocks wird zwischen **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschieden. **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere zeichnen sich durch die fluorierte **BPAF**-Einheit (2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan) im hydrophoben Block aus, während **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere die nicht fluorierte, voluminöse **BPF**-Einheit (9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluoren) im hydrophoben Block beinhalten. Darüber hinaus werden ionisch vernetzte Blendmembranen mit variierenden Vernetzungsgraden hergestellt. Dazu werden die sauren Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere mit basischem Polybenzimidazol (**PBIOO**[®]) legiert, um die mechanische Stabilität der Membranen zu erhöhen und einen stabilen und zuverlässigen Einsatz in der Direktmethanolbrennstoffzelle zu ermöglichen. Hierbei wird die hydrophile Mikrophase der phasenseparierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere mit **PBIOO**[®] ionisch vernetzt.

Mit der Absicht, die Eignung von reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer- als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen als Alternativmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) zu untersuchen, werden als Ergänzung zur *ex-situ* Charakterisierungsanalytik (Wasseraufnahme, Quellverhalten, etc.) Brennstoffzellentests unter passiven (selbstatmenden) sowie aktiven Bedingungen durchgeführt. Diese *in-situ* Charakterisierung lässt eine zuverlässige Bewertung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Membranmaterialien zu. Schlussfolgerungen, die allein auf der Basis von *ex-situ* Charakterisierungsdaten beruhen, entsprechen nur bedingt den Bedingungen in einer Brennstoffzelle. So garantiert eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran nicht zwangsläufig eine gute Performance im Brennstoffzellenbetrieb. Weiter gilt es zu bedenken, dass die Ergebnisse von Brennstoffzellentests nicht ausschließlich vom Membranmaterial, sondern von zahlreichen Zusatzfaktoren (Elektrodenmaterial, Katalysatorart-, -beladung, etc.) beeinflusst werden. Wird die Membran beispielsweise bei der Membran-Elektroden-Herstellung mit den Elektroden heiß verpresst und liegt die Presstemperatur weit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Membranmaterials,

resultiert eine infolge der schlechten Anbindung der Membran an die Elektroden niedrigere Leistung in der Brennstoffzelle.⁽¹⁰⁾ Der Nachteil des Heißpressverfahrens besteht wiederum in dem eintretenden vollständigen Wasserverlust der Membran. Diese wird im Brennstoffzellenbetrieb unter Umständen nur unvollständig rehydratisiert, was sich reduzierend auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt.⁽¹¹⁾ Die Untersuchung dieser Einflussfaktoren auf die Brennstoffzellenergebnisse ist nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Arbeit, da dieses über die Zielsetzung derselben, deren Fokus primär auf der Synthese und Charakterisierung von Membranmaterialien liegt, hinausgehen würde.

Die Effizienz von Brennstoffzellen wird signifikant durch die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran beeinflusst, welche sowohl von der Polymerstruktur, dem Sulfonierungsgrad, der Temperatur, dem Wassergehalt sowie dem Zustand von Wasser in der Membran abhängig ist. Es wird grundsätzlich angenommen, dass eine hohe Protonenleitfähigkeit mit einer hohen Mobilität der Wassermoleküle in der Membran einhergeht. Darüber hinaus bestimmen die physikalischen Veränderungen des Wassers im realen Brennstoffzellenbetrieb zudem die Lebensdauer der gesamten Membran-Elektroden-Einheit (MEA). So kann es beispielsweise bei unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser liegenden Betriebstemperaturen infolge der Eiskristallbildung an der Membranoberfläche zur Delamination der MEA und zur mechanischen Schädigung der Membran kommen. Die Art und der Zustand von Wasser in reinen als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen werden daher mittels Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) analysiert. Das Ziel ist es, den Einfluss der Polymerstruktur, des Sulfonierungs- sowie Vernetzungsgrads auf den Zustand von Wasser in der Membran zu ermitteln.

4. Stand der Technik und Forschung

4.1 Brennstoffzellen im Überblick

In Brennstoffzellen wird die chemische Energie eines Brennstoffs ohne Umwege direkt in elektrische Energie umgewandelt. Das Bauprinzip ist grundsätzlich für alle Brennstoffzellen-Typen identisch. Sie enthalten zwei über einen Stromkreis miteinander verbundene Elektroden, welche durch einen Elektrolyten räumlich voneinander getrennt werden. In Abhängigkeit der Betriebstemperatur, des Betriebsdrucks, des eingesetzten Brennstoffs sowie Elektrolyten werden in der Regel folgende fünf verschiedene Brennstoffzellen-Typen unterschieden: ^(1,4)

Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen:

- (i) Alkalische Brennstoffzelle (**Alkaline Fuel Cell; AFC**)

Temperaturbereich: 60 – 120 °C (80 °C typ. Wert)

Elektrolyt: Kalilauge

Aggregatzustand: flüssig

Leitendes Ion: OH⁻

- (ii) (Polymerelektrolyt)-Membran-Brennstoffzelle (**Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC**), (**Direct Methanol Fuel Cell; DMFC**)

Temperaturbereich: 50 – 120 °C (80 °C typ. Wert)

Elektrolyt: polymere Membran

Aggregatzustand: fest

Leitendes Ion: H⁺ (hydratisiert)

Mitteltemperatur-Brennstoffzellen:

- (iii) Phosphorsaure Brennstoffzelle (**Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC**)

Temperaturbereich: 160 – 220 °C (200 °C typ. Wert)

Elektrolyt: Phosphorsäure

Aggregatzustand: flüssig

Leitendes Ion: H⁺ (solvatisiert mit Phosphorsäure)

Hochtemperatur-Brennstoffzellen:

- (iv) Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (**M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell; MCFC)

Temperaturbereich: 620 – 660 °C (650 °C typ. Wert)

Elektrolyt: Karbonatschmelze

Aggregatzustand: flüssig

Leitendes Ion: CO_3^{2-}

- (v) Oxidkeramische Brennstoffzelle (**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell; SOFC)

Temperaturbereich: 800 – 1000 °C (950 °C typ. Wert)

Elektrolyt: oxidkeramischer Elektrolyt (z.B. Perowskit, etc.)

Aggregatzustand: fest

Leitendes Ion: O^{2-}

4.1.1 Funktionsprinzip einer Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC)

Die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) stellt eine Weiterentwicklung der Wasserstoff-Sauerstoff/Luft-Brennstoffzelle (PEMFC) dar. ⁽⁴⁾ Bei der DMFC wird Methanol als flüssiger Brennstoff direkt an der Elektrode umgesetzt. Eine Reformierung von Methanol zu Wasserstoff als zusätzlicher Zwischenschritt ist nicht erforderlich. Die Vorteile der DMFC gegenüber der PEMFC sind die im Vergleich zu gasförmigem Wasserstoff einfachere Handhabung, problemlose Speicherbarkeit sowie das unkomplizierte Nachfüllen des unter Normalbedingungen flüssig vorliegenden Methanols. Das Herzstück der DMFC bildet analog zur PEMFC die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die katalytisch aktivierten Teilreaktionen finden an den durch die protonenleitende Polymerelektrolytmembran (PEM) voneinander getrennten Elektroden statt (Abbildung 2). ⁽¹²⁾

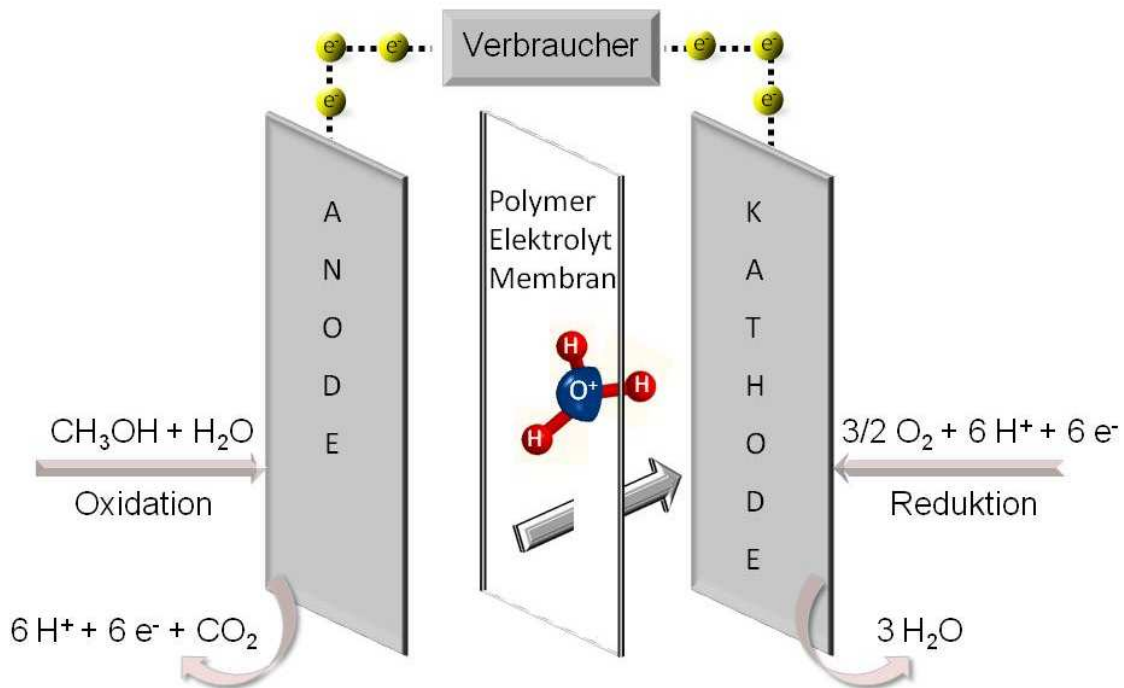


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer DMFC.

Die Reaktionskinetik bei der Umsetzung der Reaktanden ist in der DMFC deutlich langsamer als in der PEMFC. ⁽¹²⁾ Zur Oxidation von Methanol sowie entstehender unerwünschter Zwischenprodukte, welche die Oberfläche des Anodenkatalysators blockieren und somit dessen Reaktivität reduzieren, werden Platin-Ruthenium-Katalysatoren eingesetzt. Optimierungsbedarf bei der DMFC besteht sowohl hinsichtlich des Katalysator- als auch des Membranmaterials. ⁽⁴⁾

4.2 Anforderungen an Membranmaterialien

Eine Hauptkomponente der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) ist die semipermeable Polymerelektrolytmembran (PEM), welche u.a. als Katalysatorträger und Separator für die Reaktionsgase fungiert und diverse Voraussetzungen zu erfüllen hat: ⁽¹³⁻¹⁶⁾

- Hohe Protonenleitfähigkeit und niedriger Ohmscher Membranwiderstand, bei gleichzeitigem Ausschluss von Elektronenleitung, sind für die Erzielung hoher Stromdichten erforderlich.

- Gleichmäßiger Wassertransport durch die Membran, welcher entscheidend für eine effektive Protonenleitung ist. Sowohl die durch Konzentrationsgradienten bedingte Permeation von Wasser als auch die Migration von hydratisierten Protonen entlang des elektrischen Feldes (Elektroosmose) beeinflussen den Wasserhaushalt in der Membran. Der von der Anode zur Kathode erfolgende elektroosmotische Transport von Wassermolekülen birgt die Gefahr der anodenseitigen Austrocknung der Membran, falls die Rückdiffusion entlang des Wassergradienten von der Kathode zur Anode nicht ausreichend ist. Ein Austrocknen der Membran, welches zu einem Brennstoffdurchbruch, zu einem freien Brennstoffzutritt an den Katalysator führen würde, als auch ein Fluten mit Wasser, sind zu verhindern, da sich beides nachteilig auf die Protonenleitfähigkeit und DMFC-Leistung auswirken würde.
- Geringe Permeabilität für Reaktanden, das heißt ein reduziertes Methanol-Crossover, um Brennstoffverluste, Wirkungsgrad- als auch Leistungseinbußen durch Mischpotentialbildung an der Kathode zu minimieren.
- Optimale Adhäsion der Membran an den Elektroden, um Leistungseinbußen durch die während des Brennstoffzellenbetriebs eintretende Delamination der Membranelektrodeneinheit (MEA) zu verhindern.
- Hohe chemische und elektrochemische Stabilität unter DMFC-Bedingungen. Diese sind: saures Milieu, Einsatztemperaturen von 0 – 130 °C, stark oxidierende und reduzierende Umgebung und Temperaturschwankungen.
- Hohe mechanische Stabilität der Membranen, limitierte Wasseraufnahme und Quellung. Im trockenen als auch hydratisierten Zustand mechanisch stabile Materialien erlauben zudem eine Reduktion der Membrandicke, wodurch der Ohmsche Membranwiderstand verringert und die Protonenleitfähigkeit gesteigert wird.
- Niedrige Kosten bei gleichzeitig hoher Lebensdauer.

4.3 Membranentwicklung im Allgemeinen

Protonenaustauschermembranen für Polymerelektrolytmembran- (PEMFC) oder Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) sind die Schlüsselkomponente des Systems. Ihre Aufgabe ist es, Protonen von der Anode zur Kathode zu transportieren. Die derzeitigen Standard-Technik PEM-Materialien sind perfluorierte Ionomere wie **Nafion**[®], **Flemion**[®] und **Aquivion**[®].⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ Perfluorierte Ionomere haben eine außerordentlich hohe mechanische, thermische sowie chemische Stabilität. Darüber hinaus weisen diese Membranen in der PEMFC bei Temperaturen bis 80 °C eine hohe Protonenleitfähigkeit und somit exzellente Performance in der Brennstoffzelle auf.⁽²⁰⁻²¹⁾ Für den Einsatz in DMFCs sind sie aufgrund ihrer hohen Methanolpermeabilität allerdings nur eingeschränkt geeignet. Der insbesondere bei hohen Stromdichten starke Methanoldurchtritt durch die Membran reduziert den Wirkungsgrad und die elektrische Leistung erheblich.⁽²²⁾ Als weitere Nachteile wären die hohen Fertigungskosten, sowie die aufwendigen und nicht umweltfreundlichen Produktionsbedingungen zu nennen.⁽²³⁾ In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, alternative Membranmaterialien zu entwickeln und die perfluorierten, teuren Ionomermembranen zu ersetzen.^(5,19,24-27) Als aussichtsreiche Kandidaten zur Substitution der perfluorierten Ionomere sind verschiedene sulfonierte, aromatische Ionomere zu nennen.⁽²⁸⁻³¹⁾ Im Folgenden sind verschiedene Strategien zur Entwicklung alternativer Membranmaterialien aufgeführt.⁽¹⁵⁾

- (i) Ionische⁽³²⁾ oder kovalente⁽³⁰⁾ Vernetzung der sulfonierten Polymere
 - Gewährleistung hoher Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Reduktion der Wasseraufnahme

- (ii) Präparation von organisch-anorganischen Kompositmaterialien aus kommerziellen, sulfonierten Arylpolymeren
 - Verbesserung der Wasserhaltefähigkeit der Membranen insbesondere bei Brennstoffzellen-Betriebstemperaturen von > 100°C durch die anorganische Komponente⁽³³⁾
 - Erhöhung der Protonenleitfähigkeit der Membranen insbesondere unter reduzierten Befeuchtungszuständen durch den Einbau von eigenprotonenleitfähigen Schichtphosphaten und -phosphonaten⁽³⁴⁾ oder Heteropolysäuren⁽³⁵⁾

- (iii) Einbettung der Arylionomere in poröse Trägerstrukturen⁽³⁶⁾
 - Reduktion der Membranquellung durch die Trägerstruktur
 - Verbesserung der mechanischen Membranstabilität
 - Niedrige elektrische Widerstände durch Reduktion der Membrandicke

- (iv) Entwicklung von nichtfluorierten und teilfluorierten Arylhauptketten-*co*-Ionomeren
 - Poly(ethersulfon)e⁽³⁷⁾
 - Poly(phenylenether)⁽³⁸⁾
 - Poly(etherketon)e⁽³⁹⁾
 - Polymere mit Phenyl(phosphinoxid)einheit⁽⁴⁰⁾

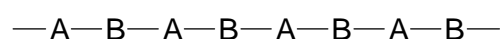
Ein allgemeiner, ausführlicher Überblick hinsichtlich verschiedenartiger Brennstoffzellenmembranen ist den Bänden 215 (Fuel Cells I) und 216 (Fuel Cells II) der Reihe „Advances in Polymer Science“⁽⁴¹⁾ sowie⁽⁴²⁾ zu entnehmen. Da der Fokus dieser Arbeit auf Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren liegt, wird im Folgenden ausschließlich auf die Synthese und Eigenschaften dieser Polymersysteme eingegangen.

4.4 Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere als Brennstoffzellenmembranen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, welche in die Klasse der Copolymere einzuordnen sind. Bei der Klassifizierung von Copolymeren wird im Allgemeinen zwischen folgenden Typen unterschieden.⁽⁴³⁻⁴⁴⁾

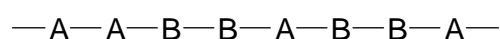
- (i) Alternierendes Copolymer

Die Monomere A und B wechseln sich in der Polymerkette ab.



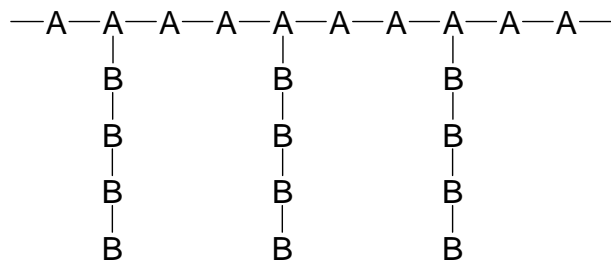
- (ii) Statistisches Copolymer

Die Monomersequenz ist statistischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen.



(iii) Pfropfcopolymer

Die Verknüpfung der Blöcke (B) erfolgt über mittelständige Kettenglieder (A).



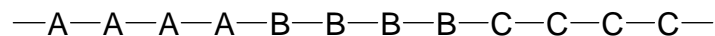
(iv) Diblockcopolymer

Verknüpfung zweier aus den Monomeren A und B bestehender Blöcke (Homopolymere).



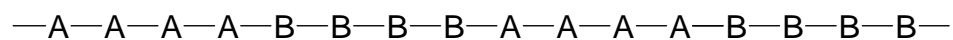
(v) Triblockcopolymer

Verknüpfung dreier aus den Monomeren A, B und C bestehenden Homopolymere.



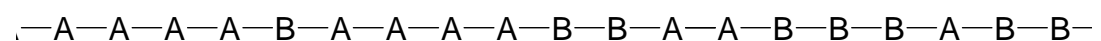
(vi) Multiblockcopolymer

Aneinanderreihung zweier Homopolymere (Blöcke), welche wiederum aus den Monomeren A und B aufgebaut sind.



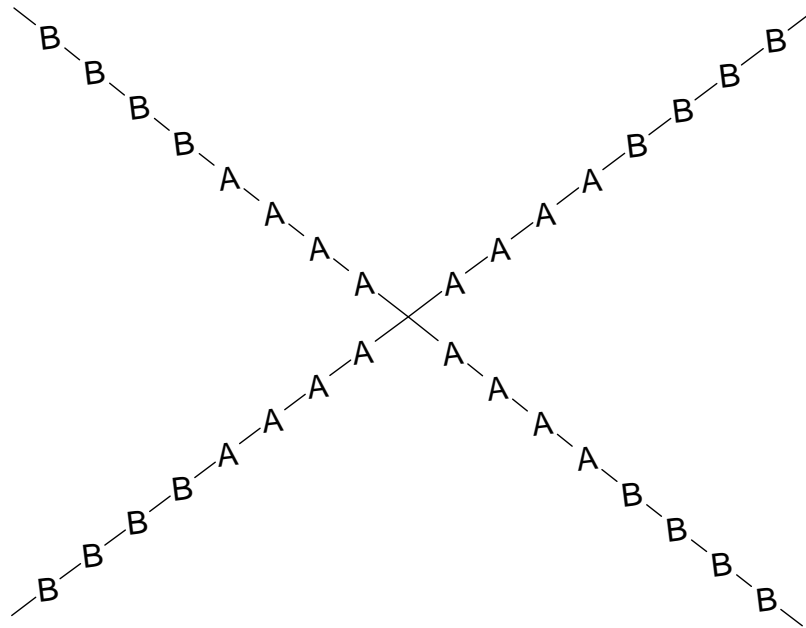
(vii) Gradientencopolymer

Entlang der Polymerkette liegt ein Gradient hinsichtlich der Zusammensetzung vor. Das linke Kettenende ist beispielsweise reicher an A, das rechte an B-Bausteinen.



(viii) Sternblockcopolymer (hier: vierarmig)

Charakteristisch ist der sternförmige, blockweise Aufbau der Arme.



Ein relativ neuer Ansatz bei der Entwicklung von alternativen Membranmaterialien ist die Synthese von phasenseparierten, protonenaustauschenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, welche aus sulfonierten, hydrophilen und hydrophoben Segmenten (Blöcken) bestehen. Nichtfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryletherketon)e sind von Scherer et al. vorgestellt worden.⁽⁴⁵⁾ Meier-Haack et al. haben nichtfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(ethersulfon)e synthetisiert.⁽⁴⁶⁾ Miyatake et al. konnten zeigen, dass sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(imide) insbesondere bei niedrigen relativen Feuchten höhere Protonenleitfähigkeiten aufweisen als vergleichbare sulfonierte, statistische Copolyimide.⁽⁴⁷⁾ Die Arbeitsgruppe um McGrath hat die Synthese und Charakterisierung von diversen Multiblock-*co*-Polymersystemen publiziert.⁽⁴⁸⁻⁵²⁾

Die Phasenseparation von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren ist ein entscheidender Vorteil gegenüber statistischen Copolymeren. Bei ersteren aggregieren jeweils die hochsulfonierten und unsulfonierten Kettensegmente und bilden somit die hydrophile, beziehungsweise hydrophobe Mikrophase aus. Die hydrophilen Kettensegmente sind spröde und die Membranbildungseigenschaften ungenügend, so dass es der hydrophoben Kettensegmente zur Erhöhung der Flexibilität und mechanischen Stabilität bedarf. Die Protonenleitung durch die Membran erfolgt durch die Kanäle der hydrophilen Mikrophase, während die hydrophobe

Mikrophase als Matrix dient und im Wesentlichen die mechanischen Eigenschaften der Membran bestimmt.⁽⁵³⁾

Im Folgenden sind einige in der Literatur vertretenen Strukturen nicht- (Abbildung 3)⁽⁵⁴⁻⁵⁸⁾ sowie teilfluorierter (Abbildung 4)^(48-52,59) Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren dargestellt. Weitere Beispiele sind in folgenden Literaturstellen zu finden.⁽⁶⁰⁻⁶⁸⁾

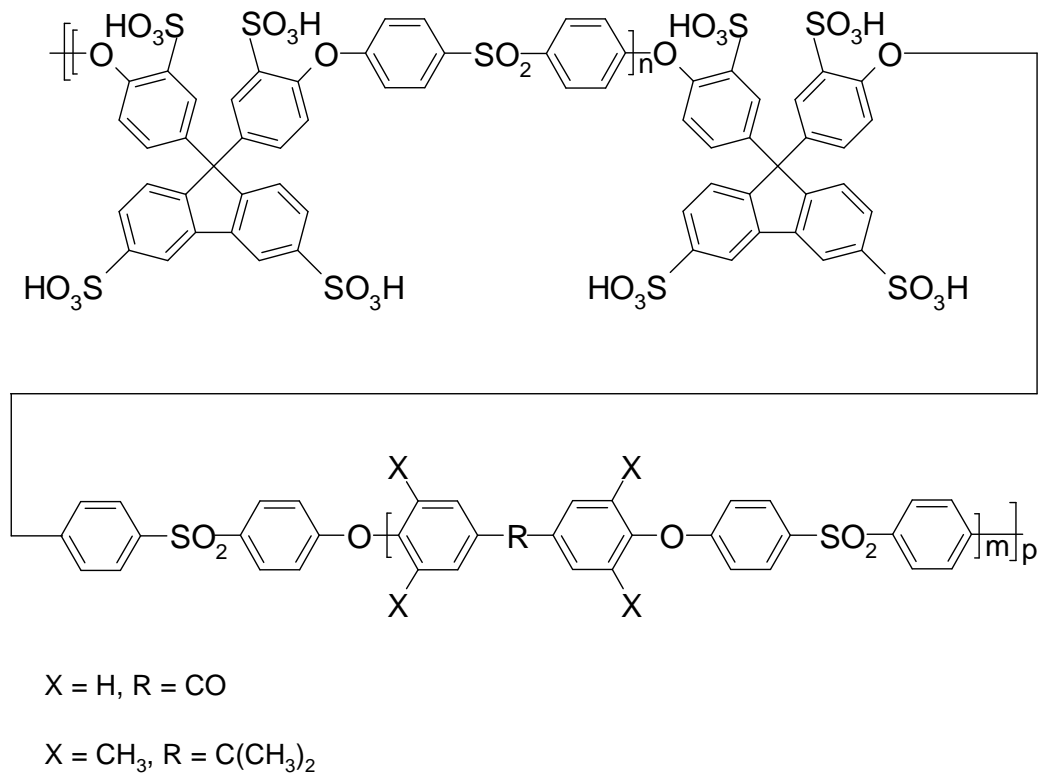


Abbildung 3: Nichtfluorierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

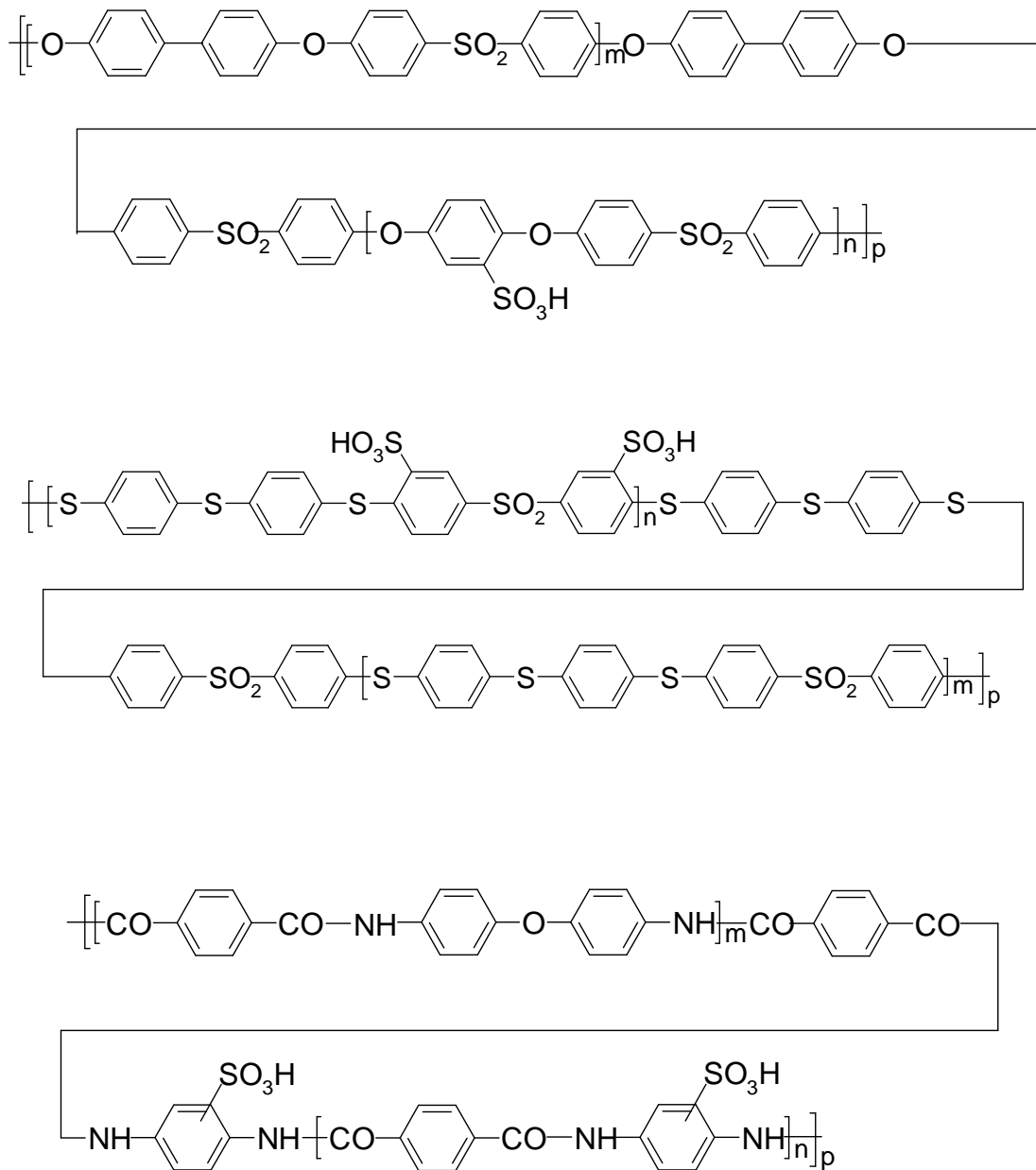


Abbildung 3 (Fortsetzung)

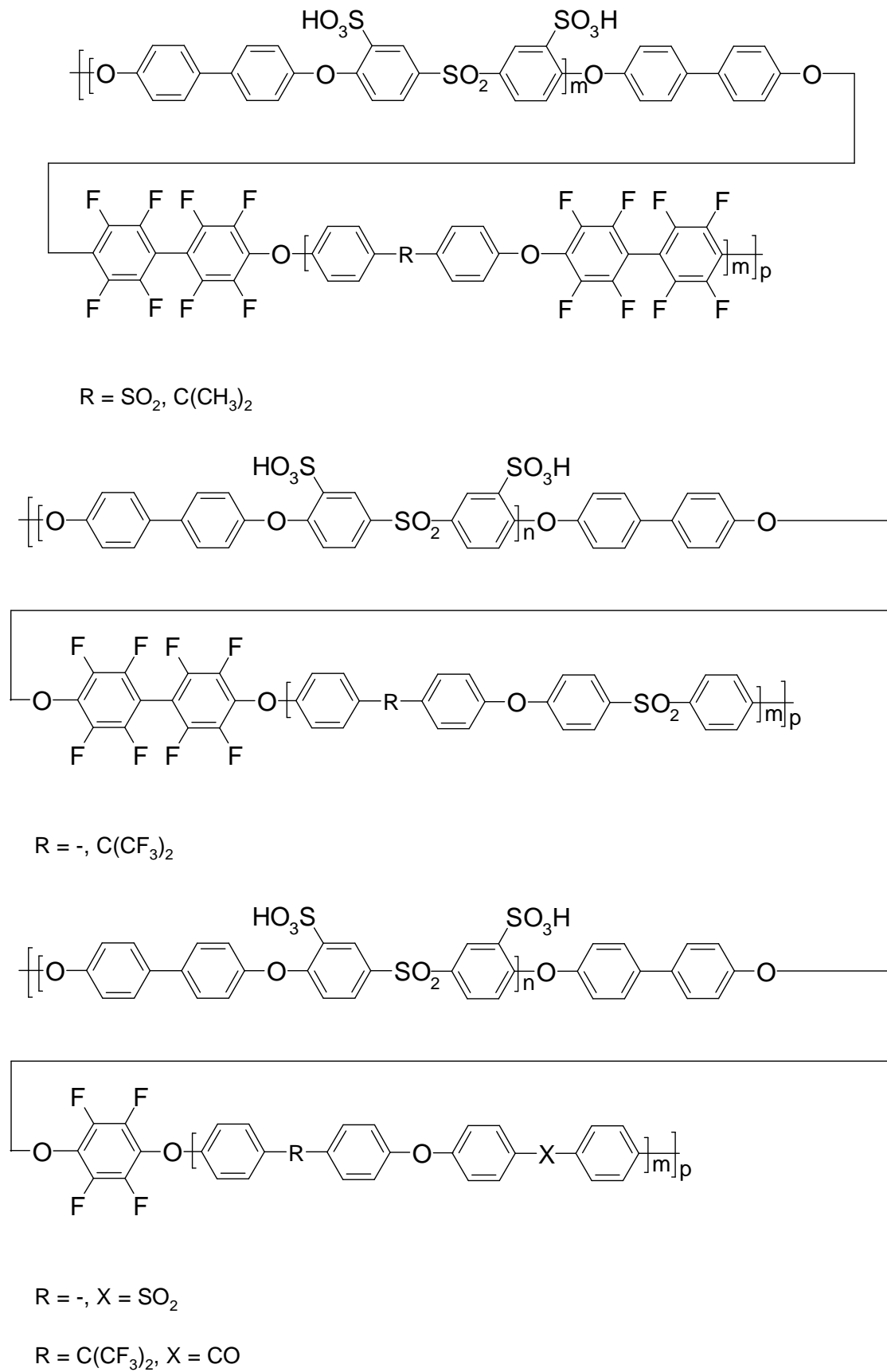


Abbildung 4: Teilfluorierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

4.4.1 Synthese – Nukleophile aromatische Substitution (S_NAR)

Die Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren in dieser Arbeit erfolgt mittels nukleophiler aromatischer Polykondensation von Makromonomeren mit definierten Endgruppen und mittleren Kettenlängen. Diese Oligomere (Blöcke) werden ebenfalls mittels nukleophiler aromatischer Polykondensation dargestellt (Abbildung 5).

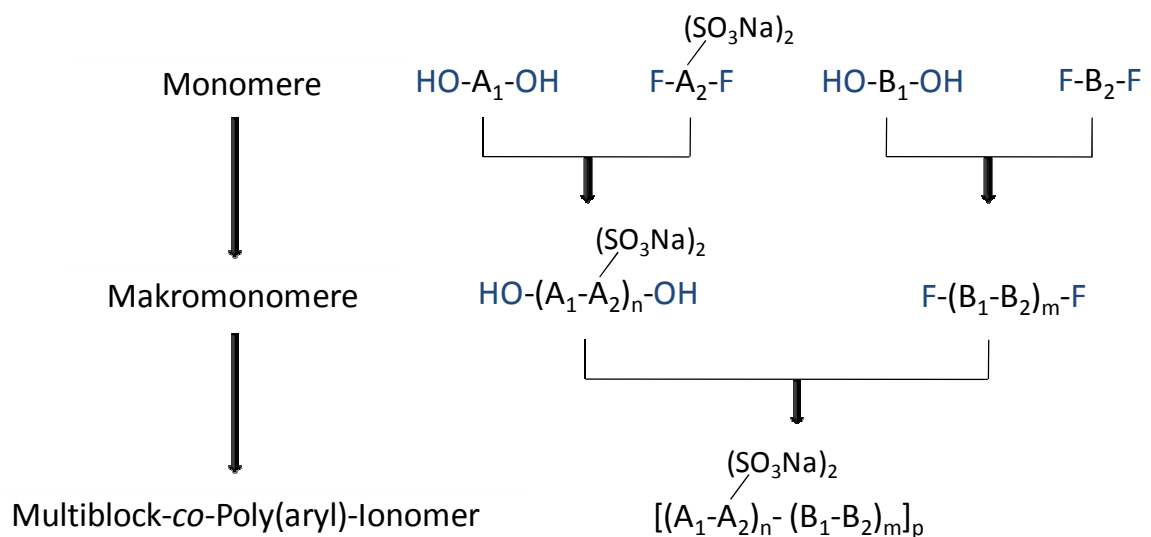


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese.

Die direkte Copolymerisation von bereits sulfonierten und nicht-sulfonierten Monomeren ist aus verschiedenen Gründen der nachträglichen Funktionalisierung mittels Postsulfonierung vorzuziehen. So lässt sich mittels nachträglicher Sulfonierung der Sulfonierungsgrad nicht gezielt einstellen. Desweiteren besteht die Gefahr der Molekulargewichtsabnahme infolge des unter den harschen Sulfonierungsbedingungen möglichen Polymerkettenabbaus. Wie Abbildung 6 entnommen werden kann, wird bei der Postsulfonierung lediglich eine Sulfonsäuregruppe (SO_3H) pro Wiederholungseinheit eingebaut. Die Sulfonierung erfolgt zudem an der reaktivsten und zugleich instabilsten Stelle der Polymerkette. Die Desulfonierung wird durch die hohe Elektronendichte an den aktivierten Positionen der Polymerkette begünstigt. Im Gegensatz zu der Polymersulfonierung werden die SO_3H -Gruppen bei der Monomersulfonierung an den deaktivierten Positionen eingebaut.⁽⁶⁹⁾ Die elektronenziehende Sulfongruppe ($-SO_2-$) reduziert die Elektronendichte des aromatischen Systems ($-M$ -Effekt), wodurch die thermische Stabilität der meta-ständigen SO_3H -Gruppen erhöht wird.⁽⁷⁰⁾

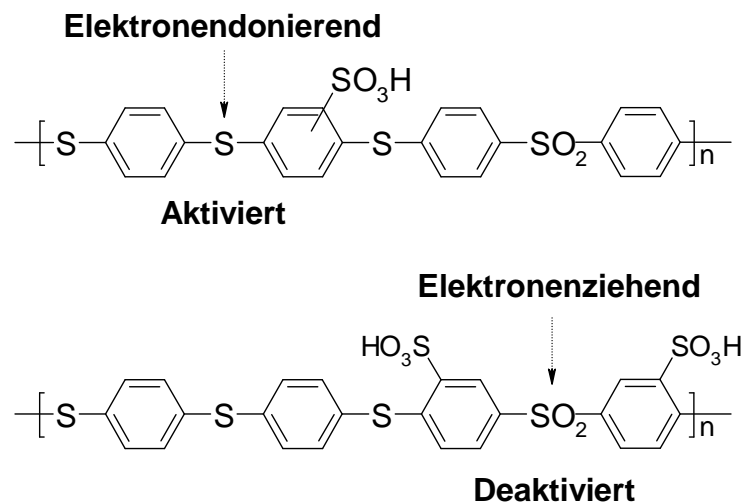
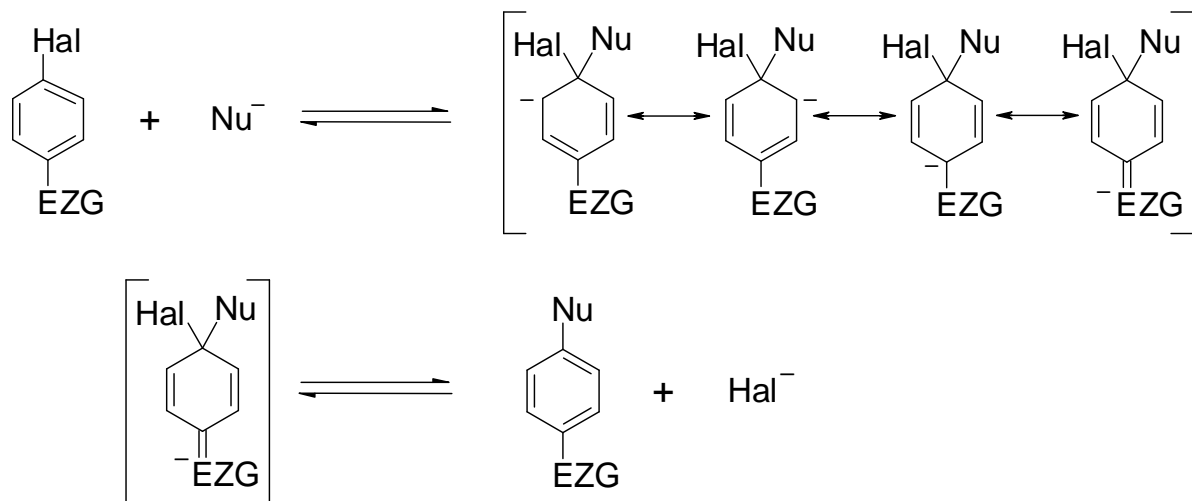


Abbildung 6: Aktivierte vs. deaktivierte Positionen der SO_3H -Gruppen im Polymer. ⁽⁶⁹⁾

Die nukleophile aromatische Substitution ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) kann nach dem Additions-Eliminierungs- oder dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus („Arin-Mechanismus“) erfolgen. ⁽⁷¹⁾ Letzterer ist für die vorliegende Arbeit irrelevant und wird daher nicht weiter berücksichtigt. Der Mechanismus der bimolekularen Additions-Eliminierungsreaktion zweiter Ordnung ist in Abbildung 7 dargestellt.



Hal = Halogen

EZG = Elektronenziehende Gruppe mit -M-Effekt

Nu = Nukleophil

Abbildung 7: Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nukleophilen aromatischen Substitution ($\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$).

Diese Art der S_NAR umfasst die Addition als ersten und die Eliminierung als zweiten Reaktionsschritt. ⁽⁷¹⁾ Das angreifende Nukleophil (Nu^-) wird an das halogenatomtragende C-Atom des Phenylrings addiert. Es bildet sich ein resonanzstabilisierter σ -Zwischenkomplex (Meisenheimer-Komplex) aus. Die negative Ladung des Cyclohexadienylanions wird über die *ortho*- und *para*-Positionen delokalisiert und durch einen elektronenziehenden Substituenten mit $-M$ -Effekt stabilisiert (Abbildung 7). ⁽⁷²⁾ Dieses Zwischenkomplex-Anion kann prinzipiell sowohl das Nukleophil als auch das Halogenid-Ion abspalten. Ersteres würde den Ausgangszustand wiederherstellen und letzteres, die Eliminierung und Ersetzung des Halogenid-Ions durch das Nukleophil, würde zum gewünschten Substitutionsprodukt führen. Elektronenziehende Gruppen in *ortho*- und *para*-Position zum Substitutionsort erleichtern die S_NAR -Reaktion. ⁽⁷¹⁾

Die S_NAR -Reaktion wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Wie bereits erläutert, ist die elektronenziehende Gruppe (EZG) für die nukleophile Abspaltung des Halogenids wesentlich, da diese den nukleophilen Angriff aktiviert. ⁽⁷³⁾ Die Wirkung der EZG ist in *ortho*- und *para*-Position am stärksten. In *ortho*-Position sind zudem sterische Effekte zu berücksichtigen, so dass davon auszugehen ist, dass die Reaktivität der Abgangsgruppe (Halogenid-Ionen) wie folgt abnimmt: *para* > *ortho* > *meta*. ⁽⁷³⁾ Bei der Synthese von Poly(arylether)n gebräuchliche EZGs sind die Sulfon- ($-SO_2-$), die Phosphinoxid- ($-PO-$) und die Ketongruppe ($-CO-$).

Hinsichtlich der Abgangsgruppe gilt, dass das Fluorid (F^-) eine bessere Abgangsgruppe ist als das Chlorid (Cl^-). Dieses wiederum wird leichter abgespalten als das Bromid (Br^-) oder Iodid (I^-). Für die Reaktivität gilt folgendermaßen: $F^- \gg Cl^- \geq Br^- \geq I^-$. ⁽⁷⁴⁾

Das F^- wird trotz höherer Bindungsenergie der C-F Bindung gegenüber den übrigen Kohlenstoff-Halogenbindungen (C-Cl, C-Br, C-I) leichter abgespalten. ⁽⁷⁵⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeit wird demzufolge weniger durch die Bindungsstärke, sondern vielmehr durch die Polarisierbarkeit der Kohlenstoff-Halogenbindung beeinflusst (heterolytische Spaltung). ⁽⁷⁶⁾ Infolge der großen Elektronegativität des Fluoratoms wird die Elektronendichte vom aktivierten C-Atom entzogen. Der elektrophile Charakter des positiv polarisierten C-Atoms wird durch diesen induktiven Effekt des F-Atoms erhöht und gegenüber dem nukleophilen Angriff weiter aktiviert. Zudem ist das F-Atom das kleinste aus der oben genannten Reihe, so dass der Angriff des Nukleophils sterisch ungehindert erfolgen kann. ⁽⁷⁷⁾

Die Addition des Nucleophils gilt als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der S_NAR . Dessen Charakter, beziehungsweise die Stärke der Nucleophilie wirkt sich folglich maßgeblich auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die daraus resultierenden Reaktionsbedingungen aus.⁽⁷⁴⁾ Beim Nucleophil sind elektronendonierende Gruppen (EDG) wünschenswert, da diese dessen Basizität und nucleophilen Charakter erhöhen. Darüber hinaus gilt, je höher die Polarisierbarkeit, umso höher ist die Nucleophilie. So sind die schwereren S-Nucleophile stärker nucleophil als O-Nucleophile.⁽⁷²⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß mit steigender Nucleophilie zu.⁽⁷⁴⁾

Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist für eine erfolgreich ablaufende S_NAR unabdingbar. Die Reaktionen werden üblicherweise in polaren aprotischen Lösungsmitteln (DMSO, NMP, DMAC, etc.) durchgeführt. Der größte limitierende Faktor bei der Lösungsmittelauswahl ist die Voraussetzung, alle Reaktanden sowie Reaktionsprodukte zu jedem Zeitpunkt der Reaktion vollständig lösen zu können, um ein Fortlaufen der Reaktion sicherzustellen als auch die Anwesenheit von unreaktierten Kettenenden zu vermeiden. Gleichzeitig ist eine Reaktion des Lösungsmittels mit den Reaktionspartnern zu vermeiden, um das Eintreten von Nebenreaktionen zu verhindern.⁽⁷⁷⁾ Insbesondere das Lösen des Nucleophils (Alkalimetallkomplexes) stellt hierbei eine Herausforderung dar. Allerdings lässt sich die Löslichkeit beispielsweise durch die Wahl der Kationenart beeinflussen. So sind die Natrium- und Kaliumsalze von Bisphenol-A in DMSO gut löslich, die Lithium-, Calcium- und Magnesiumsalze dagegen nicht.⁽⁷⁸⁾

Da Wasser als konkurrierendes Nucleophil agieren kann, werden die S_NAR -Reaktionen ausschließlich in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Neben Wasser können auch weitere protische Verunreinigungen wie Alkohole zu Nebenreaktionen führen und die Bildung von hochmolekularen Polymeren verhindern.⁽⁷⁸⁾ Infolge der hydrolytischen Abspaltung von Halogenid-Ionen wird die Stöchiometrie der Reaktionspartner verfälscht, so dass Polykondensationsprodukte mit reduzierteren Molekulargewichten entstehen.⁽⁷⁷⁾ Da die Bildung von Wasser als Nebenprodukt bei der Polykondensation unvermeidbar ist, wird dieses üblicherweise azeotrop mit Toluol als Cosolvent aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

4.4.2 Eigenschaften – Morphologie

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren. Diese können aus identisch oder unterschiedlich langen hydrophoben und hydrophilen Segmenten (Blöcken) bestehen. Die hydrophilen und hydrophoben Blöcke sind in der Regel inkompatibel, nicht miteinander mischbar und führen zur phasenseparierten Morphologie im nm-Bereich. Die unverträglichen Blöcke sind über kovalente Bindungen miteinander verknüpft, so dass es infolge der chemischen Verknüpfung nicht zu makroskopisch entmischten Phasen kommen kann.⁽⁷⁹⁾ Im Allgemeinen wird daher von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren gesprochen.⁽⁸⁰⁾

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Blockcopolymeren werden maßgeblich von deren Morphologie beeinflusst.⁽⁷⁵⁾ Der Grad der chemischen Unähnlichkeit, die mittlere Kettenlänge, der Volumenanteil sowie die Kristallisierbarkeit der unmischbaren Blöcke bestimmen die Morphologie der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.⁽⁸¹⁾ Bei chemisch unähnlichen, nicht miteinander mischbaren Blöcken, kommt es zur Phasenseparation, welche durch eine positive freie Mischungsenthalpie (ΔG_{mix}) beschrieben wird (Gleichung 1).⁽⁷⁵⁾ ΔH_{mix} , T und ΔS_{mix} stellen dabei die Mischungsenthalpie, die Temperatur und die Mischungsentropie dar:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} > 0 \quad (1)$$

Die grundlegende Theorie zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymerlösungen und Polymermischungen geht auf die Arbeiten von Flory⁽⁸²⁾ und Huggins^(83,84) zurück. Der Mischungsprozess in Polymeren wird über die Flory-Huggins-Gleichung wie folgt beschrieben (Gleichung 2):

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \left[\frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \right] \quad (2)$$

Es gilt: R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur, $\Phi_{A,B}$ = Volumenanteil der Komponenten (Polymer beziehungsweise Block) A und B, $P_{A,B}$ = Polymerisationsgrad der

Komponenten A und B, χ_{AB} = Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten A und B.

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} (Gleichung 3) beschreibt die thermodynamische Wechselwirkung zwischen den Komponenten A und B und ist wie folgt definiert: ⁽⁸⁰⁾

$$\chi_{AB} = \frac{z}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] \quad (3)$$

Es gilt: z = Anzahl der nächsten Nachbarn einer Komponente, k_B = Boltzmann Konstante, T = absolute Temperatur, ϵ = Wechselwirkungsenergie zwischen den jeweiligen Komponenten.

Positive Werte von χ_{AB} weisen auf inkompatible, nicht mischbare Komponenten in der Polymermischung hin. χ_{AB} nimmt mit steigender Temperatur ab und die Mischbarkeit der Komponenten infolgedessen zu. ⁽⁸⁰⁾ χ_{AB} wird darüber hinaus zudem vom Druck, Volumenanteil sowie Polymerisationsgrad beeinflusst. ⁽⁷⁹⁾

Prinzipiell gilt, je höher der Entropieterm (ΔS_{mix}), umso größer ist die Tendenz zur Mischbarkeit der Komponenten einer Polymermischung. Aus Gleichung 4 folgt, dass der Grad der Mischbarkeit und die Kompatibilität der Komponenten mit steigendem Polymerisationsgrad, beziehungsweise steigenden mittleren Blocklängen abnehmen. ^(75,79)

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left[\frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B \right] \quad (4)$$

Kurze Polymerketten fördern demnach die Mischbarkeit von Komponenten der Polymermischung ($\Delta G_{\text{mix}} < 0$). ⁽⁷⁵⁾ Aus diesen Polymerketten bestehende Polymerblends zeigen demnach Eigenschaften, die eine Mischung aus denjenigen der beiden Homopolymeren sind. Oberhalb einer kritischen mittleren Blocklänge verliert die stets negative ΔS_{mix} zunehmend an Bedeutung. ΔH_{mix} (Gleichung 5) ist unter diesen Bedingungen der dominierende Term der Flory-Huggins-Gleichung (Gleichung 2): ⁽⁷⁹⁾

$$\Delta H_{\text{mix}} = RT \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad (5)$$

Das Vorzeichen von ΔG_{mix} kehrt sich ins Positive um ($\Delta G_{\text{mix}} > 0$) und es bildet sich eine Phasenseparation aus. Hierbei kommt es zur Assoziation von ähnlichen Komponenten des Polymerblends. Im Fall der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere kommt es zur Aggregation der hydrophilen Blöcke. Die hydrophoben Kettensegmente werden aus diesen hydrophilen Clustern weitgehend ausgeschlossen. Diese selektive Assoziation resultiert in einer phasenseparierten Morphologie. Die für die Phasenseparation minimalen Blocklängen sind nicht universell. Sie sind von der chemischen Natur der Blöcke abhängig und variieren von System zu System. Das Ausmaß der Phasenseparation ist eine Funktion der Segmentgröße.⁽⁷⁵⁾

Die phasenseparierte Morphologie dieser Polymere, welche unter anderem durch die unterschiedliche Polarität der beiden Blöcke zustande kommt, äußert sich gegenüber Nicht-Multiblock-*co*-polymeren gleicher Zusammensetzung unter anderem in einer höheren Protonenleitfähigkeit bei gleichem Sulfonsäuregruppengehalt sowie einer besseren mechanischen Stabilität. Hohe Protonenleitfähigkeiten können in der Regel nur durch eine hohe Anzahl an Sulfonsäuregruppen erzielt werden, was wiederum die Hydrophilie der Membranen sehr stark erhöht. Bei statistisch orientierten, nicht phasenseparierten Polymeren führt dies zu einer starken Quellung bis hin zur Wasserlöslichkeit. Aufgrund ihrer phasenseparierten Morphologie lösen sich Multiblock-*co*-polymere bei vergleichbar hoher Ionenaustauscherkapazität wie statistisch orientierte Polymere im Gegensatz zu diesen nicht auf. Die hydrophobe Phase dient hierbei als Matrix und bestimmt im Wesentlichen die mechanischen Eigenschaften, während die hydrophile Phase für den Protonentransport zuständig ist.^(53,85,86)

Kim et al. haben anhand von TEM-Aufnahmen zeigen können, dass bei gleich bleibendem hydrophoben Block und länger werdendem hydrophilen Block eine Transformation der Morphologie erfolgt.⁽⁸⁷⁾ Die zunächst zylinderartige Morphologie nimmt mit länger werdenden hydrophilen Block eine geordnete, lamellenartige Struktur an (Abbildung 8).⁽⁵³⁾ Erwartungsgemäß wurde bei letzteren Membranen eine höhere Protonenleitfähigkeit festgestellt, da diese signifikant von der phasenseparierten Morphologie und der Konnektivität des Protonentransportnetzwerks beeinflusst wird.⁽⁸⁷⁾ Zur Ausbildung von hydrophilen, für die Protonenleitung essentiellen Kanälen, bedarf es eines bestimmten Volumenanteils des hydrophilen Blocks.⁽⁵³⁾ Weitere zu nennende Vorteile von Multiblock-*co*-polymeren sind die geringere Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit vom Wassergehalt in der Membran und die Möglichkeit auf die Morphologie der Membranen über die Variation der Blocklängen gezielt Einfluss zu nehmen.^(53,85,86)

Die thermodynamischen Gleichgewichtsmorphologien von AB-Diblockcopolymeren sind in Abbildung 8 dargestellt. Liegt die Komponente A zunächst im Unterschuss vor ($\Phi_A \ll \Phi_B$) und wird der Volumenanteil von A (Φ_A) sukzessive erhöht, so verändert sich die Morphologie entsprechend von einem kubisch-raumzentriertem Kugelgitter über hexagonal angeordnete Zylinder zu einer co-kontinuierlichen (Gyroid-Phase) bis hin zur lamellaren Struktur ($\Phi_A = \Phi_B$). Wird der Volumenanteil von A über die symmetrische Zusammensetzung hinaus weiter erhöht ($\Phi_A > \Phi_B$), kehren sich die Verhältnisse entsprechend um und Komponente A wird zur dominierenden Matrixphase (Abbildung 8).⁽⁵³⁾

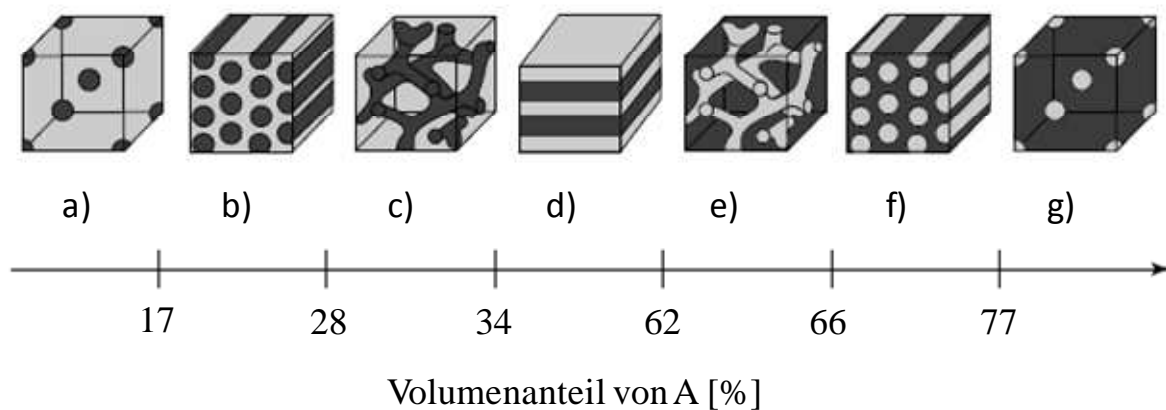


Abbildung 8: Thermodynamische Gleichgewichtsmorphologien von AB-Diblockcopolymeren in Abhängigkeit der Zusammensetzung, der Volumenanteile der Komponenten A (schwarz) und B (grau). Die Morphologie ändert sich mit zunehmendem Volumenanteil von A wie folgt: **a.)** Sphären von A in Matrix B; **b.)** Zylinder von A in Matrix B; **c.)** kokontinuierliche Struktur (Gyroid-Phase); **d.)** Lamellen von A und B; **e.)** Gyroid-Phase; **f.)** Zylinder von B in Matrix A; **g.)** Sphären von B in Matrix A.⁽⁵³⁾

Demnach wird die Morphologie unter anderem von der Zusammensetzung des AB-Diblockcopolymeren, beziehungsweise vom Volumenanteil (Φ) der Komponenten A und B beeinflusst. Darüber hinaus übt der Membranherstellungsprozess (Lösungsmittelwahl, Abdampftemperatur, -dauer, etc.) ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie und somit auf die Eigenschaften aus.⁽⁵³⁾

4.5 Zustand und Funktion von Wasser in Polymerelektrolytmembranen

Der Zustand von Wasser in protonenleitenden Brennstoffzellenmembranen beeinflusst die Membrantransporteigenschaften maßgeblich.⁽⁸⁸⁾ Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Polymerelektrolytmembranen (PEMs) sind nur im hydratisierten Zustand protonenleitend. Die Protonenmobilität innerhalb der Polymerstruktur steht in enger Beziehung zum Wassergehalt und -transport in der Membran.⁽⁸⁹⁾ Das Verstehen des Wassersorptionsverhaltens ist daher für die Entwicklung von alternativen Brennstoffzellenmembranen von großer Bedeutung.

Das Wasser in der Membran bildet zunächst eine primäre Hydrathülle um die Sulfonsäuregruppen (SO_3H).⁽⁹⁰⁾ Es solvatisiert die SO_3^- und H^+ -Ionen.^(44,91) Diese Hydrathülle alleine ist für einen effizienten Protonen- und Wassertransport allerdings nicht ausreichend. Die Wasseraufnahme muss einen Grenzwert überschreiten, damit eine effektive Protonenleitung stattfinden kann.⁽⁹⁰⁾ Die Protonenleitung in ionischen Membranen wird durch die Aggregation der ionischen Gruppen⁽⁹²⁻⁹⁸⁾, der Phasenseparation zwischen hydrophilen und hydrophoben Domänen und der Säurestärke beeinflusst.^(5,44,99) Die Größe und Anzahl der Ionenaggregate (Cluster) hängt von der Konzentration der ionischen Gruppen im Polymer, der Rigidität der Polymerketten und vom Wasser in der Membran ab.⁽¹⁰⁰⁾ Sowohl der Protonen- als auch der Wassertransport durch die Membran werden besonders durch die Wassermoleküle in der ersten Solvationssphäre um die Sulfonsäuregruppen herum beeinflusst.⁽¹⁰¹⁾ Die Art und Stärke der Wechselwirkungen der Sulfonsäuregruppen, welche untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen über Wassermoleküle miteinander verbunden sind, üben einen signifikanten Einfluss auf die Membrantransporteigenschaften aus. Bei einer Wasseraufnahme von mehr als 6 Wassermolekülen pro SO_3^- -Gruppe quellen die ionenreichen Cluster und die Mobilität der Protonen wird erhöht.^(44,102) Ein zusätzlicher Vorteil von hohem Wassergehalten in der Membran ist die Abschirmung der negativ geladenen Gegenionen (hier: Sulfonsäuregruppen), wodurch die Rückhaltekraft auf die Protonen und Wassermoleküle reduziert wird, welches wiederum die Protonenleitung erleichtert.⁽¹⁰³⁾ Zudem kann die Konnektivität der langreichweitigen Protonenleitungsnetzwerke durch Quellung der Membran, die mit höheren Wassergehalten einhergeht, verbessert werden. Folglich nimmt die gesamte Mobilität von Wasser und Protonen mit zunehmendem Wassergehalt wesentlich zu (Abbildung 9).^(93,103)

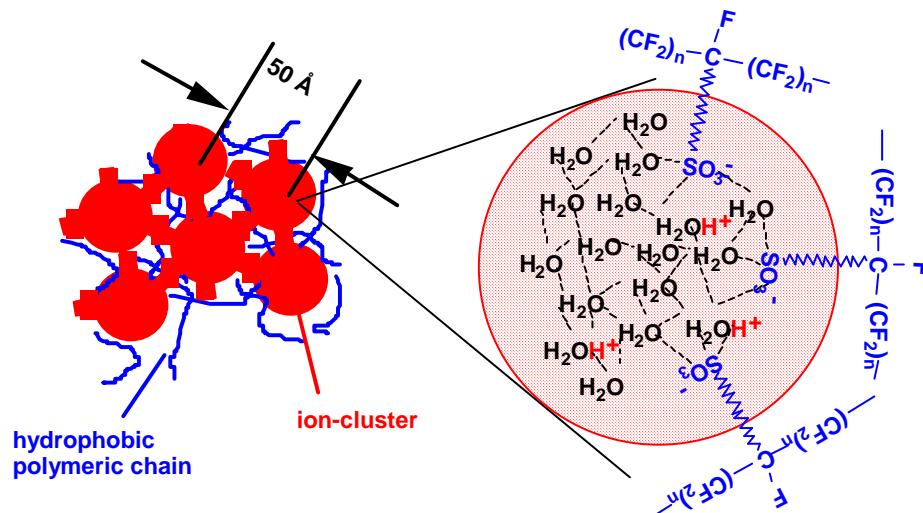


Abbildung 9: Darstellung der Mikrophasenseparation zwischen polaren und unpolaren Domänen mit Aggregation der hydratisierten ionischen Gruppen in **Nafion**[®].⁽⁹³⁾

Die Abhängigkeit der Membranleitfähigkeit vom gesamten und lokalen Wassergehalt wird nicht nur durch die Konnektivität des wässrigen Perkolationsnetzwerks, sondern auch vom Polymer selbst beeinflusst. Das Polymer wirkt sich erheblich auf die Verteilung und die Struktur des Wassers, sowie die Dynamik der Protonen und Wassermoleküle aus.⁽¹⁰⁴⁾ Werden die Membranen Wasser ausgesetzt, so dissoziieren die Sulfonsäuregruppen, und Protonen werden als Ladungsträger freigesetzt. Gleichzeitig werden die SO_3^- -Gruppen hydratisiert und es entsteht ein Polymer-Wasser-Netzwerk, in welchem die Protonen und Wassermoleküle transportiert werden.⁽¹⁰⁴⁾ Der Wassergehalt in den Membranen hat folglich einen starken Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit.⁽⁸⁹⁾ Die Mehrheit der solvatisierten Protonen ist in den hydratisierten, hydrophilen Nanokanälen lokalisiert. Bei hohen Hydratationsgraden verhält sich das Wasser in diesen Regionen der Membran ähnlich wie freies (bulkartiges) Wasser. Auch der Mechanismus des Protonentransports ähnelt dem von bulkartigem Wasser.^(5,44,99) In bulkartigem Wasser liegen die Protonen in verschiedenen, geladenen Clustern von Wassermolekülen vor. In wässrigen Lösungen sind die Protonen immer hydratisiert, das heisst von Wassermolekülen umgeben. Ist ein Proton von zwei Wassermolekülen umgeben, wird der Komplex als Zundel-Ion bezeichnet. Durch die Bildung und Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen verändert sich dieses Wasserstoffbrückenmuster. Ein Zundel-Ion wird dann in ein Eigen-Ion transformiert und umgekehrt (Abbildung 10).^(99,105-107) Das Hydronium-Ion H_3O^+ , das hydratisierte Hydronium-Ion (Eigen-Cluster) H_9O_4^+ sowie das Zundel-Ion H_5O_2^+ sind experimentell nachgewiesen worden.^(44,105,108) Alle Spezies haben eine begrenzte Lebenszeit und gehen strukturell ineinander über.

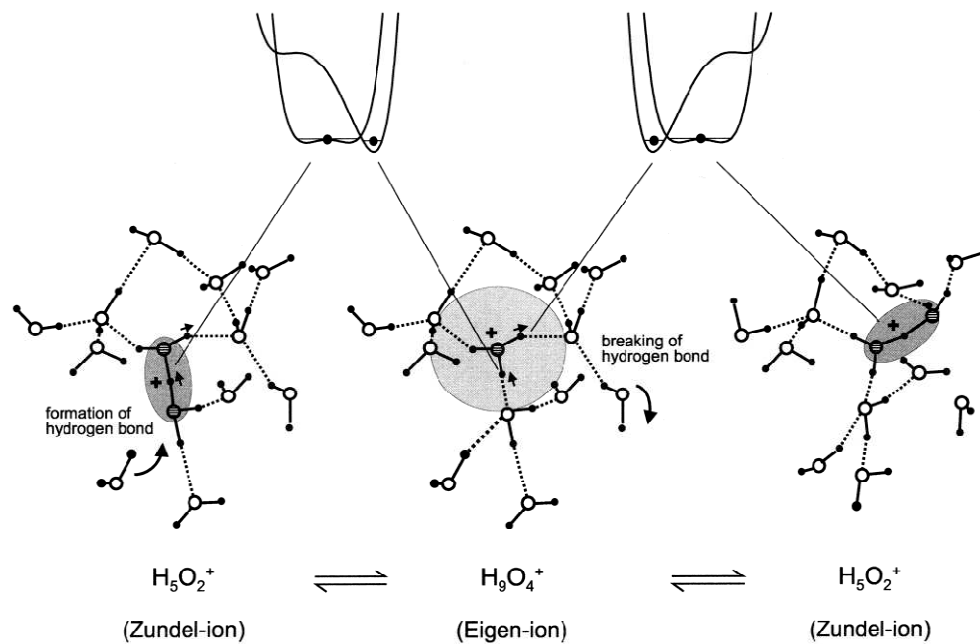


Abbildung 10: Protonenleitung in Wasser. ⁽⁹⁹⁾

Die Membraneigenschaften hängen stark von der Menge an absorbiertem Wasser ab. ⁽¹⁰⁹⁾ Die Wasseraufnahme und die Mobilität von Wasser in den Membranen hängen unter anderem mit der Protonenleitfähigkeit und Methanolpermeabilität zusammen. ⁽¹¹⁰⁾ Der Mechanismus der Protonenleitung variiert mit der Menge an Wassermolekülen in der Membran. Die Protonenleitung in Brennstoffzellenmembranen basiert auf zwei verschiedenen Transportmechanismen. In Abhängigkeit vom Wassergehalt in der Membran wird zwischen der Strukturdiffusion (Grotthuss-Mechanismus) und der molekularen Diffusion (Vehikel-Mechanismus) unterschieden. ^(89,111) Bei höheren Wassergehalten sind die Protonen mobiler und der Protonentransport erfolgt gemäß dem Grotthuss-Mechanismus. ⁽¹¹²⁾ Beim Grotthuss-Mechanismus erfolgt die Protonenleitung über die Ausbildung und erneute Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen. Wie aus Abbildung 11 ersichtlich, findet eine Weitergabe der Ladung statt. ⁽¹¹³⁾ Das Proton wird nicht in Form von H_3O^+ oder anderen Aggregaten von Wasser und H^+ transportiert. ^(89,111)

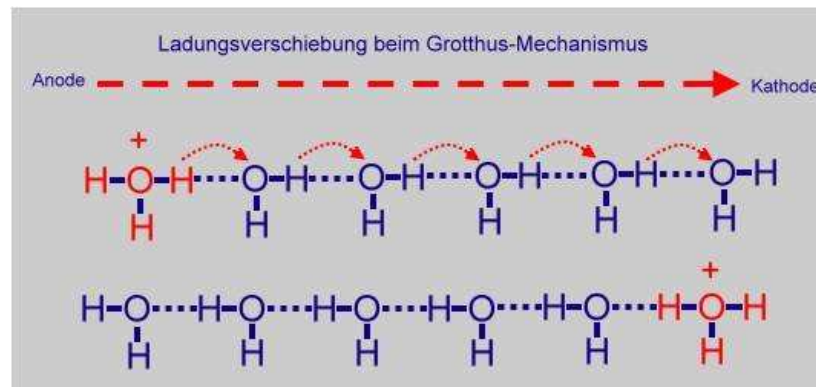


Abbildung 11: Protonenleitung nach dem Grotthus-Mechanismus. ⁽¹¹³⁾

Bei niedrigeren Wassergehalten findet die Protonenleitung überwiegend *via* dem langsamen und weniger effektiven Vehikel-Mechanismus statt. ⁽¹¹⁴⁾ Hierbei werden keine Ladungen, sondern hydratisierte Protonen durch die Membran transportiert. Die Folge der molekularen Diffusion von hydratisierten Protonen durch die Membran sind eine schlechtere Protonenleitfähigkeit und Brennstoffzellenleistung. ⁽¹⁰³⁾ In der Realität liegen immer beide Mechanismen vor. Welcher Mechanismus dominiert, hängt von der Wassermenge in der Membran ab. In sehr verdünnten Lösungen (0,1 mol H^+ /l) überwiegt der Anteil der Strukturdiffusion (Grotthus-Mechanismus). Lediglich 22% der Protonen nehmen unter diesen Bedingungen an der molekularen Vehikeldiffusion teil. ^(99,115)

Mit der Anzahl an ionenaustauschenden Gruppen steigen sowohl die Protonenleitfähigkeit als auch die Hydrophilie der Membran an, welches wiederum in einem Anstieg der Wasseraufnahme resultiert. Gute Protonenleitfähigkeiten sind in der Regel mit hohen Wassermobilitäten gekoppelt. Als problematisch ist der während des Brennstoffzellenbetriebs stattfindende Transport von Wassermolekülen von der Anode zur Kathode (electro-osmotic drag) zu betrachten. Die Rückdiffusion kann den Wasserverlust an der Anode nur teilweise ausgleichen (Abbildung 12). ⁽⁴⁴⁾ Große elektroosmotische Mitführungskoeffizienten wirken sich sowohl auf die Katalysatorschichten als auch auf das Gesamtsystem nachteilig aus. ^(88,104,116-123) Diese führen auf der Anodenseite zur Katalysator austrocknung und auf der Kathodenseite zur Katalysatorflutung, welches durch ein aufwendiges Wassermanagement wieder ausgeglichen werden muss. ^(88,124) Darüber hinaus beeinflussen die durch die Quell- und Schrumpfvorgänge eintretenden Dimensionsänderungen von Teilen der Membran, die Beständigkeit der Membranelektrodeneinheit (MEA) negativ. ⁽¹²⁵⁾

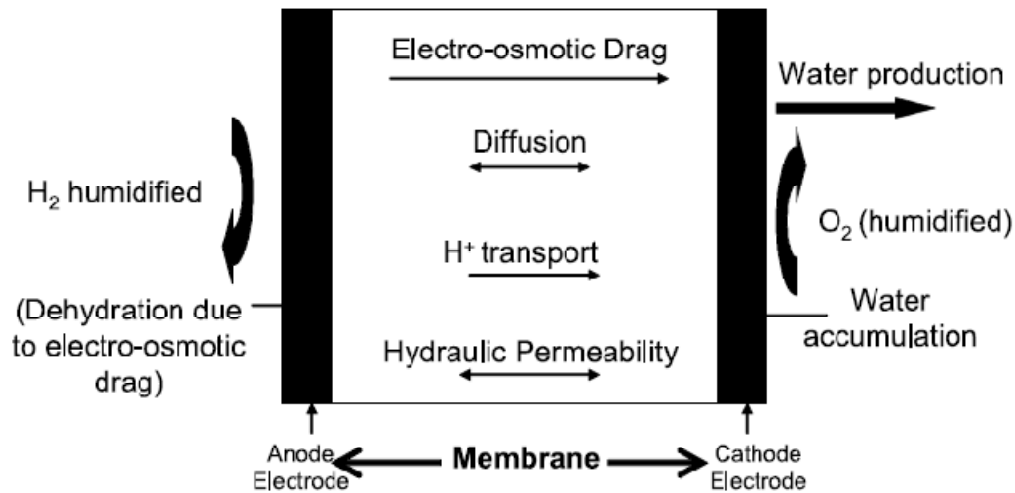


Abbildung 12: Schematische Darstellung des im Betrieb einer H_2/O_2 PEMFC stattfindenden Wassertransports. ⁽⁴⁴⁾

In PEMs werden die Protonentransporteigenschaften von den Wassermolekülen innerhalb der hydrophilen Domänen sowie der Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit den Sulfonsäuregruppen beeinflusst. Bei niedrigen Hydratationsgraden ist bulkartiges Wasser weitgehend abwesend. Das anwesende Wasser ist stark an die in der Membran vorliegenden SO_3^- -Gruppen gebunden. Die Mobilität und der Transport von Protonen, welcher auf der Bildung und Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht (Grotthus-Mechanismus) werden infolgedessen reduziert. Allerdings nähern sich die Eigenschaften des Wassers in der Membran mit zunehmendem Hydratationsgrad denen des bulkartigen Wassers an. ⁽⁴⁴⁾

Wie eingangs erwähnt, beeinflussen die Verteilung und der Zustand von Wasser die Membrantransporteigenschaften maßgeblich. Die Eigenschaften von Wasser in den Membranen sowie die Höhe der Wasseraufnahme hängen größtenteils von der Art der Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den ionischen Gruppen in der Membran sowie von den mechanischen Eigenschaften des Polymers ab. ⁽¹⁰³⁾ Im Allgemeinen wird zwischen stark und schwach gebundenem als auch als freiem, nicht gebundenem Wasser unterschieden. ⁽⁸⁸⁾ Der Zustand von Wasser in den Membranen wird somit wie folgt kategorisiert: ^(44,126,127)

- (i) freies Wasser: nicht an die Polymerkette durch ionische Wechselwirkungen gebunden, zeigt dasselbe Gefrier- und Schmelzverhalten wie bulkartiges Wasser.

- (ii) gefrierendes, schwach gebundenes Wasser: schwach an die Polymerkette gebunden, wechselwirkt schwach mit nicht-gefrierendem Wasser und zeigt ein anderes Gefrier-/Schmelzverhalten wie bulkartiges Wasser.
- (iii) nicht-gefrierendes Wasser: durch Solvatationseffekte stark an die Polymerkette gebunden, zeigt keine detektierbare Phasenumwandlung.

Der Zustand von Wasser in der Membran wirkt sich entscheidend auf die elektrochemischen Eigenschaften der Membranen aus. Die Brennstoffzellenleistung, Protonenleitfähigkeit^(90,128-130), Methanolpermeabilität⁽¹³¹⁻¹³³⁾ und elektroosmotische Mitführung von Wasser und/oder Methanol^(11,91,134) werden signifikant durch die Hydratation der Membran beeinflusst.⁽⁸⁸⁾ Die elektroosmotische Mitführung von Wasser durch die Membran erfordert, wie bereits erwähnt, ein komplexes Wassermanagement in der Brennstoffzelle. Ein hoher Durchtritt von Methanol durch die Membran führt darüber hinaus zur Mischpotentialbildung an der Anode und letztlich zu niedrigeren Zellspannungen und Brennstoffzellenleistungen.⁽⁸⁸⁾

Es hat sich gezeigt, dass bei vergleichbaren Wassergehalten in der Membran, die elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten bei perfluorierten Polymeren wie **Nafion**[®] höher sind als bei sulfonierten Poly(arylethersulfon)en, da in sulfonierten Poly(arylethersulfon)-Membranen der Anteil an stark gebundenem Wasser höher und die lokale Viskosität von Wasser folglich größer ist. Selbst sulfonierte Poly(arylethersulfon)-Membranen mit höheren Wassergehalten als **Nafion**[®] weisen niedrigere elektroosmotische Mitführungskoeffizienten auf.⁽⁸⁸⁾ Die Methanolpermeabilität hängt ebenfalls mit dem Zustand von Wasser in der Membran ab. Perfluorierte Membranen wie **Nafion**[®] zeigen eine unerwünscht hohe Methanolpermeabilität, welche ebenfalls auf den größeren Anteil an schwach gebundenem und freiem Wasser zurückzuführen ist. Dieses wiederum bestätigt die Hypothese, dass sowohl der Zustand von Wasser als auch der Anteil an gebundenem und freiem, bulkartigem Wasser zutreffendere Rückschlüsse auf die Membrantransporteigenschaften zulässt als die makroskopische, gravimetrisch ermittelte Wasseraufnahme.⁽⁸⁸⁾ Die Zustände von Wasser in der Membran lassen sich mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)^(88,135) und der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)⁽¹³⁶⁻¹³⁸⁾ ermitteln. In Kapitel 5.5 werden beide Methoden im Detail vorgestellt sowie die Ergebnisse verschiedener Literaturquellen zusammengefasst.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese und Charakterisierung der *homo*-Poly(aryl)e

Die Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren erfordert als Vorstufe die Darstellung von hydrophilen und hydrophoben Makromonomeren, deren mittleren Kettenlängen die Eigenschaften der resultierenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere maßgeblich beeinflussen. Mit dem Ziel, die Abhängigkeit der Polymer- und Membraneigenschaften von den Blocklängen zu untersuchen, wurden die mittleren Kettenlängen der hydrophilen und hydrophoben Blöcke variiert. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere die sulfonierten hydrophilen Blöcke (**OH-SPES**) kürzer waren als berechnet. Zur Ermittlung der Ursache für die Diskrepanz, welche Gegenstand dieses Kapitel 5.1 ist, wurden sowohl OH- und F-terminierte hydrophile telechele Makromonomere (**OH-SPES** und **F-SPES**) als auch entsprechende sulfonierte sowie hydrophobe Polymere **SPES** und **PES** synthetisiert (Abbildung 13).

OH-SPES

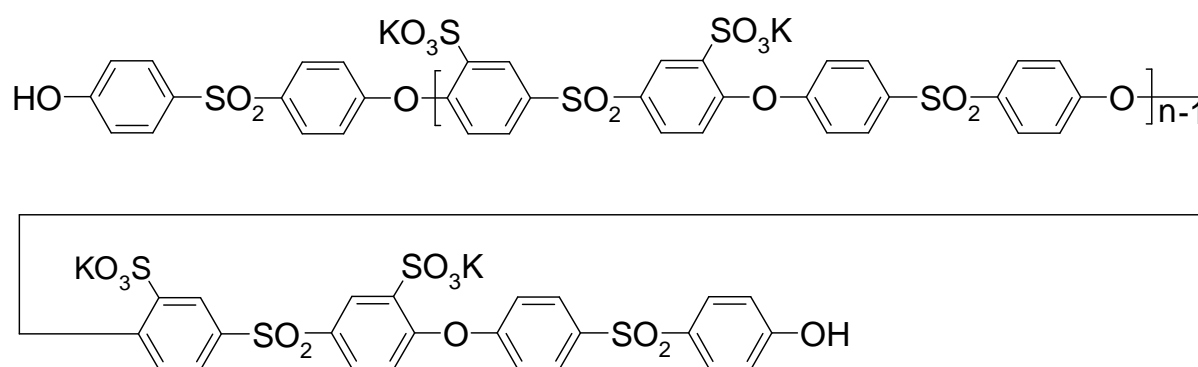


Abbildung 13: Strukturübersicht der OH- und F-terminierten hydrophilen telechelen Makromonomere (**OH-SPES** und **F-SPES**) sowie der sulfonierten als auch unsulfonierten Poly(arylethersulfon)e **SPES** und **PES**.

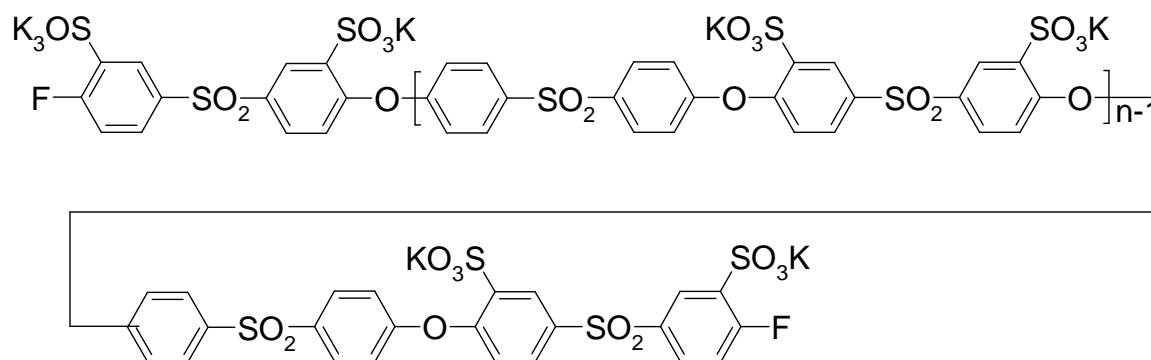
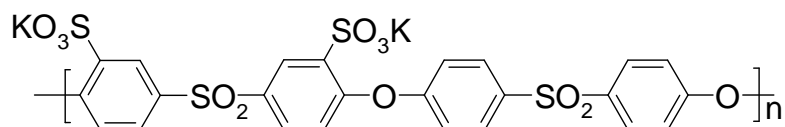
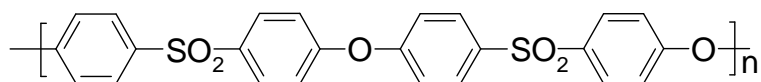
F-SPES**SPES****PES**

Abbildung 13 (Fortsetzung)

5.1.1 OH-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (OH-SPES)

Die Polykondensation von **OH-SPES** wurde unter der Verwendung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) als schwacher Base in dem dipolar-aprotischen Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) durchgeführt. Der Nachteil von stark basischen wässrigen Natriumhydroxid/Dimethylsulfoxid (NaOH/DMSO)-Systemen zu vergleichsweise schwach basischen K_2CO_3 /NMP Systemen liegt in der Unlöslichkeit der Dialkalisalze in NaOH/DMSO, welche als Zwischenprodukte *in-situ* entstehen. Gleichzeitig erfordert der stark basische Syntheseweg eine strikte Äquimolarität zwischen der monovalenten Base NaOH und dem OH-terminierten Monomer, um die partielle Hydrolyse des aktivierten, F-terminierten Monomers zu verhindern.⁽¹³⁹⁾ Letzteres würde das Molverhältnis der Monomere verfälschen und folglich zu niedermolekularen Produkten führen.^(78,140) Die schwach-basische

Synthesemethode hat sich dem zufolge gegenüber dem stark-basischen Syntheseweg durchgesetzt.

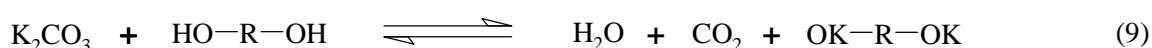
Die Polykondensation des Dialkalisalzes eines aromatischen Diphenols mit einem „aktivierten“ aromatischen Dihalogenid wird in wasserfreien Lösungsmitteln bei hoher Temperatur durchgeführt. Als Lösungsmittel sind dabei ausschließlich dipolhaltige, aprotische Lösungsmittel geeignet, die nicht nur die notwendige Löslichkeit, sondern auch eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit gewährleisten.⁽⁷⁸⁾

Bei der Polykondensation liegen alle Reaktionspartner, die OH- und F-endgruppentragenden Monomere **BPS** und **SDFDPS** sowie das K_2CO_3 gleichzeitig vor. Die nukleophilen Phenolatgruppen werden somit *in-situ* durch die Reaktion von K_2CO_3 mit den OH-Gruppen des **BPS**-Monomers gebildet. Die Nukleophilbildung kann zwei- oder einstufig unter der Bildung des Mono- beziehungsweise Dialkalisalzes des **BPS**-Monomers erfolgen, wobei Ersteres dominiert (Gleichung 6 und 8, beziehungsweise 9). Im nächsten Reaktionsschritt reagieren die Alkalimetallsalze mit dem F-terminierten **SDFDPS**-Monomer, unter der Bildung einer aromatischen Etherbindung, zu einem Dimer, welches als Folge der nukleophilen Abspaltung der F-Ionen des **SDFDPS**-Monomers entstanden ist (Gleichung 7, beziehungsweise 10).⁽¹⁴¹⁾

Zweistufige Nukleophilbildung:



Einstufige Nukleophilbildung:



Das ursprüngliche Ziel der Arbeit war die Synthese von OH-terminierten hydrophilen telechelen Makromonomeren mit theoretischen mittleren Kettenlängen (n_{Theorie}) von 5 bis 35 Wiederholungseinheiten. Dazu wurde das Molverhältnis der Monomere *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) entsprechend der Carothers-Gleichung (siehe Kapitel 5.1.6, Gleichung 23) variiert. Die Strukturaufklärung der Produkte **OH-SPES** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{19}F , $^1\text{H-COSY}$, $^1\text{H}^{13}\text{C-HSQC}$ und -HMBC). Die Kettenlängen der hydrophilen Makromonomere (Oligomere) wurden anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Die Endgruppenanalyse *via* $^1\text{H-NMR}$ wird beispielhaft an **OH-SPES-e** erläutert (Abbildung 14).

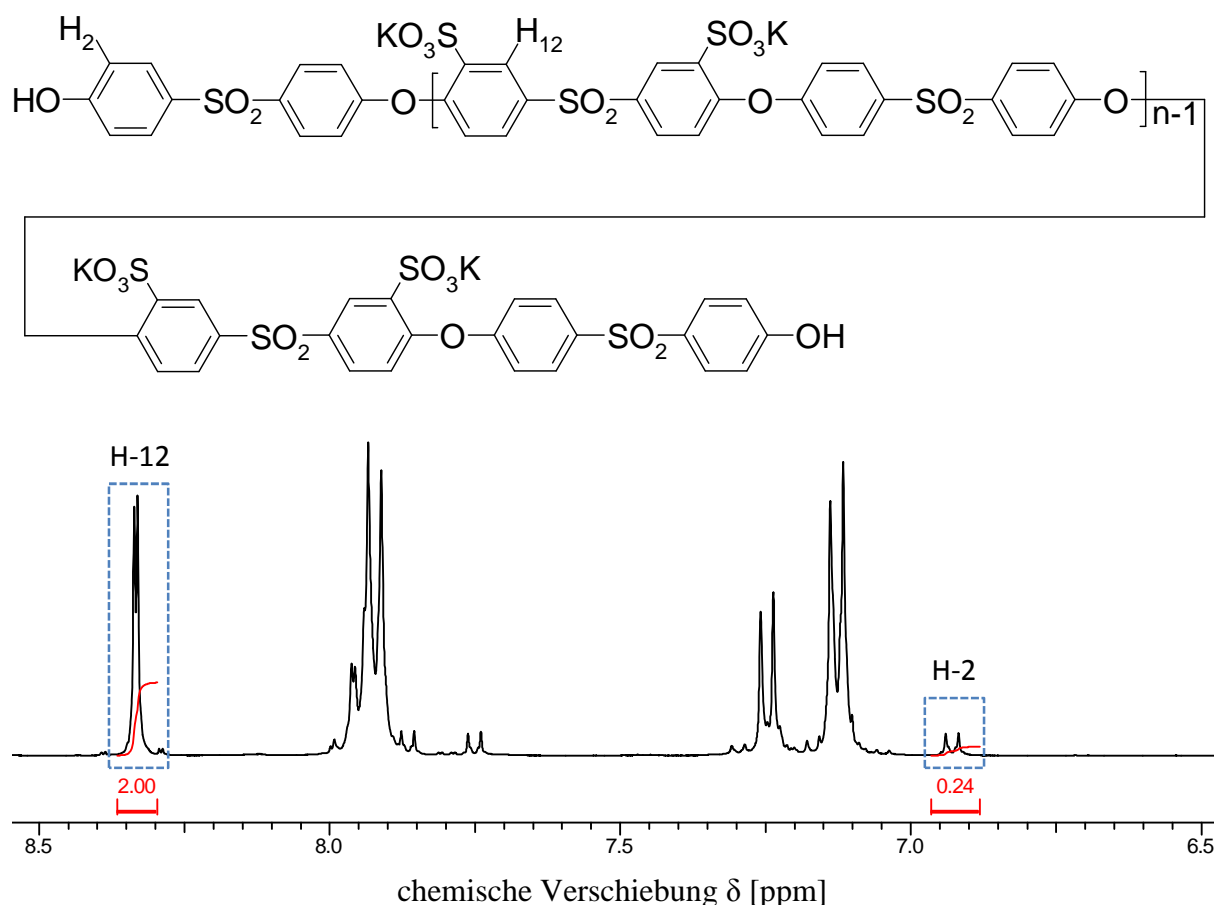


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **OH-SPES-e** mit der mittleren experimentellen Kettenlänge $n_{\text{Praxis}} = 18$.

Als Grundlage für die Endgruppenanalyse *via* $^1\text{H-NMR}$ dient das Integralverhältnis der Endgruppenprotonen H-2 des Biphenylbausteins zum signifikanten Proton H-12 der Repetitionseinheit in der Hauptkette, welches ortho-ständig zur Sulfonsäuregruppe (SO_3K)

gebunden ist. Die einzelnen Signalintensitäten werden jeweils durch die Protonenanzahl der signalverursachenden Protonen dividiert (Gleichung 11).

$$n_{\text{Praxis}} = \frac{\frac{I(\text{H-12})}{2}}{\frac{I(\text{H-2})}{4}} + 1 = \frac{\frac{2}{2}}{\frac{0,23}{4}} + 1 = 18,19 \approx 18 \quad (11)$$

Die Signalintensität des Hauptkettenprotons H-12 wurde gemäß dessen Anzahl in der Wiederholungseinheit auf $I(\text{H-12}) = 2$ normiert. Die sich daraus ergebende Signalintensität $I(\text{H-2})$ des Endgruppenprotons H-2 müsste demnach mit steigender Kettenlänge von **OH-SPES-a** ($n_{\text{Theorie}} = 5$) zu **OH-SPES-e** ($n_{\text{Theorie}} = 35$) abnehmen. In Tabelle 1 sind die *via* $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse ermittelten mittleren Kettenlängen (n_{Praxis}) der verschiedenen **OH-SPES** zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der berechneten (n_{Theorie}) und experimentell ermittelten mittleren Kettenlängen (n_{Praxis}) der OH-terminierten hydrophilen Poly(arylethersulfone) (**OH-SPES**).

Prinzip	Versuch	$r^a = \frac{n(\text{BPS})}{n(\text{SDFDPS})}$	n_{Theorie}^b	n_{Praxis}^c	I(H-2)	
					Theorie ^d	Praxis ^e
n_{BPS}	OH-SPES-a	0,6667	5	7	0,80	0,69
	OH-SPES-b	0,8182	10	8	0,40	0,57
	>	OH-SPES-c	0,9355	15	13	0,27
n_{SDFDPS}	OH-SPES-d	0,9608	25	12	0,16	0,37
	OH-SPES-e	0,9718	35	18	0,11	0,24

^a Molverhältnis der Monomere BPS und SDFDPS

^b berechnete mittlere Kettenlänge

^c mittlere Kettenlänge experimentell *via* $^1\text{H-NMR}$ ermittelt

^d berechnete Signalintensität I des Endgruppenprotons H-2

^e *via* $^1\text{H-NMR}$ experimentell ermittelte Signalintensität I des Endgruppenprotons H-2

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hat ergeben, dass die auf die Anwesenheit der Endgruppenprotonen H-2 zurückzuführenden Signalintensitäten $I(\text{H-2})$ wie zu erwarten abnehmen, gleichzeitig aber die Diskrepanz zwischen der theoretisch berechneten mittleren Kettenlänge (n_{Theorie}) und der experimentell ermittelten mittleren Kettenlänge (n_{Praxis}) mit zunehmender n_{Theorie} größer wird (Tabelle 1). Die Ermittlung der Ursache dieser Diskrepanz

ist Gegenstand dieses und der folgenden Unterkapitel (Kapitel 5.1). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **OH-SPES-b** ($n_{\text{Praxis}} = 7$) und **OH-SPES-e** ($n_{\text{Praxis}} = 17$) sind stellvertretend in Abbildung 15 dargestellt.

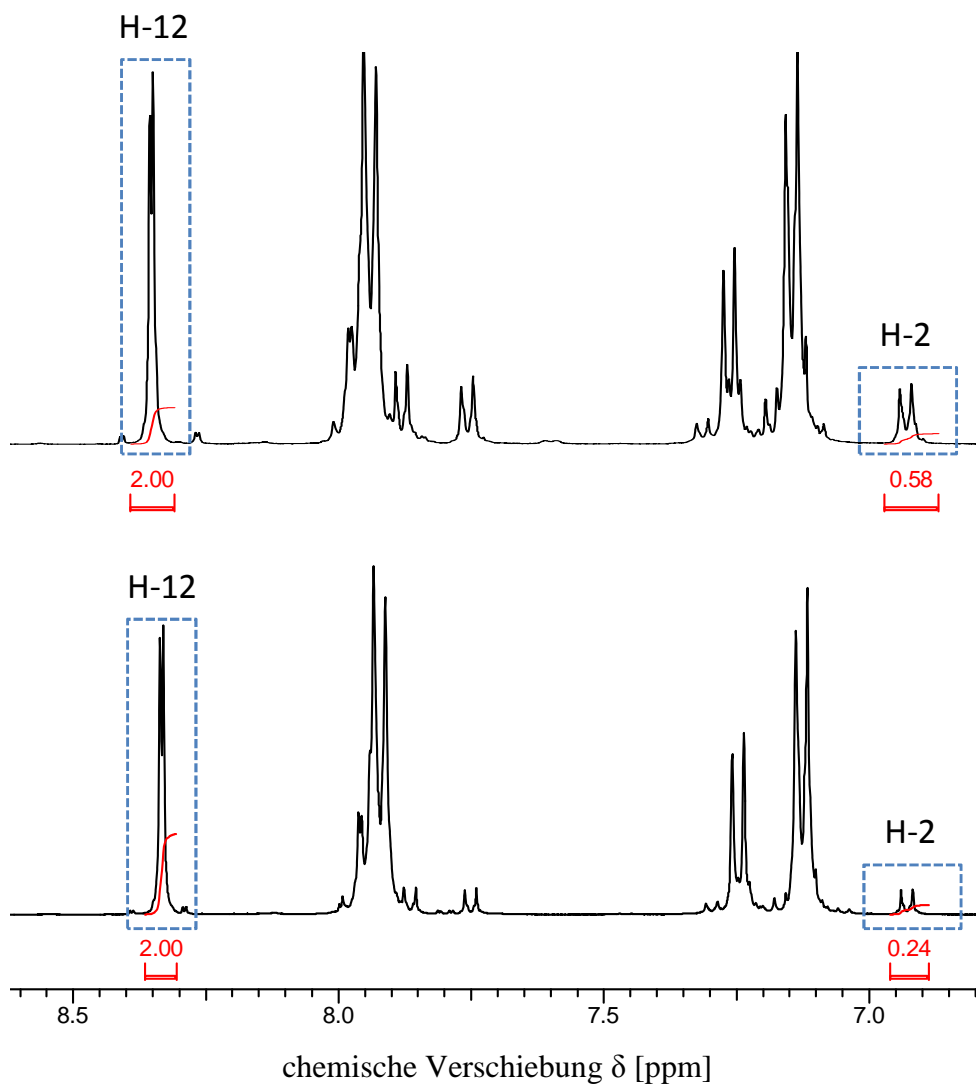


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **OH-SPES-b** (oben) und **OH-SPES-e** (unten) mit experimentell mittleren Kettenlängen von $n_{\text{Praxis}} = 8$ und $n_{\text{Praxis}} = 18$.

Bei der Synthese von **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e** wurde ein dreifacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot n_{\text{BPS}}$) eingesetzt. ^(16,142) Ein Basenmangel infolge der schlechten Löslichkeit von K_2CO_3 in NMP kann zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem unreaktierten Diphenolmonomer und den Phenolatgruppen von dessen Dialkalisalz führen. Die Nukleophilie des mit dem **SDFDPS**-Monomer reagierenden Dialkalisalzes wird als Folge dessen herabgesetzt, mit der Konsequenz, dass niedermolekulare Produkte entstehen. ^(73,139)

Um mögliche Ursachen für die Diskrepanz zu identifizieren, wurden der Einfluss der Basenmenge, der Reaktionszeit sowie das Molverhältnis der Monomere auf die experimentelle mittlere Kettenlänge (n_{Praxis}) durch Variation dieser Reaktionsparameter untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Abhängigkeit der experimentellen mittleren Kettenlängen (n_{Praxis}) der OH-terminierten hydrophilen Poly(arylethersulfone) (**OH-SPES**) von der Reaktionszeit, Basenmenge (x) und dem Molverhältnis der Monomere (r).

Prinzip	Versuch	Zeit, [h]	$x^a = \frac{n(\text{K}_2\text{CO}_3)}{n(\text{BPS})}$	$r^b = \frac{n(\text{BPS})}{n(\text{SDFDPS})}$	n_{Theorie}^c	n_{Praxis}^d
	OH-SPES-f	24	3	0,9608	25	(10)*
	OH-SPES-g	24	6	0,9608	25	17
	OH-SPES-h	24	6	0,9608	25	16
	OH-SPES-i	24	12	0,9608	25	16
n_{BPS}	OH-SPES-j	24	12	0,9608	25	11
>	OH-SPES-k	22	12	0,9608	25	18
n_{SDFDPS}		47	12		25	16
	OH-SPES-l	20	12	0,9608	25	(9)*
		24	19		25	(11)*
		43	24		25	(11)*
	OH-SPES-m	24	12	0,9987	769	15
		48	12		769	21

^a Molverhältnis der Monomere

^b Überschuss an K_2CO_3

^c berechnete mittlere Kettenlänge

^d mittlere Kettenlänge experimentell *via* $^1\text{H-NMR}$ ermittelt

* auf Nebenreaktionen zurückzuführen

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hat ergeben, dass n_{Praxis} , unabhängig der eingesetzten Basenmenge, im Durchschnitt 15 Wiederholungseinheiten beträgt. Veränderungen der Synthesbedingungen, 24 h nach Reaktionsbeginn, durch die Erhöhung der Basenmenge (**OH-SPES-l**) oder die Verlängerung der Reaktionszeit (**OH-SPES-l**, **OH-SPES-k** und **OH-SPES-m**) haben keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende n_{Praxis} und die Art der Kettenterminierung (Tabelle 2).

Liegt OH-Terminierung vor, so ergeben die Signale endständiger H-2-Protonen der Biphenyleinheit im ^1H -NMR-Spektrum in der Regel ein Dublett bei $\delta = 6,8 - 6,9$ ppm (**OH-SPES-g**). Die ^1H -NMR-Spektren von **OH-SPES-f** und **OH-SPES-l** zeigen stattdessen Endgruppensignale bei $\delta = 6,6 - 6,7$ (H-x) und $6,3$ ppm (H-y). Die Anwesenheit der zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig zuzuordnenden Endgruppen deutet auf Nebenreaktionen hin. Die mittels ^1H -NMR-Endgruppenanalyse ermittelten mittleren Kettenlängen (n_{Praxis}) von **OH-SPES-f** und **OH-SPES-l** wurden folglich in Klammern gesetzt.

Ein Vergleich der Signalintensitäten der endständigen Protonen von **OH-SPES-g** und **OH-SPES-l** zeigt, dass die auftretenden Nebenreaktionen n_{Praxis} reduzieren (Abbildung 16).

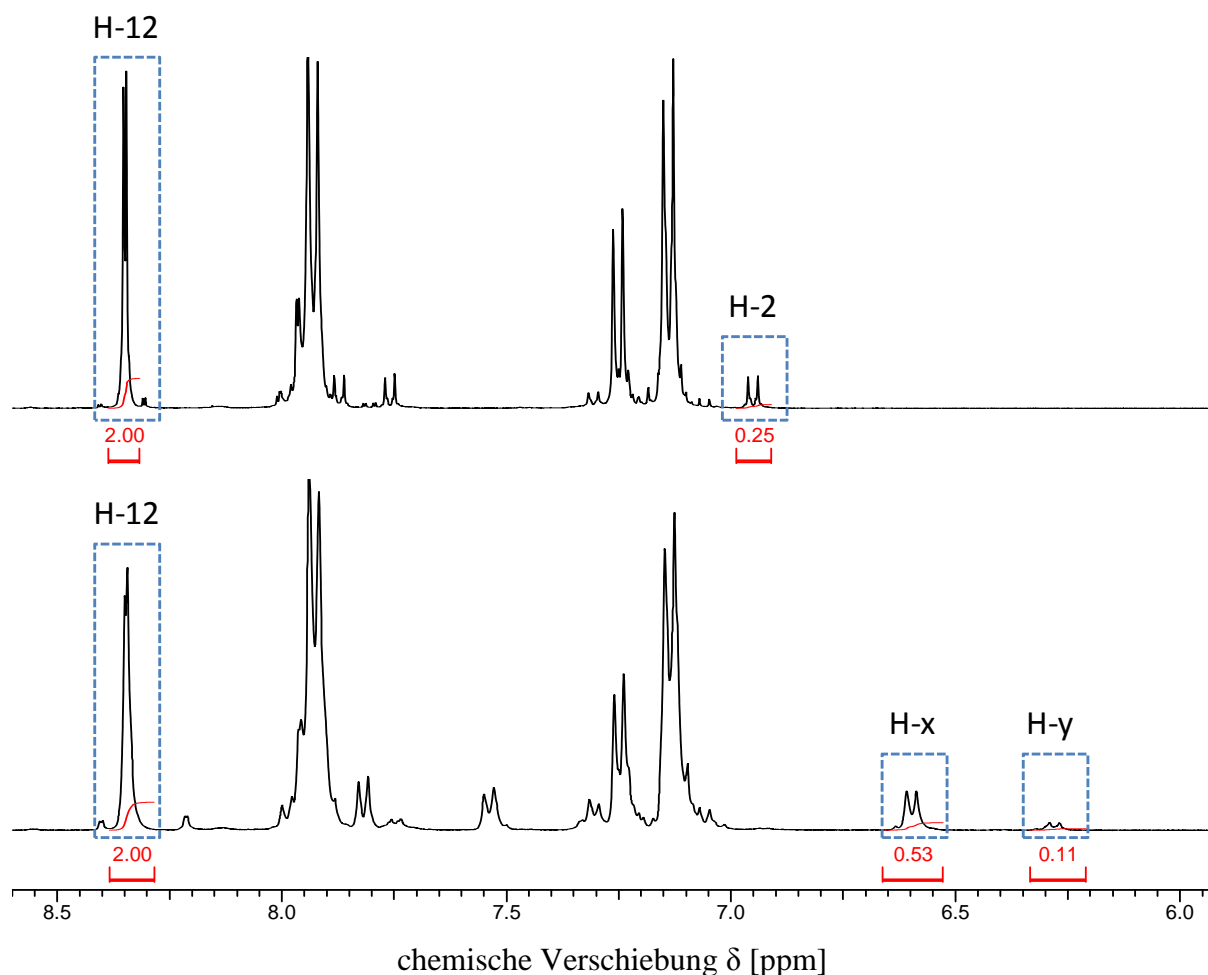


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektren von **OH-SPES-g** (oben) und **OH-SPES-l** (unten).

Zusammenfassung:

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse zeigen, dass eine signifikante Kettenverlängerung weder durch die Erhöhung der Basenmenge noch durch die Verlängerung der Reaktionszeit erreicht werden konnte. Eine unvollständige Nukleophilbildung ist demzufolge als Ursache für die zu kurzen Ketten auszuschließen.

Trotz Verwendung der schwachen Base K_2CO_3 , wurden kettenlängenreduzierende Nebenreaktionen bei der Synthese von OH-terminierten, hydrophilen Makromonomeren (**OH-SPES**) nachgewiesen. Um die Ursache der zu kurzen experimentellen mittleren Kettenlängen zu identifizieren, wurden F-terminierte, hydrophile telechele Makromonomere (**F-SPES**) synthetisiert und charakterisiert. Die Versuchsergebnisse werden im folgenden Unterkapitel 5.1.2 näher erläutert.

5.1.2 F-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (F-SPES)

Die Ergebnisse der Umsetzung von **BPS** (OH-Monomer) mit **SDFDPS** (F-Monomer) zu OH-terminierten, hydrophilen Makromonomeren **OH-SPES**, unter der Verwendung von NMP als Lösungsmittel und K_2CO_3 als Base, haben gezeigt, dass die experimentellen mittleren Kettenlängen signifikant kürzer waren als theoretisch berechnet. Um mögliche Ursachen herauszufinden, wurden zu **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e** vergleichbaren Reaktionsbedingungen F-terminierte, hydrophile Makromonomere **F-SPES** hergestellt. Im Unterschied zu den im vorherigen Kapitel besprochenen **OH-SPES**-Makromonomeren, liegt bei den F-terminierten **F-SPES**-Makromonomeren das Monomer **SDFDPS** im Überschuss vor.

Die Produkte wurden zur Strukturaufklärung und Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie (1H , ^{13}C , ^{19}F , 1H -COSY, $^1H^{13}C$ -HSQC und -HMBC) untersucht. Die Kettenlängen der **F-SPES**-Makromonomere wurden anhand der 1H -NMR-Spektren ermittelt. Das 1H -NMR-Spektrum von **F-SPES-c** mit der experimentellen mittleren Kettenlänge $n_{Praxis} = 18$ ist in Abbildung 17 dargestellt.

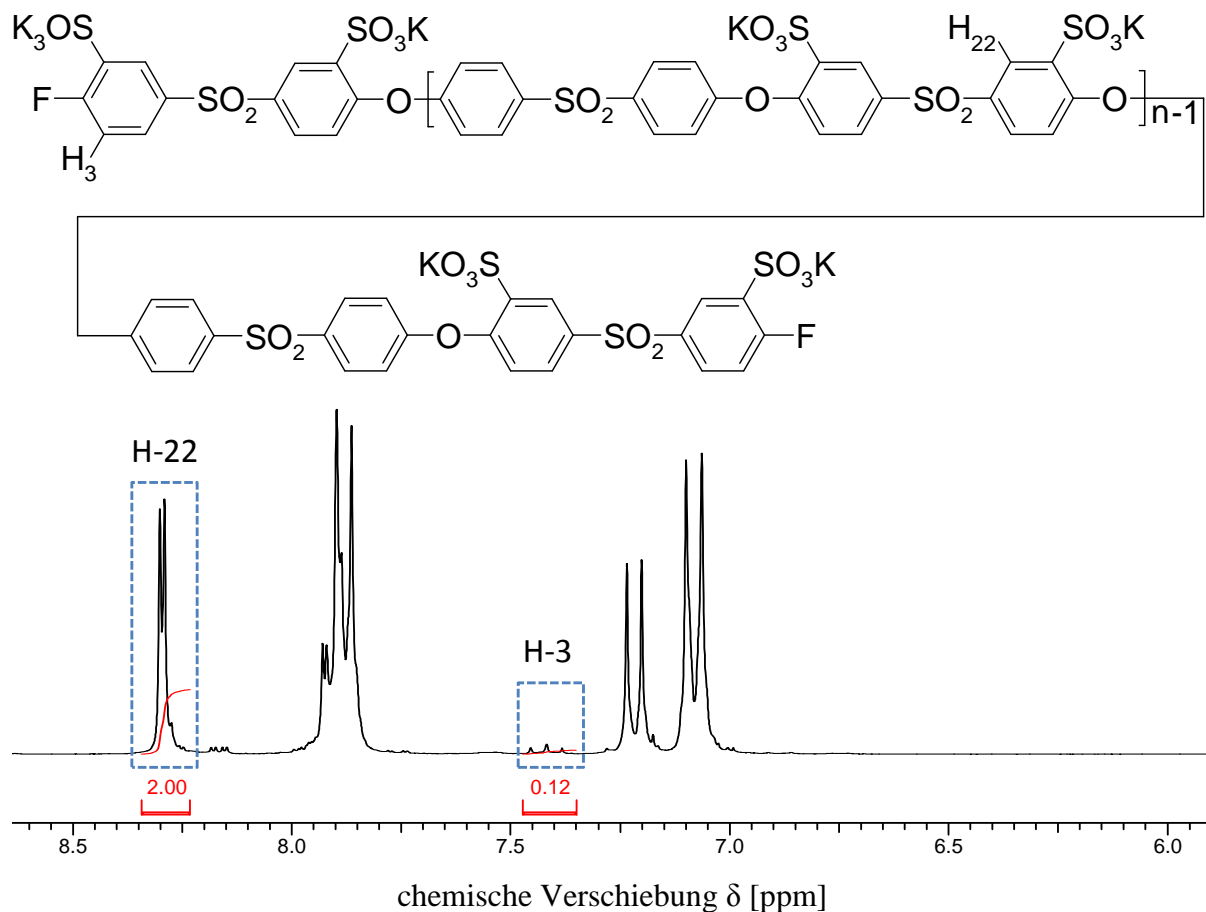


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ von **F-SPES-c** mit der mittleren Kettenlänge $n_{\text{Praxis}} = 18$.

Als Grundlage für die Endgruppenanalyse *via* $^1\text{H-NMR}$, dient das Integralverhältnis des Endgruppenprotons des **SDFDPS**-Bausteins H-3 zum signifikanten Proton H-22 der Hauptkette, welches sich in *ortho*-Stellung zur Sulfonsäuregruppe (SO_3K) befindet. Die einzelnen Signalintensitäten werden jeweils durch die Protonenanzahl der signalverursachenden Protonen dividiert (Gleichung 12).

$$n_{\text{Praxis}} = \frac{\frac{I(\text{H-22})}{2}}{\frac{I(\text{H-3})}{2}} + 1 = \frac{\frac{2}{2}}{\frac{0,12}{2}} + 1 = 17,67 \approx 18 \quad (12)$$

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Abhängigkeit der Endgruppenart (H-3, H-x, H-y und H-z) sowie der experimentellen mittleren Kettenlänge (n_{Praxis}) der **F-SPES**-Makromonomere von der Basenmenge, Reaktionszeit sowie dem Molverhältnis der Monomere (r).

Prinzip	Versuch	$r^c = \frac{n(\text{SDFDPS})}{n(\text{BPS})}$	I(H-Endgruppen) ^d				n_{Theorie}^e	n_{Praxis}^f
			H-3	H-x	H-y	H-z		
n_{SDFDPS}	F-SPES-a ^a	0,9760	-	0,21 [*]	0,07 [*]	-	41	(11)
	F-SPES-b ^a	0,9608	0,03	0,11 [*]	0,04 [*]	-	25	(19)
>	F-SPES-c ^a	0,9354	0,12	-	-	-	15	18
n_{BPS}	F-SPES-d ^b	0,9602	-	-	0,70 [*]	-	24,6	(7)

^a 3-facher Überschuss von K_2CO_3 , 130 °C, 24 h

^b 12-facher Überschuss von K_2CO_3 , 180 °C, 24 h

^c Molverhältnis der Monomere

^d Signalintensität I der Endgruppenprotonen H-3, H-x, H-y, H-z

^e mittlere Kettenlänge berechnet

^f mittlere Kettenlänge experimentell *via* $^1\text{H-NMR}$ ermittelt

* auf Nebenreaktionen zurückzuführen

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hat ergeben, dass lediglich bei **F-SPES-c** eine gute Übereinstimmung zwischen n_{Praxis} und n_{Theorie} vorliegt. Weiterhin konnte eine ausschließliche F-Terminierung allein bei **F-SPES-c** nachgewiesen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **F-SPES-c** ist das charakteristische Aufspaltungsmuster des endständigen H-3 Protons mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 7,45 - 7,38$ ppm eindeutig zu erkennen (Abbildung 17).

Die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse ermittelten mittleren Kettenlängen der übrigen Versuche (**F-SPES-a**, **F-SPES-b** und **F-SPES-d**) wurden in Klammern gesetzt, da die exakte chemische Struktur der vorliegenden Endgruppen (H-x, H-y und H-z) zu diesem Zeitpunkt nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte. Für die Berechnung von n_{Praxis} für **F-SPES-a**, **F-SPES-b** und **F-SPES-d**, wurde eine OH-terminierte Struktur, ähnlich wie sie bei **OH-SPES-e** vorliegt, angenommen (Abbildung 14). Die Signalintensitäten der Endgruppenprotonen H-x und H-z wurden bei der Kettenlängenberechnung berücksichtigt. Das Endgruppenproton H-y wurde vernachlässigt.

Trotz der Unklarheit, die chemische Struktur der Endgruppenprotonen H-x, H-y und H-z betreffend, lässt ein Signalintensitätenvergleich der verschiedenartigen Endgruppenprotonen Rückschlüsse auf n_{Praxis} zu. Je höher die Intensität der Endgruppensignale, umso niedriger die mittlere Kettenlänge. Das lässt den Schluss zu, dass eine starke Erhöhung der Basenmenge

sowie der Reaktionstemperatur zu einer signifikant reduzierten experimentellen mittleren Kettenlänge führt (Abbildung 18).

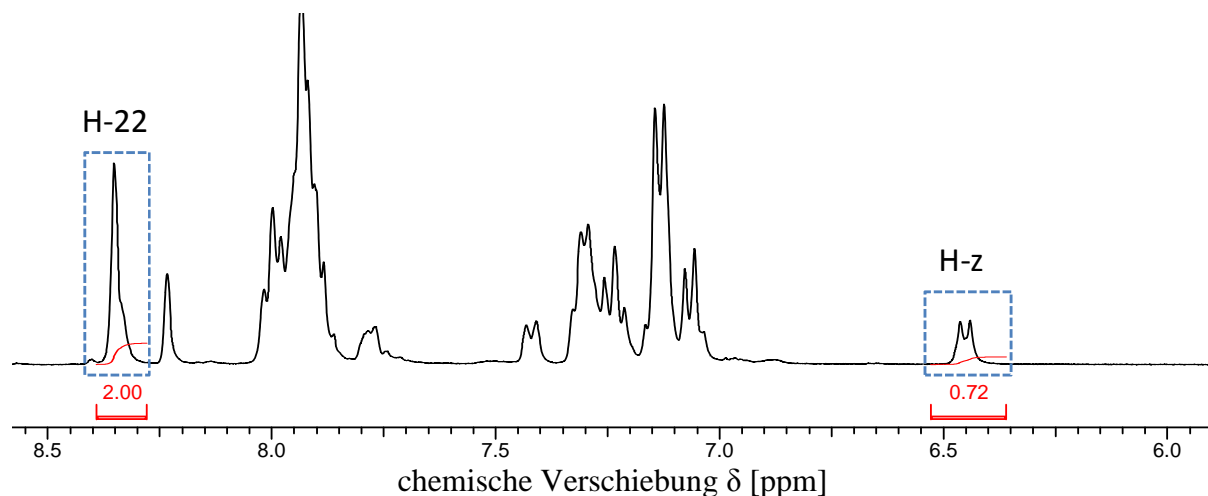


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum von **F-SPES-d**.

Im Gegensatz zu **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e** nehmen die Signalintensitäten der Endgruppenprotonen bei **F-SPES** mit n_{Theorie} zu. Die n_{Praxis} nehmen folglich mit steigender n_{Theorie} ab. Gleichzeitig nimmt das Signal des endständigen Protons H-3 mit zunehmender n_{Theorie} ab. Einhergehend mit der Abnahme des H-3 Protonensignals ist das Auftreten von neuen Endgruppensignalen, deren chemische Verschiebungen bei $\delta = 6,7$ (H-x) und 6,3 ppm (H-y), bereits auch bei **OH-SPES-I** detektiert werden konnten (Abbildung 19).

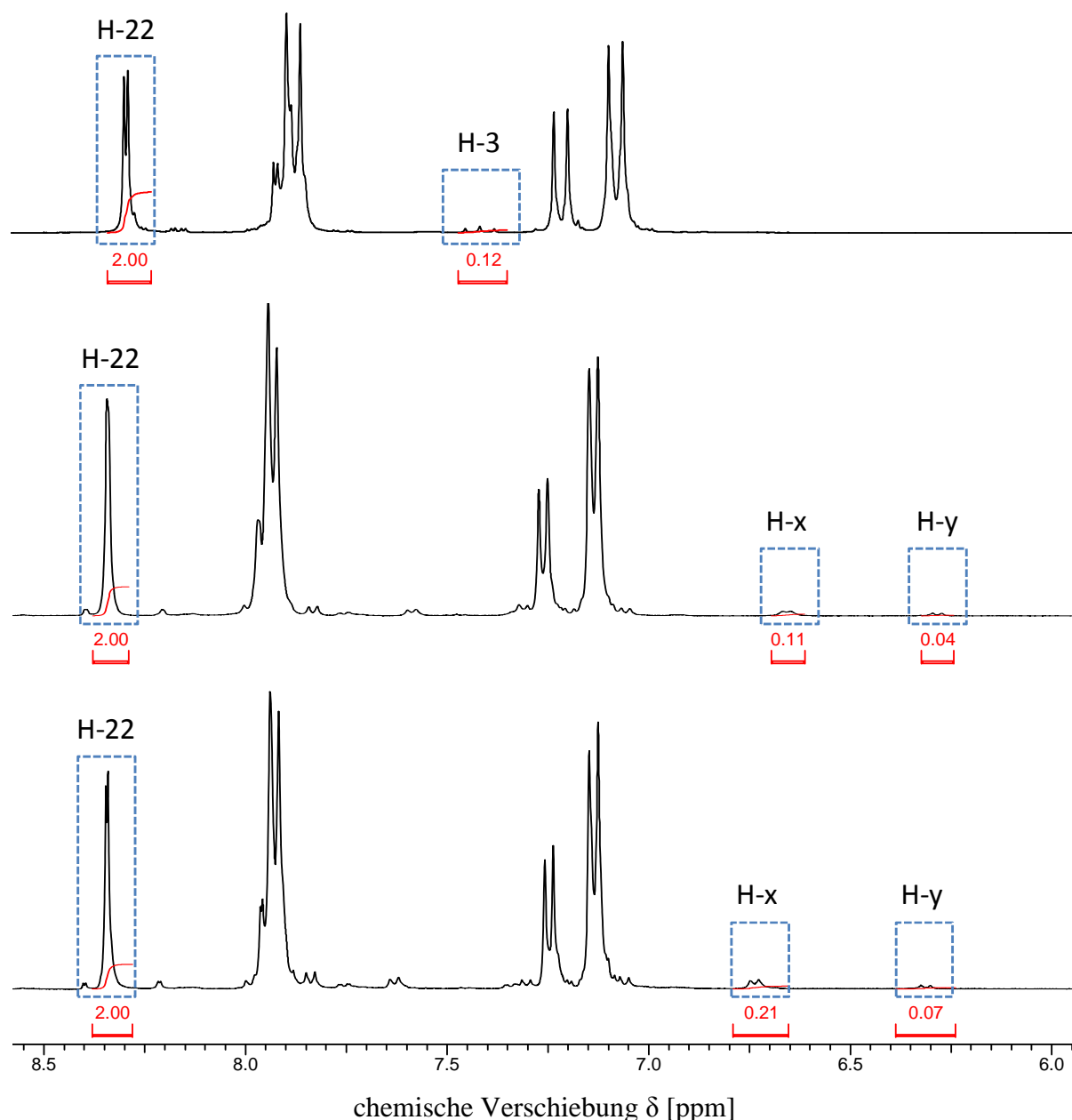


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektren von **F-SPES-c** (oben), **F-SPES-b** (mitte), **F-SPES-a** (unten).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **F-SPES-c** bestätigt, zusätzlich zum ^1H -NMR-Spektrum, das Vorliegen von F-terminierten Ketten. Gleichzeitig zeigen die ^{19}F -NMR-Spektren von **F-SPES-a**, **F-SPES-b** und **F-SPES-c**, dass mit dem Verschwinden des Multipletts bei $\delta = 7,45 - 7,38$ ppm (H-3), beziehungsweise mit dem Erscheinen der neuen Endgruppen bei $\delta = 6,7$ (H-x) und 6,3 ppm (H-y), eine Abnahme der Intensität des Fluorsignals einhergeht. Eine F-Terminierung kann demnach bei **F-SPES-a** aufgrund des fehlenden F-Signals eindeutig ausgeschlossen werden. Die ^{19}F -NMR-Spektren deuten auf die hydrolytische Abspaltung von F-Ionen unter basischen Reaktionsbedingungen hin (Abbildung 20).

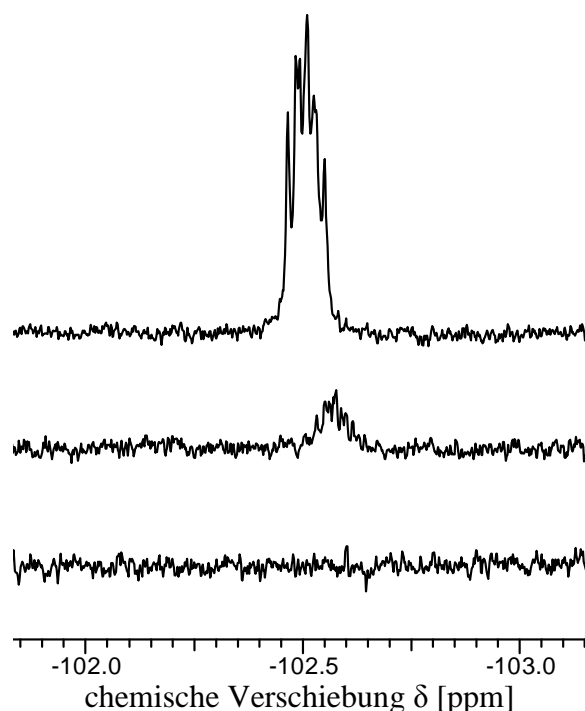


Abbildung 20: ^{19}F -NMR-Spektren von **F-SPES-a** (unten), **F-SPES-b** (mitte), **F-SPES-c** (oben).

Zusammenfassung:

Bei der Synthese von F-terminierten, hydrophilen Makromonomeren **F-SPES**, liegt das F-endgruppentragende Monomer **SDFDPS** grundsätzlich im Überschuss und das OH-endgruppentragende Monomer **BPS** im Unterschuss vor. Der Überschuss an **SDFDPS** wird, gemäß der Polykondensationstheorie von Carother, mit zunehmender mittlerer Kettenlänge (n_{Theorie}) kleiner.⁽¹⁴³⁾ Von **F-SPES-c** ($n_{\text{Theorie}} = 15$) bis **F-SPES-a** ($n_{\text{Theorie}} = 41$) wird die Molmenge an **BPS** erhöht, während die Stoffmenge von **SDFDPS** konstant bleibt. Da sich die eingesetzten Äquivalente K_2CO_3 auf die Molmenge des **BPS**-Monomeren, und damit auf die OH-Endgruppen beziehen, steigt mit der Molmenge von **BPS** die Basenmenge im Reaktionsgemisch an. Der Basenanteil wird somit von **F-SPES-c** bis **F-SPES-a** größer, das Reaktionsgemisch stärker basisch und die experimentellen mittleren Kettenlängen (n_{Praxis}) der resultierenden Produkte kleiner.

Anders verhält es sich bei der Synthese der OH-terminierten, hydrophilen Makromonomere **OH-SPES**. Hier liegt das OH-endständige Monomer **BPS** im Überschuss vor. Mit steigender n_{Theorie} wird die Stoffmenge von **SDFDPS** erhöht, während die Molmengen von **BPS** und K_2CO_3 konstant bleiben. Demzufolge verringert sich der Überschuss an K_2CO_3 gegenüber

dem **SDFDPS**-Monomer, die Signalintensitäten der Endgruppen nehmen mit steigender n_{Theorie} erwartungsgemäß ab und die Kettenlängen zu. Aufgrund der eintretenden Nebenreaktion sind diese allerdings signifikant kleiner als berechnet ($n_{\text{Praxis}} < n_{\text{Theorie}}$).

Die Ergebnisse dieses als auch des vorherigen Kapitels lassen auf die hydrolytische Abspaltung von endständigen F-Ionen als konkurrierende, dem Polymerkettenwachstum entgegenwirkende, Nebenreaktion schließen. Die Diskrepanz zwischen n_{Theorie} und n_{Praxis} , ist vermutlich auf die veränderten stöchiometrischen Verhältnisse der Monomere im Reaktionsgemisch, gegenüber dem eingewogenen Molverhältnis der Monomere, zurückzuführen.

5.1.3 Sulfoniertes *homo*-Poly(arylethersulfon) (SPES)

Die vorangegangenen Experimente zeigen, dass Nebenreaktionen sowohl bei der Synthese von **OH-SPES** als auch **F-SPES** die Bildung längerer Ketten verhindern. Das Ziel der in Tabelle 4 zusammengefassten Versuche war es, herauszufinden, inwieweit das Wachstum der Polymerketten von der Art der eingesetzten Base, der Basenmenge sowie der Reaktionszeit beeinflusst werden kann. Gleichzeitig wurde ermittelt, inwieweit die Anwesenheit von Wasser als konkurrierendem Nukleophil das Polymerkettenwachstum behindert. Für die Untersuchungen wurden folgende Basen, beziehungsweise Synthesemethoden verwendet:

- (i) K_2CO_3 und Toluol
- (ii) K_2CO_3
- (iii) KHCO_3
- (iv) $\text{KHCO}_3, \text{H}_2\text{O}$
- (v) Cs_2CO_3 und Toluol
- (vi) CsHCO_3

Zur Gewährleistung der Unabhängigkeit der Versuchsergebnisse von dem Molverhältnis der Monomere, wurden äquimolare Stoffmengen $n_{\text{BPS}} = n_{\text{SDFDPS}}$ eingesetzt. Die detaillierten Synthesevorschriften sind Kapitel 6.2.2 zu entnehmen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Abhängigkeit der Endgruppenart (H-2 bis H-z) und Signalintensität der hydrophilen Poly(arylethersulfon)e (**SPES**) von der Basenart (Methode), Basenmenge (x) sowie der Reaktionszeit.

Versuch	Methode	$x^c = \frac{n(\text{Base})}{n(\text{BPS})}$	Zeit [h]	I(H-Endgruppen) ^d				
				H-2	H-3	H-x*	H-y*	H-z*
n_{SDFDPS} = n_{BPS}								
SPES-a ^a	K ₂ CO ₃ , Toluol	1,4	24	0,34	-	-	-	0,42
SPES-b ^b	K ₂ CO ₃	12	24	-	0,09	0,24	0,05	-
SPES-c ^b	K ₂ CO ₃	30	24	0,36	0,11	-	-	0,05
			48	-	-	0,31	0,10	-
			72	0,42	-	-	-	-
SPES-d ^b	KHCO ₃	12	24	-	0,04	0,34	0,04	-
SPES-e ^b	KHCO ₃ , H ₂ O	12	24	-	-	0,35	0,13	-
SPES-f ^a	Cs ₂ CO ₃ , Toluol	1,4	24	0,33	-	0,27	-	-
SPES-g ^b	CsHCO ₃	12	24	-	0,07	0,34	0,16	-

^a Reaktionstemperatur 170/175 °C

^b Reaktionstemperatur 130 °C

^c Basenüberschuss

^d Signalintensität I der Endgruppenprotonen H-2, H-3, H-x, H-y, H-z

* auf Nebenreaktionen zurückzuführen

Bei der Synthese von Poly(arylethersulfon)en mittels nukleophiler aromatischer Substitution ist es in der Literatur üblich, einen 1,2- bis 1,5 fachen Überschuss von K₂CO₃ (bezogen auf n_{BPS}) zu verwenden. ^(48,65,144) Darüber hinaus wird Toluol zur azeotropen Entfernung von Wasser aus der Reaktionslösung eingesetzt. ^(139,140) Bei der Reaktion von K₂CO₃ mit dem Diphenolmonomer **BPS** entsteht als Nebenprodukt Kaliumhydrogencarbonat (KHCO₃), welches zwischen 100 °C und 200 °C zerfällt. Bei der Zerfallsreaktion entstehen aus 2 Mol KHCO₃ jeweils 1 Mol K₂CO₃, CO₂ und H₂O (Gleichung 15). ⁽¹⁴¹⁾ Dieses aus der Zerfallsreaktion von KHCO₃ gebildete K₂CO₃ kann dann wiederum mit den Hydroxylgruppen des **BPS**-Monomeren reagieren. Gleichzeitig besteht aber auch die Möglichkeit, dass K₂CO₃ mit H₂O zu KHCO₃ und KOH umgesetzt wird (Gleichung 16). ⁽¹⁴⁵⁾

Verwendung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) als Base



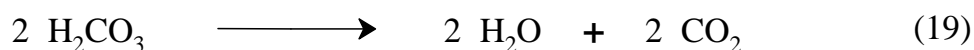
Die Anwesenheit von H_2O als auch von KOH bergen die Gefahr von Nebenreaktionen, welche die Bildung hochmolekularer Polymerketten verhindern. Dabei kann es zur hydrolytischen Abspaltung der aktivierten Fluoratome des F-endständigen Monomers **SDFDPS** kommen. Das aus der Bildung von inaktiven Endgruppen resultierende stöchiometrische Missverhältnis an funktionellen Gruppen hat niedrigmolekulare, kurzkettige Produkte (Oligomere) zur Folge. In geringerem Ausmaß kann es darüber hinaus auch zur Spaltung der bei der Polykondensation entstehenden aktivierten Etherbindungen der Polymerhauptketten kommen. ^(73,78)

Eine Weiterentwicklung der K_2CO_3 /Toluol-Methode stellt das Verfahren von Xing et al. dar. Die Autoren verwenden einen dreifachen Überschuss von K_2CO_3 pro 1 Mol **BPS**-Monomer. Die azeotropische Entfernung von Wasser ist nicht erforderlich und die Polykondensation kann bei niedrigeren Temperaturen (~ 130 °C) durchgeführt werden. ⁽¹⁴²⁾ Die Synthesen der OH- und F-terminierten hydrophilen Makromonomere **OH-SPES** und **F-SPES** wurden, in Anlehnung an das Verfahren von Xing et.al, ohne Toluol durchgeführt. Wie in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 erläutert, ist es unter diesen Synthesebedingungen allerdings nicht gelungen, längerkettige ($n_{Praxis} > 20$) hydrophile Makromonomere herzustellen. Folglich wurde der Einfluss von Wasser in der Reaktionslösung auf n_{Praxis} durch Versuche mit K_2CO_3 /Toluol, K_2CO_3 , $KHCO_3$ sowie $KHCO_3/H_2O$ untersucht (**SPES-a** bis **SPES-e**).

Bei der Reaktion von $KHCO_3$ mit dem Diphenolmonomer **BPS** entsteht H_2CO_3 , welches in CO_2 und H_2O zerfällt (Gleichungen 17 - 19). Auch bei der Zersetzungsreaktion von $KHCO_3$ werden neben K_2CO_3 , welches zusätzlich mit dem Diphenolmonomer **BPS** reagieren kann,

ebenfalls CO_2 und H_2O freigesetzt (Gleichung 15). Aus diesem Grund wären die niedermolekularsten Produkte bei KHCO_3 sowie $\text{KHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (**SPES-d** und **SPES-e**) zu erwarten, vorausgesetzt, dass Wasser in der Reaktionslösung die Hauptursache für die Bildung kurzketziger Oligomere ist.

Verwendung von Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) als Base



Gemäß den Signalintensitäten der verschiedenartigen Endgruppenprotonen, sind trotz Einwaage äquivalenter Stoffmengen ($n_{\text{BPS}} = n_{\text{SDFDPS}}$) lediglich Oligomere vergleichbarer Kettenlängen und Terminierungen zu **OH-SPES** und **F-SPES** entstanden. Ein Vorteil der K_2CO_3 /Toluol-Methode ($\sim 170/175 \text{ }^\circ\text{C}$) gegenüber reinem K_2CO_3 ($\sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$) ist nicht festzustellen (Tabelle 4). Bei **SPES-a** (K_2CO_3 /Toluol) können F-terminierte Ketten aufgrund des fehlenden charakteristischen Multipletts im $^1\text{H-NMR}$ sowie des signallosen $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrums ausgeschlossen werden. Die bei **SPES-a** und **F-SPES-d** identische Endgruppe H-z ($\delta = 6,4 \text{ ppm}$) ist ein weiteres Indiz für die hydrolytische Abspaltung von F-Ionen vom Monomer **SDFDPS** als auch von F-terminierten Oligomeren. Die Intensitätsabnahme des Endgruppensignals H-3 von **SPES-b** zu **SPES-d** bis hin zu dessen Abwesenheit bei **SPES-e** belegt, dass es aufgrund der Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung zur hydrolytischen Abspaltung von F-Ionen kommt (Abbildung 21).

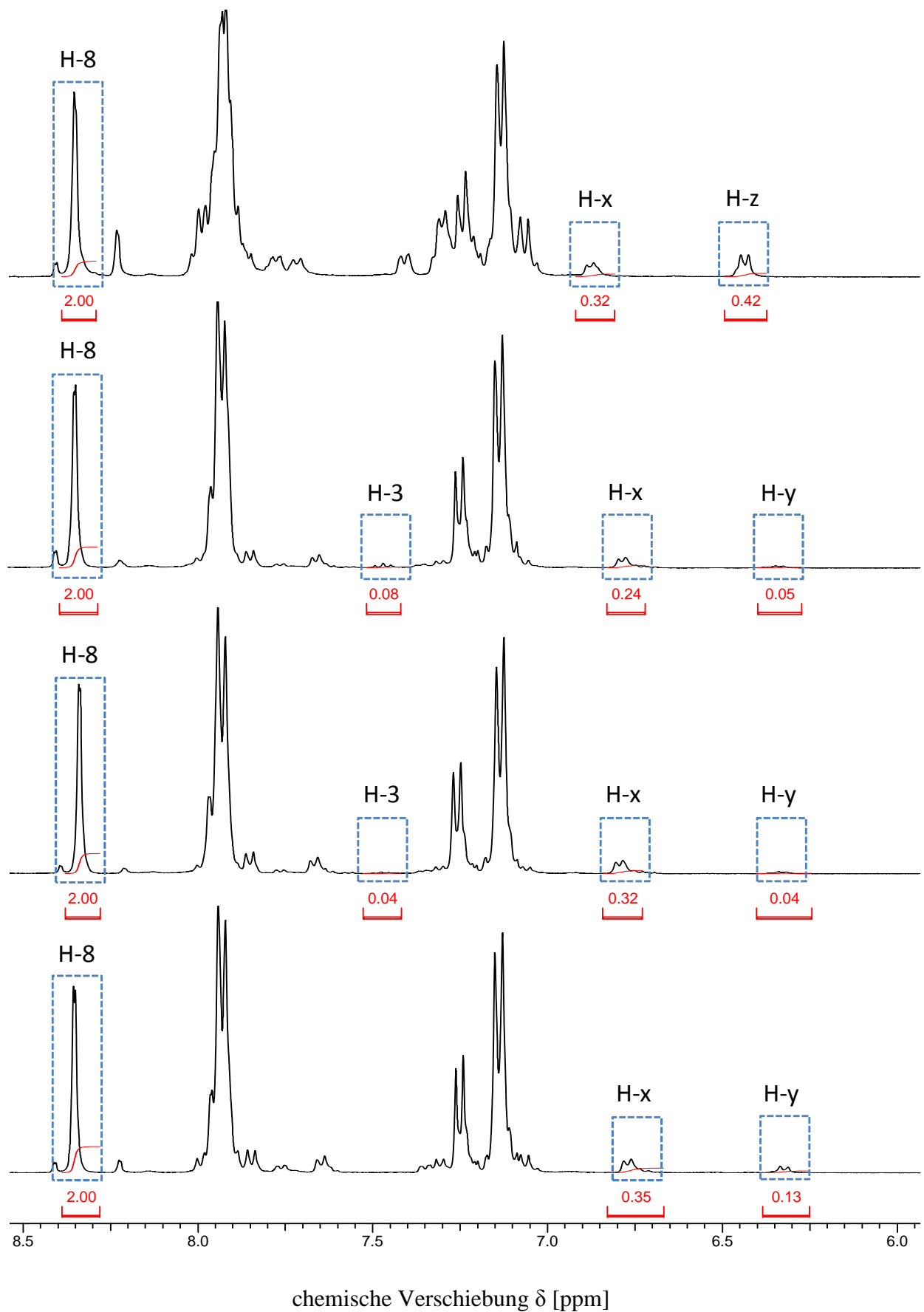


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in der Reihenfolge von oben nach unten: SPES-a, SPES-b, SPES-d, SPES-e.

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren verdeutlicht allerdings, dass nicht das Wasser, sondern die basischen Reaktionsbedingungen die Hauptursache für die Nebenreaktion, die hydrolytische F-Abspaltung, sind (Abbildung 22). Die Gefahr der hydrolytischen Spaltung der aktivierten Etherbindung in der Polymerhauptkette wird als gering eingeschätzt. ⁽⁷⁸⁾

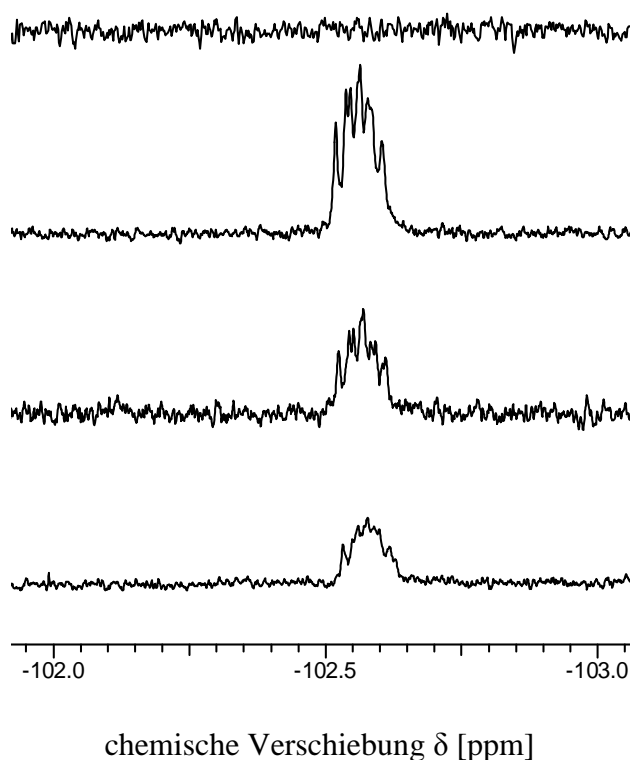
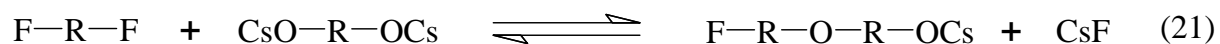
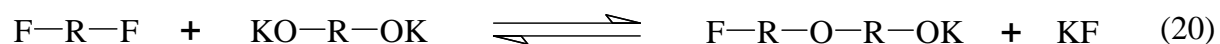


Abbildung 22: ^{19}F -NMR-Spektren von oben nach unten: **SPES-a**, **SPES-b**, **SPES-d**, **SPES-e**.

Die Annahme wurde durch Versuche mit Cäsiumcarbonat ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Toluol}$) und –hydrogencarbonat (CsHCO_3) überprüft. Anstatt Kaliumfluorid (KF) entsteht Cäsiumfluorid (CsF) als Nebenprodukt während der Polymerisation (Gleichung 20 und 21).



Aufgrund der niedrigeren Gitterenergie des CsF-Salzes ist dieses Alkalifluorid reaktiver als das KF und kann als Quelle für stark nukleophile Fluorid-Ionen eingesetzt werden, um ein „nacktes“ Fluorid (F^-) zu approximieren.⁽¹⁴⁶⁾ Die Reaktivität ist in wasserfreien Lösungsmitteln, wie sie hier zum Einsatz kommen, noch größer, denn Alkalifluoride verlieren durch Wasserstoffbrücken oder Koordination zum Kation einen Großteil ihrer Nukleophilie und Reaktivität. Sie haben eine extrem starke Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Je weniger Wasser das Lösungsmittel enthält und je größer das Gegenion ist, desto höher ist die Nukleophilie des F^- -Ions.^(147,148)

Die zu **SPES-a** und **SPES-d** vergleichbaren 1H -NMR- (Abbildung 23) und ^{19}F -NMR-Spektren (Abbildung 24) von **SPES-f** und **SPES-g** bestätigen die Vermutung, dass die hydrolytische Abspaltung von F^- -Ionen infolge der basischen Reaktionsbedingungen die hauptsächlich ablaufende Nebenreaktion ist und nicht die Spaltung der aktivierten Etherbindung in der Polymerhauptkette.

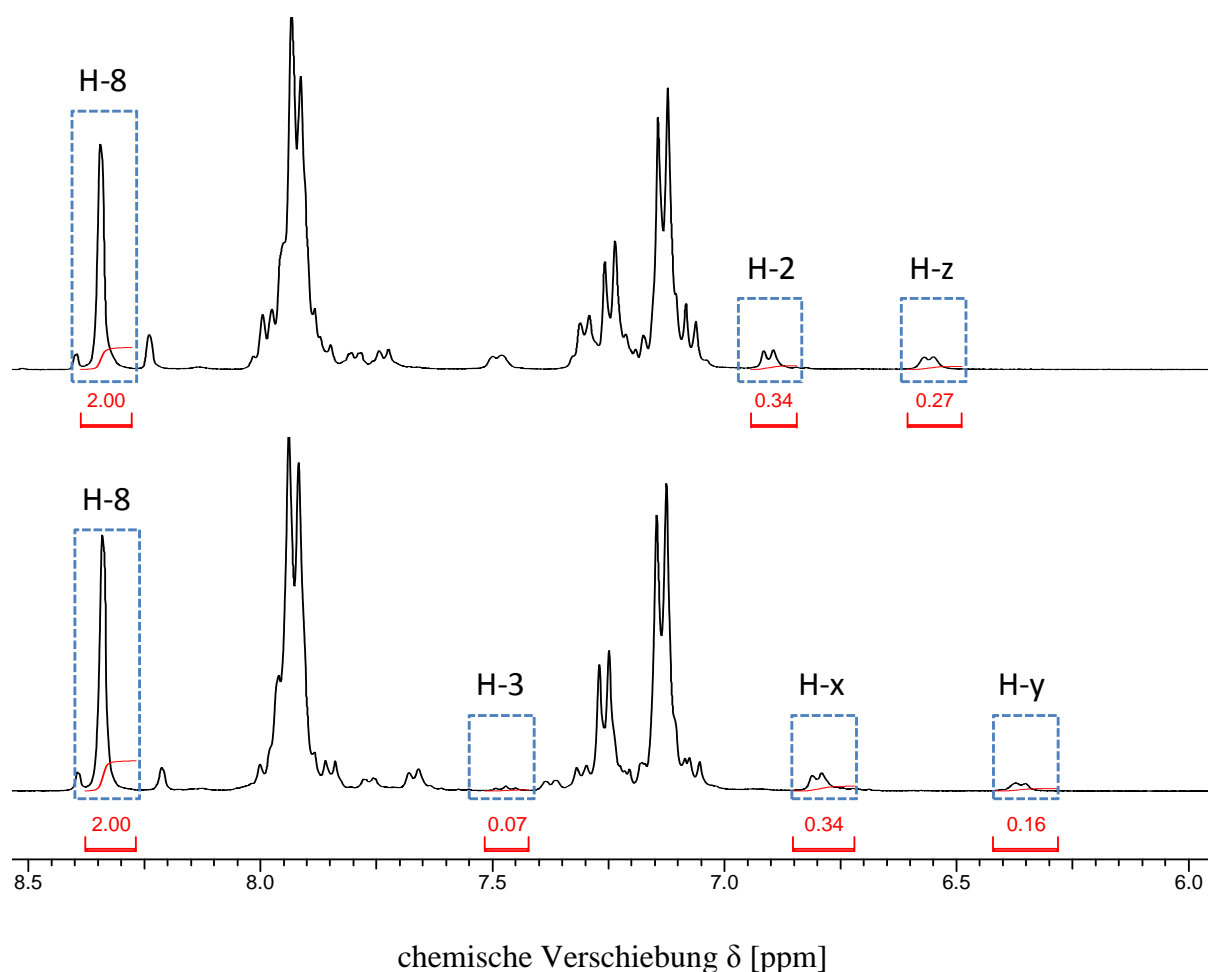


Abbildung 23: 1H -NMR von **SPES-f** (oben) und **SPES-g** (unten).

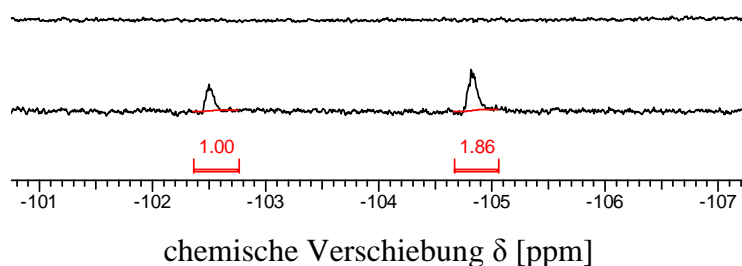


Abbildung 24: ^{19}F -NMR von **SPES-f** (oben), **SPES-g** (unten).

Das Zusatzsignal im ^{19}F -NMR-Spektrum bei **SPES-g** ($\delta = 104,92$ ppm) ist vermutlich auf die Abspaltung von Sulfonsäuregruppen (SO_3K) zurückzuführen (Abbildung 24). Ein Vergleich der für eine Modellverbindung mit ACD/Labs simulierten ^{19}F -chemischen Verschiebungen mit den experimentell erhaltenen Signalpeaks stützt die Annahme (Tabelle 5).

Tabelle 5: ^{19}F -chemische Verschiebungen der Modellverbindung (Simulation) und **SPES-g** (Experiment) im Vergleich.

Struktur der Modellverbindung	^{19}F -chemische Verschiebung δ [ppm]			
	Simulation ^a		Experiment ^b	
	F-1	F-2	F-1	F-2
	-105,0	-107,1	-102,61	-104,92

^a simuliert mit ACD/Labs (Version 10.02)

^b gemessen in $\text{DMSO-}d_6$

Zusammenfassung:

Gemäß den Signalintensitäten der verschiedenartigen Endgruppenprotonen sind trotz der stöchiometrischen Polykondensation ($n_{\text{BPS}} = n_{\text{SDFDPS}}$) lediglich Oligomere entstanden. Die azeotrope Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Reaktionssystem hat ebenfalls nicht zur Bildung hochmolekularer Polymere geführt. Die Versuchsergebnisse deuten auf die hydrolytische Abspaltung von aromatischen Fluorid-Ionen unter basischen Reaktionsbedingungen als Hauptursache hin.

5.1.4 Unsulfoiniertes *homo*-Poly(arylethersulfon) (PES)

Unsulfoinierte, hydrophobe Poly(arylethersulfon)e (**PES**) wurden hergestellt, um den Einfluss der Sulfonsäuregruppe (SO_3K) auf das Ausmaß der unerwünschten hydrolytischen Abspaltung von aromatischen Fluoratomen zu untersuchen. Bis auf die fehlende Sulfonsäuregruppe entspricht die Struktur von **PES** den Wiederholungseinheiten von **OH-SPES**, **F-SPES** und **SPES**. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche. Zur besseren Vergleichbarkeit zu den sulfoinierten Referenzverbindungen, wurde bei den Synthesen von **PES-a** und **PES-b** ebenfalls ein zwölf-facher Überschuss von K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 12 \cdot n_{\text{BPS}}$) eingesetzt.

Tabelle 6: Synthese von unsulfoinierten Poly(arylethersulfon)en (**PES**).

Prinzip	Versuch	$r^a = \frac{n(\text{BPS})}{n(\text{SDFDPS})}$	$I(\text{H-2})^b$	$I(\text{H-x})^b$	n_{Theorie}^c	n_{Praxis}^d
$n_{\text{SDFDPS}} = n_{\text{BPS}}$	PES-a	1	0,11	-	∞	37
$n_{\text{SDFDPS}} < n_{\text{BPS}}$	PES-b	0,9355	-	0,40	15	11

^a Molverhältnis der Monomere BPS und SDFDPS

^b Signalintensität I der Endgruppenprotonen H-2 und H-x

^c berechnete mittlere Kettenlänge

^d *via* $^1\text{H-NMR}$ ermittelte experimentelle mittlere Kettenlänge

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **PES-a** und **PES-b** sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Bestimmung der experimentellen mittleren Kettenlänge (n_{Praxis}) erfolgte ebenfalls anhand der Endgruppenanalyse *via* $^1\text{H-NMR}$ (Gleichung 22).

$$n_{\text{Praxis}} = \frac{\frac{I(\text{H-10})}{8}}{\frac{I(\text{H-2})}{4}} + 1 = \frac{\frac{8}{8}}{\frac{0,11}{4}} + 1 = \frac{8}{0,11} + 1 = 37,16 \approx 37 \quad (22)$$

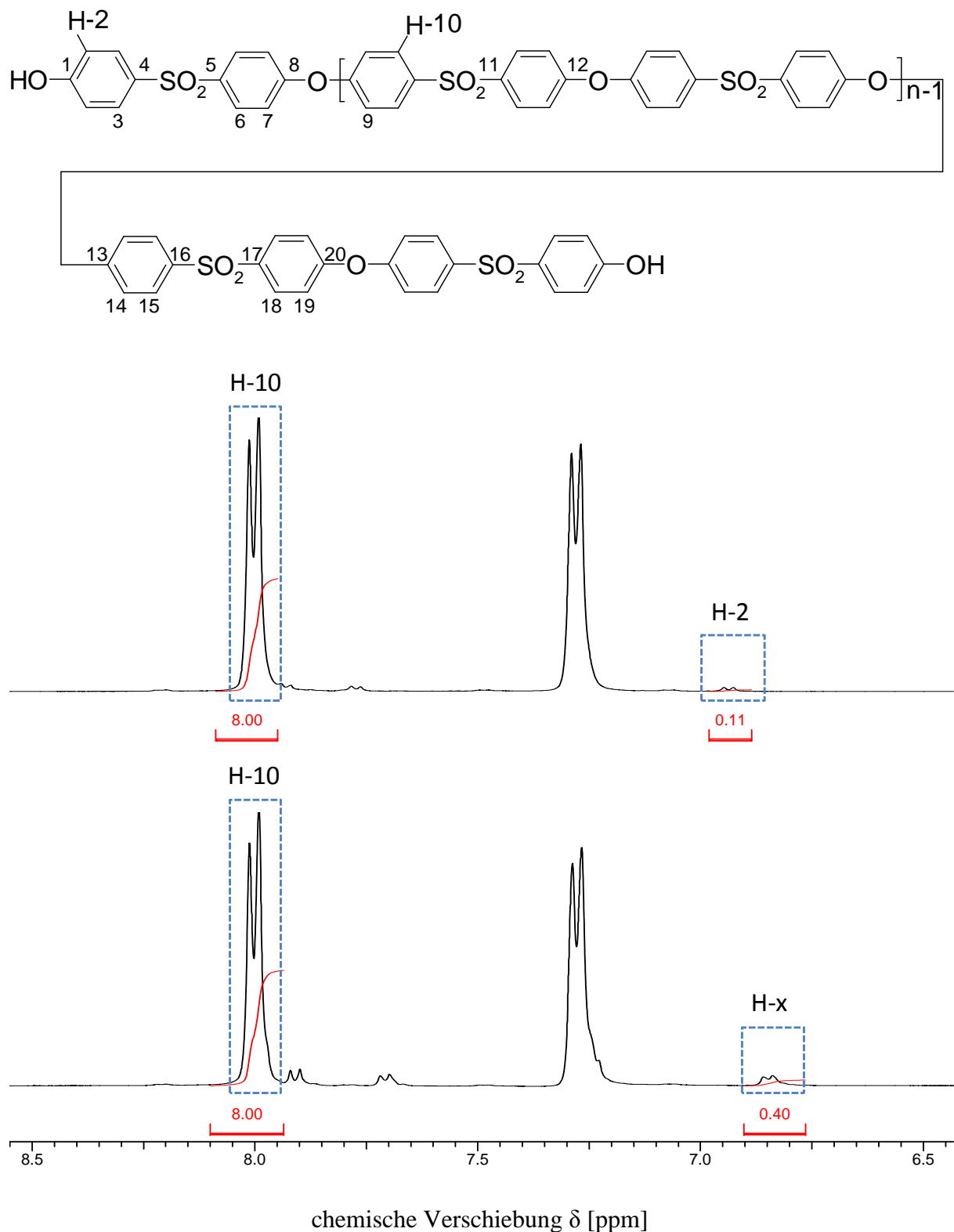


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ von **PES-a** (oben) und **PES-b** (unten)

Im Gegensatz zu den sulfonierten, hydrophilen Poly(arylethersulfon)en (**SPES**) ist es bei den nicht sulfonierten, hydrophoben Poly(arylethersulfon)en (**PES**) gelungen, hochmolekulare Produkte unter stöchiometrischen Polykondensationsbedingungen ($n_{\text{BPS}} = n_{\text{DFDPS}}$)

herzustellen. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wäre eine Steigerung des Molekulargewichts von **PES** zu erwarten, da die Fluoratome des hier verwendeten **DFDPS**-Monomers im Vergleich zum sulfonierten **SDFDPS** weniger stark aktiviert sind. Die Reaktivität der aromatischen Halogenatome hängt neben der Art des Halogenatoms selbst maßgeblich auch von der aktivierenden Gruppe ab.⁽¹⁴⁹⁾

5.1.5 Hydrolytische Stabilität von Arylfluoraten

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln erläutert, beschränkt sich die Problematik zu kurzer Polymerketten ($n_{\text{Praxis}} < n_{\text{Theorie}}$) ausschließlich auf die Synthese hydrophiler, sulfonierter Makromonomere und Polymere. Die Synthese hydrophober, unsulfonierter Verbindungen ist unproblematisch. Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass nicht hauptsächlich Wasser als konkurrierendes Nukleophil das Polymerkettenwachstum behindert, sondern dass die hydrolytische Abspaltung von F-Ionen als Nebenreaktion im Wesentlichen auf die basischen Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist (Abbildung 26).

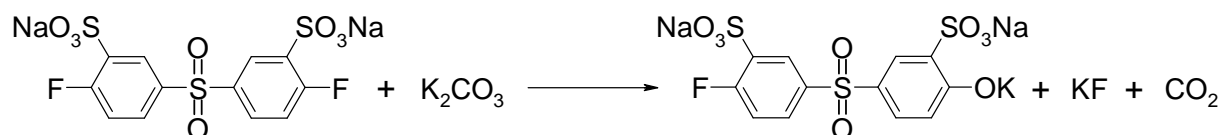


Abbildung 26: Hydrolytische Abspaltung von F-Ionen als Nebenreaktion.

Mit dem Ziel, die Gültigkeit der Annahme zu überprüfen, wurden Untersuchungen zur hydrolytischen Stabilität von Fluoraten an Arylmonomeren durchgeführt. Der Einfluss von induktiven und mesomeren Effekten auf die hydrolytische Stabilität von F-Atomen wurde an den Monomeren *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**), 4,4'-Difluorodiphenylsulfon (**DFDPS**) und Decafluorobiphenyl (**DFBP**) untersucht. Die Monomere wurden jeweils in NMP über die Dauer von 24 Stunden bei einer Temperatur von 130 °C einem 12-fachen Überschuss an K_2CO_3 ausgesetzt. Erwartungsgemäß sollte die Hydrolyse durch elektronenziehende Akzeptorsubstituenten ($-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_3\text{Na}$) am aromatischen Ring begünstigt werden, da diese die Elektronendichte des Rings herabsetzen, was den Angriff von Nukleophilen begünstigt.

Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass die hydrolytische Abspaltung von F-Ionen ausschließlich bei **SDFDPS (1)** eintritt. Bei **DFBP (3)** wirken lediglich elektronenziehende, induktive (-I) Effekte, so dass es hier zu keiner F⁻-Abspaltung kommt. I-Effekte sind grundsätzlich schwächer als M-Effekte. Bei **DFDPS (2)** wirkt zum -I-Effekt der F-Atome zusätzlich der mesomere (-M) Effekt der Sulfongruppe (-SO₂-). Allerdings führt erst der zusätzliche -M-Effekt der Sulfonsäuregruppe (SO₃Na) des **SDFDPS (1)** zur Abspaltung der endständigen F-Atome (Abbildung 27).

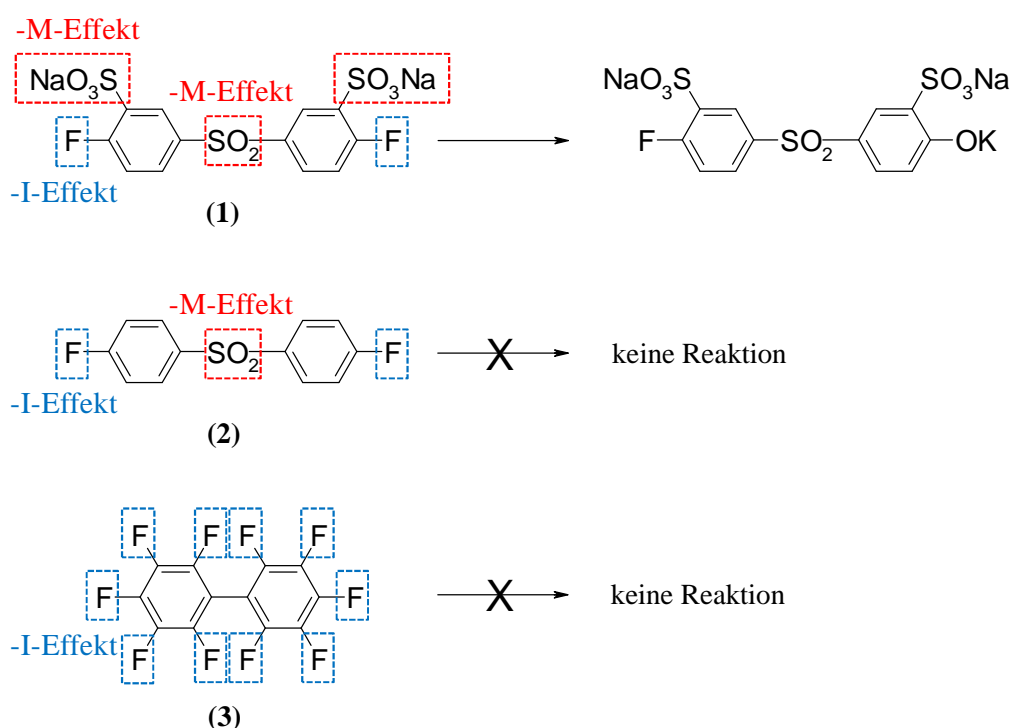


Abbildung 27: Untersuchung der hydrolytischen Stabilität an den Monomeren *di*-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat **(1)**, 4,4'-Difluorodiphenylsulfon **(2)** und Decafluorobiphenyl **(3)**.

In Abbildung 28 sind die ¹H-NMR-Spektren des Monomers **SDFDPS** vor und nach dem hydrolytischen Stabilitätstest dargestellt. Die zusätzlichen Signale im ¹H-NMR-Spektrum (A, B und C) des Produkts nach dem Test, sind dem infolge der hydrolytischen F⁻-Abspaltung als Nebenreaktion hervorgegangenem *di*-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SBPS**) Monomer zuzuordnen.

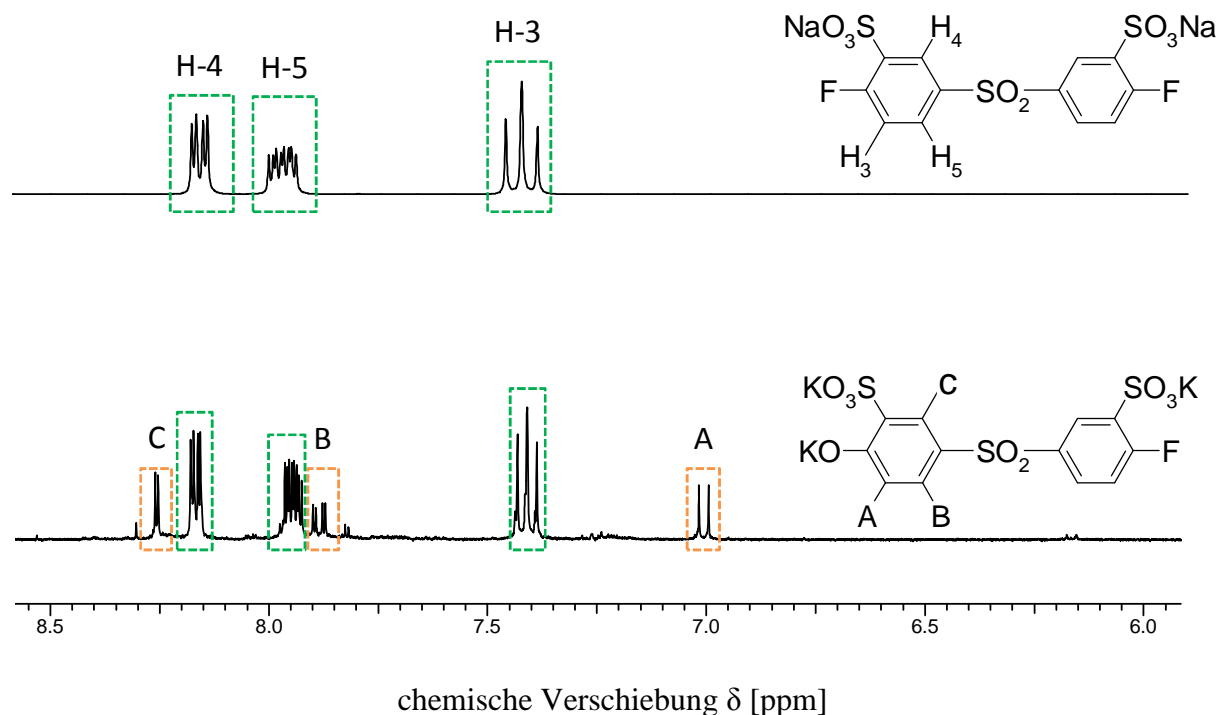


Abbildung 28: ¹H-NMR-Spektren in DMSO-d₆ von **SDFDPS** vor (unten) und nach (oben) dem hydrolytischen Stabilitätstest.

Gestützt wird die Aussage durch die in Abbildung 29 dargestellten ¹H-NMR-Spektren des **SBPS**-Monomers, welches eigens als Referenzsubstanz zur abschließenden Beweisführung synthetisiert worden ist. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das **SBPS**-Monomer ebenfalls dem Hydrolysetest unterzogen und in das Kaliumsalz überführt. Das Aufspaltungsmuster der Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum des Monomers **SBPS** ist mit den Zusatzsignalen A, B und C im ¹H-NMR-Spektrum von **SDFDPS**-nach-dem-Test identisch.

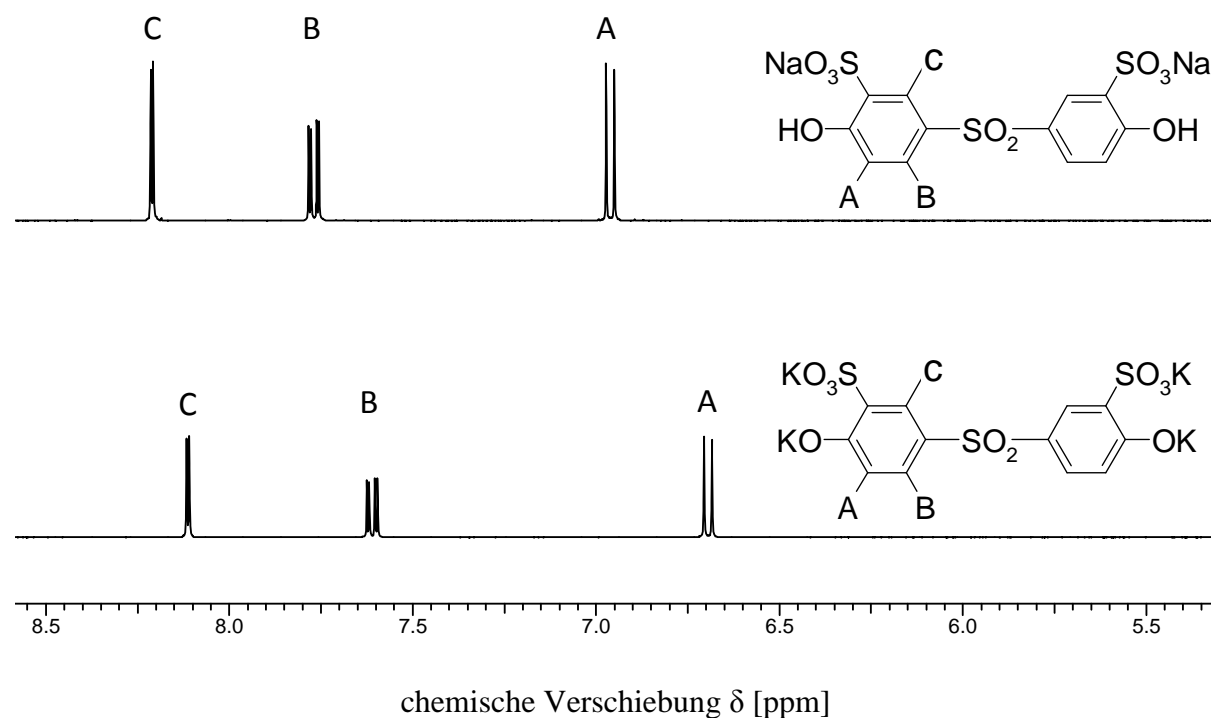
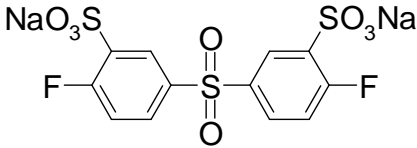
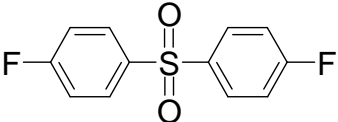
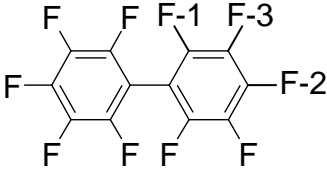


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektren in D₂O von **SBPS** vor (oben) und nach (unten) dem hydrolytischen Stabilitätstest.

Carter et al. haben gezeigt, dass die Monomerreaktivität sich mittels der ¹⁹F-Spektroskopie ermitteln lässt. Die ¹⁹F-chemische Verschiebung wird durch die Elektronendichte des C-Atoms beeinflusst, an welches das Fluoratom gebunden ist. Der Betrag der ¹⁹F-chemischen Verschiebung korreliert mit dem Ausmaß der Aktivierung von Arylfluoriden durch verschiedene elektronenziehende Gruppen. Es wird angenommen, dass der Betrag der ¹⁹F-chemischen Verschiebung proportional zur Aktivierungsenergie der Substitutionsreaktion ist. Je niedriger die chemische Verschiebung, umso schwächer die Reaktivität der Monomere bei gleichzeitig geringeren relativen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktivität von Arylfluoriden wird ebenfalls durch sterische Effekte beeinflusst.⁽¹⁵⁰⁾

Tabelle 7 beinhaltet die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen der Monomere **SDFDPS**, **DFDPS** und **DFBP** an denen hydrolytische Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt worden sind. Gemäß Carter et al., sind dem zufolge die Fluoratome des Monomers **SDFDPS** aufgrund der niedrigsten ¹⁹F-chemischen Verschiebung (-97,9 ppm) am stärksten aktiviert. Belegt wurde die Annahme durch die Ergebnisse der hydrolytischen Stabilitätstests. Die hydrolytische Abspaltung von F-Ionen unter den basischen Reaktionsbedingungen konnte ausschließlich bei dem Monomer **SDFDPS** festgestellt werden. Die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie ist demnach ein wertvolles Mittel zur Evaluation der hydrolytischen Stabilität von Arylfluoraten.

Tabelle 7: ^{19}F -chemische Verschiebungen von verschiedenen Monomeren.

Monomer	Struktur	δ^a [ppm]
SDFDPS (<i>di</i> -Natrium- 4,4'-difluorodiphenylsulfon- 3,3'-disulfonat)		-97,9 ^b
DFDPS (4,4'-Difluorodiphenylsulfon)		-104,1 ^c -100,0 ^b
DFBP (Decafluorobiphenyl)		F-1 = -138,7 ^b F-2 = -150,0 ^b F-3 = -160,1 ^b

^a chemische Verschiebung der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum

^b gemessen, DMSO-d_6

^c Literatur⁽¹⁵⁰⁾, DMSO-d_6

5.1.6 Entwicklung einer neuen Synthesemethode durch Modifizierung der Carothers-Gleichung

Die bifunktionelle, nicht-stöchiometrische Polykondensation von A-A und B-B Monomeren zur Herstellung von telechelen Makromonomeren definierter Kettenlängen basiert auf der Carothers-Gleichung (Gleichung 23).^(151,152) Es gilt, dass das Verhältnis (r) der Anzahl an A-A zu B-B-Molekülen kleiner eins beträgt ($r < 1$).

$$X_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} = \frac{1+r}{(1-r)+2r(1-p)} \quad (23)$$

Wird ein Umsatz von 100% ($p = 1$) angenommen, so vereinfacht sich die Formel zu Gleichung 24.⁽¹⁵³⁾

$$X_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (24)$$

Bei einem A-B System entspricht der Polymerisationsgrad (X_n) der Anzahl an Repetiereinheiten (DP). Bei einem A-A/B-B System gilt die Beziehung $X_n = 2 \cdot DP$, da sich der Polymerisationsgrad auf die Grundbausteine pro Molekül und nicht auf die Zahl der Repetiereinheiten bezieht.⁽⁴³⁾

Durch Umformen der Gleichung 24 kann das stöchiometrische Verhältnis r der funktionellen Gruppen (OH und F) zueinander ermittelt werden, das zum Aufbau OH-terminierter, telecheler Makromonomere (**OH-SPES**), definierter mittlerer Kettenlängen (n_{Theorie}), benötigt wird.

$$r = \frac{X_n - 1}{X_n + 1} = \frac{n_F}{n_{OH}} = \frac{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 - 1}{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 + 1} \quad (25)$$

Werden die gewünschte mittlere Kettenlänge (n_{Theorie}) und die Stoffmenge des OH-terminierten Monomers (n_{OH}) festgelegt, so errechnet sich die Stoffmenge des F-terminierten Monomers (n_F) entsprechend der Carothers-Gleichung wie folgt:

$$n_F = r \cdot n_{OH} = \left(\frac{X_n - 1}{X_n + 1} \right) \cdot n_{OH} = \left(\frac{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 - 1}{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 + 1} \right) \cdot n_{OH} \quad (26)$$

Wie in Kapitel 5.1 erläutert, bestand eine große Diskrepanz zwischen den experimentellen und berechneten mittleren Kettenlängen. In den darauffolgenden Unterkapiteln konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass infolge der hydrolytischen Abspaltung von F-Ionen des eingesetzten **SDFDPS**-Monomers als Nebenreaktion, die experimentellen mittleren Kettenlängen kleiner waren als berechnet ($n_{\text{Praxis}} < n_{\text{Theorie}}$). Das stöchiometrische Verhältnis der Monomere zueinander wird durch die Nebenreaktion verändert. Aus der experimentellen mittleren Kettenlänge lässt sich die durch die Nebenreaktion verbrauchte Molmenge an **SDFDPS** (n_F^*) wie folgt errechnen (Gleichung 27).

$$n_F^* = \left[\left(\frac{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 - 1}{n_{\text{Theorie}} \cdot 2 + 1} \right) - \left(\frac{n_{\text{Praxis}} \cdot 2 - 1}{n_{\text{Praxis}} \cdot 2 + 1} \right) \right] \cdot n_{\text{OH}} \quad (27)$$

Die für die Synthese von OH-terminierten, telechelen Makromonomeren (**OH-SPES**) mit definierten Kettenlängen erforderliche Stoffmenge des **SDFDPS**-Monomers ($n_{F \text{ gesamt}}$) ergibt sich folglich aus Gleichung 28.

$$n_{F \text{ gesamt}} = n_F + n_F^* \quad (28)$$

Durch die Erweiterung der Carothers-Gleichung ist es gelungen, ein höher molekulares sulfoniertes, hydrophiles Poly(arylethersulfon) mit höherem Molekulargewicht herzustellen. Durch Zugabe der zusätzlichen Stoffmenge an **SDFDPS** (n_F^*), besteht die Gefahr der Bildung von F-terminierten Ketten, weshalb bei der Synthese von OH-terminierten Makromonomeren eine exakte stöchiometrische Einwaage von $n_{F \text{ gesamt}}$ unbedingt erforderlich ist (Abbildung 30).

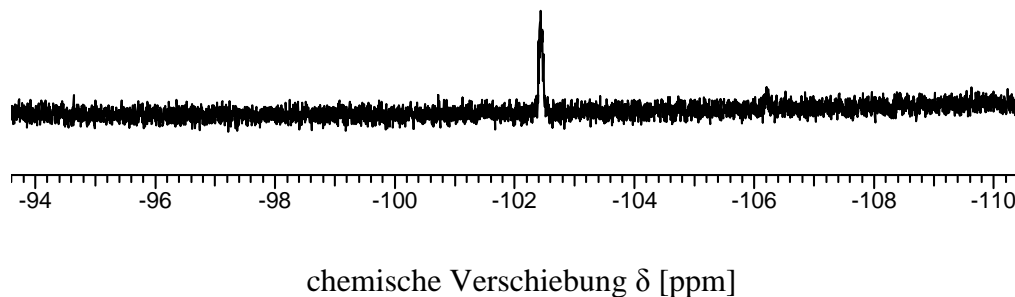


Abbildung 30: ^{19}F -NMR-Spektrum von **OH-SPES-n**.

Bei der Synthese von **OH-SPES-k** wurde die herkömmliche Gleichung von Carothers (Gleichung 20) angewandt, während die Synthese von **OH-SPES-n** nach der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Carothers-Gleichung (Gleichung 23) erfolgte. Das bei **OH-SPES-n** fehlende Protonensignal der Endgruppenprotonen H-2 belegt die gegenüber **OH-SPES-k** erzielte Kettenlängenverlängerung (Abbildung 31).

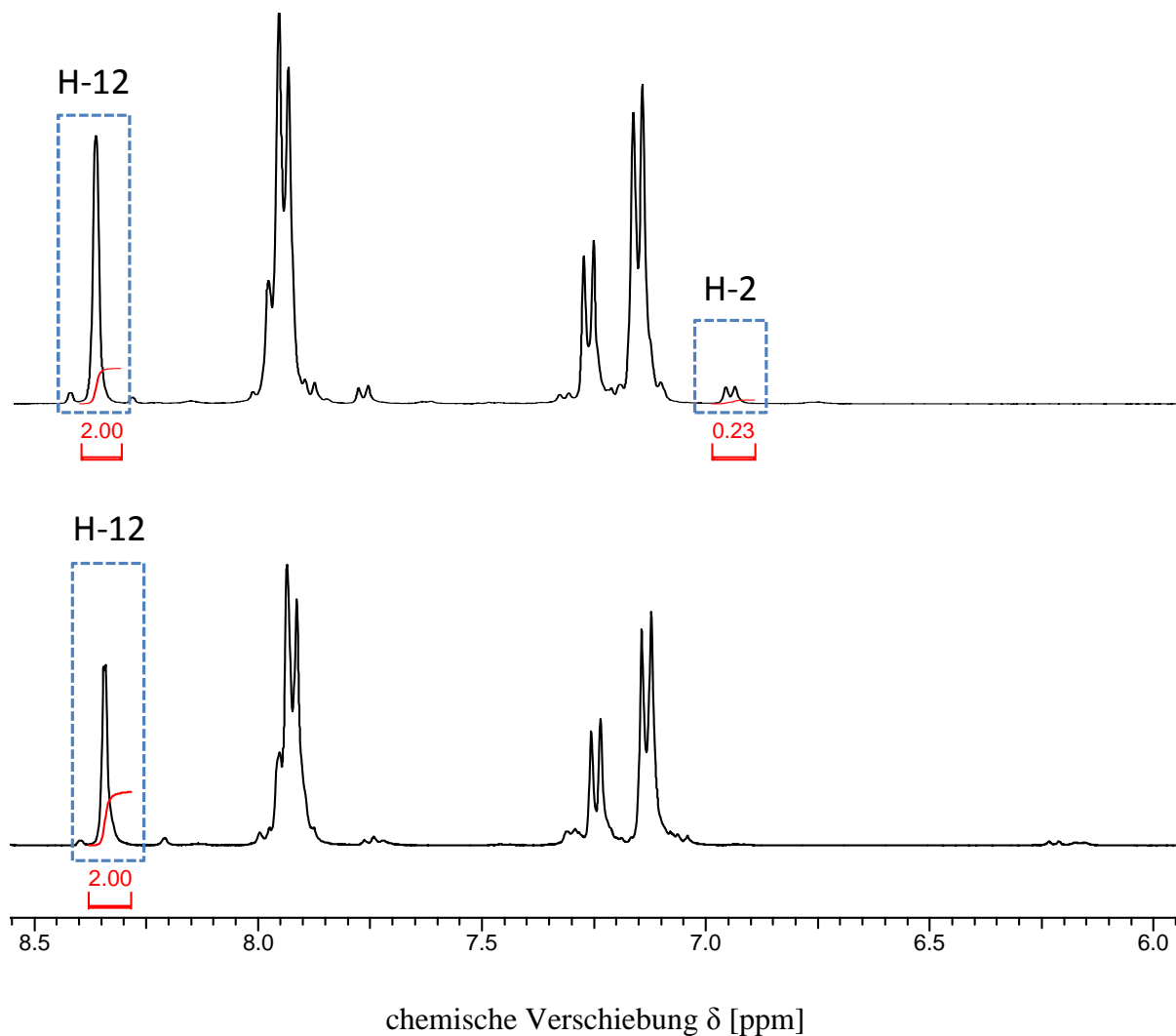


Abbildung 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **OH-SPES-n** (unten) und **OH-SPES-k** (oben).

5.1.7 Zusammenfassung

Die klassische Polykondensationstheorie basiert hauptsächlich auf den Arbeiten von Carothers^(6,7) und Flory^(8,9). Die Kettenlänge, beziehungsweise das Molekulargewicht von telechelen Makromonomeren und Polymeren können über das stöchiometrische Verhältnis der bifunktionellen Monomere gezielt eingestellt werden. Dieses Prinzip wird bei der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren angewandt. Telechelen Makromonomere definierter Kettenlängen werden als Präkursoren hergestellt und in einem weiteren Reaktionsschritt zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren gekoppelt.

Das höchste Molekulargewicht linearer Polymere wird theoretisch durch eine exakte Stöchiometrie (Äquimolarität) der bifunktionellen Monomere erzielt. Allerdings kann unter

bestimmten Voraussetzungen der Überschuss eines Monomers zu Produkten mit höheren Molekulargewichten führen als eine perfekte Stöchiometrie.⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾ Im Folgenden werden drei Gründe für ein höheres Molekulargewicht unter nicht-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen aufgeführt.⁽¹⁵⁷⁾

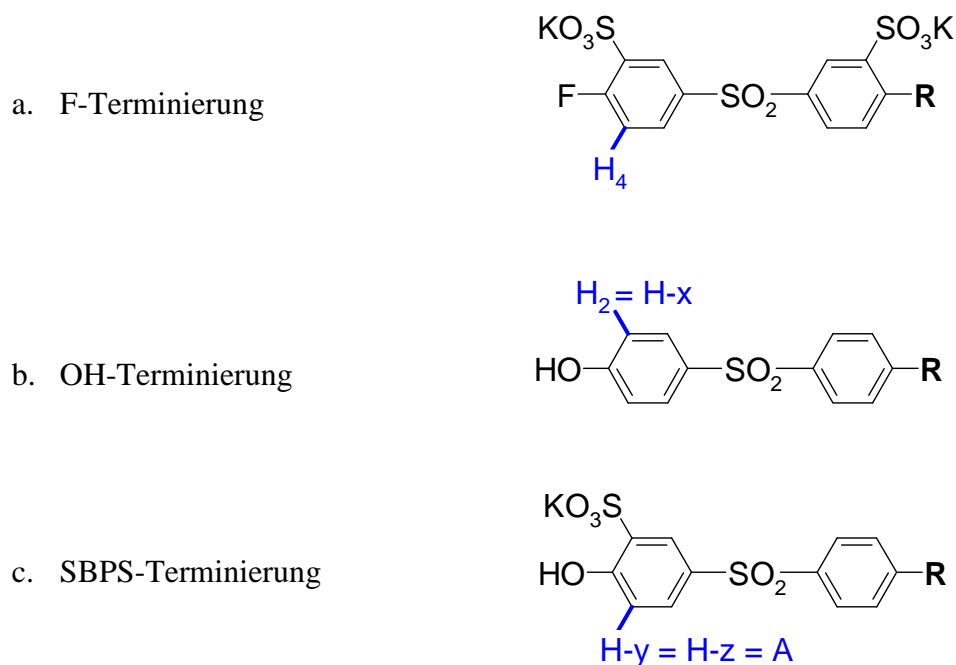
1. Nebenreaktionen eines Monomers, welche das Kettenwachstum nicht signifikant beeinträchtigen, aber die Stöchiometrie im Reaktionsgemisch verändern.
2. Physikalische Gründe, die ein Monomer daran hindern, vollständig am Kettenwachstum teilzunehmen.
3. Zweistufige Kettenwachstumskinetik mit der Bildung eines Zwischenprodukts mit einer im Vergleich zu den Monomeren höheren Reaktivität.

Bei der Synthese von hydrophilen, sulfonierten, telechelen Makromonomeren hat sich herausgestellt, dass die experimentellen mittleren Kettenlängen kürzer waren als theoretisch berechnet. Die im Zuge dessen durchgeführten Untersuchungen haben die hydrolytische Abspaltung von endständigen, aromatischen Fluorid-Ionen als Nebenreaktion identifiziert. Das aus der Bildung von inaktiven Endgruppen resultierende stöchiometrische Missverhältnis an funktionellen Gruppen hatte niedrigmolekulare, kurzkettige Produkte zur Folge. Die kettenlängenreduzierende Nebenreaktion tritt nicht beim unsulfonierten 4,4'-difluorodiphenylsulfon (**DFDPS**), sondern ausschließlich beim sulfonierten di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) auf. Das **SDFDPS**-Monomer ist bei der Entwicklung von alternativen, protonenleitenden Membranmaterialien für den Einsatz in Brennstoffzellen weit verbreitet.^(45,69,70,158-167)

Durch die in dieser Arbeit entwickelte Modifizierung der Carothers-Gleichung ist es gelungen, ein sulfoniertes, hydrophiles Poly(arylethersulfon) mit höherem Molekulargewicht herzustellen. Das infolge der Nebenreaktion bedingte stöchiometrische Ungleichgewicht wurde durch einen definierten Überschuss an **SDFDPS** kompensiert. Mithilfe der nicht-stöchiometrischen Polykondensation ist es schließlich gelungen, ein Produkt mit einem höheren Molekulargewicht herzustellen als es mit der stöchiometrischen Polykondensation möglich war. Darüber hinaus kann der hier formulierte Lösungsansatz auch auf andere sulfonierte, aktivierende Gruppen (-SO₂-, -CO-, -PO-, etc.) enthaltende Difluoromomere angewendet werden.

Die Identitäten der verschiedenartigen Endgruppenprotonen (H-x, H-y, H-z) konnten unter Inbetrachtziehung aller Versuchsergebnisse sowie durch einen Spektrenvergleich festgestellt

werden. Insgesamt wird zwischen drei unterschiedlich terminierten Ketten (a.-c.) unterschieden:



5.2 Synthese und Charakterisierung der teilfluorierten, sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere

Teilfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere unterschiedlicher Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) und Sulfonierungsgrade (SD) werden durch Kopplung von hydrophilen und hydrophoben Makromonomeren synthetisiert. Die Kettenlängen der Makromonomere (n_{phil} und m_{phob}) als auch die Struktur des hydrophoben Blocks werden variiert. Das Ziel ist es, den Einfluss der Parameter IEC, SD, n_{phil} und m_{phob} auf die Polymer- und Membraneigenschaften zu untersuchen. Die tatsächlichen mittleren Kettenlängen der zu koppelnden hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben (m_{phob}) Oligomere werden vorab mittels ^1H - beziehungsweise ^{19}F -NMR-Endgruppenanalyse ermittelt. ^(168,169) Die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere werden in Abhängigkeit der Struktur des hydrophoben Blocks als **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere klassifiziert. **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere zeichnen sich durch die fluorierte **BPAF**-Einheit (2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan) im hydrophoben Block aus, während **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere die nicht fluorierte, voluminöse **BPF**-Einheit (9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluoren) im hydrophoben Block beinhalten.

5.2.1 Hydrophile und hydrophobe telechele Makromonomere

Die mittleren Kettenlängen der hydrophilen telechelen Makromonomere (n_{phil}) werden wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, mittels $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse ermittelt. Darüber hinaus wird die Abspaltungstemperatur ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$) der SO_3H -Gruppen mittels TGA-FTIR bestimmt. Allerdings kann eine Abhängigkeit der $T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ von n_{phil} nicht festgestellt werden (Tabelle 8). Wie bei Polymeren mit einer großen Anzahl an ionischen Gruppen oder stark vernetzten Systemen üblich, kann bei den hydrophilen Makromonomeren (**OH-SPES**) eine unterhalb der Zersetzungstemperatur liegende Glasübergangstemperatur nicht detektiert werden.⁽¹⁷⁰⁾ Die elektrostatischen Kräfte zwischen den gebundenen Ionen der Polymerkette (SO_3^-) und den Gegenionen (H^+ , K^+), reduzieren die Kettenbeweglichkeit und führen zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur.⁽¹⁷⁰⁾

Tabelle 8: Desulfonierungstemperatur ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$) in Abhängigkeit der experimentellen mittleren Kettenlänge (n_{phil}) der hydrophilen, OH-terminierten telechelen Makromonomere (**OH-SPES**).

Versuch	$n_{\text{phil, Theorie}}^{\text{a}}$	$n_{\text{phil, Praxis}}^{\text{b}}$	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ [°C]
OH-SPES-a	5	7	412
OH-SPES-b	10	8	411
OH-SPES-c	15	13	388
OH-SPES-d	25	12	403
OH-SPES-e	35	18	409

^a berechnete mittlere Kettenlänge

^b Kettenlänge experimentell *via* $^1\text{H-NMR}$ ermittelt

Die mittleren Kettenlängen der hydrophoben telechelen Makromonomere (m_{phob}) werden anhand der $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren ermittelt (Abbildung 32 und 33). Für **BPAF**-Makromonomere gilt: Die Signalintensität des Hauptkettenfluoratoms F-14 wird gemäß dessen Anzahl in der Wiederholungseinheit auf $I(\text{F-14}) = 6$ normiert (Abbildung 32).

Als Grundlage für die Endgruppenanalyse *via* ^{19}F -NMR dient das Integralverhältnis des endständigen Fluoratoms F-1 des Nonafluorbausteins zum F-16 der Repetiereinheit in der Hauptkette, welches *ortho*-ständig zur Etherbindung gebunden ist.⁽¹⁷¹⁾ Die entsprechenden Signalintensitäten werden jeweils durch die Anzahl der signalverursachenden Fluoratome dividiert (Gleichung 29).⁽¹⁷²⁾

$$m_{\text{Praxis}} = \frac{\frac{I(\text{F-7, F-16}) - I(\text{F-2})}{4}}{\frac{I(\text{F-1})}{2}} + 1 = 5,94 \approx 6 \quad (29)$$

Bei **BPF**-Makromonomeren (Abbildung 33) wird m_{Praxis} entsprechend Gleichung 30 bestimmt.

$$m_{\text{Praxis}} = \frac{\frac{I(\text{F-7, F-21}) - I(\text{F-2})}{4}}{\frac{I(\text{F-1})}{2}} + 1 = 13,17 \approx 13 \quad (30)$$

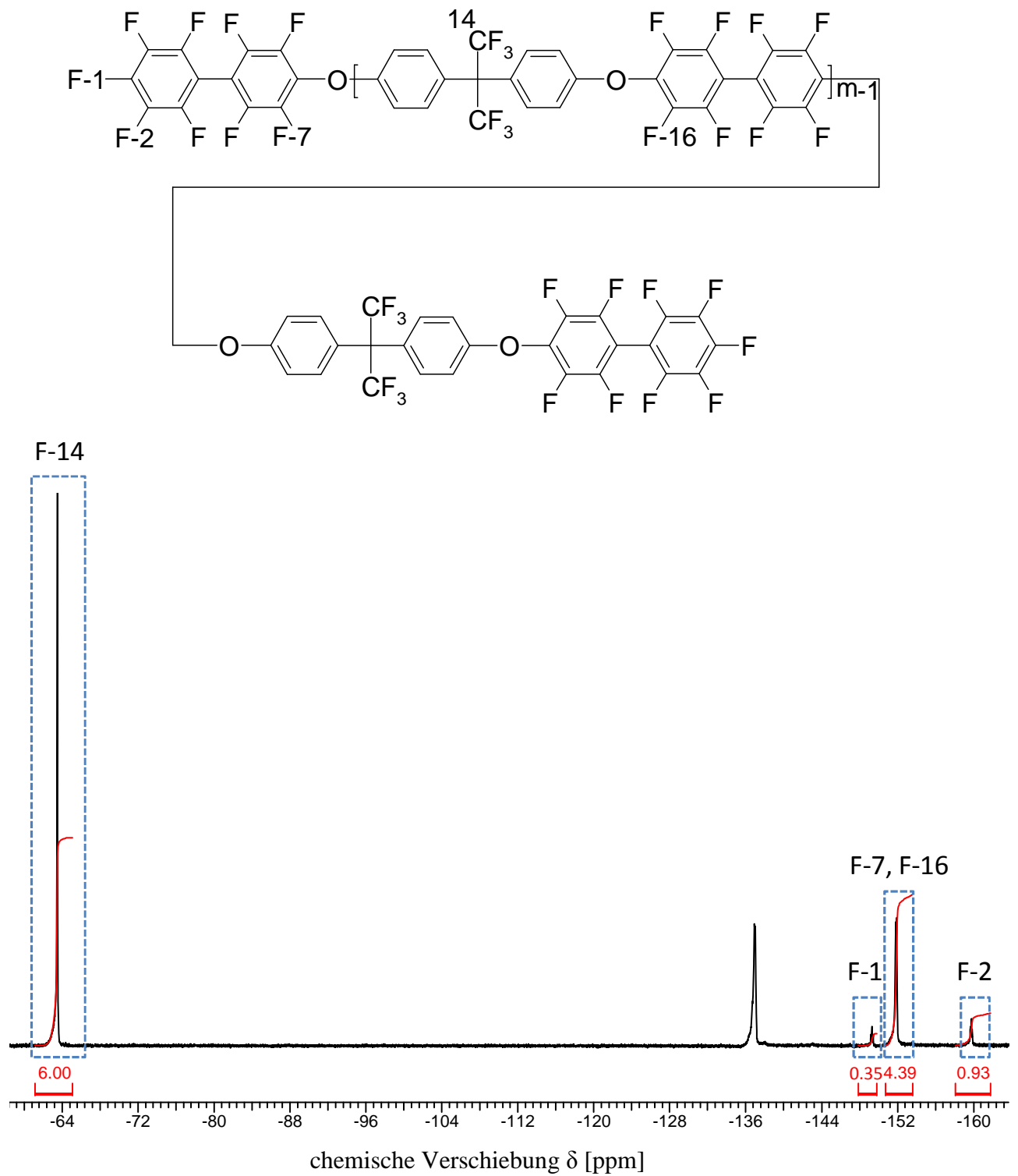


Abbildung 32: ^{19}F -NMR-Spektrum eines hydrophoben BPAF-Makromonomers.

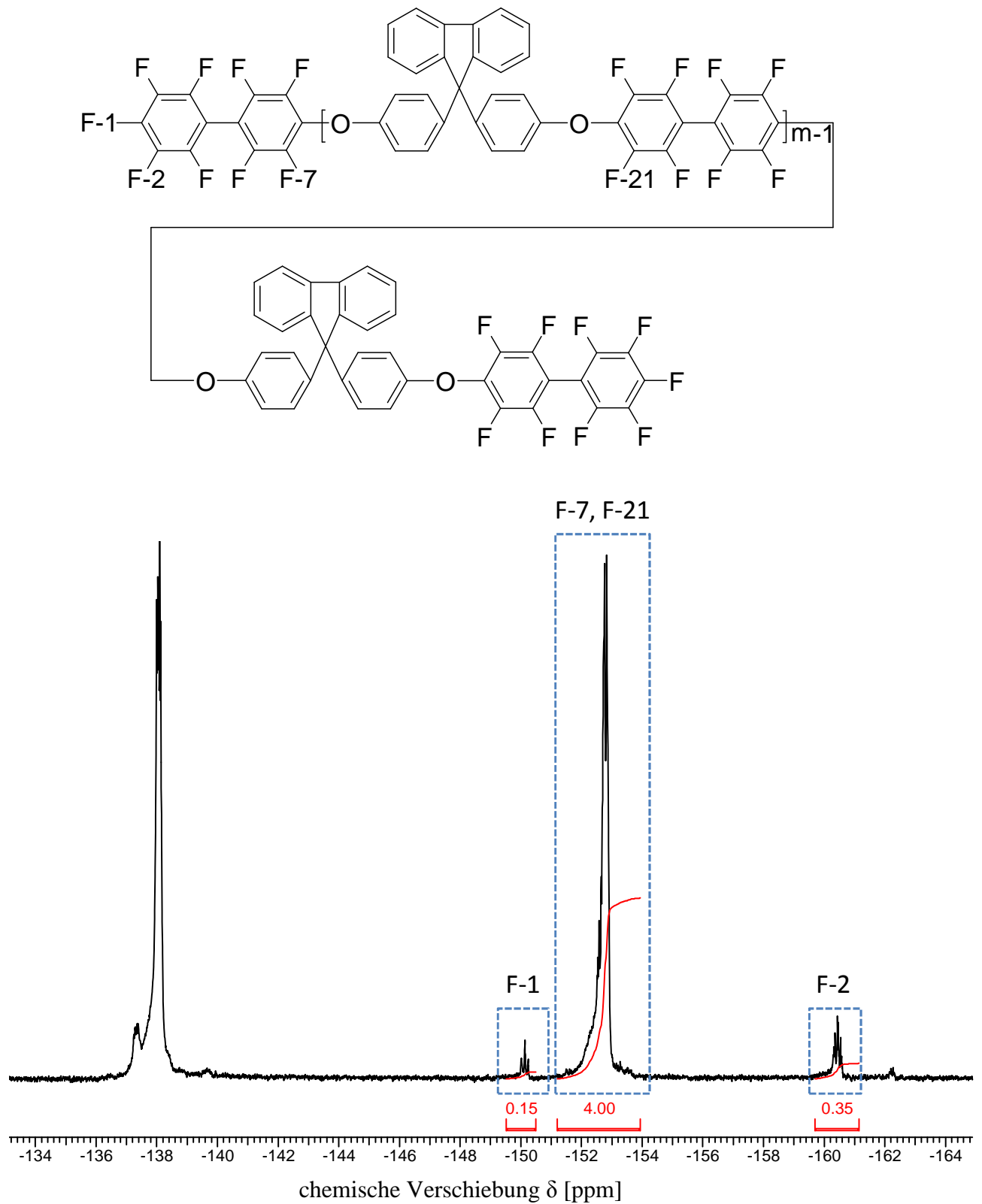


Abbildung 33: ^{19}F -NMR-Spektrum von BPF-b.

Die Endgruppenanalyse *via* ^{19}F -NMR ist nur eingeschränkt durchführbar. Bei einer theoretisch mittleren Kettenlänge (m_{Theorie}) von 25 oder 35 Repetiereinheiten ist eine Molekulargewichtsbestimmung *via* NMR-Spektroskopie aufgrund fehlender Endgruppensignale nicht möglich (Tabelle 9).

Die Glasübergangstemperatur (T_g) der hydrophoben **BPAF**- und **BPF**-Makromonomere wird wie in Kapitel 6.4.7 erläutert, mittels DSC bestimmt (Tabelle 9). Es ist bekannt, dass die T_g bei Polymeren vom Molekulargewicht abhängt.⁽¹⁷³⁾ Die T_g steigt mit dem Molekulargewicht an und nähert sich bei hohen Molekulargewichten asymptotisch einem Grenzwert, vorausgesetzt, die Endgruppen sind chemisch mit den Mittelgruppen der Hauptkette identisch (Eigenendgruppen). Eigenendgruppen einer Polymerkette haben im Vergleich zu den Mittelgruppen der Repetiereinheit aufgrund ihres größeren freien Volumens eine niedrigere T_g und wirken somit als Weichmacher. Die T_g nimmt folglich mit abnehmendem Molekulargewicht, beziehungsweise mit steigender Anzahl an Eigenendgruppen ab, wie eigene Messungen bestätigen (Tabelle 9).⁽¹⁷⁴⁾

Die Flexibilität der Hauptkette ist eine der wichtigsten Einflussgrößen auf die T_g .⁽¹⁵¹⁾ Aufgrund der voluminösen 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluoren-Einheit besitzen hydrophobe **BPF**-Makromonomere eine höhere T_g als die **BPAF**-Makromonomere. Letztere weisen angesichts ihrer 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan)-Einheit eine größere Kettenflexibilität auf.

Tabelle 9: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g) von der experimentellen mittleren Kettenlänge (m_{Praxis}) der hydrophoben telechelen **BPAF**- und **BPF**-Makromonomere.

m_{Theorie}^a	BPAF-Typ			BPF-Typ		
	Versuch	m_{Praxis}^b	T_g^c [°C]	Versuch	m_{Praxis}^b	T_g^c [°C]
5	BPAF-a	3	141,6	BPF-a	4	199,0
10	BPAF-b	10	159,6	BPF-b	12	230,9
15	BPAF-c	6	167,3	BPF-c	12	247,4
25	BPAF-d	-*	178,4	BPF-d	-*	260,3
35	BPAF-e	-*	181,9	BPF-e	-*	264,7

^a berechnete mittlere Kettenlänge

^b mittlere Kettenlänge *via* ^{19}F -NMR ermittelt

^c Glasübergangstemperatur *via* DSC ermittelt

* Endgruppenanalyse *via* NMR nicht möglich

5.2.2 Teilfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere

Im Rahmen dieser Arbeit werden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere unterschiedlicher Struktur und mittlerer Kettenlängen der hydrophilen und hydrophoben Blöcke synthetisiert. In Abhängigkeit der Struktur des hydrophoben Blocks wird zwischen **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschieden (Abbildung 34). Der Fokus dieses Unterkapitels liegt sowohl in der Synthese als auch in der Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren und ihren resultierenden Membranen. Das Ziel ist es, den Einfluss verschiedener Parameter auf die Polymer- und Membraneigenschaften zu untersuchen und letztlich die Eignung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen als Alternativmaterialien für den Einsatz in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) zu prüfen.

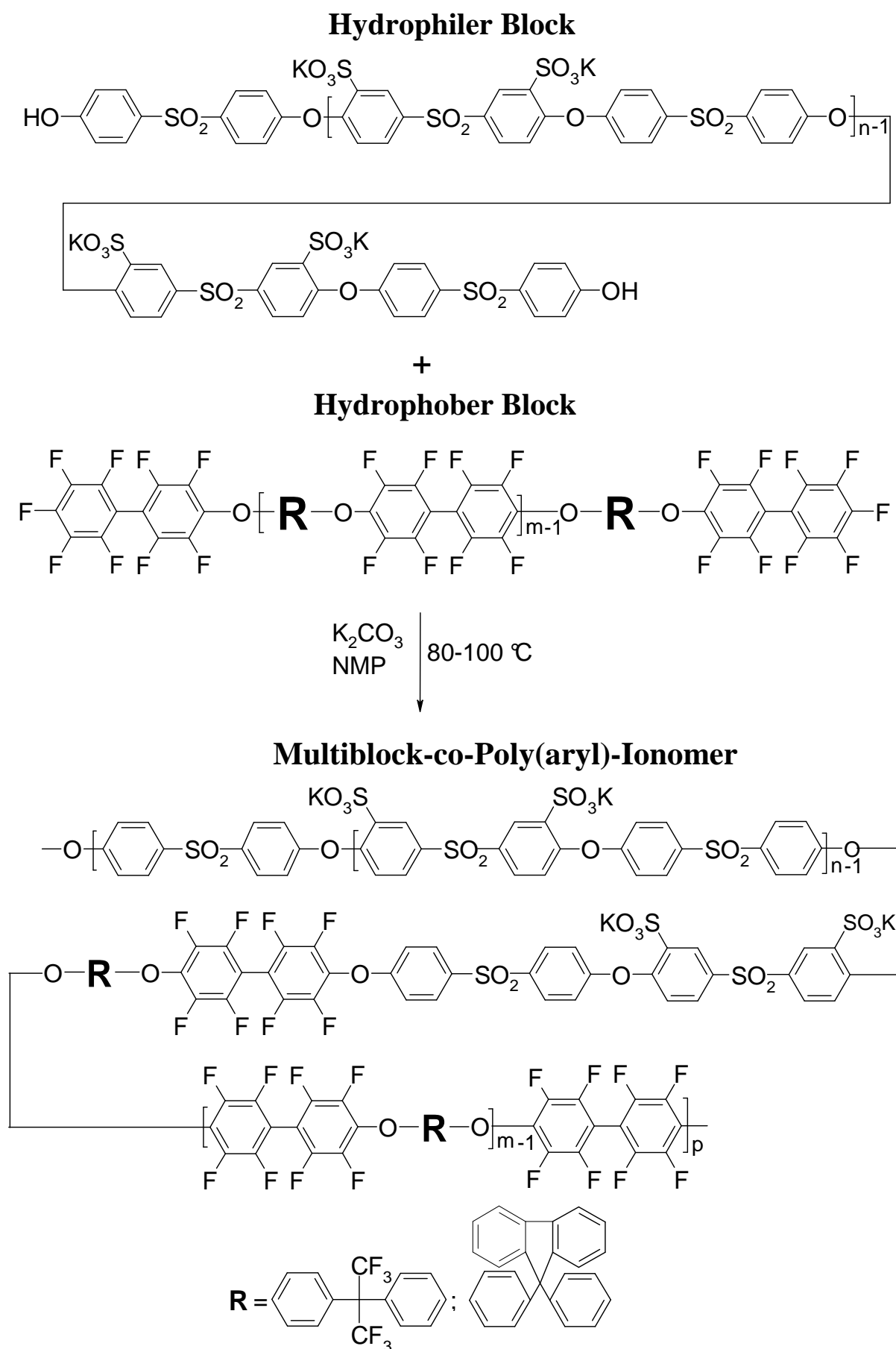


Abbildung 34: Strukturübersicht der synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

5.2.2.1 Vorversuche

Der Einfluss der mittleren Kettenlängen der Makromonomere (n_{phil} und m_{phob}) auf die Polymer- und Membraneigenschaften der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere wird durch Variation von n_{phil} und m_{phob} untersucht. Darüber hinaus wird das Molverhältnis der Makromonomere (r) variiert (Tabelle 10).

Bei der Polykondensation gilt grundsätzlich, dass die Synthese von hochmolekularen Polymeren eine perfekte Stöchiometrie der Makromonomere erfordert ($r = 1$).⁽¹⁵¹⁾ Allerdings ist eine Äquimolarität der Makromonomere bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren aus praktischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Aufgrund der von der Nonafluor-Endgruppe des hydrophoben Blocks ausgehenden Vernetzungsfahr, ist bei der Kopplung der OH-terminierten, hydrophilen und F-terminierten, hydrophoben Makromonomere neben der stöchiometrischen Äquivalenz ($r = n_{\text{OH}}/n_{\text{F}} = 1$) auch ein Überschuss des hydrophilen Blocks ($r = n_{\text{OH}}/n_{\text{F}} > 1$) zu vermeiden. Wie in Tabelle 1 gezeigt, ist eine erfolgreiche Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese prinzipiell auch unter diesen Stöchiometriebedingungen möglich. Allerdings bedarf es dazu einer permanenten Beobachtung der Reaktionslösung und eines sofortigen Abbruchs der Reaktion vor Erreichen des Gelpunkts, um die Bildung vernetzter, unlöslicher Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere zu verhindern. Diese Vorgehensweise ist aufgrund Ihrer Unberechenbarkeit und folglich mangelnden Reproduzierbarkeit nicht praktikabel. Es empfiehlt sich demnach, den hydrophoben Block im Überschuss einzusetzen ($r = n_{\text{OH}}/n_{\text{F}} < 1$), da unter diesen stöchiometrischen Bedingungen keine Vernetzungsfahr bei der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese besteht. Die Versuchsparameter der durchgeführten Vorversuche sind in Tabelle 10 zusammengefasst, welche die Ionenaustauscherkapazität (IEC), den Sulfonierungsgrad (SD) und die Membranbildungseigenschaft (MBE) der verschiedenen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere beinhaltet. Membranbildende Polymere werden mit einem Plus- (+) und nicht membranbildende mit einem Minuszeichen (–) bewertet.

Tabelle 10: Aufbau, Blocklänge, stöchiometrisches Verhältnis (r), Ionenaustauscherkapazität (IEC), Sulfonierungsgrad (SD) und Membranbildungseigenschaften von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren.

Multiblock -co- Poly(aryl)- Ionomer	Aufbau^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	Blocklänge $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	$r^b = \frac{n_{\text{OH}}}{n_{\text{F}}}$	IEC_{Praxis}^c [mmol g⁻¹]	SD^d [%]	MBE^e
A-Typ	$n = m$	5:5	0,964	1,1	52	+
	$n < m$	4:5	1,073	1,1	-	+
	$n < m$	4:6	1,191	1,0	56	+
	$n < m$	4:6	1,191	1,1	49	+
	$n > m$	6:5	0,765	1,2	50	+
	$n > m$	11:10	0,809	1,3	65	+
	$n > m$	11:3	0,244	-	52	-
	$n > m$	11:6	0,540	1,3	60	+
	$n > m$	11:6	0,516	1,2	66	+
	$n > m$	16:6	0,361	1,3	71	+
B-Typ	$n < m$	4:9	1,914	1,3	67	+
	$n < m$	11:12	0,983	1,0	35	+
	$n < m$	11:12	1,026	1,1	36	+
	$n > m$	11:4	0,358	1,4	41	-
Nafion [®] 117	-	-	-	0,9	-	+
Nafion [®] 1135	-	-	-	0,9	-	+

^a mittlere Kettenlängen des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben (m_{phob}) Blocks

^b Molverhältnis, stöchiometrischer Faktor (r)

^c $\text{IEC}_{\text{Praxis}} = \text{IEC}_{\text{gesamt}}$

^d SD berechnet aus ¹H-NMR

^e Membranbildungseigenschaften

Entgegen der klassischen Polykondensationstheorie hat sich gezeigt, dass die Kopplung von telechelen Makromonomeren trotz signifikanter Abweichung von der Äquimolarität zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit guten Membranbildungseigenschaften führt. Selbst bei einem Überschuss von 50% eines der beiden Oligomere ist es gelungen, membranbildende Produkte zu synthetisieren (Tabelle 10). Bei vergleichbaren aus niedermolekularen Monomeren synthetisierten Homopolymeren hätte eine Abweichung von der Äquimolarität dieses Ausmaßes ausschließlich zu niedermolekularen, nicht membranbildenden Produkten geführt.

Die Membraneigenschaften werden zudem maßgeblich von der Ionenaustauscherkapazität (IEC), beziehungsweise dem Sulfonierungsgrad (SD) beeinflusst. Sowohl die IEC als auch der SD sind ein Maß für die Anzahl an Sulfonsäuregruppen (SO_3H) im Polymer und lassen u.a. Rückschlüsse auf die Protonenleitfähigkeit sowie das Verhalten in Wasser zu, da die Hydrophilie von Membranmaterialien mit steigender IEC, mit steigendem SD zunimmt. Die IEC wird mittels Säure-Base-Titration bestimmt (siehe 6.4.2). Allerdings besteht bei dieser nasschemischen Bestimmungsmethode die Gefahr, dass nicht alle vorliegenden SO_3H -Gruppen erfasst werden. Als Ergänzung zum IEC wird folglich der SD mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt. ^(13,69,175) Die SD-Bestimmung *via* $^1\text{H-NMR}$ für die **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere wird beispielhaft an **A(8:3)** erläutert (Abbildung 35).

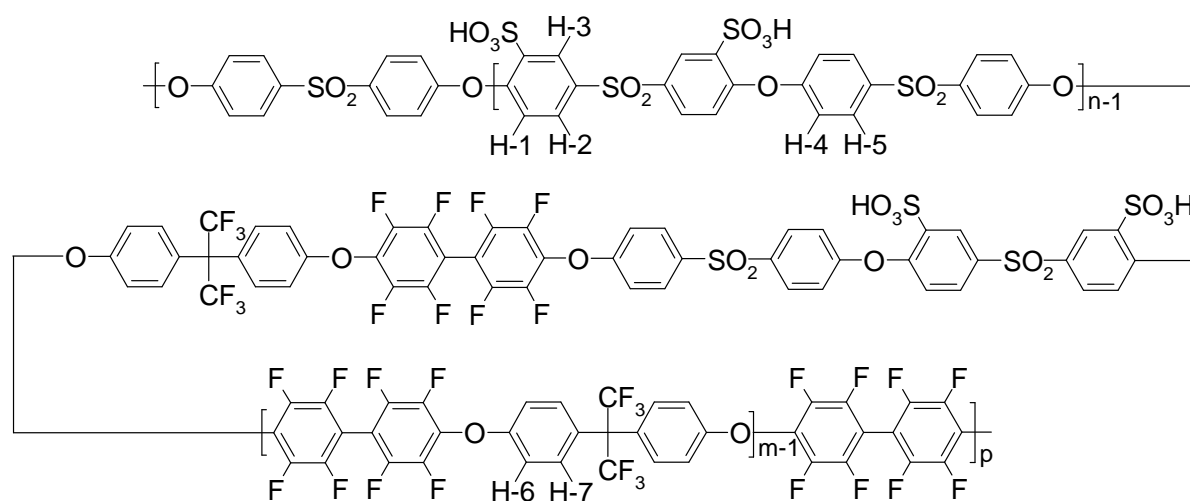


Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **A(8:3)** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers.

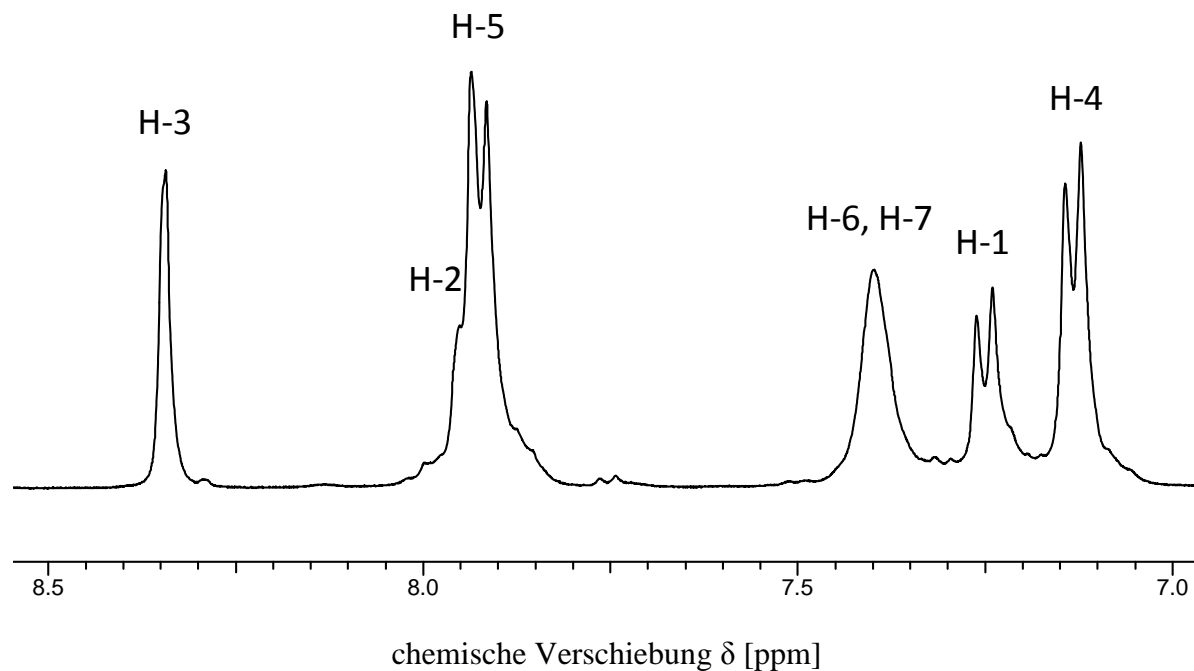


Abbildung 35 (Fortsetzung)

Als Grundlage für die SD-Bestimmung *via* $^1\text{H-NMR}$ dient das Integralverhältnis der zur Sulfonsäuregruppe (SO_3H) ortho-ständigen H-3-Protonen des sulfonierten, hydrophilen Blocks zu den Protonen der **BPAF**-Einheit im hydrophoben Block. Die Signalintensität des H-3-Protons wird gemäß dessen Anzahl in der Wiederholungseinheit auf $I(\text{H-3}) = 2$ normiert. Die einzelnen Signalintensitäten werden jeweils durch die Protonenzahl der signalverursachenden Protonen dividiert (Gleichung 31).

$$\text{SD} = \frac{\frac{I(\text{H-3})}{2} \cdot 100}{\frac{I(\text{H-3})}{2} + \frac{I(\text{H-6, H-7, H-1, H-4}) - I(\text{H-2, H-5})}{8}} \quad [\%] \quad (31)$$

Die SD-Bestimmung *via* $^1\text{H-NMR}$ für die **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere wird im Folgenden beispielhaft an **B(11:4)** erläutert (Abbildung 36).

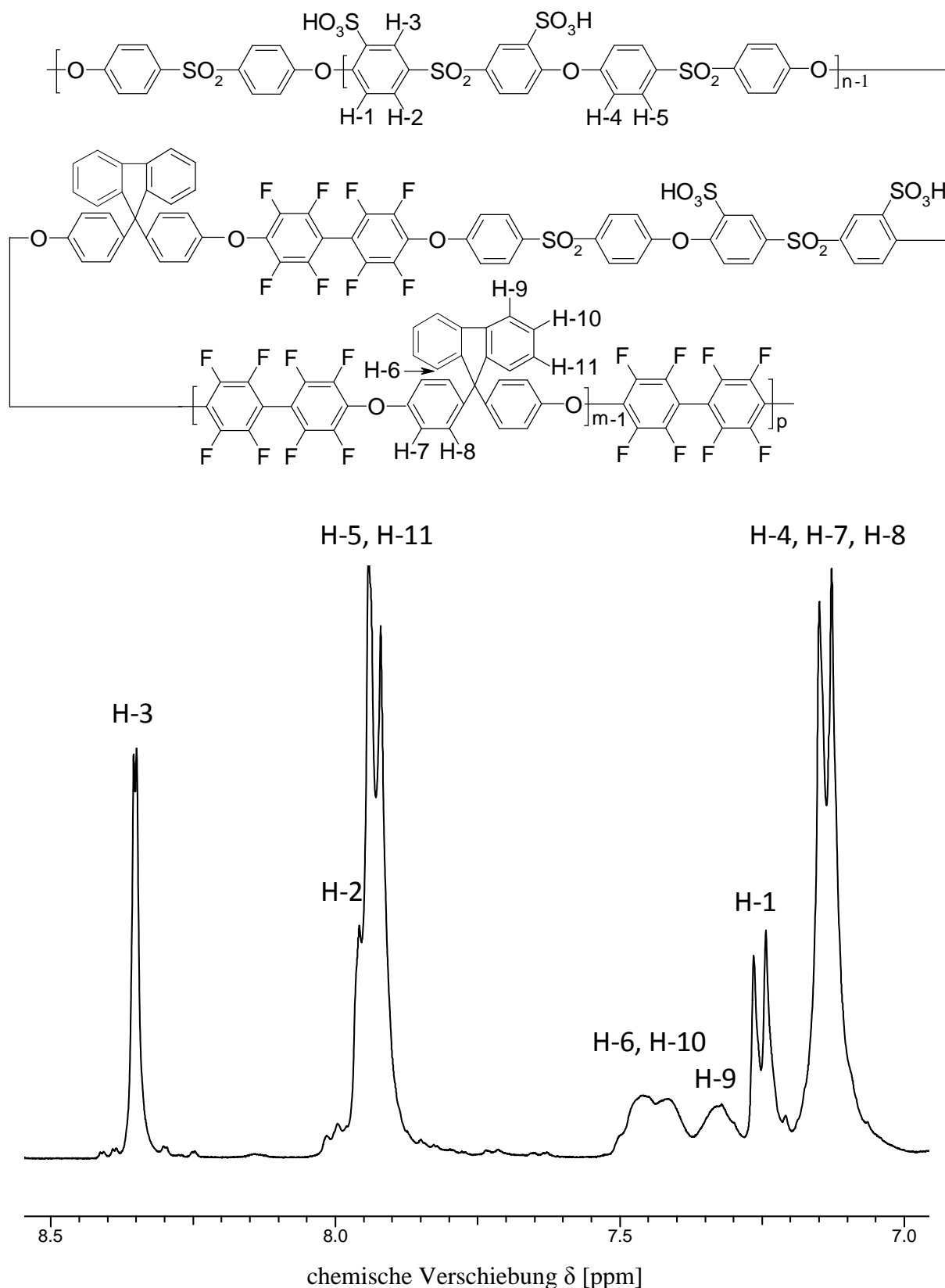


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum des **B(11:4)** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers.

Auch hier erfolgt die SD-Bestimmung *via* ^1H -NMR auf Basis des Integralverhältnis der zur Sulfonsäuregruppe (SO_3H) ortho-ständigen H-3-Protonen des sulfonierten, hydrophilen

Blocks zu den Protonen der **BPF**-Einheit im hydrophoben Block. Die Signalintensität des H-3-Protons wird gemäß dessen Anzahl in der Wiederholungseinheit auf $I(\text{H-3}) = 2$ normiert. Die einzelnen Signalintensitäten werden jeweils durch die Protonenzahl der signalverursachenden Protonen dividiert (Gleichung 32).

$$SD = \frac{\frac{I(\text{H-3})}{2} \cdot 100}{\frac{I(\text{H-3})}{2} + \frac{I(\text{H-6, H-10, H-9, H-1, H-4, H-7, H-8}) - 6}{14}} \quad [\%] \quad (32)$$

Bei Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren lässt sich die IEC sowohl über die mittlere Kettenlänge als auch über die Stöchiometrie (feed ratio) gezielt einstellen. Die mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob}) sowie die entsprechende Stoffmenge (x_{phil} , y_{phob}) als auch die Molmasse der Wiederholungseinheit (MG_{phil} , MG_{phob}) werden bei der IEC-Berechnung wie folgt berücksichtigt (Gleichung 33).⁽¹⁴⁴⁾

$$IEC_{\text{Theorie}} = \frac{n_{\text{phil}} \cdot 2 \cdot x_{\text{phil}} \cdot 1000}{(n_{\text{phil}} \cdot x_{\text{phil}} \cdot MG_{\text{phil}}) + (m_{\text{phob}} \cdot y_{\text{phil}} \cdot MG_{\text{phob}})} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad (33)$$

Aus Gleichung 33 folgt, dass Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere unterschiedlichen Aufbaus eine identische IEC aufweisen können, wenn das stöchiometrische Verhältnis der Makromonomere entsprechend variiert wird. Allerdings gilt, dass mit zunehmender Abweichung von der Äquimolarität, der von vornherein erzielbare Polymerisationsgrad und damit auch das Molekulargewicht abnehmen. Ein niedriges Molekulargewicht wirkt sich letztlich nachteilig auf die Membranbildungseigenschaften der Polymere und die mechanische Stabilität der resultierenden Membranen aus. Demnach empfiehlt es sich, den die Polymer- und Membraneigenschaften maßgeblich beeinflussenden Sulfonierungsgrad ausschließlich durch Variation der mittleren Blocklängen einzustellen.⁽⁸⁶⁾

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellenmembranen, weshalb es einer Analyse des Verhaltens der Membranmaterialien in Wasser und Methanol bedarf. Die Bestimmung der Wasser- und Methanolaufnahme (64 Gew.-%) sowie des Quellverhaltens in beiden Medien hat ergeben, dass die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere im Durchschnitt mehr Wasser aufnehmen als die kommerziell verfügbaren, Stand-der-

Technik-Membranen **Nafion**[®] **117** und **1135**.⁽⁸⁶⁾ Ein vergleichbares Verhalten ist auch in Methanol zu beobachten. Trotz höherer Methanolaufnahme, zeigen die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen eine gegenüber **Nafion**[®] **117** und **1135** reduzierte Quellung in X-Richtung. Es hat sich herausgestellt, dass die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen sowohl in Wasser als auch in Methanol bevorzugt in Z-Richtung quellen. Das Phänomen der Anisotropie ist vermutlich auf eine laminare Polymerstruktur zurückzuführen (Abbildung 37).^(86,176,177)

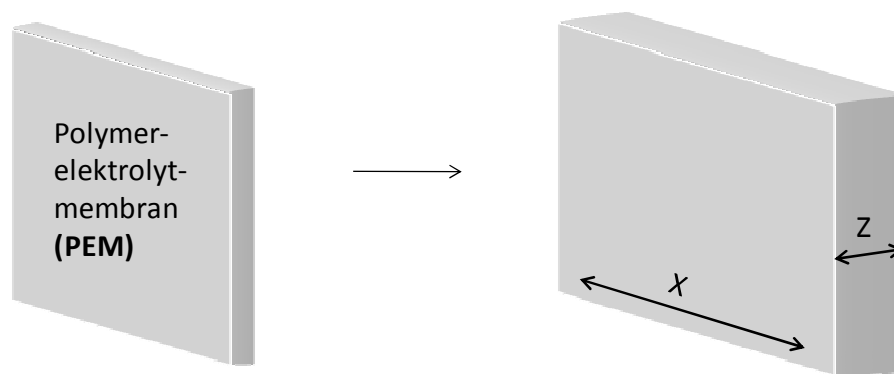


Abbildung 37: Schematische Darstellung der verschiedenen Quellungsrichtungen.

Dieses anisotrope Quellverhalten von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen ist ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Membranmaterialien, da es sich positiv auf die Elektrodenanbindung auswirkt. Durch die Präferenz zur Quellung in Z-Richtung dringt die Membran in die poröse Elektrodenoberfläche ein und die Delaminationsgefahr der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wird reduziert. Darüber hinaus ist eine erhöhte Lebensdauer dieser Membranmaterialien zu erwarten. Membranen, die bevorzugt längs, d.h. in X-Richtung, quellen, werden im Brennstoffzellenbetrieb mechanisch stärker beansprucht. Die Wahrscheinlichkeit des mechanischen Versagens der Membranen infolge von Rissbildung ist durch die Ausdehnung im feuchten und das Zusammenziehen im trockenen Zustand entlang der X-Richtung erhöht. Der Zusammenhang zwischen den Polymer- und Membraneigenschaften sowie dem Sulfonierungs- und Polymerisationsgrad wird im folgenden Kapitel (5.2.2.2) ausführlich diskutiert.

5.2.2.2 Hauptversuche

5.2.2.2.1 Syntheseoptimierung

Der Fokus der Membranentwicklung liegt auf der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, die sich aus unterschiedlich langen hydrophilen und hydrophoben Blöcken zusammensetzen. Prinzipiell wird zwischen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschieden, die aus einem längeren hydrophilen und einem kürzeren hydrophoben Block aufgebaut sind ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) und umgekehrt ($n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$).

Polyfunktionelle Moleküle mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wie der F-terminierte hydrophobe Block, führen unter äquimolaren Reaktionsbedingungen ($r = n_{\text{OH}}/n_{\text{F}} = 1$) zu dreidimensionalen Netzwerken anstatt zu linearen Polykondensationsprodukten. Bei dreidimensionalen Polykondensationen kommt es während der Reaktion zu einem plötzlichen Wandel hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Die anfangs viskose Reaktionslösung transformiert zu einer gelartigen Masse. Der Transformationszeitpunkt wird in der Literatur als Gelpunkt bezeichnet. Während die im Frühstadium, also unterhalb des Gelpunkts, entstandenen Produkte noch löslich sind, bilden sich oberhalb des Gelpunkts vernetzte, unlösliche Polykondensationsprodukte.⁽⁸⁾

Wie bereits unter 5.2.2.1 erläutert, ist es empfehlenswert das polyfunktionelle hydrophobe telechele Makromonomer im Überschuss einzusetzen, um die intermolekulare Vernetzung zwischen den *ortho*- und *meta*-ständigen Fluoratomen in der Endgruppe des hydrophoben Blocks und den Hydroxylendgruppen des hydrophilen Blocks zu verhindern. Aus diesem Grund wird bei der Synthese der in diesem Kapitel diskutierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere von der strikten Äquimolarität ($r = n_{\text{OH}}/n_{\text{F}} = 1$) abgewichen und das stöchiometrische Verhältnis (r) der Makromonomere zu $r = 0,976$ verändert. Durch diesen leichten Überschuss des F-terminierten Oligomers wird die Existenz von freien Phenolatendgruppen verhindert. Die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrads (X_n) von Molverhältnis (r) und Umsatz (p) wird durch Gleichung 34 wiedergegeben.

$$X_n = \frac{1 + r}{(1 - r) + 2 \cdot r \cdot (1 - p)} \quad (34)$$

Das Monomerverhältnis hat in der Regel einen signifikanten Einfluss auf das Molekulargewicht des während der Polykondensation entstehenden Polymers. Dessen mittleres Molekulargewicht wird bereits durch geringfügige Abweichungen von der Äquimolarität negativ beeinflusst. Die Abhängigkeit des X_n von r bei einem Umsatz von 0,999 ist in Abbildung 38 dargestellt. Wie mithilfe der Gleichung 34 errechnet, wird durch eine 2,4%-ige Abweichung von der Äquimolarität, der maximal erzielbare X_n von 1000 auf 76 reduziert.

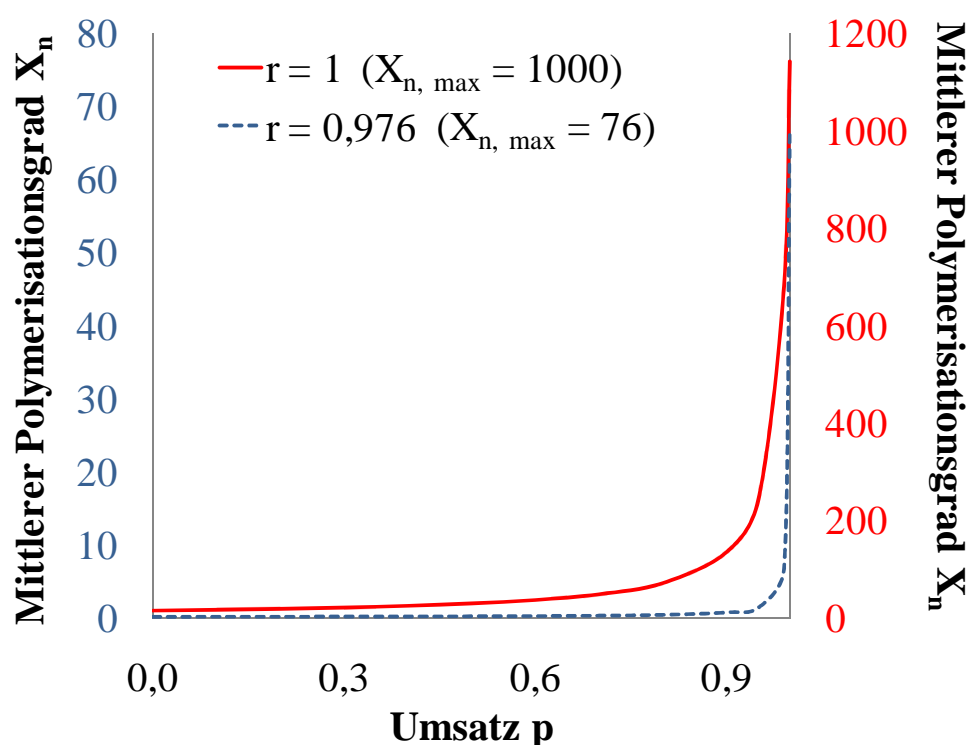


Abbildung 38: Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrads (X_n) vom Molverhältnis (r) in Funktion des Umsatzes ($p = 0,999$).

Die Auswirkungen nicht äquimolarer Verhältnisse auf den mittleren Polymerisationsgrad beziehungsweise auf das Molekulargewicht sind insbesondere bei der Polykondensation von niedermolekularen Monomeren gravierend, während ihre Tragweite bei Polykondensationen von höher molekularen Makromonomeren begrenzt ist (5.2.2.1). Yu et al. haben gezeigt, dass bei einer leichten Inkonsistenz, beispielsweise im Zuge einer ungenauen Einwaage, ein messbarer negativer Einfluss auf das Molekulargewicht nicht festgestellt werden konnte.⁽¹⁴⁴⁾

Entgegen der gängigen Praxis wird bei der Synthese der in diesem Kapitel diskutierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere ein mehrfacher Überschuss an K_2CO_3 eingesetzt und das Reaktionssystem nicht mit Toluol dehydratisiert.⁽¹⁴²⁾ Entsprechend dem Überschuss an

K_2CO_3 werden in diesem Kapitel drei verschiedene Synthesemethoden (Methode I, II, III) unterschieden. In Tabelle 11 sind die verschiedenen durchgeführten Synthesen zusammengefasst.

Tabelle 11: Synthesemethode, Polymerzusammensetzung (Aufbau), Blocklänge, Ionenaustauscherkapazität (IEC), Sulfonierungsgrad (SD) und Membranbildungseigenschaften (MBE) von verschiedenen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren.

Synthesemethode	Multiblock - <i>co</i> - Poly(aryl)- Ionomer	Aufbau $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	Blocklänge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	IEC		SD ^c [%]	MBE
				Theorie	Praxis ^b		
				[mmol g ⁻¹]			
Methode I ^d	A-Typ	$n < m$	6 : 10	1,1	1,2	42	+
		$n < m$	9 : 10	1,4	1,2	50	+
		$n > m$	11 : 10	1,5	1,4	57	+
		$n > m$	20 : 10	1,9	1,8	62	-
		$n > m$	20 : 3	2,4	2,0	80	-
Methode I ^d	B-Typ	$n < m$	9 : 12	1,2	1,2	34	+
		$n < m$	11 : 12	1,4	1,2	40	+
		$n > m$	6 : 4	1,6	1,4	48	+
		$n > m$	11 : 4	2,0	1,9	67	-
		$n > m$	20 : 4	2,3	1,9	74	-
Methode II ^e	A-Typ	$n > m$	15 : 6	2,0	1,7	67	+
		$n > m$	7 : 3	1,9	1,9	67	+
Methode III ^f		$n > m$	8 : 3	2,0	1,6	62	+
		$n > m$	12 : 3	2,2	1,6	70	+
Methode II ^e	B-Typ	$n > m$	7 : 4	1,8	1,7	44	+
-	Nafion [®] 212	-	-	-	1,0	-	+

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

^b Ionenaustauscherkapazität ($IEC_{\text{Praxis}} = IEC_{\text{gesamt}}$) bestimmt durch Titration

^c Sulfonierungsgrad (SD) berechnet aus ¹H-NMR

^d 12-facher Überschuss K_2CO_3 , 24 h

^e 50-facher Überschuss K_2CO_3 , 48 h

^f 100-facher Überschuss K_2CO_3 , 48 h

Wie Tabelle 11 entnommen werden kann, sind die mittels Säure-Base-Titration ermittelten IEC-Werte fast immer niedriger als berechnet, da nicht alle im Polymer vorliegenden Sulfonsäuregruppen (SO_3H) erfasst werden. Nicht alle SO_3H -Gruppen im Polymer sind der auf dem H^+/Na^+ -Austausch basierenden Titrationsmethode zugänglich. Aussagen die Protonenleitfähigkeit und Brennstoffzellenleistung betreffend, können anhand der IEC_{Praxis}

dennoch getroffen werden. Allerdings werden Membraneigenschaften wie die Wasser- und Methanolaufnahme nicht ausschließlich von den an der Protonenleitung aktiv teilnehmenden, sondern von allen im Polymer vorliegenden SO_3H -Gruppen beeinflusst, so dass der Sulfonierungsgrad, welcher die gesamte Anzahl an SO_3H -Gruppen im Polymer repräsentiert, zusätzlich mittels $^1\text{H-NMR}$ ermittelt wird (5.2.2.1).

Die klassische Polykondensationstheorie basiert auf der Annahme, dass die Reaktivität von funktionellen Endgruppen unabhängig von der Länge der Polymerketten ist und alle funktionellen Gruppen im System somit zufallsbedingt miteinander reagieren.^(157,178-180) Bei der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren hat sich allerdings herausgestellt, dass die Reaktionsbedingungen durchaus an die Kettenlängen der zu koppelnden Makromonomere angepasst werden müssen, wie den Membranbildungseigenschaften (MBE) in Tabelle 11 entnommen werden kann.

Aus kürzeren hydrophilen als hydrophoben Blöcken ($n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$) bestehende Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit guten MBEs (+) können nach Methode I (12-facher K_2CO_3 -Überschuss) erfolgreich synthetisiert werden, wohingegen unter diesen Reaktionsbedingungen die Kopplung von längeren hydrophilen als hydrophoben Blöcken ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) zu polymeren Produkten mit schlechten MBEs führt. Die aus diesen Polymeren hergestellten Membranen sind entsprechend spröde (-). Die mangelnde mechanische Stabilität wird irrtümlicherweise zunächst dem hohen Sulfonierungsgrad (SD) und der daraus resultierenden hohen Hydrophilie der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere zugeschrieben. Anhand von Molekulargewichtsmessungen wird letztlich der niedrige mittlere Polymerisationsgrad als Hauptursache für die schlechten Filmbildungseigenschaften identifiziert. Die Ergebnisse der mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen werden im folgenden Kapitel (5.2.2.2) erörtert. Gestützt werden die GPC-Ergebnisse durch während der Reaktion durchgeführte Fällungstests. Die negativen Fällungstests, die mit einem niedrigen Polymerisationsgrad einhergehen, sind als Indiz für einen Reaktionsstillstand zu werten. Wird der K_2CO_3 -Überschuss erhöht und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt (Methode II), so ändert sich die Farbe des Reaktionsgemischs von braun nach violett und die Viskosität der Reaktionslösung nimmt merklich zu. Der im Anschluss durchgeführte positive Fällungstest, lässt auf eine erfolgreiche Kopplung der Oligomere schließen. Der höhere Polymerisationsgrad der nach Methode II synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere wird zudem anhand der in Kapitel 5.2.2.2 dargestellten GPC-Ergebnisse bestätigt. Das

Molekulargewicht von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren lässt sich durch einen 100-fachen K_2CO_3 -Überschuss (Methode III) weiter steigern. Allerdings geht von diesen Reaktionsbedingungen eine erhöhte Vernetzungsgefahr aus, so dass es einer ständigen Beobachtung der Reaktionslösung bedarf, um die Reaktion vor Erreichen des Gelpunkts, vor Eintritt der Vernetzung zu stoppen.

Wie aus Abbildung 39 ersichtlich, ist es durch Optimierung der Synthesebedingungen gelungen, hochmolekulare Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere der Klasse $n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$ zu synthetisieren. Die aus diesen optimierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren hergestellten Membranen sind infolge der höheren mittleren Polymerisationsgrade transparent und flexibel (Tabelle 11).

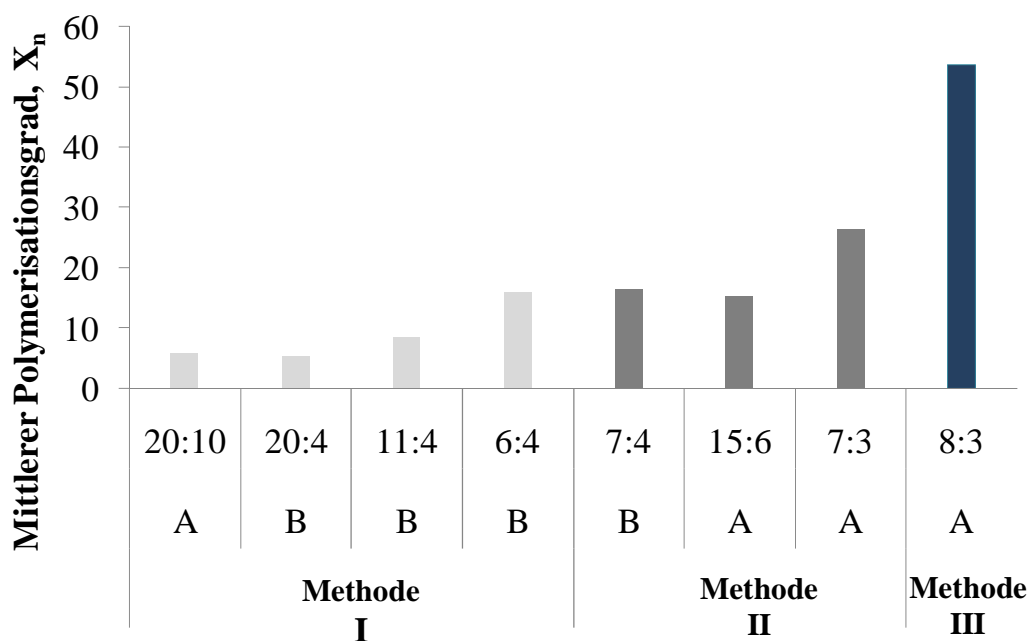


Abbildung 39: Experimentell bestimmte mittlere Polymerisationsgrade (X_n) in Abhängigkeit der Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$), Polymerstruktur (A, B) und Synthesemethode (I, II, III).

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im Allgemeinen durch die Reaktivität der an der Reaktion teilnehmenden, miteinander wechselwirkenden polyfunktionellen Molekülen bestimmt. Wie bereits erwähnt, gilt in der klassischen Polykondensationstheorie die Reaktivität von funktionellen Gruppen als von der mittleren Kettenlänge unabhängig. Die mit länger werdendem hydrophilem Block sinkenden Polymerisationsgrade der nach Methode I synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere (Abbildung 39) lassen sich folglich nicht

durch eine auf längere Ketten zurückzuführende Reaktivitätsabnahme erklären. Mögliche Ursachen werden im Folgenden diskutiert.

Eine zu niedrige Basenkonzentration infolge der schlechten Löslichkeit von K_2CO_3 in dipolaraprotischen Lösungsmitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) kann dazu führen, dass nur ein Bruchteil der reaktiven Phenolatgruppen des hydrophilen Blocks für die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese zur Verfügung steht. Auch könnten die Instabilität von K_2CO_3 unter den Reaktionsbedingungen sowie die Unlöslichkeit des *in-situ* entstehenden Dialkalisalzes des hydrophilen Blocks die Notwendigkeit des überdurchschnittlich hohen Gebrauchs an K_2CO_3 erklären.⁽¹³⁹⁾ Bei der Synthese längerer Makromonomere kommt noch erschwerend hinzu, dass in verdünnten Lösungen, wie sie bei einem niedrigen Überschuss an K_2CO_3 vorliegen (Methode I), die funktionellen Endgruppen durch die verknäuelten und eingerollten hydrophilen Makromoleküle abgeschirmt und dadurch der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese entzogen werden. Auch ist zu beachten, dass das Molekulargewicht des hydrophilen Blocks mit der Kettenlänge zunimmt, während das Molekulargewicht von K_2CO_3 konstant bleibt. Das hat zur Folge, dass die K_2CO_3 -Moleküle hinsichtlich der Molmenge im Überschuss vorliegen, in Bezug auf die Masse aber die Moleküle des hydrophilen Blocks dominieren. In konzentrierten Lösungen, wie sie bei einem massiven Überschuss an K_2CO_3 (Methode II und III) vorliegen, kann der verdünnende Effekt der nicht-reaktiven Segmente vernachlässigt werden. Es ist zu erwarten, dass sich der Abschirmeffekt mit zunehmender Länge des hydrophilen Blocks verstärkt.

5.2.2.2.2 Molekulargewichtsverteilung und Polymerisationsgrad

Die mittlere Molekulargewichtsverteilung der synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere wird mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Tabelle 12 gibt einen Überblick über das mittlere Molekulargewicht und die Polydispersität (PDI) der Molekulargewichtsverteilung. Die Anzahl an Repetiereinheiten wird aus dem Zahlenmittel (M_n) errechnet.

Tabelle 12: GPC-Daten der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

Synthesemethode	Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomer	Aufbau $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	Blocklänge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	No. ^e	Mn [g mol ⁻¹]	PDI	MBE
Methode I ^b	A-Typ	$n < m$	6 : 10	2,42	29100	1,88	+
		$n < m$	9 : 10	3,92	54400	1,85	+
		$n > m$	11 : 10	4,37	67500	1,33	+
		$n > m$	20 : 10	2,89	62700	1,04	-
		$n > m$	20 : 3	3,11	54000	1,07	-
Methode I ^b	B-Typ	$n < m$	9 : 12	4,41	69600	1,46	+
		$n < m$	11 : 12	4,29	74200	1,24	+
		$n > m$	6 : 4	7,97	69700	1,59	+
		$n > m$	11 : 4	4,22	51400	1,64	-
		$n > m$	20 : 4	2,69	49100	1,20	-
Methode II ^c	A-Typ	$n > m$	15 : 6	7,7	125200	1,42	+
		$n > m$	7 : 3	13,2	113700	2,61	+
Methode II ^c	B-Typ	$n > m$	7 : 4	8,2	77900	1,37	+
Methode III ^d	A-Typ	$n > m$	8 : 3	26,8	256300	3,80	+
		$n > m$	12 : 3	-	-	-	+
-	Nafion [®] 212	-	-	-	-	-	+

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

^b 12-facher Überschuss K_2CO_3 , 24 h

^c 50-facher Überschuss K_2CO_3 , 48 h

^d 100-facher Überschuss K_2CO_3 , 48 h

^e Anzahl an Repetiereinheiten

Die Molekulargewichtsverteilungskurven (MWD) von **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterscheiden sich je nach Blocklänge signifikant in Form und Polydispersität (PDI). In der Theorie sollte das Molekulargewicht von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren identischer Polymerisationsgrade parallel mit den Blocklängen ansteigen, da das Molekulargewicht der Repetiereinheit größer wird. Wird beispielsweise die mittlere Kettenlänge des hydrophoben Blocks konstant gehalten ($m_{\text{phob}} = 10$) und die des hydrophilen Blocks erhöht ($n_{\text{phil}} = 6, 9, 11, 20$), so sollte das Molekulargewicht der resultierenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere entsprechend mit n_{phil} zunehmen. Die in Abbildung 40 dargestellten GPC-Ergebnisse zeigen allerdings genau das Gegenteil. Bei Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit längeren hydrophilen als hydrophoben Blöcken ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$),

nimmt das mittlere Molekulargewicht mit steigender Kettenlänge des hydrophilen Blocks ab anstatt zu.

Die MWD-Kurven der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere **42 SD – A(6:10)** sowie **57 SD – A(11:10)** zeigen eine ausgeprägte Schulter zu höheren Molmassen hin, während das Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer **50 SD – A(9:10)** überdies eine bimodale Verteilung aufweist (Abbildung 40). Die verwendeten Polymer- und Membranbezeichnungen erklären sich wie folgt: **42 SD – A(6:10)** beispielsweise besagt, dass das Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer (**A-Typ**) sowie die daraus hergestellte Membran einen Sulfonierungsgrad (SD) von 42% aufweist, die mittlere Kettenlänge des hydrophilen Blocks (n_{phil}) 6 und die des hydrophoben (m_{phob}) 10 Repetiereinheiten beträgt. Im Allgemeinen gilt, dass die Polydispersität (PDI) der Molekulargewichtsverteilung mit zunehmendem Polymerisationsgrad ansteigt. Die niedrigen PDI-Werte der monomodalen Kurven von **62 SD – A(20:10)** und **80 SD – A(20:3)** lassen folglich auf eine unzureichende Kopplung der Makromonomere schließen. Die Schulter im niedermolekularen Bereich der MWD-Kurven dieser beiden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere ist auf die Existenz von kurzkettigen Oligomeren zurückzuführen, die vermutlich bei der Synthese der verwendeten Makromonomere entstanden sind und somit in diesen bereits vor der Kopplung vorlagen.

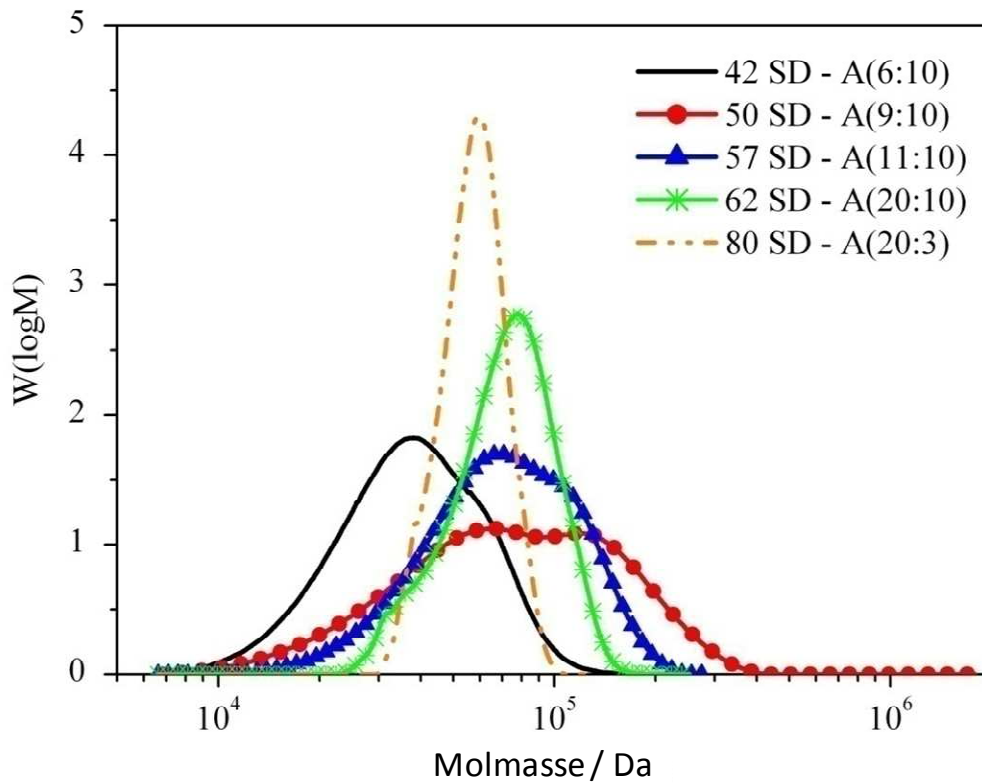


Abbildung 40: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, synthetisiert nach Methode I, mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und Blocklängen (hydrophil:hydrophob).

Ähnliche Beobachtungen werden für das Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer des **B-Typs** gemacht (Abbildung 41). Die höheren Polymerisationsgrade dieser Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere gegenüber denen des **A-Typs** deuten auf eine bessere Polymerisierbarkeit hin. Nichtsdestotrotz zeigen auch diese Polymere unter $n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$ Bedingungen schlechte Membranbildungseigenschaften (-). Die daraus resultierenden Membranen sind spröde und mechanisch instabil (Tabelle 12).

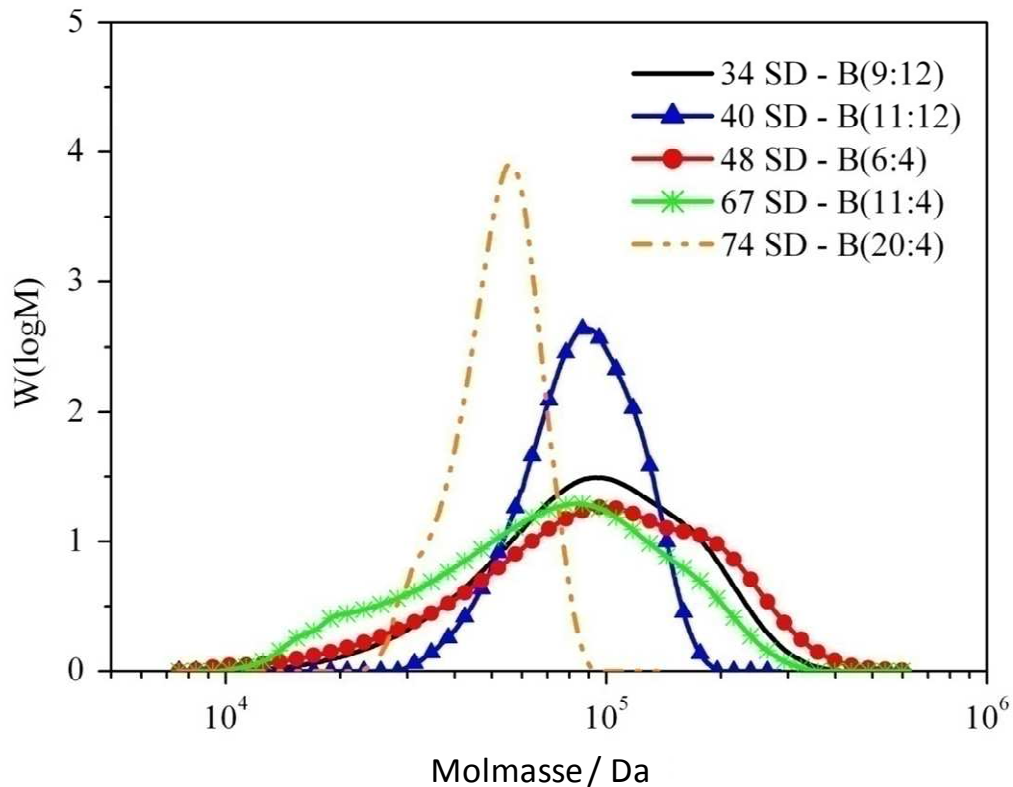


Abbildung 41: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren, synthetisiert nach Methode I, mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und Blocklängen (hydrophil:hydrophob).

Die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere werden nach Syntheseende durch Ausfällen in Wasser aus der Reaktionslösung isoliert. Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit längeren hydrophilen als hydrophoben Blöcken ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) fällen dabei schlechter aus als jene der Klasse $n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$. Das negative Fällungsverhalten wird anfangs fälschlicherweise auf die mit hohen Sulfonierungsgraden einhergehende starke Hydrophilie zurückgeführt. Die in diesem Kapitel dargelegten GPC-Ergebnisse beweisen allerdings, dass die niedrigen Polymerisationsgrade der nach Methode I synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere für die negativen Fällungstests und schlechten mechanischen Eigenschaften der resultierenden Membranen verantwortlich sind.

Bemerkenswert ist, dass Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere der Klasse $n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$ im Gegensatz zu $n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$ auch bei niedrigen Polymerisationsgraden flexible, mechanisch stabile Membranen liefern. Die niedrigen Polymerisationsgrade werden dabei durch die exzellenten Filmbildungseigenschaften der längeren hydrophoben Blöcke kompensiert. Dieser Ausgleich ist bei Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit längeren hydrophilen Blöcken

($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$) aufgrund der sehr schlechten Filmbildungseigenschaften des hydrophilen Blocks nicht möglich.

Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit kurzen Kettenlängen wie **48 SD – B(6:4)** können unter milden Reaktionsbedingungen (Methode I) synthetisiert werden, während die Kopplung von länger-kettigen Oligomeren stärker basische Reaktionsbedingungen erfordert. Die Viskosität der Reaktionslösung nimmt mit der Menge an K_2CO_3 zu, so dass unter diesen Reaktionsbedingungen ein größerer Anteil der funktionellen Endgruppen miteinander reagiert (Methode II und III), wohingegen die reaktiven funktionellen Endgruppen in verdünnten Lösungen, wie sie in Methode I vorliegen, durch die verdrehten und eingerollten, langen Makromolekülketten abgeschirmt werden und der Kopplungsreaktion somit nicht zur Verfügung stehen. Die in den Abbildungen 29 und 30 beobachtete bimodale Molekulargewichtsverteilung ist auf die gleichzeitige Anwesenheit von nicht umgesetzten niedrig-molekularen telechelen Makromonomeren und höher-molekularen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren zurückzuführen.

Eine Abhängigkeit der Reaktivität von der mittleren Kettenlänge beziehungsweise dem Molekulargewicht wird von der klassischen Polykondensationstheorie ausgeschlossen. Die Plausibilität dieser Theorie erschließt sich nicht unmittelbar, da es auf den ersten Blick durchaus logisch erscheint, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Es ist richtig, dass die Anzahl an Kollisionen zwischen größeren Molekülen im Vergleich zu niedrig-molekularen Molekülen bei einer gegebenen Temperatur geringer ist. Die durchschnittliche Zahl effektiver Kollisionen ist allerdings unabhängig davon vergleichbar. Weiter ist zu beachten, dass die Unabhängigkeit der Reaktivität vom Molekulargewicht lediglich bei einem rein kinetischen Reaktionsmechanismus zutrifft. Bei diffusionskontrollierten Reaktionen hängt die Reaktivität der funktionellen Gruppen dagegen durchaus von der Länge der Polymerketten ab. Thermodynamisch gesteuerte Reaktionen werden sowohl von der Molekülreaktivität als auch von weiteren Faktoren wie Diffusion und Adsorption beeinflusst.⁽¹⁵²⁾

5.2.2.2.3 Wasser-, Methanolaufnahme und Quellung

Die Wasser- und Methanolaufnahme sowie das Quellverhalten in beiden Medien werden, wie in Kapitel 6.4.4 beschrieben untersucht, da die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen in der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) sowohl Wasser als auch Methanol ausgesetzt sind. Die Wasseraufnahmedaten der nach Methode I synthetisierten **A**- und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere unterschiedlicher Sulfonierungsgrade (SD) und mittlerer Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$) sowie **Nafion**[®] 212 sind in Abbildung 42 dargestellt.

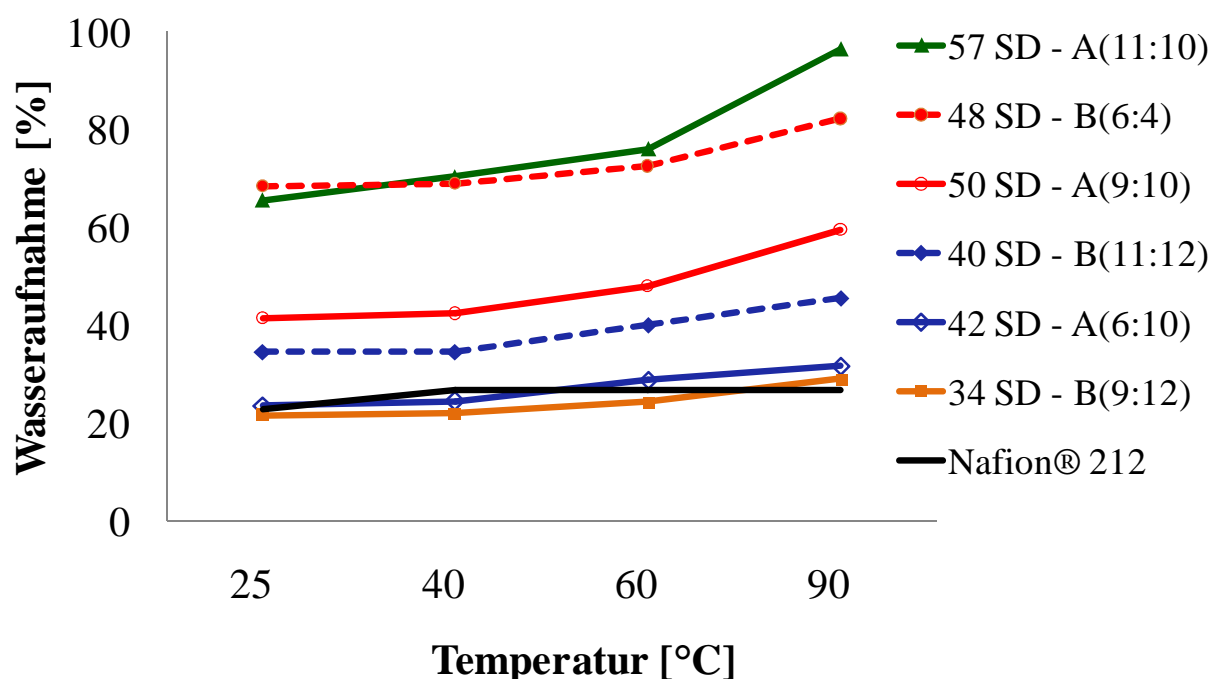


Abbildung 42: Wasseraufnahme von **A**- und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und mittleren Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$) sowie **Nafion**[®] 212.

Die Hydrophilie der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere steht im direkten Zusammenhang zum SD, zum Gehalt an vorliegenden SO_3H -Gruppen im Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer. Die Wasseraufnahme der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen nimmt folglich mit steigendem SD (mit steigender Hydrophilie) erwartungsgemäß zu. **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere nehmen insgesamt weniger Wasser auf als **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere vergleichbarer Sulfonierungsgrade. Die Hydrophobie der **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere ist aufgrund der fluorierten **BPAF**-Einheit im hydrophoben Block größer und die Affinität zu Wasser somit kleiner. Die Wasseraufnahme

der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere ist im Gegensatz zu **Nafion**[®] 212 stark temperaturabhängig. Hinsichtlich der Methanolaufnahme zeigt allerdings auch **Nafion**[®] 212 eine starke Temperaturabhängigkeit. Während sich die Methanolaufnahme von **Nafion**[®] 212 von 25 auf 50 °C verdoppelt, nehmen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen trotz höherer IECs und SDs bei 50 °C weniger Methanol auf als **Nafion**[®] 212 (Abbildung 43).

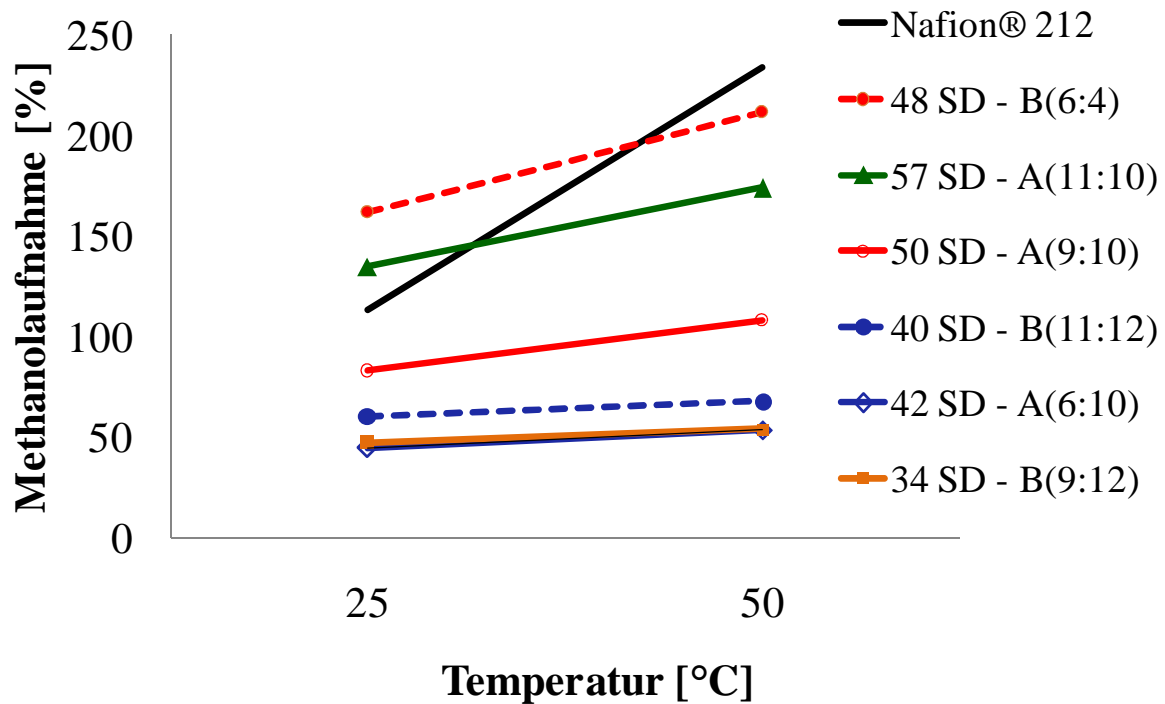


Abbildung 43: Methanolaufnahme von A- und B-Typ Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und **Nafion**[®] 212.

Ergänzend zur Wasser- und Methanolaufnahme wird auch das Quellverhalten der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen in diesen Medien untersucht (Abbildung 44 und 45). Es zeigt sich, dass diese trotz vergleichbarer oder höherer Wasseraufnahme als **Nafion**[®] 212 einen tendenziell niedrigeren Quellungsgrad aufweisen. Darüber hinaus zeigen die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen eine im Vergleich zu **Nafion**[®] 212 reduzierte Quellung in Methanol (Abbildung 45). Wie bereits erläutert, quellen die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere bevorzugt in Z- anstatt in X-Richtung. Aufgrund dieser Anisotropie unterscheidet sich das Bild der Methanolaufnahme von der Quellung in Methanol. Letztere ist aus praktischen Gesichtspunkten ausschließlich für die X-Richtung bestimmt worden.

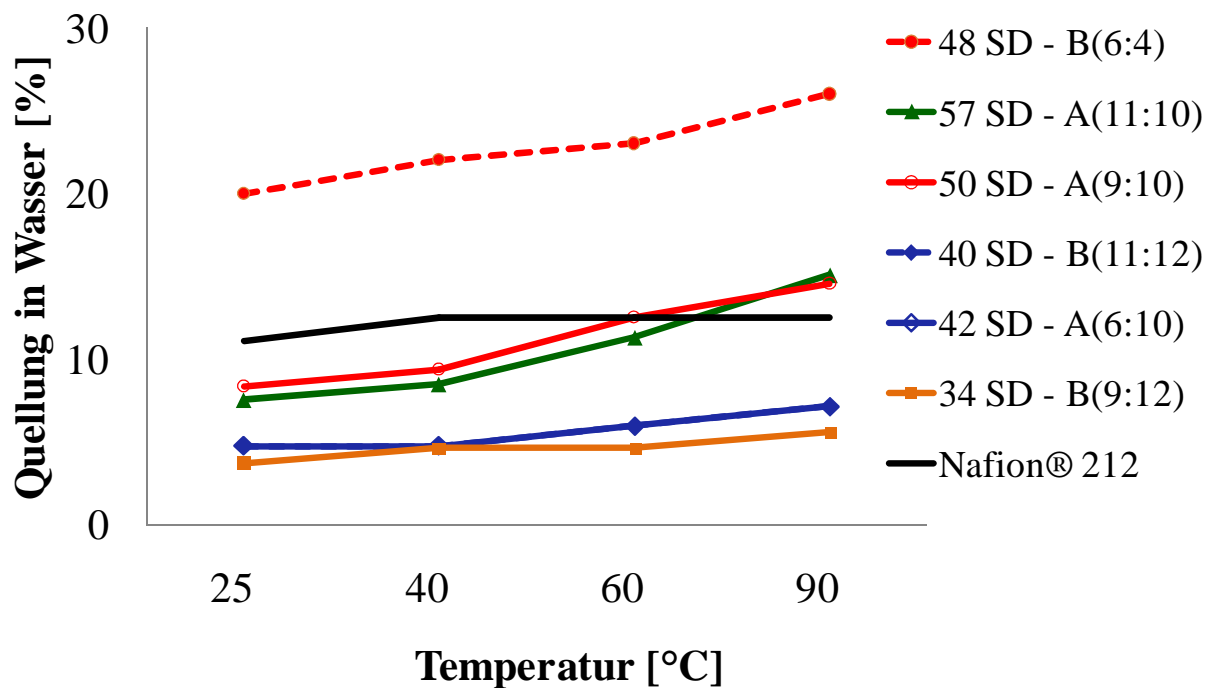


Abbildung 44: Quellung in Wasser (X-Richtung) von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und mittleren Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$) sowie **Nafion® 212**.

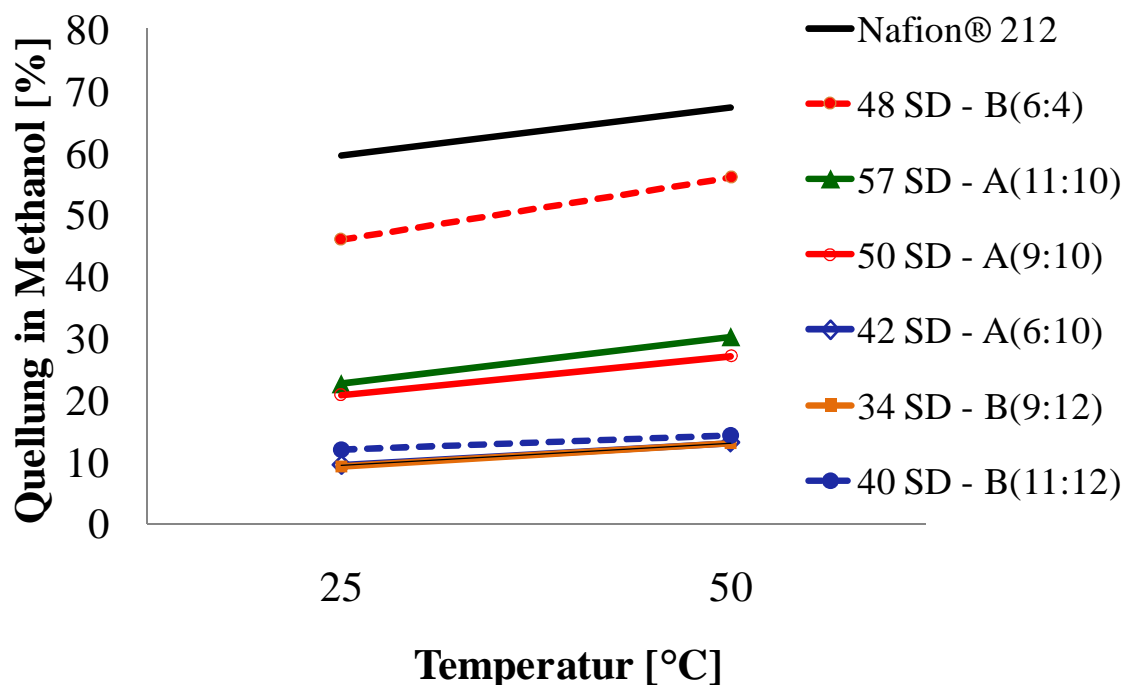


Abbildung 45: Quellung in Methanol (X-Richtung) von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden (SD) und mittleren Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$) sowie **Nafion® 212**.

Die nach Methode II und III synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere können nur teilweise charakterisiert werden. Es hat sich herausgestellt, dass hoch sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere aufgrund ihrer mangelnden Stabilität in Wasser und Methanol als Membranmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen nicht geeignet sind (Tabelle 13).

Tabelle 13: Wasser- beziehungsweise Methanolaufnahme (WA, MA) und Quellung (WQ, MQ) in X-Richtung von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen die nach Methode II und III synthetisiert wurden im Vergleich zu **Nafion® 212**.

Membran	Synthesemethode	Blocklänge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	WA [%]		WQ [%]		MA [%]		MQ [%]			
			Temperatur [°C]									
			25	90	25	50	25	50	25	50		
A-Typ	Methode II	7:3	158	223	16	28	313	376	41	47		
	Methode III	12:3	153	-*	40	-*	-*	-*	-*	-*		
		8:3	83	-*	26	-*	-*	-*	-*	-*		
B-Typ	Methode II	7:4	55	76	14	23	142	182	38	46		
Nafion® 212	-	-	23	27	11	13	114	234	60	67		

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

-* nicht bestimmbar, da mechanisch instabil

5.2.2.2.4 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen (Säureform, H⁺) wird mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt. Bei allen Membranen ist ein dreistufiger Gewichtsverlust festzustellen (Abbildung 46). Die erste Stufe von 25 – 180 °C ist auf den Verlust von adsorbiertem Wasser, der zweite Massenverlust auf die Abspaltung der SO₃H-Gruppen und der dritte bei über 430 °C, auf die Degradation der Polymerketten zurückzuführen.

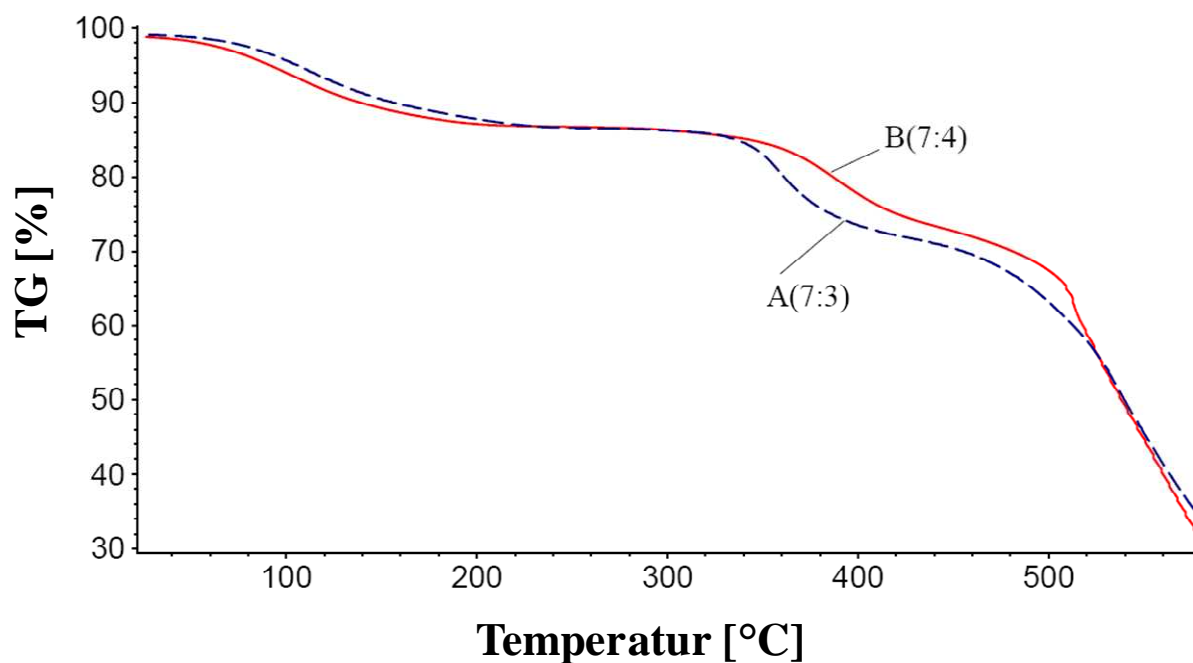


Abbildung 46: TGA-Kurven von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren ähnlicher Blocklängen.

Die Abspaltungstemperatur ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$) der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen wird mittels TGA-FTIR Kopplung bestimmt. Die $T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ der verschiedenen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Ein Zusammenhang zwischen der $T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ und der IEC sowie der Blocklänge kann nicht festgestellt werden.⁽⁵⁹⁾

Tabelle 14: Desulfonierungstemperatur ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$) der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

Multiblock - <i>co</i> - polymer	Aufbau $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	Blocklänge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	IEC _{Praxis} ^b [mmol g ⁻¹]	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ [°C]
A-Typ	$n < m$	6 : 10	1,2	263
	$n < m$	9 : 10	1,2	234
	$n > m$	11 : 10	1,4	285
B-Typ	$n < m$	9 : 12	1,2	277
	$n < m$	11 : 12	1,2	261
	$n > m$	6 : 4	1,4	254
A-Typ	$n > m$	15 : 6	1,7	240
	$n > m$	7 : 3	1,9	238
	$n > m$	8 : 3	1,6	226
	$n > m$	12 : 3	1,6	225
B-Typ	$n > m$	7 : 4	1,7	270

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

^b Ionenaustauscherkapazität ($\text{IEC}_{\text{Praxis}} = \text{IEC}_{\text{gesamt}}$) bestimmt durch Titration

Das **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer mit der 9,9'-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren-Einheit (**BPF**) im hydrophoben Block ist im Allgemeinen stabiler als das **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer mit der 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropan-Einheit (**BPAF**) im hydrophoben Block. Nichtsdestotrotz sind beide Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomertypen thermisch stabile Systeme mit Zersetzungstemperaturen von oberhalb 400 °C. Die thermische Stabilität von polymeren Materialien hängt von den Bindungsenergien der in der Polymerkette vorliegenden chemischen Verknüpfungen ab.⁽¹⁸¹⁾

Die Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere zeigen keinen Glasübergang. Die Glasübergangstemperatur (T_g) liegt aufgrund der großen Anzahl an ionischen Gruppen oberhalb der Zersetzungstemperatur und kann folglich mittels der DSC nicht ermittelt werden.⁽¹⁷⁰⁾ Die T_g von trockenen Proben sollte erwartungsgemäß mit zunehmendem Sulfonierungsgrad ansteigen, da die Polymerkettenmobilität infolge der ionischen Wechselwirkung (Anziehung) zwischen den Sulfonsäuregruppen eingeschränkt wird. Für hydratisierte Proben ist wiederum zu erwarten, dass die T_g mit steigendem Sulfonierungsgrad abnimmt. Die mit den Sulfonsäuregruppen wechselwirkenden Wassermoleküle wirken hierbei als Weichmacher.⁽¹⁸²⁾ Die Wassermoleküle lagern sich darüber hinaus in die amorphe,

hydrophobe Matrix ein und führen zur Erhöhung der Kettenmobilität, da sich die Struktureinheiten infolge der Volumenzunahme voneinander entfernen. ^(183,184)

5.2.2.2.5 Oxidative Stabilität

Anhand des Verhaltens in H_2O_2 -Lösung (5 Gew.-%) wird die oxidative Stabilität der Membranen ermittelt. Dabei wird der bei 60 °C eintretende Gewichtsverlust der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen (Säureform, H^+) nach verschiedenen Zeitintervallen erfasst (Abbildung 47). Entsprechend Lawrence und Yamaguchi können während des oxidativen Angriffs zwei Degradationsmechanismen eintreten. ⁽¹⁸⁵⁾ Zum einen kann es zur Desulfonierung infolge der Abspaltung der SO_3H -Gruppen und zum anderen zur Polymerkettenspaltung kommen. Insbesondere die elektronenreichen *ortho*-Positionen am aromatischen Ring sowie die Etherbindungen werden bevorzugt von elektrophilen Hydroxylradikalen angegriffen. ⁽¹⁸⁶⁾

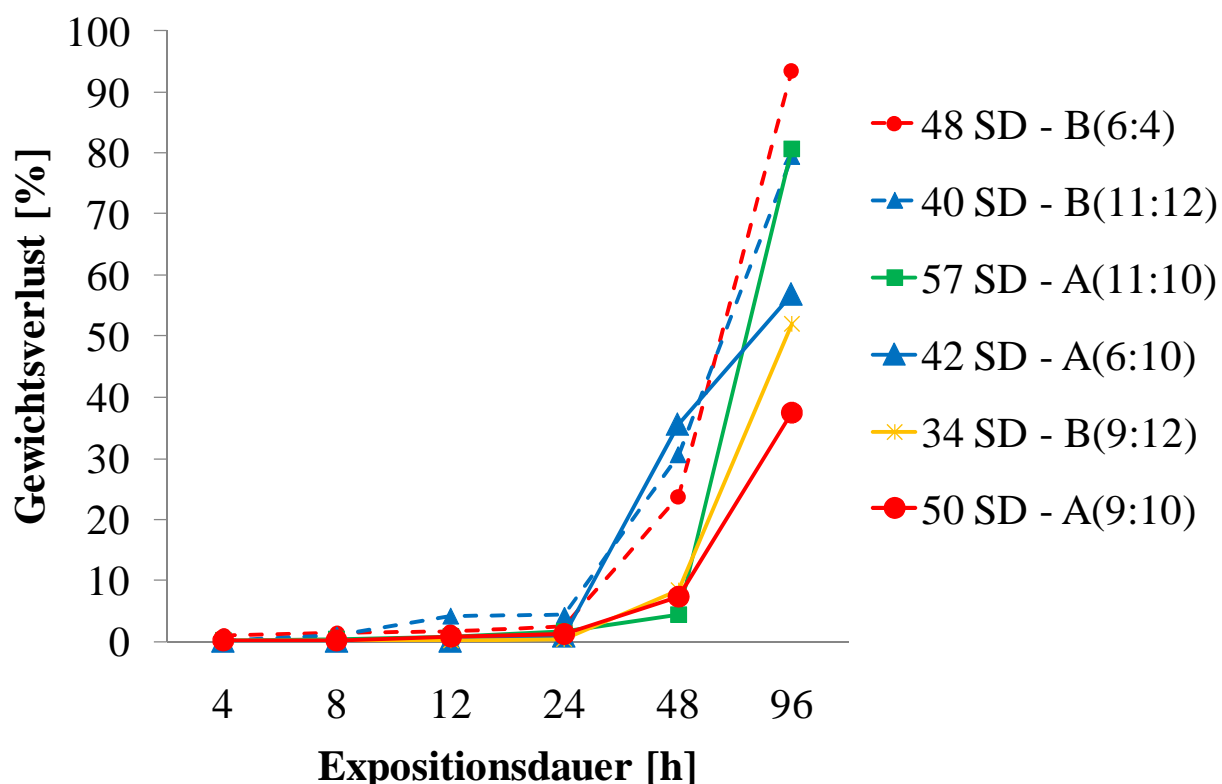


Abbildung 47: Gewichtsverlust in H_2O_2 -Lösung von A- und B-Typ Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen unterschiedlicher Sulfonierungsgrade (SD) und Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$).

Die Ergebnisse der **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen unterschiedlicher Sulfonierungsgrade (SD) und Kettenlängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$) zeigen, dass, bei separater Betrachtung der **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere, die oxidative Stabilität der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit zunehmendem Sulfonierungsgrad (SD) abnimmt. Weiter gilt, dass es notwendig ist, die Membranen unmittelbar nach der Trocknung zu wiegen, um Fehlinterpretationen der Versuchsergebnisse zu vermeiden, da stark hydrophile Membranen mit hohen Sulfonierungsgraden Wasser aus der Atmosphäre absorbieren, wodurch das Versuchsergebnis verfälscht wird. So erscheint die höher sulfonierte Membran **SD 50 – A(9:10)** aufgrund ihres geringeren Gewichtsverlusts im Vergleich zu **SD 42 – A(6:10)** vermeintlich stabiler, obwohl es sich in der Realität entgegengesetzt verhält. **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit der fluorierten **BPAF**-Einheit im hydrophoben Block sind stabiler als **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere. Die stark elektronegativen Fluoratome der **BPAF**-Einheit reduzieren die Elektronendichte der aromatischen Hauptkette. Der elektrophile Angriff von OH-Radikalen wird auf diese Weise erschwert. Der vermeintlich rasche Anstieg der Degradation nach 24 Stunden ist auf die Unempfindlichkeit der gravimetrischen Gewichtsbestimmungsmethode zurückzuführen. Wie Katzfuß et al. anhand von GPC-Untersuchungen zeigen konnten, tritt eine Degradation der Polymerketten bereits vorher ein. Allerdings werden die Polymerketten durch das ionische Netzwerk zunächst in der Membran gehalten, bevor diese schließlich ausgespült werden.⁽¹⁸⁷⁾ Der nahezu 100%-ige Gewichtsverlust der Probe **48 SD – B(6:4)** bedeutet, dass sich diese Probe 96 Stunden nach Versuchsbeginn nahezu vollständig aufgelöst hat, beziehungsweise in kleinste Bestandteile zerfallen ist.

5.2.2.2.6 Protonenleitfähigkeit und Morphologie

Die Protonenleitfähigkeiten von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen unterschiedlicher Blocklängen und IECs im Vergleich zu **Nafion[®] 212** sind in Abbildung 48 dargestellt. Es hat sich herausgestellt, dass die Protonenleitfähigkeit unter vollständig hydratisierten Bedingungen durchaus von den mittleren Kettenlängen abhängt und mit der Länge des hydrophilen Blocks ansteigt.⁽⁵⁰⁾

Generell besitzen die **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen eine im Vergleich zu **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen vergleichbarer Blocklängen und IECs höhere Protonenleitfähigkeit. Die stärker hydrophobe Hauptkette der **A-Typ**

Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere führt vermutlich zu einer größeren Mobilität von Wasser in der Membran, wodurch der Protonentransport durch die Membran erleichtert wird. Diese Hypothese wird in Kapitel 5.5 näher untersucht. Insgesamt ist es durch Optimierung der Synthesebedingungen gelungen, hochmolekulare Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit höheren Protonenleitfähigkeiten als **Nafion[®] 212** herzustellen.

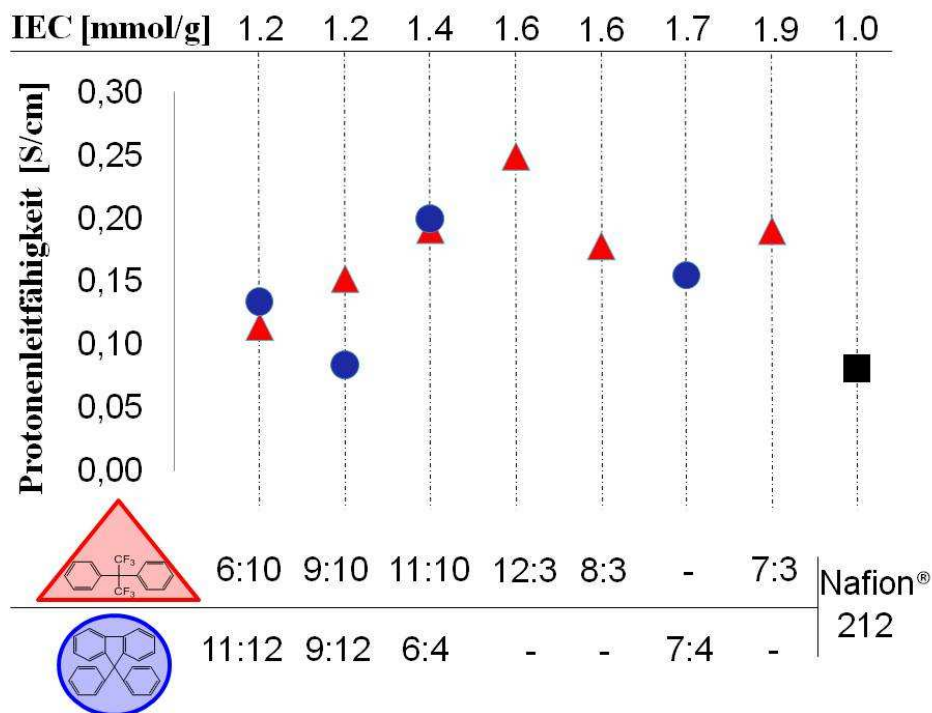


Abbildung 48: Protonenleitfähigkeiten von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren unterschiedlicher IECs und Blocklängen ($n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$).

Der Grundgedanke bei der Synthese von teilfluorierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren ist es, eine zu **Nafion[®]** vergleichbare morphologische Struktur zu erreichen. Das Ziel ist die Synthese von mikrophasenseparierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit einer clusterförmigen Anordnung der protonenleitenden SO₃H-Gruppen. Während die hydrophobe Phase als Matrix dient und im Wesentlichen die mechanischen Eigenschaften der Membran bestimmt, so findet durch die hydrophile Phase der Protonentransport durch die Membran statt. In Abbildung 49 ist die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (TEM) des **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers **A(8:3)** dargestellt. In der TEM-Aufnahme ist das Vorliegen einer lamellenartigen, phasenseparierten Morphologie zu erkennen. Die dunklen Bereiche in der Aufnahme entsprechen den hydrophilen, SO₃Pb-Gruppen tragenden

Segmenten. Die helleren Bereiche stellen die hydrophobe Mikrophase des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers dar.

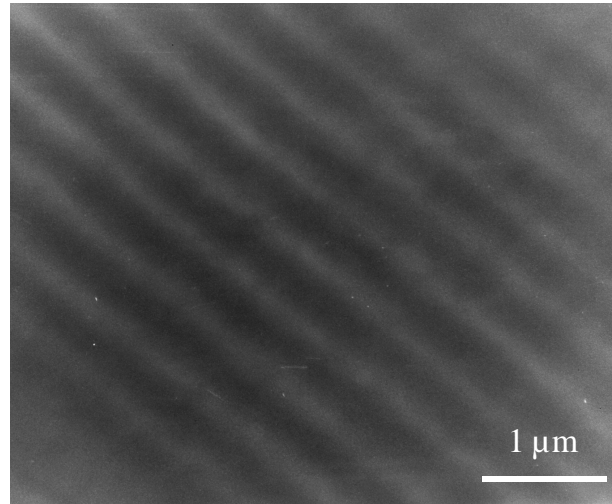


Abbildung 49: TEM-Aufnahme (Vergrößerung 15.500 fach) von **A(8:3)**.

5.2.3 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, die Eignung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) zu untersuchen, wurden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere unterschiedlicher Strukturen (**A-** und **B-Typ**) sowie Sulfonierungsgrade durch die nukleophile aromatische Polykondensation von hydrophilen (**OH-SPES**) und hydrophoben Oligomeren (**BPAF** und **BPF**) synthetisiert. Das anisotrope Quellverhalten von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen ist ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Membranmaterialien, da es sich positiv auf die Elektrodenanbindung auswirkt. Die Membran dringt in die poröse Elektrodenoberfläche ein, wodurch die Delaminationsgefahr der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) reduziert wird. Aufgrund der infolge der Präferenz zur Quellung in Z-Richtung verringerten mechanischen Belastung ist eine erhöhte Lebensdauer dieser Membranmaterialien im Brennstoffzellenbetrieb zu erwarten.

Aus praktischen Gesichtspunkten empfiehlt es sich, bei der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomersynthese das polyfunktionelle hydrophobe telechele Makromonomer im Überschuss einzusetzen, um die intermolekulare Vernetzung zwischen den *ortho*- und *meta*-ständigen Fluoratomen in der Endgruppe des hydrophoben Blocks und den Hydroxylendgruppen des hydrophilen Blocks zu verhindern. Es hat sich gezeigt, dass die Kopplung von telechelen

Makromonomeren auch bei signifikanter Abweichung von der Äquimolarität zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit guten Membranbildungseigenschaften führt. Bei vergleichbaren, aus niedermolekularen Monomeren synthetisierten, Homopolymeren hätte eine Abweichung von der Äquimolarität dieses Ausmaßes ausschließlich zu niedermolekularen, nicht membranbildenden Produkten geführt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit, liegt auf der Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit ungleich langen hydrophilen und hydrophoben telechelen Makromonomeren ($n_{\text{phil}} > m_{\text{phob}}$ und $n_{\text{phil}} < m_{\text{phob}}$). Es hat sich herausgestellt, dass Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere mit kurzen Kettenlängen (n_{phil} und m_{phob}) unter milden Reaktionsbedingungen (Methode I) synthetisiert werden können. Die Synthese von hochmolekularen, aus langen hydrophilen und hydrophoben Blöcken bestehenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere mit guten membranbildenden Eigenschaften erfordert dagegen einen massiven Überschuss an K_2CO_3 (Methode II und III). Die Notwendigkeit größerer K_2CO_3 -Mengen kann auf den Abschirmeffekt in verdünnten Lösungen der verzweigten und eingerollten hydrophilen Makromonomere gegenüber ihren eigenen funktionellen Endgruppen zurückgeführt werden. In konzentrierten Lösungen, wie sie bei einem massiven Überschuss an K_2CO_3 vorliegen, kann der Verdünnungseffekt der nicht reaktiven Hauptkettensegmente vernachlässigt werden. Entgegen der klassischen Polykondensationstheorie sowie der einschlägigen Literatur ist eine Anpassung der Synthesebedingungen an die Blocklängen der zu koppelnden Oligomere durchaus erforderlich. Dieser im Rahmen dieser Arbeit neuartig formulierte Lösungsansatz ermöglicht die Synthese von membranbildenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit hohen Sulfonierungsgraden. Allerdings sind hochmolekulare Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere mit hohen Sulfonierungsgraden aufgrund ihrer mangelnden Stabilität in Wasser und Methanol für den Einsatz in DMFCs ungeeignet und bedürfen der ionischen Vernetzung zur Erhöhung der mechanischen Stabilität.

5.3 Herstellung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen

Die Ergebnisse des vorherigen Kapitels 5.2 haben gezeigt, dass reine, hoch sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen aufgrund ihrer mangelnden mechanischen Stabilität in Wasser und Methanol (64 Gew.-%) für den Einsatz in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) ungeeignet sind. Um die mechanische Stabilität der Membranen zu erhöhen und einen stabilen und zuverlässigen Einsatz in der DMFC zu ermöglichen, werden

die sauren Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit einem basischen Blendpartner (Polybenzimidazol, **PBIOO**[®]) legiert. Hierbei wird die hydrophile Mikrophase der phasenseparierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit der Base ionisch vernetzt. (29,32,160,188-192) Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Blendmembranen von der Basenmenge wird durch Variation dieses Parameters untersucht.

5.3.1 Vorversuche

5.3.1.1 Einfluss des Vernetzungsgrads: **PBIOO**[®]-Blendmembranen

Mit dem Ziel, den Einfluss des Vernetzungsgrads auf die Blendmembraneigenschaften zu untersuchen, wird das **A(16:6)** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer mit verschiedenen Mengen **PBIOO**[®] geblendet (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ionenaustauscherkapazität (IEC) und spezifischer Membranwiderstand ($R_{\text{spez.}}$) des reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers **A(16:6)**, dessen **PBIOO**[®]-Blendmembranen und **Nafion**[®] **117**, **1135** im Vergleich.

Membranen	PBIOO [®] -Gehalt [Gew.-%]	IEC _{Praxis} ^a [mmol g ⁻¹]	$R_{\text{spez.}}$ ^b [Ω cm]	$R_{\text{spez.}}$ ^c [Ω cm]
A(16:6)	0	1,2 ^b	7,5	9,1
	1	0,9 ^a	9,8	6,0
	5	0,8 ^a	9,8	9,9
	10	0,6 ^a	40,2	13,8
	15	0,4 ^a	66,0	24,8
	20	0,2 ^a	70,0	37,6
Nafion [®] 117	-	0,9 ^b	9,1	-
Nafion [®] 1135	-	0,9 ^b	10,6	-

^a IEC_{Praxis} = IEC_{direkt} der Blendmembran

^b gemessen in 0,01 N H₂SO₄

^c gemessen in 0,5 N H₂SO₄

Die Ionenaustauscherkapazität nimmt wie zu erwarten mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Infolge der mit steigendem **PBIOO**[®]-Gehalt abnehmenden Anzahl an freien, protonenleitenden SO₃H-Gruppen, ist ein Anstieg des spezifischen Widerstands festzustellen (Tabelle 16). Wie aus Abbildung 50 ersichtlich, geht die mithilfe der ionischen Vernetzung

erhöhte mechanische Stabilität zwangsläufig mit einer Abnahme der Protonenleitfähigkeit einher. Die Menge an **PBIOO**[®], die eingesetzt werden kann, um eine Blendmembran mit ausreichender Protonenleitfähigkeit herzustellen, richtet sich demzufolge nach dem Sulfonierungsgrad des zu vernetzenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren. Je größer die Anzahl an vorliegenden SO₃H-Gruppen im Polymer, umso mehr **PBIOO**[®] kann verwendet werden.

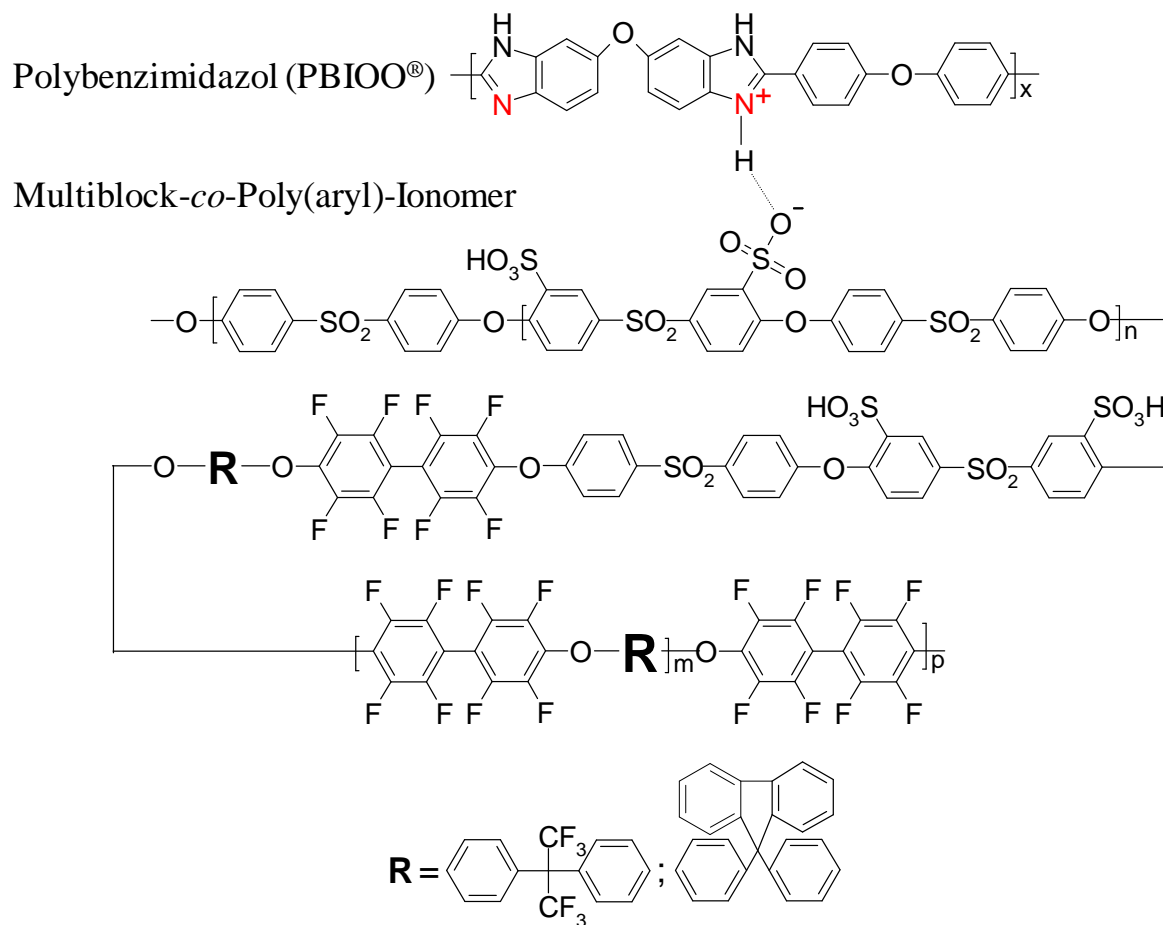


Abbildung 50: Ionische Vernetzung zwischen **PBIOO**[®] und einem Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer.

Sowohl die Wasser- und Methanolaufnahme als auch die Quellung in beiden Medien werden durch das Blenden mit **PBIOO**[®] reduziert. Insbesondere die gegenüber **Nafion**[®] **117** und **1135** reduzierte Methanolaufnahme und Quellung in Methanol bei vergleichbaren IECs sind bemerkenswert. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass ein **PBIOO**[®]-Gehalt von mindestens 5 Gew.-% erforderlich ist, um einen nennenswerten Einfluss des Blendens auf die hier untersuchten Membraneigenschaften feststellen zu können (Abbildung 51 und 52).

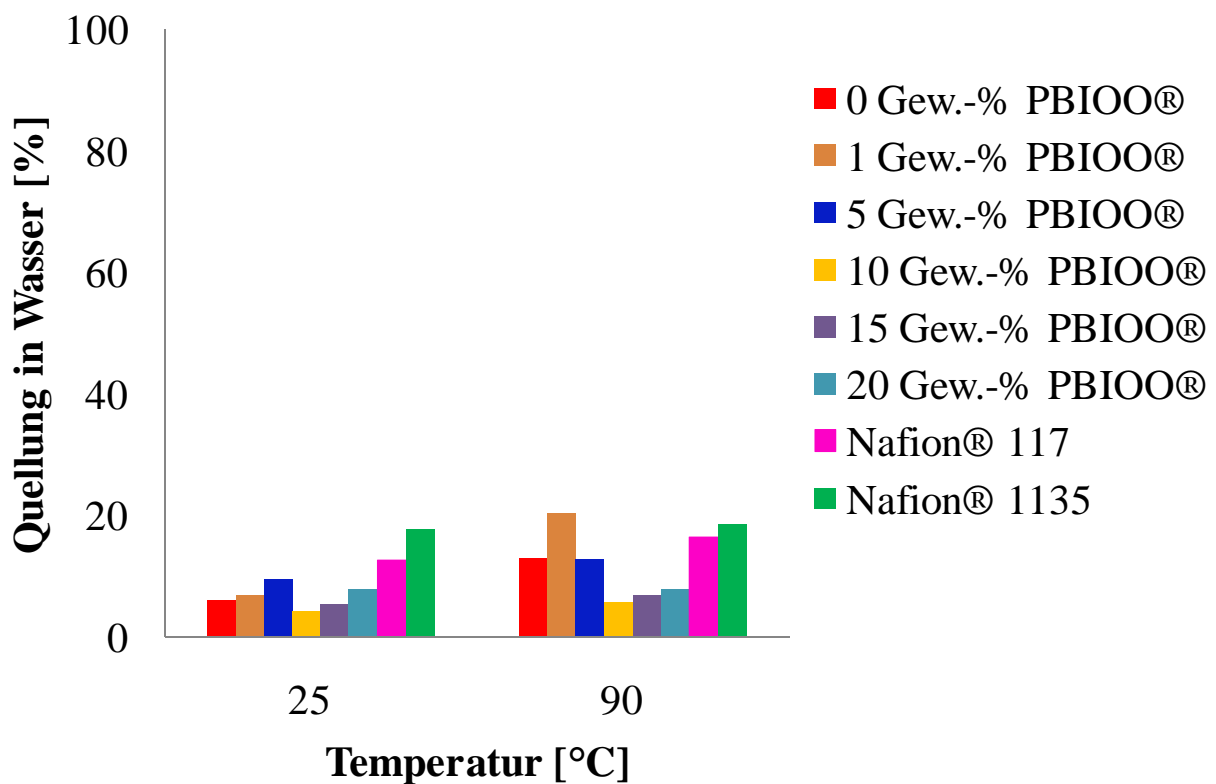
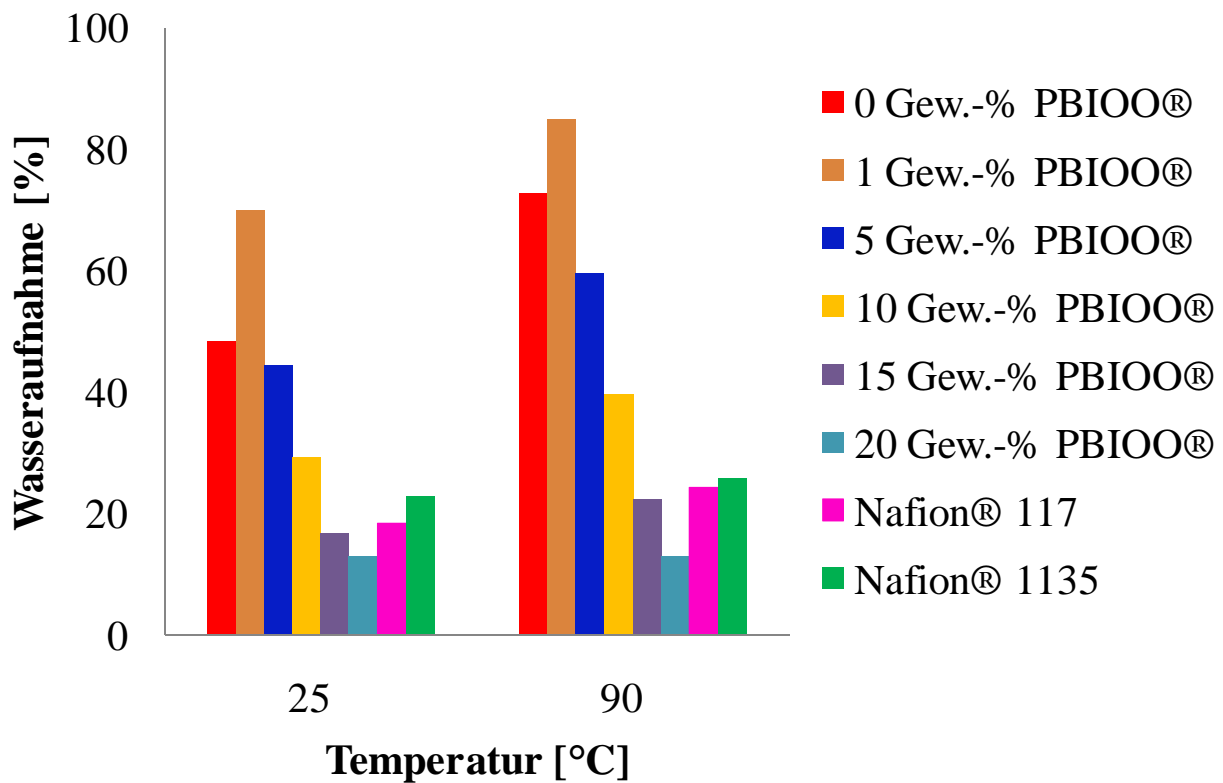


Abbildung 51: Wasseraufnahme und Quellung in Wasser des reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers A(16:6) mit 0 Gew.-% PBIOO®, dessen Blendmembranen (1 – 20 Gew.-% PBIOO®) und Nafion® 117, 1135 im Vergleich.

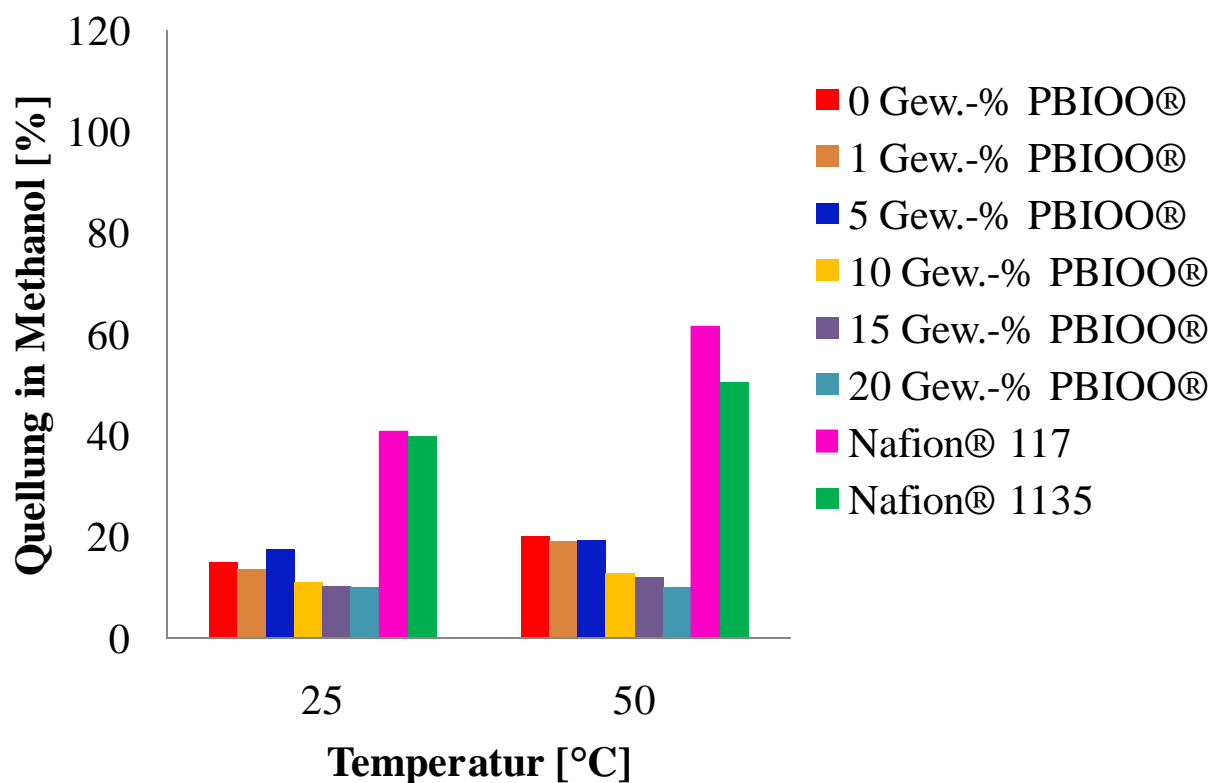
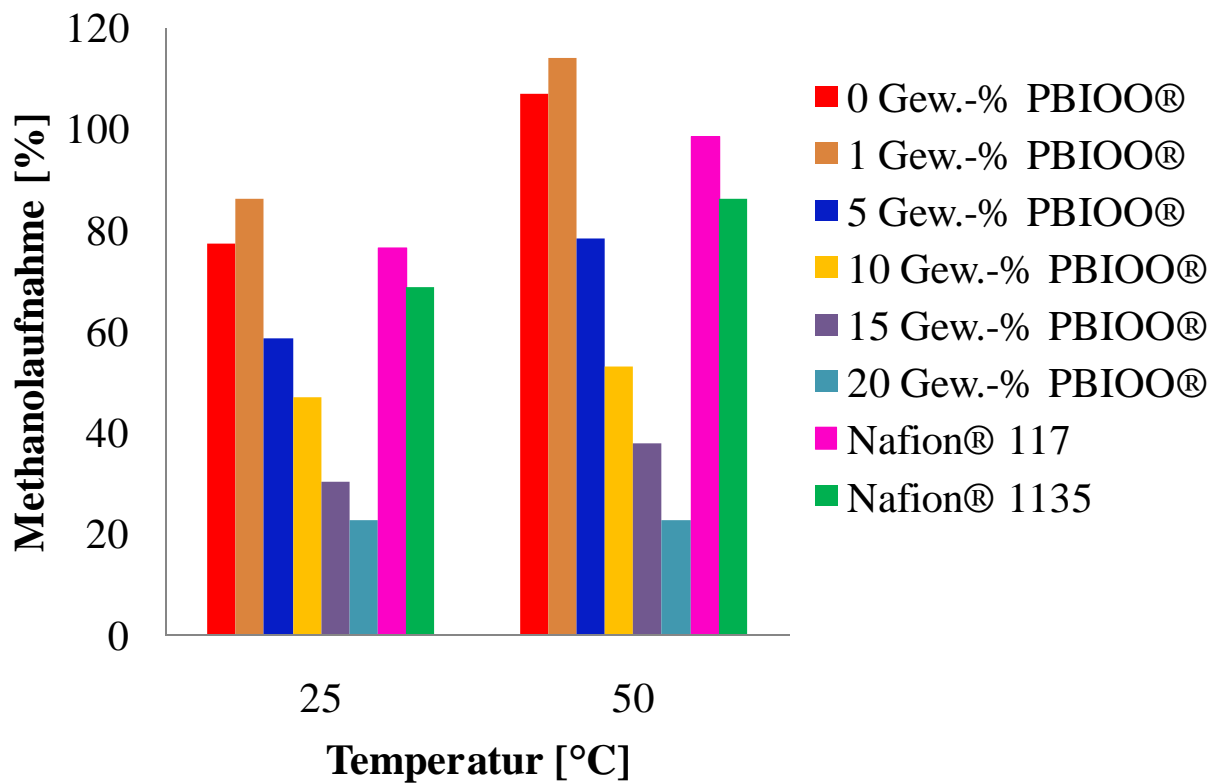


Abbildung 52: Methanolaufnahme und Quellung in Methanol des reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers A(16:6) mit 0 Gew.-% PBIOO®, dessen Blendmembranen (1 – 20 Gew.-% PBIOO®) und Nafion® 117, 1135 im Vergleich.

5.3.2 Hauptversuche – Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-PBIOO[®]-Blendmembranen

5.3.2.1 Einfluss des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren

A- und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere unterschiedlicher Kettenlängen und Sulfonierungsgrade (SD) werden mit **PBIOO[®]** geblendet. Die theoretische IEC aller Blendmembranen ($IEC_{\text{Blend, Theorie}}$) beträgt $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$. Die eingesetzte Menge an **PBIOO[®]** orientiert sich an der IEC_{gesamt} der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere (Gleichung 24). Je höher die IEC_{gesamt} beziehungsweise der SD, umso höher ist die Menge an **PBIOO[®]**, die eingesetzt werden kann (Tabelle 16).

Tabelle 16: Sulfonierungsgrad (SD), Polymerzusammensetzung (Aufbau), Blocklängen, Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) und Vernetzungsgrad (**PBIOO[®]**-Gehalt) von **A-** und **B-Typ** Blendmembranen.

Multiblock - <i>co</i> - Polymer	SD ^a [%]	Aufbau $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	Blocklänge ^b $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	$IEC_{\text{Blend, Theorie}}$ [mmol g ⁻¹]	$IEC_{\text{Blend, Praxis}}^c$ [mmol g ⁻¹]	PBIOO[®] - Gehalt [Gew.-%]
A-Typ	67	$n > m$	15:6	1,0	0,8	13
	67	$n > m$	7:3	1,0	1,3	15
	57	$n > m$	11:10	1,0	1,1	6
	50	$n < m$	9:10	1,0	1,0	4
	42	$n < m$	6:10	1,0	0,8	1
B-Typ	48	$n > m$	6:4	1,0	1,1	6
	40	$n < m$	11:12	1,0	0,9	5
	34	$n < m$	9:12	1,0	0,9	1

^a SD = Sulfonierungsgrad der reinen, ungeblendeten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere berechnet aus ¹H-NMR

^b mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

^c $IEC_{\text{Blend, Praxis}} = IEC_{\text{direkt}}$, ermittelt *via* Titration

Die Analyse der Wasseraufnahme und des Quellungsgrads in Wasser zeigen, dass die Blendmembranen sich wider erwarten unterschiedlich verhalten. Trotz vergleichbarer Anzahl an freien SO₃H-Gruppen ($IEC_{\text{Blend, Praxis}}$) nehmen Blendmembranen bestehend aus höher sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren und höheren **PBIOO[®]**-Anteilen mehr Wasser auf. So zeigt die 1 Gew.-% **PBIOO[®]** enthaltende Blendmembran des niedrig

sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren **B(9:12)** eine sowohl niedrigere Wasseraufnahme als auch einen niedrigeren Quellungsgrad als die 13 Gew.-% **PBIOO**[®] enthaltende Blendmembran des höher sulfonierten **A(15:6)** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren (Abbildung 53).

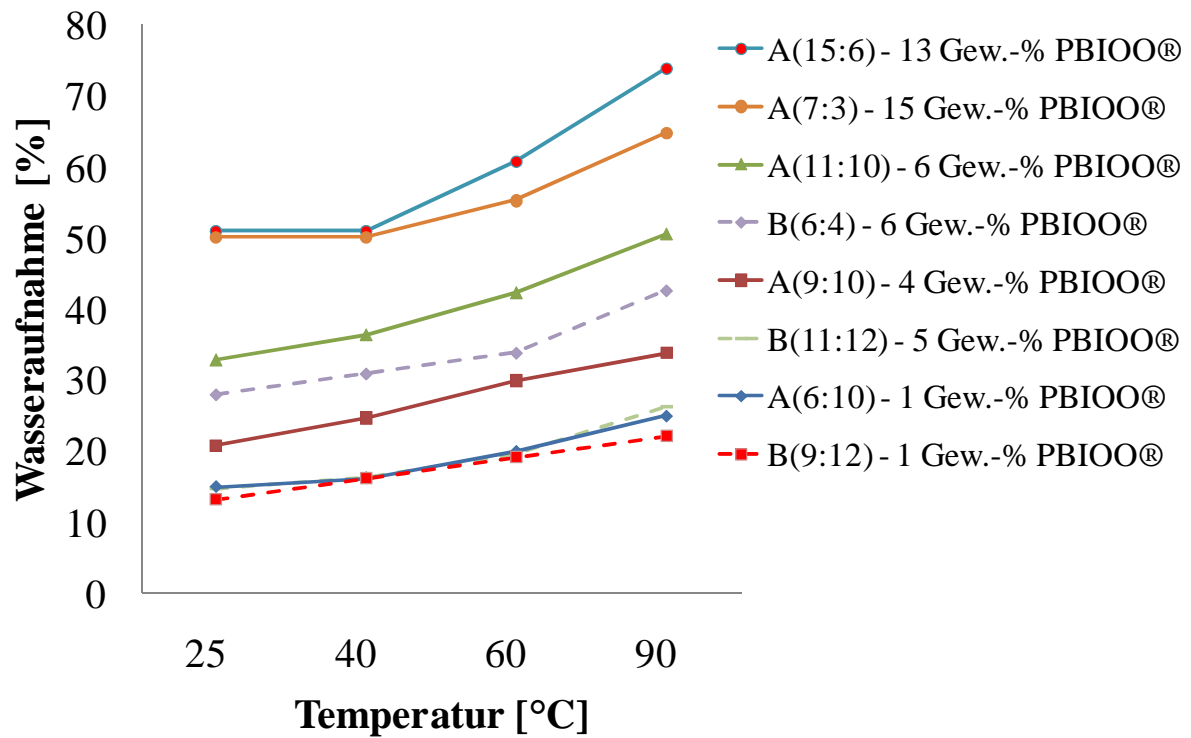


Abbildung 53: Wasseraufnahme und Quellung in Wasser (X-Richtung) von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-**PBIOO**[®]-Blendmembranen unterschiedlicher Vernetzungsgrade.

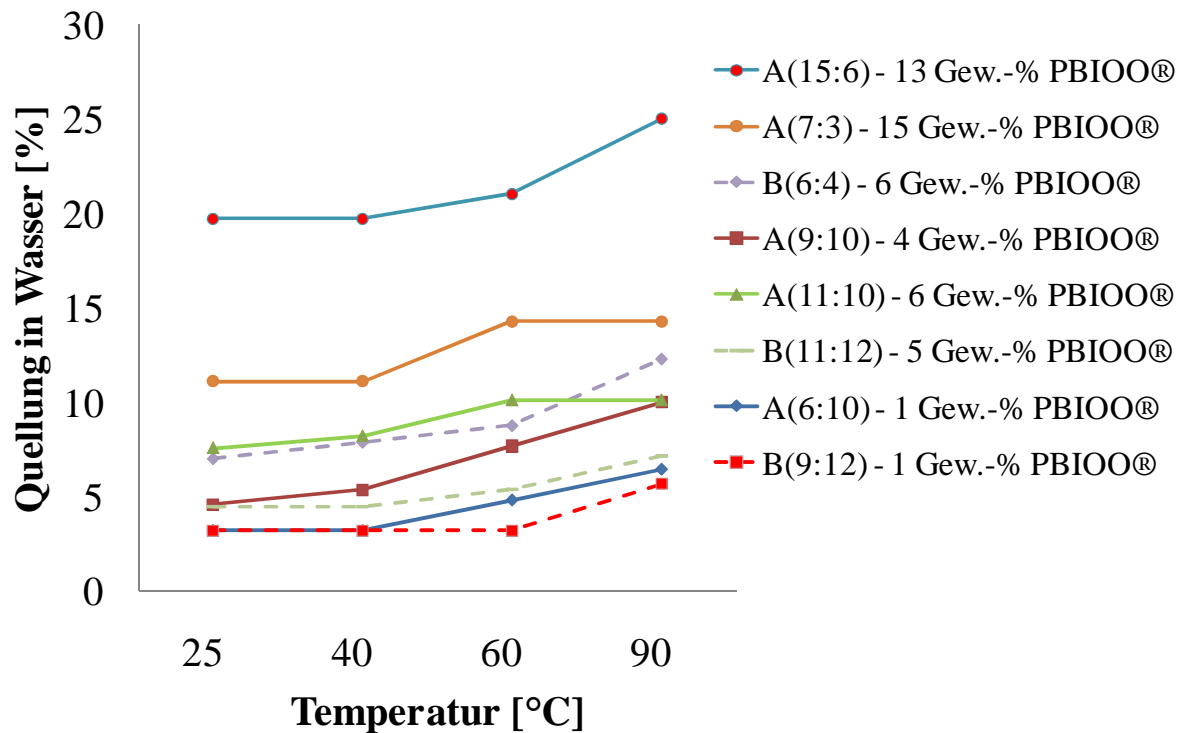


Abbildung 53 (Fortsetzung)

Hinsichtlich des Verhaltens in Methanol gilt analog, dass aus Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit hohen Sulfonierungsgraden hergestellte Blendmembranen eine höhere Methanolaufnahme und einen höheren Quellungsgrad in Methanol aufzeigen als aus niedrig sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren hergestellte Blendmembranen vergleichbarer $IEC_{Blend, Praxis}$ (Abbildung 54). Entsprechend zu den reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren gilt auch für die Blendmembranen, dass diese mehr Methanol aufnehmen beziehungsweise stärker in Methanol quellen als in Wasser.

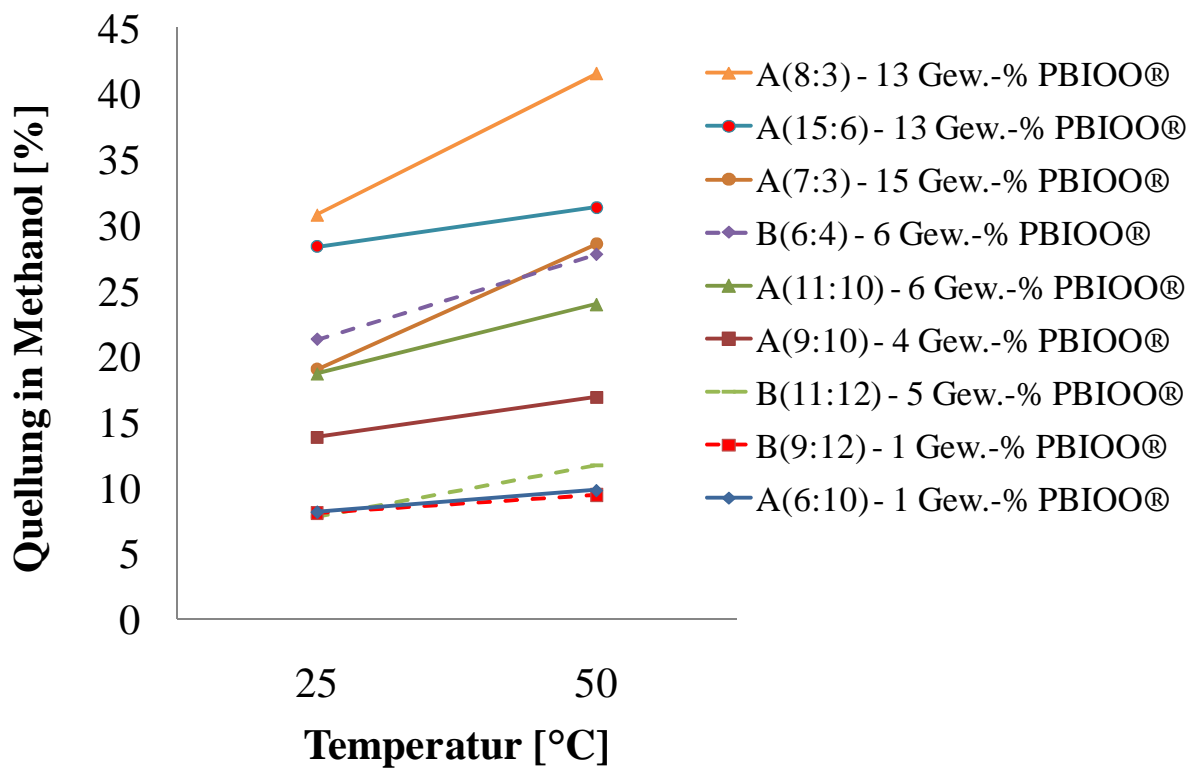
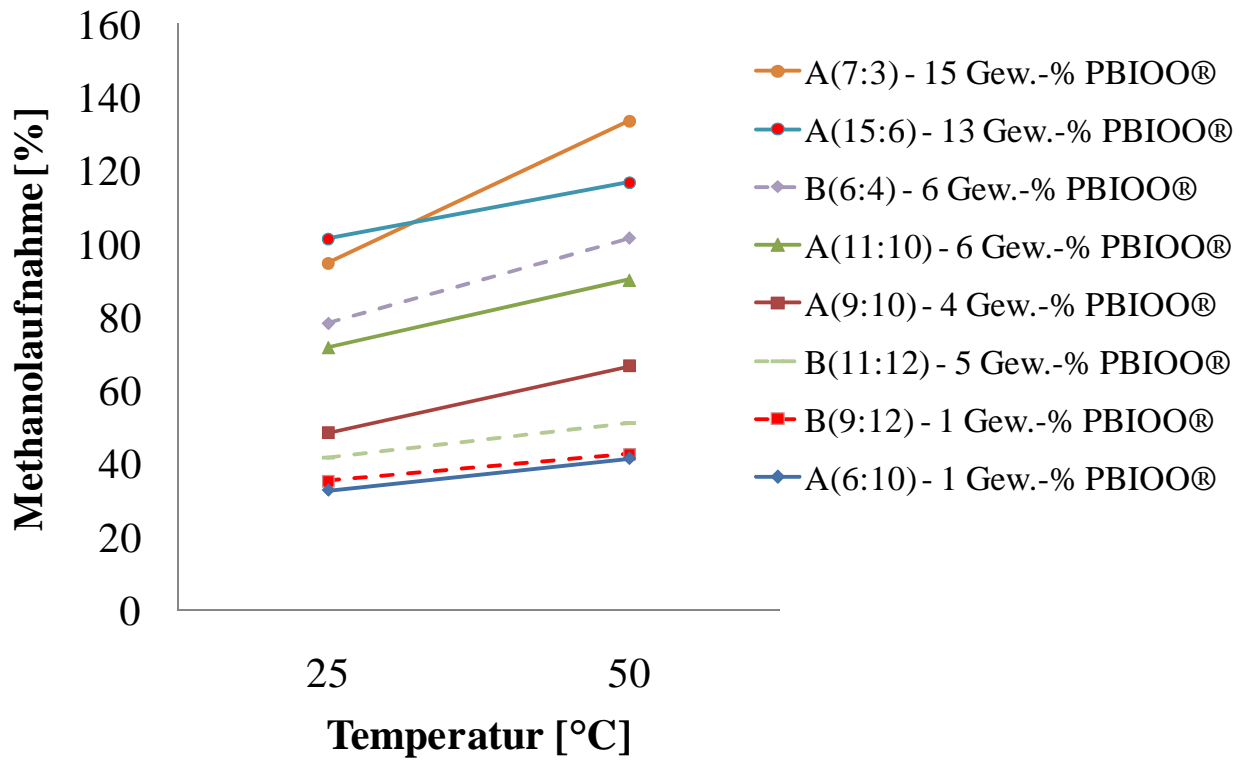


Abbildung 54: Methanolaufnahme und Quellung in Methanol (X-Richtung) von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer **PBIOO®**-Blendmembranen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad.

5.3.2.2 Einfluss des Vernetzungsgrads

Die Ergebnisse des vorherigen Unterkapitels deuten darauf hin, dass die Eigenschaften der Blendmembranen vielmehr von IEC_{gesamt} und vom SD der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere als von $IEC_{Blend,Praxis}$ und vom **PBIOO**[®]-Gehalt, respektive Vernetzungsgrad, beeinflusst werden. Zur Überprüfung dieser Hypothese werden zwei Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere des **A-Typs** (**A(16:6)** und **A(9:10)**) jeweils mit 5, 10, 15 und 20 Gew.-% **PBIOO**[®] geblendet. Die Daten der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Stöchiometrisches Verhältnis (r), Polymerzusammensetzung (Aufbau), Blocklänge, Ionenaustauscherkapazität (IEC) und Sulfonierungsgrad (SD) der reinen **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

Bemerkung	$r =$ n_{OH}/n_F	Aufbau $n_{phil} : m_{phob}$	Blocklänge ^a $n_{phil} : m_{phob}$	$IEC_{Theorie}$ [mmol g ⁻¹]	IEC_{Praxis} ^b [mmol g ⁻¹]	SD ^c [%]
Vorversuch	0,361	$n > m$	16 : 6	1,4	1,3	71
Hauptversuch	0,976	$n < m$	9 : 10	1,4	1,2	50

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben Blocks (m_{phob})

^b Ionenaustauscherkapazität ($IEC_{Praxis} = IEC_{gesamt}$) bestimmt durch Titration

^c Sulfonierungsgrad (SD) berechnet aus ¹H-NMR

Die Blendmembranen werden hinsichtlich ihres Verhaltens in Wasser und Methanol charakterisiert. Die Wasser- und Methanolaufnahme der Blendmembranen als auch der Quellungsgrad in beiden Medien nehmen erwartungsgemäß mit größer werdendem **PBIOO**[®]-Anteil ab, da die Anzahl an freien SO₃H-Gruppen mit zunehmendem Vernetzungsgrad reduziert wird (Abbildung 55 und 56).

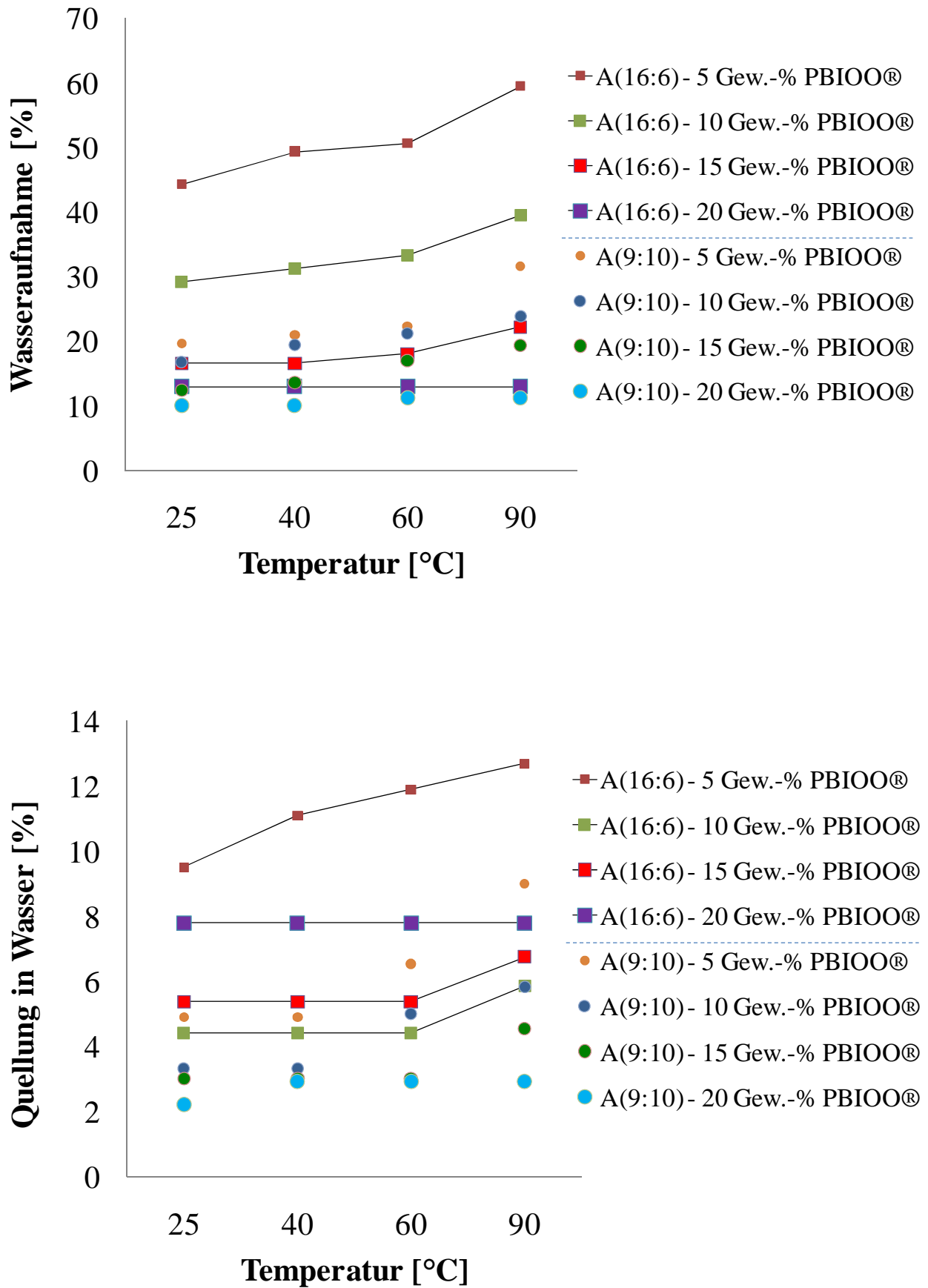


Abbildung 55: Wasseraufnahme und Quellung in Wasser von A-Typ Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomer-PBIOO®-Blendmembranen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad.

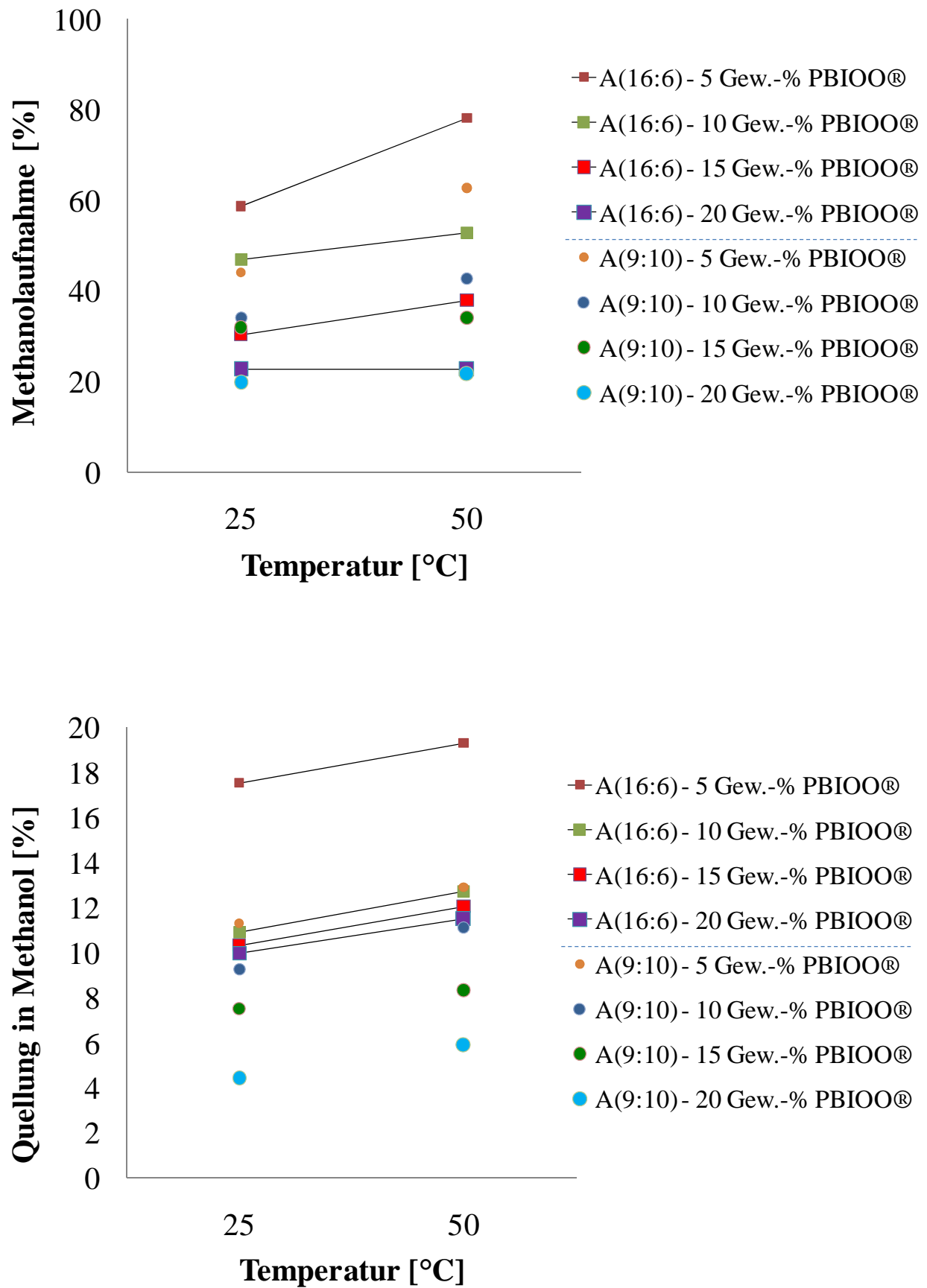


Abbildung 56: Methanolaufnahme und Quellung in Methanol von **A-Typ** Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomer-PBIOO®-Blendmembranen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad.

Analog zu den in 5.3.2.1 dargestellten Ergebnissen gilt, dass sich das Verhalten von Blendmembranen trotz vergleichbarer $IEC_{\text{Blend, Praxis}}$ voneinander unterscheidet und bis zu einem bestimmten Vernetzungsgrad von den Sulfonierungsgraden der entsprechenden reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere **A(16:6)** und **A(9:10)** abhängt. Die Eigenschaften der Blendmembranen hängen somit nicht ausschließlich von freien, sondern von allen im Blend vorliegenden SO_3H -Gruppen ab. Die in Kapitel 5.3.2.1 aufgestellte Hypothese bezüglich der Abhängigkeit der Blendmembraneigenschaften von IEC_{gesamt} der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere ist nur eingeschränkt gültig. Bei einem **PBIOO**[®]-Anteil von 15 Gew.-% und darüber hinaus ist ein signifikanter Einfluss des für die Blendmembran verwendeten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers nicht mehr festzustellen. Ab einem Anteil von 15 Gew.-% ist das **PBIOO**[®] die dominierende Komponente, da es gegenüber dem reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer in Bezug auf das Molverhältnis im Überschuss vorliegt (Tabelle 18).

Tabelle 18: Ionenaustauscherkapazität (IEC), spezifischer Widerstand ($R_{\text{spez.}}$) sowie Molverhältnis der Blendkomponenten ($n_{\text{A-Typ}} : n_{\text{PBIOO}^{\text{®}}}$) von **A-Typ**-Blendmembranen mit unterschiedlichen **PBIOO**[®]-Gehalten.

PBIOO [®] - Gehalt [Gew.-%]	$IEC_{\text{Blend, Ziel}}$ [mmol g ⁻¹]	$IEC_{\text{Blend, Praxis}}$ ^a [mmol g ⁻¹]		$R_{\text{spez.}}$ ^b [Ω cm]		$n_{\text{A-Typ}} : n_{\text{PBIOO}^{\text{®}}}$ [Mol.-%]	
		A(16:6)	A(9:10)	A(16:6)	A(9:10)	A(16:6)	A(9:10)
		5	0,9	0,8	0,9	9,8	17,1
10	0,7	0,6	0,7	40,2	29,2	60,7 : 39,3	60,9 : 39,1
15	0,4	0,4	0,6	66,0	42,8	40,3 : 59,7	41,3 : 58,7
20	0,2	0,2	0,4	70,0	164,9	21,3 : 78,7	21,5 : 78,5

^a $IEC_{\text{Blend, Praxis}} = IEC_{\text{direkt}}$

^b gemessen in 0,01 N H_2SO_4 .

5.3.3 Zusammenfassung

Die **PBIOO**[®]-Blendmembranen sind flexibel, mechanisch stabil und laut der *ex-situ* Charakterisierungsergebnisse als alternative Membranmaterialien für den Einsatz in DMFCs geeignet. Der Mindestgehalt an **PBIOO**[®] beträgt 5 Gew.-%, um einen nennenswerten Einfluss der ionischen Vernetzung auf die Eigenschaften der Blendmembranen feststellen zu können.

Ein Vergleich der Wasser-, Methanolaufnahme sowie des Quellverhaltens in beiden Medien von Blendmembranen zeigt, dass sich diese trotz vergleichbarer $IEC_{\text{Blend, Praxis}}$, welche die Anzahl an freien SO_3H -Gruppen repräsentiert, entgegen den Erwartungen unterschiedlich verhalten. Obwohl Blendmembranen bestehend aus höher sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren einen größeren Anteil an **PBIOO**[®] enthalten, als Blendmembranen welche aus Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren niedrigerer Sulfonierungsgrade zusammengesetzt sind, nehmen diese mehr Wasser und Methanol auf, beziehungsweise zeigen einen größeren Quellungsgrad. Die Eigenschaften der Blendmembranen werden somit nicht ausschließlich von freien, sondern von allen in der Blendmembran vorliegenden SO_3H -Gruppen beeinflusst. Allerdings ist diese Beobachtung bezüglich der Abhängigkeit der Blendmembraneigenschaften vom Sulfonierungsgrad der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere nur eingeschränkt gültig. Bei einem **PBIOO**[®]-Anteil von 15 Gew.-% und darüber hinaus ist ein signifikanter Einfluss des Sulfonierungsgrads des für die Blendmembran verwendeten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren nicht mehr festzustellen. Das **PBIOO**[®] ist ab einem Anteil von 15 Gew.-% die dominierende Blendkomponente, da es gegenüber dem reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer in Bezug auf das Molverhältnis im Überschuss vorliegt.

5.4 Brennstoffzellentests

Mit der Intention die Eignung von reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer- als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen als alternative Membranmaterialien für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) zu untersuchen, werden diese unter passiven (selbstatmenden) sowie aktiven Bedingungen in der DMFC getestet (Tabelle 19). Diese *in-situ* Charakterisierung ist erforderlich, da eine zuverlässige Bewertung von Membranmaterialien allein auf der Basis von *ex-situ* Charakterisierungsdaten nur begrenzt möglich ist.⁽⁸⁶⁾ Eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran garantiert folglich keine gute Performance im Brennstoffzellenbetrieb. Darüber hinaus hängen die Ergebnisse von Brennstoffzellentests nicht ausschließlich vom Membranmaterial sondern von zahlreichen weiteren Faktoren wie dem Elektrodenmaterial, der Katalysatorart-, -beladung und dem MEA-Präparationsverfahren ab. Wird die Membran beispielsweise bei der MEA-Herstellung mit den Elektroden heiß verpresst und liegt die Presstemperatur weit unterhalb

des T_g des Membranmaterials, resultiert infolge der schlechten Anbindung der Membran an die Elektroden eine niedrigere Leistung in der Brennstoffzelle. ⁽¹⁰⁾ Der Nachteil des Heißpressverfahrens besteht wiederum in dem eintretenden vollständigen Wasserverlust der Membran. Diese wird im Brennstoffzellenbetrieb nur unvollständig rehydratisiert, welches sich reduzierend auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt. ⁽¹¹⁾ Die Untersuchung dieser Einflussfaktoren auf die Brennstoffzellentestergebnisse geht allerdings über die Arbeit, deren Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von Polymer- und Membranmaterialien liegt, hinaus.

Tabelle 19: Übersicht der für DMFC-Tests verwendeten Membranen.

Multiblock- <i>co</i> - Poly(aryl)-Ionomer	Blocklängen $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	PBIOO [®] -Gehalt [Gew.-%]	(Blend)membran- bezeichnung
A-Typ	8:3	-	A(8:3)
	8:3	13	A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO [®]
	11:3	15	A(11:3) – 15 Gew.-% PBIOO [®]
	11:3	20	A(11:3) – 20 Gew.-% PBIOO [®]
	12:3	-	A(12:3)
	12:3	10	A(12:3) – 10 Gew.-% PBIOO [®]
	15:6	13	A(15:6) – 13 Gew.-% PBIOO [®]
	6:10	2	A(6:10) – 2 Gew.-% PBIOO [®]

Die passiven, selbstatmenden DMFC-Tests (siehe Kapitel 6.5) werden unter Verwendung von 10 und 30 Gew.-% Methanollösung durchgeführt. Die in 10 Gew.-% Methanol erhaltenen Kennlinien sind in Abbildung 52 dargestellt. Mit Ausnahme der reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembran **A(12:3)** sowie der Blendmembran **A(15:6) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** sind die Kennlinien der übrigen Membranen mit der kommerziellen **Nafion[®] 212** vergleichbar. Die vermeintlich bessere Kinetik der beiden Membranen ist darauf zurückzuführen, dass zu Beginn der DMFC-Messung noch kein Methanol durch die Membran zur Kathodenseite permeiert ist. Aufgrund dessen zeigen diese beiden Membranen eine vermeintlich bessere Leistung im kinetischen Bereich der Kennlinie. Ein signifikanter Unterschied zwischen den diversen aus unterschiedlichen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren und **PBIOO[®]**-Gehalten zusammengesetzten Blendmembranen ist nicht zu

erkennen. Die Protonenleitfähigkeiten der Membranen sind vergleichbar, da die Kennlinien sich in ihrer Steigung nicht nennenswert unterscheiden. Überraschenderweise zeigen die reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen **A(8:3)** und **A(12:3)** in 10 Gew.-% Methanol eine gegenüber den Blendmembranen vergleichbare Leistung (Abbildung 57).

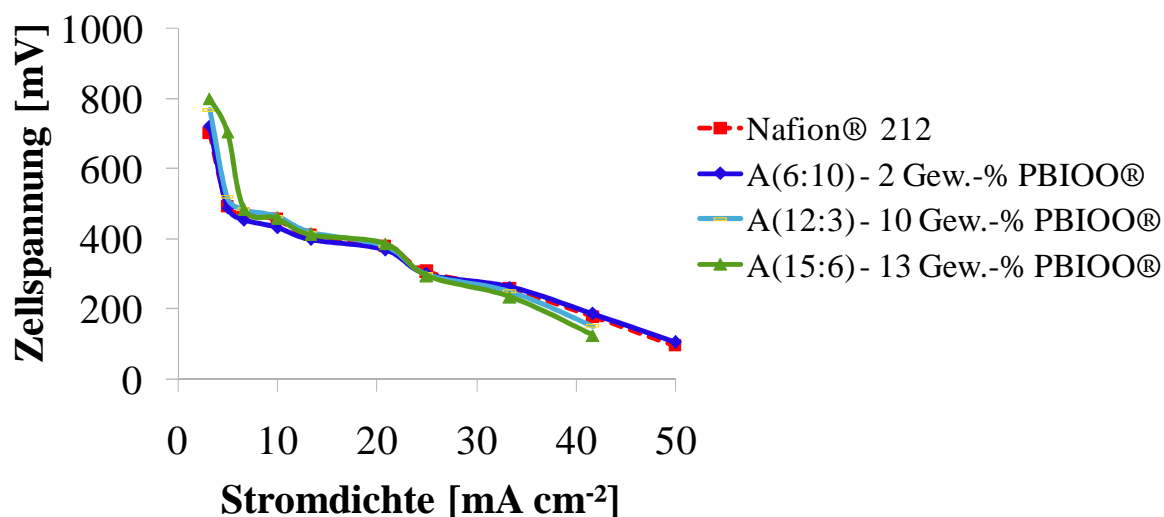
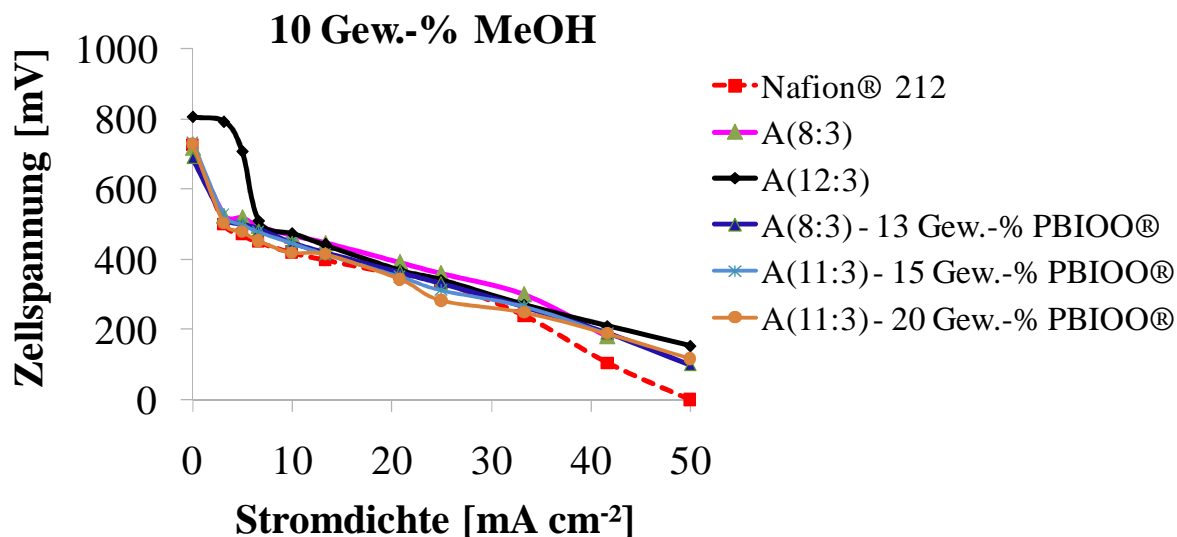


Abbildung 57: Strom-Spannungskennlinien von reinen **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-, ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-**PBIOO**[®]-Blendmembranen und **Nafion**[®] **212** in 10 Gew.-% MeOH unter selbstatmenden Bedingungen; $T_{\text{Zelle}} = 23^{\circ}\text{C}$, aktive Fläche $6,3 \text{ cm}^2$, Anodenbeladung $4,5 \text{ mg PtRu black/cm}^2$, Kathodenbeladung $3 \text{ mg Pt black/cm}^2$.

Passive DMFC-Tests von reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen in 30 Gew.-% Methanol können infolge ihrer unzureichenden Stabilität unter diesen Reaktionsbedingungen nicht durchgeführt werden. Die in 30 Gew.-% Methanol erhaltenen Kennlinien der verschiedenen, ionisch vernetzten Blendmembranen und **Nafion[®] 212** sind in Abbildung 58 dargestellt. Alle Blendmembranen zeigen unabhängig vom Vernetzungsgrad eine signifikant bessere oder zumindest vergleichbare Leistung wie **Nafion[®] 212**. Diese wird auf eine geringere Methanol- und Wasserpermeabilität der Blendmembranen zurückgeführt. Die beste Leistung wird mit den beiden Blendmembranen **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** und **A(11:3) – 15 Gew.-% PBIOO[®]** erzielt. Eine Erhöhung der Menge an **PBIOO[®]** auf 20 Gew.-% resultiert in einer Abnahme der DMFC-Leistung, wie ein Vergleich der Kennlinien von **A(11:3) – 15 Gew.-% PBIOO[®]** und **A(11:3) – 20 Gew.-% PBIOO[®]** belegt.

Die Protonenleitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab, da die ionische Vernetzung zwischen den protonenleitenden SO₃H-Gruppen des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers und den Stickstoffatomen des **PBIOO[®]** stattfindet (Abbildung 50). Die an der ionischen Vernetzung teilnehmenden SO₃H-Gruppen können somit nicht an der Protonenleitung partizipieren. Die ionische Vernetzung mit **PBIOO[®]** kann folglich sinnvollerweise nur bei Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit hohen Sulfonierungsgraden, beziehungsweise Ionenaustauscherkapazitäten angewendet werden. Darüber hinaus beeinflusst ein steigender **PBIOO[®]**-Gehalt die Anbindung der Membran an die Elektrodenoberfläche negativ. Die Haftung der Membran an der Elektrodenoberfläche übt neben den Membraneigenschaften einen signifikanten Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung aus, da chemische Reaktionen ausschließlich an der Dreiphasengrenzfläche stattfinden können, an welcher der Brennstoff (hier: Methanol), der Katalysator und der Elektrolyt (hier: Membran) aufeinandertreffen. Reine Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen bilden infolge ihrer weichen und klebrigen Oberfläche eine größere Dreiphasengrenzschicht aus als die entsprechenden Blendmembranen. Die Membranoberfläche wird mit zunehmendem **PBIOO[®]**-Gehalt härter und weniger adhäsiv, wodurch die Haftung der Membran an die Elektroden leidet und die Delaminationsgefahr der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) erhöht wird.

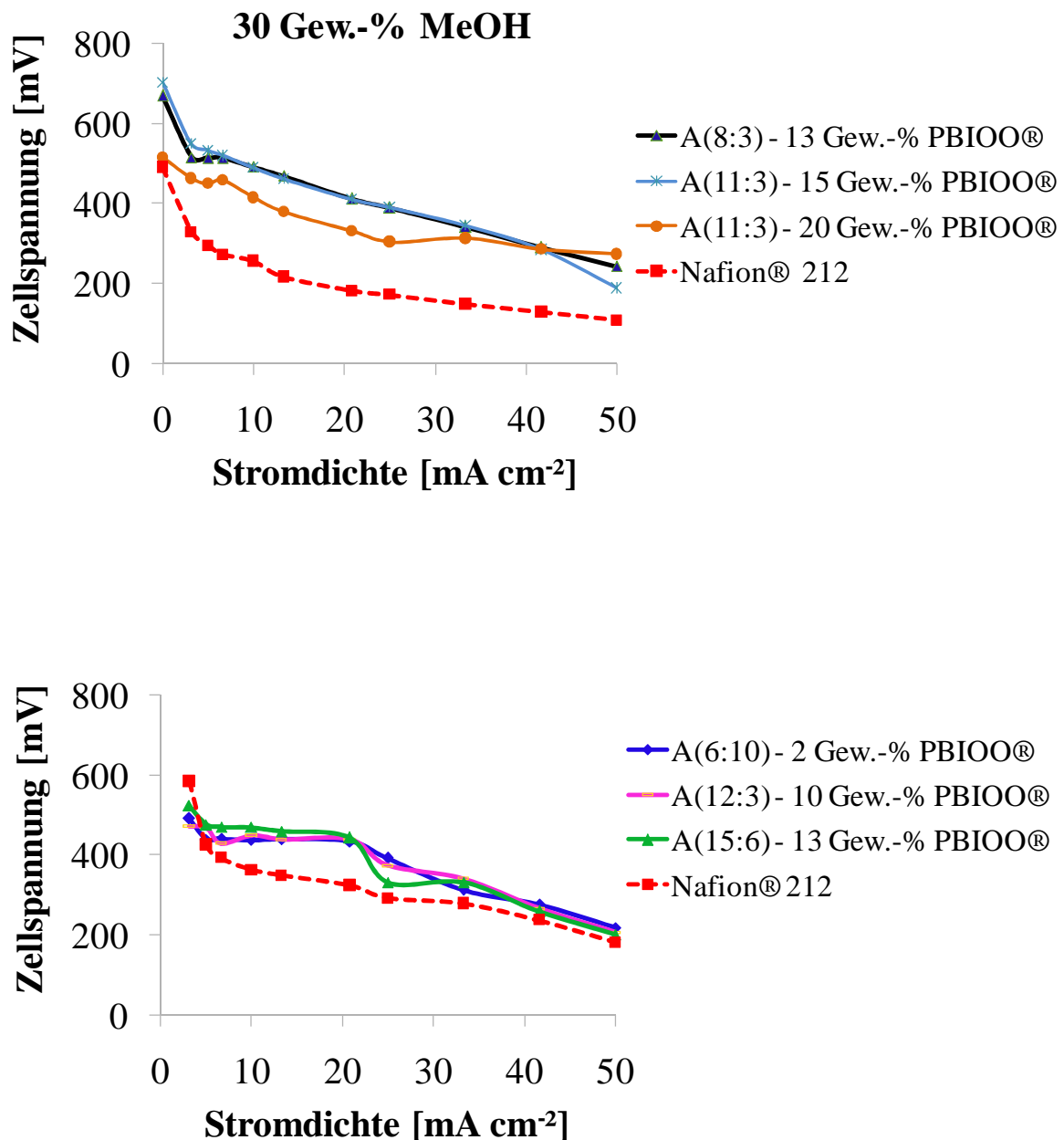


Abbildung 58: Strom-Spannungskennlinien von ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer-PBIOO[®]-Blendmembranen und Nafion[®] 212 in 30 Gew.-% MeOH unter selbstatmenden Bedingungen; $T_{\text{Zelle}} = 23^{\circ}\text{C}$, aktive Fläche $6,3 \text{ cm}^2$, Anodenbeladung $4,5 \text{ mg PtRu black/cm}^2$, Kathodenbeladung $3 \text{ mg Pt black/cm}^2$.

Die passiven DMFC-Tests werden unter selbstatmenden Bedingungen bei 23°C durchgeführt. In einer selbstatmenden Brennstoffzelle ist der stöchiometrische Koeffizient λ (lambda) gleich 1, wodurch die negativen Effekte des Methanol-Crossovers stärker in Erscheinung treten. Darüber hinaus ist die Zellspannung im Vergleich zu einem aktiven DMFC-System mit $\lambda = 2$ oder 3 niedriger. Der passive DMFC-Test ist ungeachtet dessen eine schnelle, einfache und unkomplizierte Vorcharakterisierungsmethode zur Evaluation von neu entwickelten Membranmaterialien hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in DMFCs.

Die reine Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembran **A(8:3)** sowie die entsprechende Blendmembran **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** werden zusätzlich in einer aktiven DMFC nach einem ähnlichen in der Literatur beschriebenen Verfahren getestet.⁽¹⁹³⁾ Ein Vergleich der Kennlinien zeigt, dass die ionisch vernetzte Blendmembran eine bessere Leistung erzielt als ihr reines, ungeblendetes Pendant (Abbildung 59). Obwohl die Blendmembran enthaltende MEA einen größeren spezifischen Widerstand aufweist (ca. 0,15 vs. 0,25 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ bei 1 kHz), profitiert diese von dem niedrigeren Methanol-Crossover, welcher letztlich hinsichtlich Leistung und Effizienz wichtiger sein könnte.

Die ionische Vernetzung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren erfordert ein besonderes Augenmerk hinsichtlich des Wassermanagements an der Kathodenseite. So zeigt die MEA mit der Blendmembran **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** bei $\lambda = 2$ ein instabiles Verhalten, welches auf die Anwesenheit von Wassertropfen in den Zellkanälen zurückgeführt wird. Das Problem lässt sich allerdings durch einen stärkeren Luftstrom (höheres λ) beheben. Das unterschiedliche Verhalten der Kennlinien bei verschiedenen λ ist der Veränderung der hydrophilen, hydrophoben Oberflächeneigenschaften geschuldet, welche durch die ionische Vernetzung mit **PBIOO[®]** eintreten (Abbildung 59).

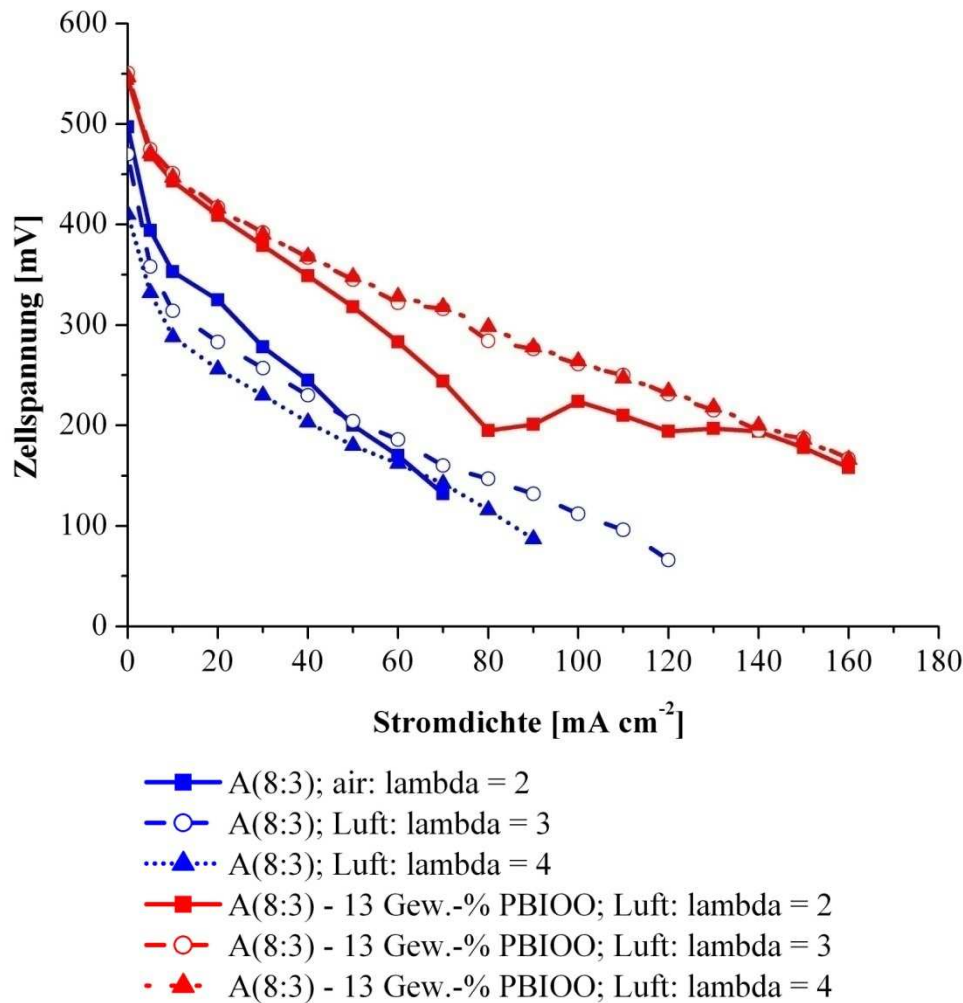


Abbildung 59: Strom-Spannungskennlinien der reinen **A(8:3)**- und ionisch vernetzten **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** Membran unter aktiven Bedingungen; Atmosphärendruck, $T_{\text{Zelle}} = 50$ °C, $c_{\text{(MEOH)}} = 1$ M, aktive Fläche 25 cm^2 , Anodenbeladung $2 \text{ mg Pt Ru black/cm}^2$, Kathodenbeladung $2 \text{ mg Pt black/cm}^2$.

Die Abhängigkeit der DMFC-Leistung von der Temperatur wird für die Blendmembran **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** untersucht. Üblicherweise nimmt die DMFC-Leistung mit der Temperatur zu, da die Oxidation von Methanol mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Die bei verschiedenen λ -Werten und Temperaturen erhaltenen Kennlinien verhalten sich allerdings konträr zur Theorie (Abbildung 60). Vermutlich nimmt das Methanol- und Wasser-Crossover von der Anoden- zur Kathodenseite durch die nur $35 \mu\text{m}$ dicke Membran mit steigender Temperatur zu. Infolge des hohen Wassergehalts an der Kathode bricht die Kennlinie bei $\lambda = 2$ und 70 °C ein. Während große Wassertropfen sich zwar durch einen höheren Luftstrom ($\lambda = 3; 4$) entfernen lassen, sind kleinere Wassertropfen allerdings nach wie vor in der Porenstruktur der Katalysatorschicht vorhanden und behindern die Sauerstoffreduktion an der Kathode. Es ist nicht auszuschließen, dass die elektroosmotische Mitführung von Methanol und Wasser durch die Membran sich stärker auf die DMFC-

Performance auswirkt als die Protonenleitfähigkeit. Zur Klärung des Sachverhalts wären weiterführende Untersuchungen, wie Methanol-Crossover Messungen von Membranen mit unterschiedlichen Membrandicken sinnvoll.

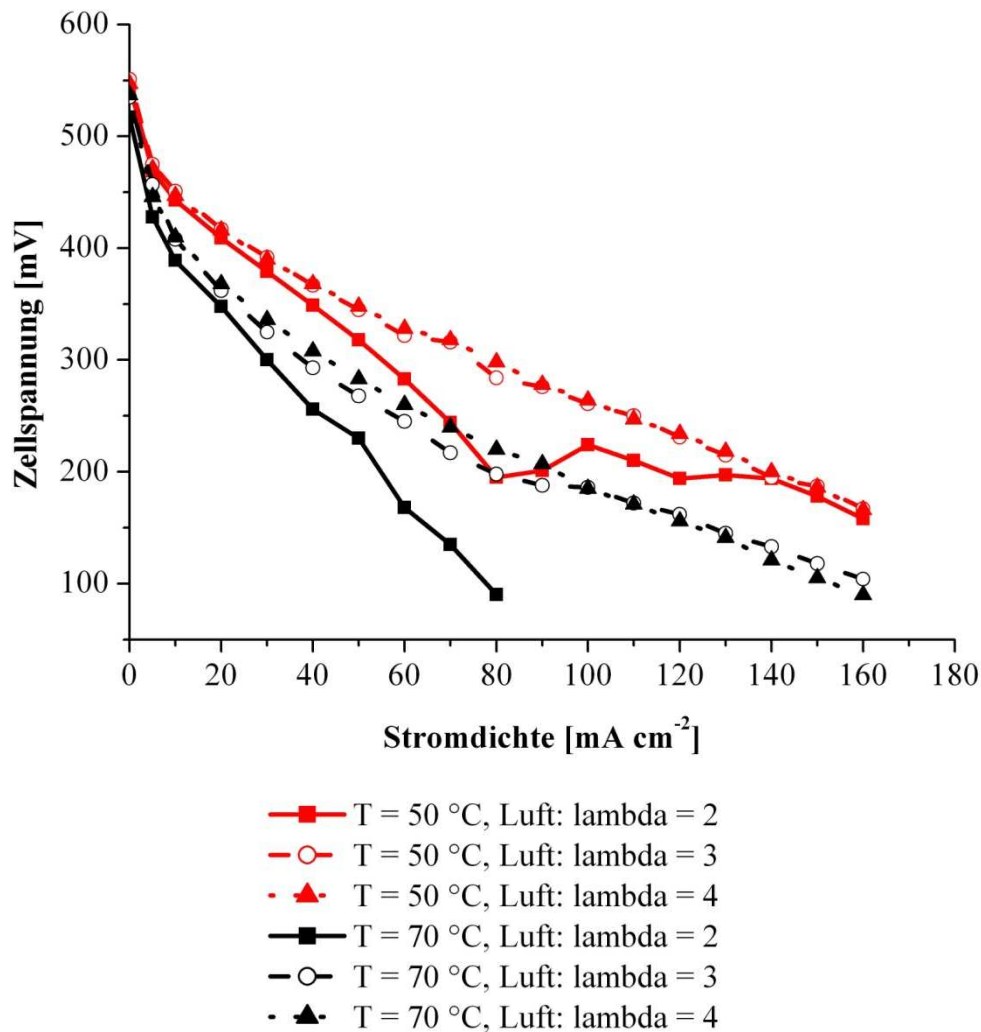


Abbildung 60: Strom-Spannungskennlinien der ionisch vernetzten **A(8:3) – 13 Gew.-% PBIOO[®]** Membran unter aktiven Bedingungen; Atmosphärendruck, $T_{\text{Zelle}} = 50/70\text{ °C}$, $c_{\text{(MEOH)}} = 1\text{ M}$, aktive Fläche 25 cm^2 , Anodenbeladung $2\text{ mg Pt Ru black/cm}^2$, Kathodenbeladung $2\text{ mg Pt black/cm}^2$.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Brennstoffzellentests belegen die Eignung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten **PBIOO[®]**-Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen für den Einsatz in DMFCs. Dagegen haben sich reine, ungeblendete Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen für diese Anwendung (bei hoher Methanolkonzentration) als ungeeignet

erwiesen. Der passive DMFC-Test hat sich darüber hinaus als eine schnelle, einfache und unkomplizierte *in-situ* Charakterisierungsmethode bewährt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien sind in jahrzehntelanger Forschung auf die Stand-der-Technik Membran **Nafion**[®] hin optimiert worden. Selbst unter diesen nicht optimierten Bedingungen haben die Blendmembranen in einigen Fällen bessere oder zumindest vergleichbare Leistungen erbracht wie mit **Nafion**[®] durchgeführte Brennstoffzellentests. Demzufolge wäre eine weitere Leistungsverbesserung zu erwarten, wenn die Elektrodenmaterialien auf die Membran angepasst werden würden und umgekehrt. Das Potential der weiterentwickelten Membranmaterialien ist somit nicht ausgeschöpft worden, da neben den Membraneigenschaften die Verträglichkeit der Membran mit den Elektroden einen signifikanten Einfluss auf die erzielbare Brennstoffzellenleistung ausübt. Darüber hinaus sind Langzeitbrennstoffzellentests zur Untersuchung der Lebensdauer der Membran/MEA notwendig, um diese mit marktüblichen Referenzprodukten vergleichen und einordnen zu können.

5.5 Zustand und Verhalten von Wasser in der Membran

Die Effizienz von Brennstoffzellen wird signifikant durch die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran (PEM) beeinflusst. Letztere ist sowohl von der Polymerstruktur, dem Sulfonierungsgrad, der Temperatur, dem Wassergehalt sowie dem Zustand von Wasser in der Membran abhängig. Es wird angenommen, dass eine hohe Protonenleitfähigkeit mit einer hohen Mobilität der Wassermoleküle in der Membran einhergeht. Die physikalischen Veränderungen des Wassers im realen Brennstoffzellenbetrieb, bestimmen zudem die Lebensdauer der gesamten Membran-Elektroden-Einheit (MEA). So kann es beispielsweise bei unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser liegenden Außentemperaturen infolge der Eiskristallbildung an der Membranoberfläche zur Delamination der MEA und zur Schädigung der Membran (Bildung von „Pinholes“) kommen.

Die Art und der Zustand von Wasser in reinen als auch ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen werden daher mittels Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) analysiert. Das Ziel ist es, den Einfluss der Polymerstruktur, des Sulfonierungs- sowie Vernetzungsgrads auf den Zustand von Wasser in der Membran zu ermitteln.

5.5.1 Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie

In Abhängigkeit der Wechselwirkungsstärke wird zwischen drei unterschiedlichen Zuständen von Wasser in der Membran unterschieden: stark gebundenes (tightly-bound) Wasser in der primären Hydrathülle, welches mit den funktionellen Sulfonsäuregruppen wechselwirkt; schwach gebundenes (loosely-bound) Wasser, welches um die primäre Hydrathülle orientiert ist und mit der Polymermatrix wechselwirkt; freies Wasser (bulk-like), welches sich wie reines, ungebundenes Wasser verhält.⁽⁸⁸⁾

Im Allgemeinen gilt, je stärker das Wasser gebunden ist, umso eingeschränkter ist dessen Mobilität in der Membran. Die Mobilität von Wasser hat Einfluss auf die transversale (Spin-Spin-) Relaxationszeit (T_2), die mittels Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden kann (siehe Kapitel 6.4.9). Ghi et al. haben in vollständig hydratisierten Poly(HEMA-co-THFMA)-Hydrogelen eine schnell ($T_{2, \text{kurz}} = 80 - 160 \mu\text{s}$), mittel ($T_{2, \text{mittel}} = 1 - 6 \text{ ms}$) und langsam ($T_{2, \text{lang}} = 40 - 180 \text{ ms}$) relaxierende Komponente identifiziert. Demnach liegt das Wasser in den Proben in unterschiedlicher Umgebung vor. Prinzipiell gilt, dass T_2 mit der Mobilität der Wassermoleküle zunimmt. So wird $T_{2, \text{kurz}}$ Wassermolekülen mit kurzen Diffusionswegen zugeordnet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen stark mit den polaren Gruppen der Polymerketten wechselwirken. Dieses gebundene Wasser verhält sich dynamisch und thermodynamisch als den Polymerketten zugehörig.⁽¹³⁷⁾ Vergleichbare Untersuchungen an Poly(arylethersulfon)en unterschiedlicher Sulfonierungsgrade und **Nafion 1135**[®] sind von Kim et al. durchgeführt worden. Hier wurde bei Proben hoher Sulfonierungsgrade und Wassergehalte ein dreifach exponentieller Abfall der transversalen Magnetisierung festgestellt. Während bei **Nafion 1135**[®] bereits bei einer Wasseraufnahme von 33% ein dreifach exponentieller Abfall der transversalen Magnetisierung festzustellen war, so wurde bei den Poly(arylethersulfon)en freies Wasser ($T_{2, \text{lang}}$) erst bei einer Wasseraufnahme von 56% detektiert, wohingegen schwach gebundenes Wasser ($T_{2, \text{mittel}}$) bereits bei einer Wasseraufnahme von 7% vorlag. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser equilibriert und T_2 mittels ¹H-NMR-Festkörperspektroskopie ermittelt. Ein dreifach exponentieller Abfall ($T_{2, \text{kurz}}$, $T_{2, \text{mittel}}$, $T_{2, \text{lang}}$) wurde ausschließlich bei Anwesenheit von freien Wassermolekülen detektiert. Sulfonierte Proben, welche lediglich schwach gebundenes Wasser enthielten, zeigten einen biexponentiellen Abfall ($T_{2, \text{kurz}}$, $T_{2, \text{mittel}}$), wohingegen die nicht sulfonierte hydrophobe Probe einen monoexponentiellen Abfall ($T_{2, \text{kurz}}$) aufwies.⁽⁸⁸⁾ Während Ghi et al. keine Angaben zur Relaxationszeit der polymeren Bestandteile in den Proben machen, deuten die Arbeiten von Kim et al. daraufhin, dass $T_{2, \text{kurz}}$

überwiegend auf das Polymer zurückzuführen ist. Weiter stellen die Autoren fest, dass stark und schwach gebundene Wassermoleküle bei der T_2 -Bestimmung nicht voneinander getrennt werden können. In beiden Arbeiten sind die T_2 -Werte mit Hilfe der CPMG-Pulssequenz ermittelt worden.

Um diesen Widerspruch zu untersuchen, werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst ionisch vernetzte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen untersucht und der Einfluss des Vernetzungsgrads auf die Mobilität beziehungsweise den Zustand von Wasser in der Membran ermittelt (Tabelle 20). Da zu erwarten ist, dass die polymeren Bestandteile eine kürzere Relaxationszeit als Wassermoleküle aufweisen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Hahn-Echo-Pulssequenz zur Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2 angewendet. Dieses NMR-Experiment ist insbesondere zur Messung von kurzen Relaxationszeiten geeignet.

Tabelle 20: Übersicht ionisch vernetzter, bei 43% r.F. konditionierter Blendmembranen unterschiedlicher Vernetzungsgrade (**PBIOO**[®]-Gehalte).

Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)- Ionomer	Blocklänge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	IEC _{Blend, Praxis} ^b [mmol g ⁻¹]	PBIOO [®] [Gew.-%]	WA ^c [%]
A-Typ	16:6	1,2	1	0,6
		0,9	5	0,5
		0,7	10	0,8
		0,4	15	0,6
		0,2	20	0,5

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben (m_{phob}) Blocks

^b Ionenaustauscherkapazität ($\text{IEC}_{\text{Blend, Praxis}} = \text{IEC}_{\text{direkt}}$) bestimmt durch Titration

^c Wasseraufnahme gravimetrisch ermittelt, nach Konditionierung bei 43% r.F.

Die mit der Mobilität von Wasser korrelierende Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2) wird mithilfe der Hahn-Echo-Pulssequenz wie in Kapitel 6.4.9 beschrieben ermittelt. Die Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Abfall der transversalen Magnetisierung wird in Abhängigkeit der Probe durch eine mono- ($T_{2, \text{kurz}}$) beziehungsweise biexponentielle ($T_{2, \text{kurz}}$, $T_{2, \text{lang}}$) Funktion beschrieben (Gleichung 35). Ein zufriedenstellender Vergleich der Amplituden (A_1 , A_2) zwischen den unterschiedlichen Messungen ist nicht möglich. So resultiert ein steigender Wassergehalt nicht in einem Anstieg von A_2 und einem konstanten A_1 (A_2 wird dabei den Wassermolekülen und A_1 den Polymerprotonen zugeordnet). Die Messwerte werden daher normiert und es wird stets das Verhältnis A_1/A_2 angegeben.

$$y = A_1 \cdot e^{\left(-\frac{2\tau}{T_{2,\text{kurz}}}\right)} + A_2 \cdot e^{\left(-\frac{2\tau}{T_{2,\text{lang}}}\right)} \quad (35)$$

Bei allen hydratisierten Proben aus Tabelle 20 werden zwei unterschiedlich schnell relaxierende Komponenten ($T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$) nachgewiesen, wobei diese nicht mit den $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$ -Werten der Literaturquellen (Ghi und Kim et al.) zu verwechseln sind, da in dieser Arbeit die Hahn-Echo und nicht die CPMG-Pulssequenz angewendet worden ist. Die ^1H -NMR-Spektren einer bei 43% r.F. konditionierten Blendmembran in Abhängigkeit der Zeit τ sind zur Veranschaulichung in Abbildung 61 dargestellt. Während $10\ \mu\text{s}$ nach der Pulseinwirkung beide Komponenten im Spektrum gut zu erkennen sind, so ist nach $340\ \mu\text{s}$ lediglich der schmale Peak der zweiten, langsamer relaxierenden Komponente ($T_{2,\text{lang}}$) vorhanden. Nach $1000\ \mu\text{s}$ hat auch diese Komponente vollständig relaxiert und im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal mehr erkennbar.

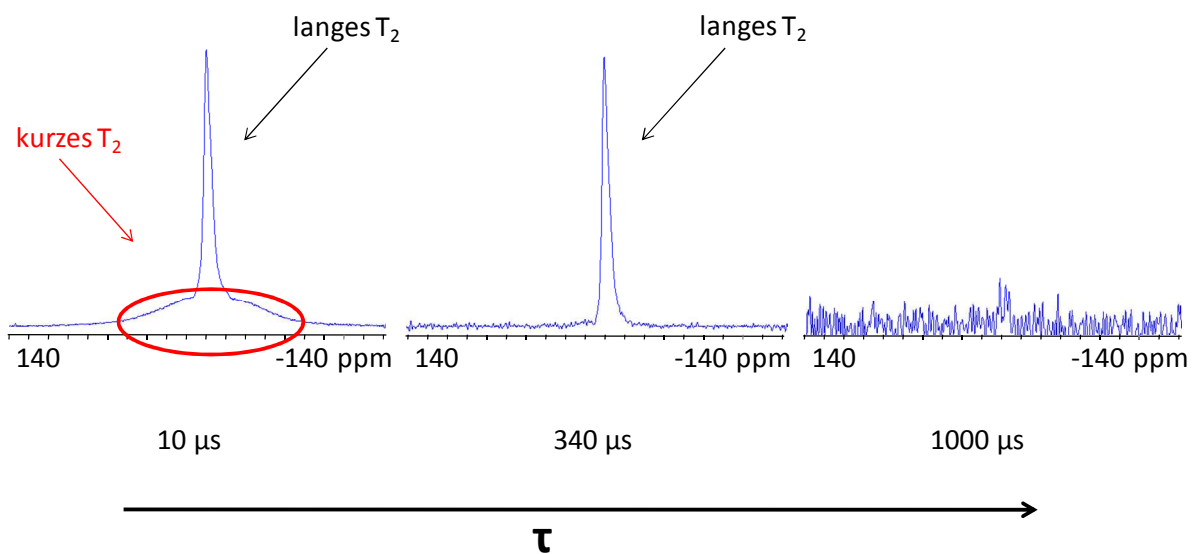


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektren einer bei 43% r.F. konditionierten Blendmembran mit zunehmender Zeit τ .

Um die Abhängigkeit von $T_{2,\text{kurz}}$ und $T_{2,\text{lang}}$ vom Vernetzungsgrad sowie dem Vorliegen von Wasser in der Membran zu ermitteln, werden ebenfalls trockene Membranen unterschiedlicher Vernetzungsgrade (1 - 20 Gew.-% **PBIOO**[®]) untersucht. Während bei trockenen Proben die Relaxation durch einen einfach exponentiellen Abfall gekennzeichnet

ist ($T_{2, \text{kurz}}$), zeigen die hydratisierten Proben einen biexponentiellen Abfall ($T_{2, \text{kurz}}$, $T_{2, \text{lang}}$). Die Relaxationskurve einer bei 43% r.F. konditionierten Multiblock-*co*-Ionomerblendmembran mitsamt dem biexponentiellen Fit ist in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich, dass die experimentelle Kurve sehr gut durch den gewählten biexponentiellen Fit beschrieben wird.

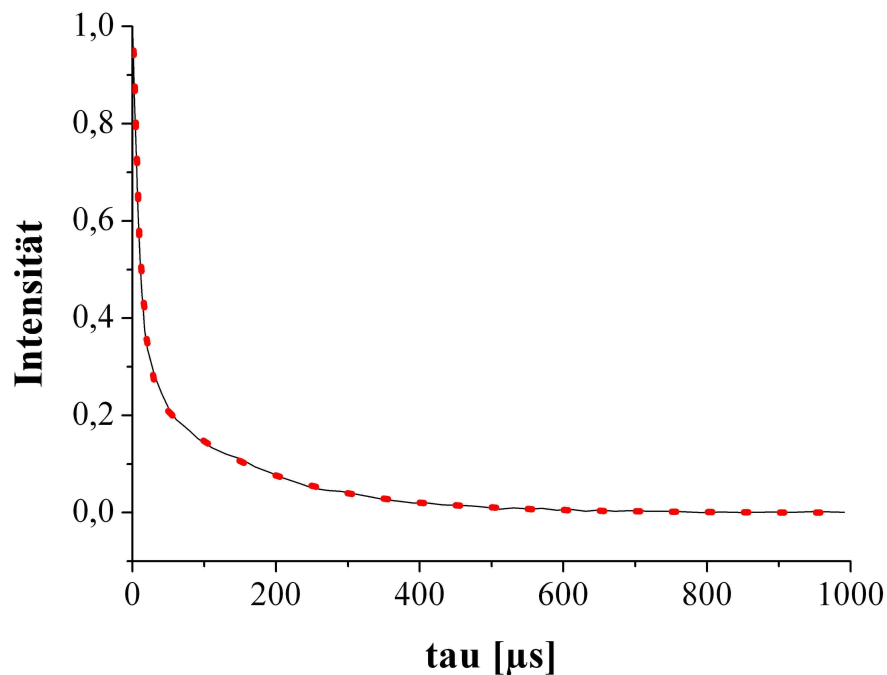


Abbildung 62: Normierte Relaxationskurve (schwarz), sowie der biexponentielle Fit (rot) einer bei 43% r.F. konditionierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembran.

Es hat sich herausgestellt, dass $T_{2, \text{kurz}}$ unabhängig vom Vernetzungsgrad und Wassergehalt sowohl bei den trockenen als auch konditionierten Proben ca. $10 \mu\text{s}$ beträgt, wohingegen $T_{2, \text{lang}}$ mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten $T_{2, \text{kurz}}$ -Werte nicht auf die Anwesenheit von stark gebundenen Wassermolekülen zurückzuführen sind. Auch ist es unwahrscheinlich, dass bei einer unterhalb 1% liegenden Wasseraufnahme bereits schwach gebundene Wassermoleküle vorliegen. $T_{2, \text{kurz}}$ wird folglich den Protonen der Blendmembran zugeschrieben, während $T_{2, \text{lang}}$ eindeutig auf die Anwesenheit von Wassermolekülen zurückgeführt werden kann. Während anhand der gravimetrisch ermittelten Wasseraufnahme (Tabelle 20) kein Einfluss des Vernetzungsgrads zu erkennen ist, kann anhand der empfindlicheren Festkörper- ^1H -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei festgestellt werden, dass sowohl die Mobilität als auch der

Anteil der Wassermoleküle in der Membran mit zunehmendem Vernetzungsgrad reduziert werden. Ersteres geht mit einer Abnahme von $T_{2, \text{lang}}$ (Abbildung 63) und letzteres mit einer Zunahme von A_1/A_2 (Abbildung 64) einher. Es ist davon auszugehen, dass $T_{2, \text{lang}}$ stark gebundenen Wassermolekülen zuzuschreiben ist. Eine Klassifizierung des Wasserzustands ist zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht möglich. Freies Wasser kann jedoch ausgeschlossen werden, da dessen T_2 deutlich länger ist. So beträgt die transversale Relaxationszeit von freiem Wasser beispielsweise 1,0 s bei einer Temperatur von 307 K.⁽⁸⁸⁾

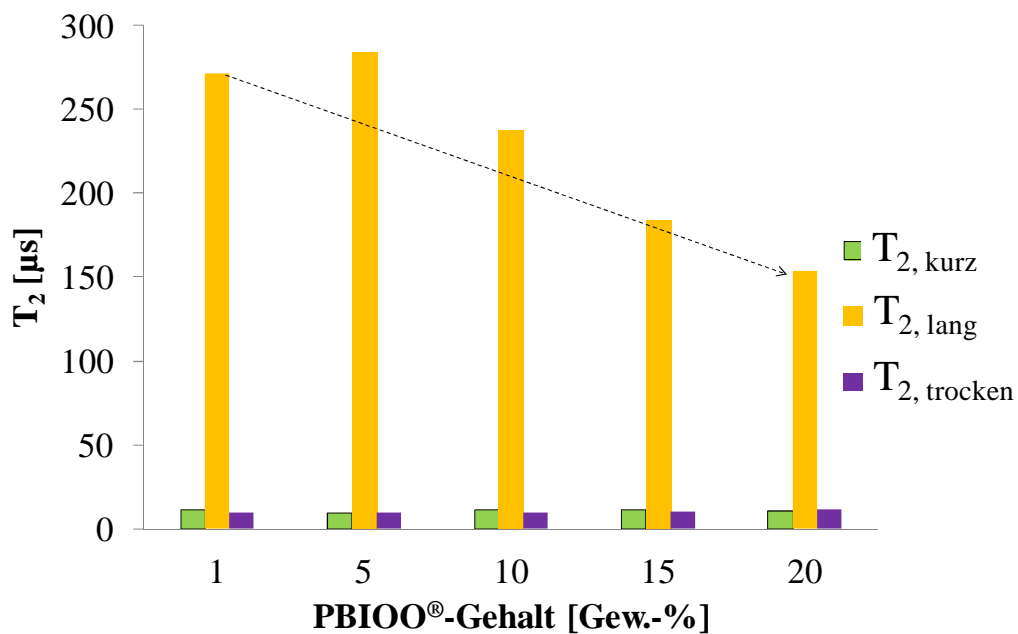


Abbildung 63: T_2 von trockenen als auch bei 43% r.F. konditionierten Proben in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads (PBIOO®-Gehalt).

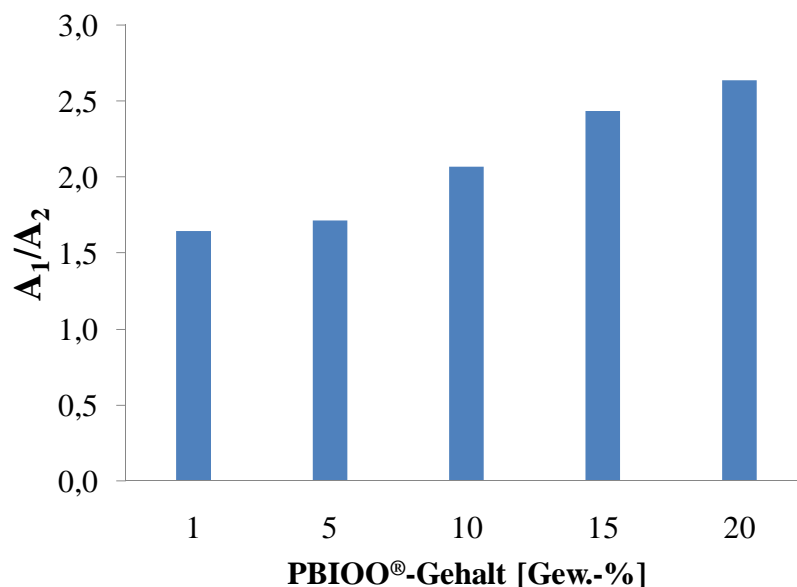


Abbildung 64: Verhältnis der Komponenten A₁ (T_{2, kurz}) und A₂ (T_{2, lang}) von bei 43% r.F. konditionierten Proben in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads (PBIOO®-Gehalt).

Um die Identität der für T_{2, lang} verantwortlichen Wassermoleküle zu klären (stark und/oder schwach gebunden), werden ionisch vernetzte **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen bei unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten (9 – 70% r.F.) konditioniert. Die Wasseraufnahmedaten sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Wasseraufnahme von **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen unterschiedlicher Vernetzungsgrade (PBIOO®-Gehalte) nach Konditionierung bei unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten.

IEC _{Blend, Praxis} ^a [mmol g ⁻¹]	PBIOO® [Gew.-%]	relative Feuchtigkeit [%]				
		9	29	43	58	70
		Wasseraufnahme ^b [%]				
1,2	1	0,4	0,6	0,9	1,1	1,2
0,9	5	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8
0,7	10	0,4	0,6	0,8	1,0	1,1
0,4	15	0,3	0,5	0,7	0,9	0,9
0,2	20	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9

^a Ionenaustauscherkapazität (IEC_{Blend, Praxis} = IEC_{direkt}) ermittelt *via* Titration

^b Wasseraufnahme gravimetrisch ermittelt

Die Wasseraufnahme nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender r.F. zu. Allerdings gilt hier wie zuvor (Tabelle 20), dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad

und der Wasseraufnahme anhand der Daten nicht ersichtlich ist. Dennoch ist ein Trend zu erkennen, wonach die Wasseraufnahme mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt, wodurch der gegenüber der $^1\text{H-NMR}$ -Festkörperspektroskopie hohe Fehler der gravimetrisch ermittelten Wasseraufnahme ersichtlich wird.

Auch hier werden zwei unterschiedlich schnell relaxierende Komponenten ($T_{2, \text{kurz}}$ und $T_{2, \text{lang}}$) detektiert. Während $T_{2, \text{kurz}}$ sowohl vom Vernetzungsgrad als auch dem Wassergehalt in der Membran unabhängig ist (Tabelle 22), nimmt $T_{2, \text{lang}}$ mit steigendem Vernetzungsgrad ab, beziehungsweise mit steigender r.F. zu (Abbildung 65). Der Anteil an Wassermolekülen nimmt parallel zu $T_{2, \text{lang}}$ mit steigender r.F. zu und steigendem Vernetzungsgrad ab (Abbildung 66).

Tabelle 22: Relaxationszeiten ($T_{2, \text{kurz}}$) der immobilen, schnell relaxierenden Komponente in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads (**PBIOO**[®]-Gehalt) und der relativen Feuchtigkeit (r.F.).

IEC_{Blend, Praxis}^a [mmol g⁻¹]	PBIOO[®] [Gew.-%]	Relative Feuchtigkeit (r.F.)				
		[%]				
		9	29	43	58	70
		T_{2, kurz} [μs]				
1,2	1	11	10	11	10	12
0,9	5	10	11	9	9	10
0,7	10	11	12	11	11	12
0,4	15	12	11	11	11	12
0,2	20	9	10	10	9	11

^a Ionenaustauscherkapazität ($\text{IEC}_{\text{Blend, Praxis}} = \text{IEC}_{\text{direkt}}$) ermittelt *via* Titration

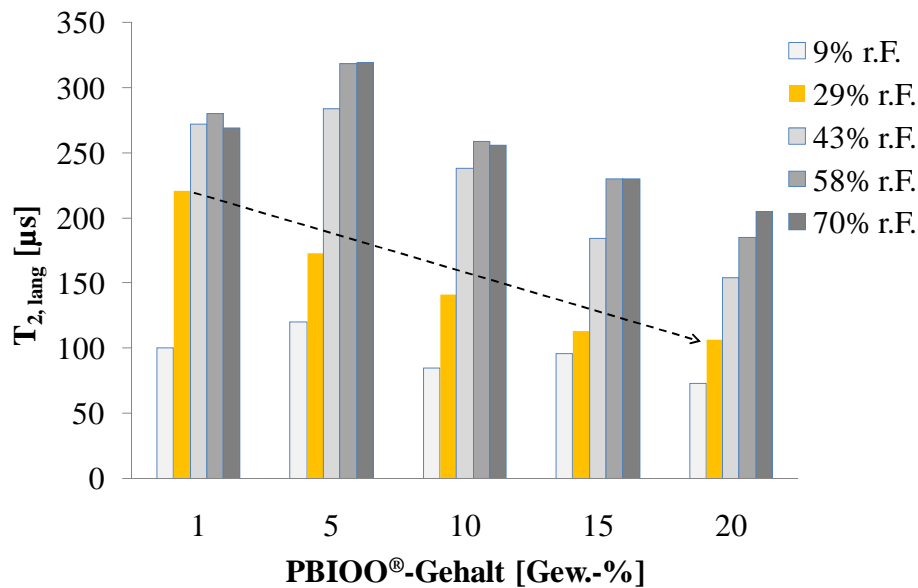


Abbildung 65: $T_{2, \text{lang}}$ in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad (PBIOO[®]-Gehalt) und relativer Feuchtigkeit (r.F.).

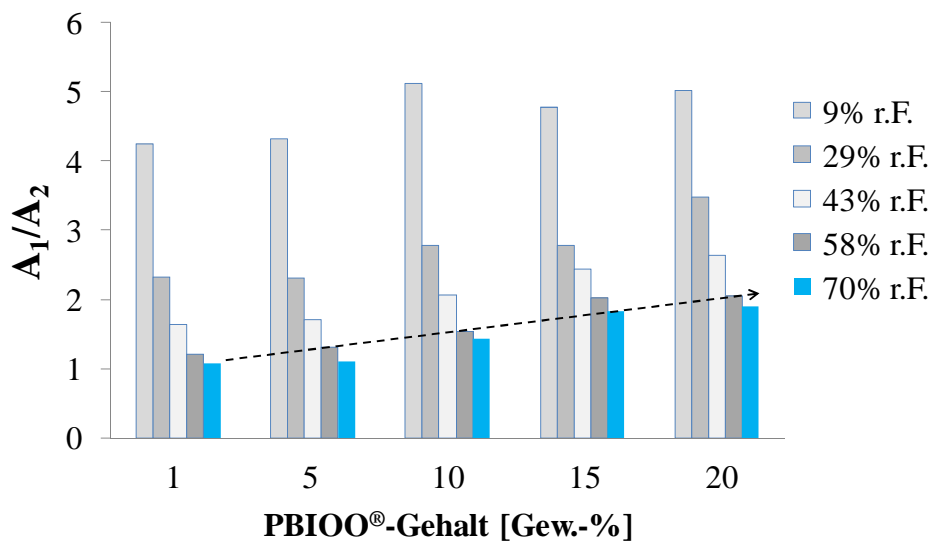


Abbildung 66: Verhältnis der Komponenten A_1 ($T_{2, \text{kurz}}$) und A_2 ($T_{2, \text{lang}}$) in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad (PBIOO[®]-Gehalt) und relativer Feuchtigkeit (r.F.).

Die Unabhängigkeit von $T_{2, \text{kurz}}$ vom Wassergehalt in der Membran ist ein weiterer Beleg dafür, dass diese Relaxation auf die Protonen der Blendmembran zurückgeführt werden kann. Dabei gilt, dass eine Differenzierung zwischen den Protonen der Sulfonsäuregruppe, des sauren **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers und der basischen Blendkomponente (PBIOO[®]) nicht möglich ist, wie die $T_{2, \text{kurz}}$ -Daten in Tabelle 23 zeigen. Unabhängig davon, ob ein reines Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer in der SO₃K-Form oder Blendmembranen

unterschiedlicher Vernetzungsgrade in der SO_3H - oder SO_3D -Form vorliegen werden $T_{2, \text{kurz}}$ -Werte ermittelt, welche sich nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Tabelle 23: Relaxationszeiten ($T_{2, \text{kurz}}$) der immobilen, schnell relaxierenden Komponente unterschiedlicher Proben im trockenen Zustand.

Probe	PBIOO [®] -Gehalt [Gew.-%]	Form	$T_{2, \text{kurz}}$ [μs]
Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomermembran	-	SO_3K	14,4
Ionisch vernetzte	1	SO_3H	9,7
Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-	20	SO_3H	11,2
Ionomerblendmembran	1	SO_3D	10,5
	20	SO_3D	11,4

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei den verschiedenen hydratisierten Blendmembranen vermutlich lediglich stark gebundenes Wasser vorhanden ist. Schwach gebundenes Wasser ist bei der relativ niedrigen Wasseraufnahme wahrscheinlich nicht anwesend. Um diese Annahme zu überprüfen wird der Zustand von Wasser in trockenen und hydratisierten reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen untersucht. Aufgrund der größeren Anzahl an freien protonenleitenden Sulfonsäuregruppen (SO_3H) ist zu erwarten, dass diese Membranen im Vergleich zu den Blendmembranen eine höhere Wasseraufnahme und damit einhergehend höhere Mobilität von Wassermolekülen aufweisen. Durch experimentelle Untersuchungen sind beide Annahmen bestätigt worden. In Tabelle 24 sind die untersuchten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen mitsamt der Wasseraufnahme der in 43% r.F. konditionierten Proben zusammengefasst.

Tabelle 24: Übersicht untersuchter Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen.

Multiblock- <i>co</i> - Poly(aryl)-Ionomer	Blocklänge ^a n _{phil} : m _{phob}	SD ^b [%]	IEC _{gesamt} ^c [mmol g ⁻¹]	WA ^d [%]
A-Typ	6:10	42	1,2	1,0
	11:10	57	1,4	1,5
B-Typ	9:12	34	1,2	0,9
	11:12	40	1,2	1,3
	11:4	67	1,9	1,9

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben (m_{phob}) Blocks

^b Sulfonierungsgrad berechnet aus ¹H-NMR

^c Ionenaustauscherkapazität bestimmt durch Titration

^d Wasseraufnahme gravimetrisch ermittelt, nach Konditionierung in 43% r.F.

Die Wasseraufnahme nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Sulfonierungsgrad, beziehungsweise mit zunehmender Hydrophilie zu. Auch liegt diese im Gegensatz zu den Blendmembranen teilweise deutlich oberhalb von 1%. Inwieweit bei diesen höheren Wassergehalten bereits schwach gebundenes Wasser vorliegt und welchen Einfluss die Polymerart (**A-**, **B-Typ**) sowie der Sulfonierungsgrad auf den Zustand und die Mobilität von Wasser haben, sollte durch die Bestimmung der transversalen Relaxation ermittelt werden. Wie bei den vorher diskutierten ionisch vernetzten Blendmembranen, ist T₂ bei den reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen ebenfalls mithilfe der Hahn-Echo-Pulssequenz ermittelt worden.

Analog zu den Blendmembranen, sind auch bei den hier untersuchten reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen insgesamt zwei mit unterschiedlicher Geschwindigkeit relaxierende Komponenten (T_{2, kurz}, T_{2, lang}) detektiert worden. Die schnell relaxierende Komponente T_{2, kurz} wird sowohl bei den trockenen als auch hydratisierten Proben nachgewiesen und ist für alle Proben nahezu identisch. Aufgrund der Abwesenheit von Wasser kann dieser Abfall eindeutig den Protonen des Polymers zugeordnet werden. Bei den hydratisierten Proben ist eine zweite, langsamer relaxierende Komponente mit längerer Spin-Spin-Relaxationszeit (T_{2, lang}) nachgewiesen worden. Da T_{2, lang} ausschließlich bei in feuchter Atmosphäre equilibrierten Proben vorliegt, kann diese Relaxation wiederum eindeutig auf die Anwesenheit von Wassermolekülen zurückgeführt werden (Tabelle 25). Die Mobilität der Wassermoleküle nimmt erwartungsgemäß mit steigender Hydrophilie, steigender Wasseraufnahme der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen zu, wie an einem Anstieg von T_{2, lang} beobachtet werden kann (Tabelle 25). Der Anteil der zu T_{2, lang} beitragenden

Wassermoleküle nimmt ebenfalls zu, welches wiederum durch eine Abnahme des Verhältnisses A_1/A_2 ausgedrückt wird. Bei einem Vergleich der $T_{2, \text{lang}}$ -Daten der Proben **A(6:10)** und **B(11:12)** scheint sich darüber hinaus die Hypothese hinsichtlich der höheren Wassermobilität in **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren zu bestätigen. Wie in Kapitel 5.2.2.2.6 bereits erläutert, resultiert aus der hydrophoberen Hauptkette der **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere eine größere Mobilität von Wasser in der Membran. Der Protonentransport durch die Membran wird dadurch erleichtert und die Protonenleitfähigkeit erhöht.

Tabelle 25: Normierte transversale Relaxationszeiten (T_2), Anteile der relaxierenden Komponenten (A_1 , A_2) mitsamt Fehlerangabe (x), sowie die Wasseraufnahme (WA) unterschiedlicher **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen.

Block- länge ^a $n_{\text{phil}} : m_{\text{phob}}$	$T_{2, \text{trocken}}$ ^b	$T_{2, \text{feucht}}$ ^b					WA [%]
	$T_{2, \text{kurz}}$ [μs]	$T_{2, \text{kurz}}$ [μs]	$T_{2, \text{lang}}$ [μs]	A_1 ^c	A_2 ^c	A_1/A_2 ^d	
A(6:10)	11,8 (2)	11,2 (9)	399 (36)	0,58 (2)	0,40 (2)	1,4	1,0
A(11:10)	11,0 (2)	12,3 (1,5)	414 (47)	0,46 (2)	0,51 (3)	1,0	1,5
B(9:12)	12,1 (3)	11,3 (7)	368 (37)	0,64 (2)	0,34 (1)	1,8	0,9
B(11:12)	8,6 (1)	11,8 (8)	347 (33)	0,61 (2)	0,37 (2)	1,6	1,3
B(11:4)	10,2 (3)	11,6 (1,1)	424 (33)	0,50 (2)	0,48 (2)	1,0	1,9

^a mittlere Kettenlänge des hydrophilen (n_{phil}) und hydrophoben (m_{phob}) Blocks

^b Spin-Spin-Relaxationszeiten der trockenen ($T_{2, \text{trocken}}$) und hydratisierten ($T_{2, \text{feucht}}$) Proben

^c Anteile der relaxierenden Komponenten A_1 ($T_{2, \text{kurz}}$) und A_2 ($T_{2, \text{mittel}}$)

^d Verhältnis der beiden relaxierenden Komponenten

^e Wasseraufnahme gravimetrisch ermittelt, nach Konditionierung bei 43% r.F.

Die in Tabelle 25 dargestellten Relaxationszeiten ($T_{2, \text{kurz}}$, $T_{2, \text{lang}}$) sowie die Anteile der relaxierenden Komponenten (A_1 , A_2) der hydratisierten Proben sind allerdings mit einem großen Fehler behaftet. Anhand der Daten ist ausschließlich ein Vergleich der untersuchten Proben untereinander möglich. Ein direkter Vergleich der Relaxationswerte dieser Proben mit denen der ionisch vernetzten hydratisierten Blendmembranen ist nicht möglich. Nichtsdestotrotz kann festgehalten werden, dass die Mobilität der Wassermoleküle in den untersuchten Membranen mit zunehmendem Wassergehalt, beziehungsweise mit zunehmender Hydrophilie zunimmt und dass $T_{2, \text{lang}}$ bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranen auf gebundene Wassermoleküle zurückgeführt werden kann. In

wieweit die Angabe von Kim et al. zutrifft, dass sich dahinter stark und schwach gebundene Wassermoleküle gleichermaßen verbergen können, kann anhand der Relaxationsuntersuchungen nicht abschließend geklärt werden. Hierzu werden DSC-Messungen durchgeführt, auf welche im folgenden Kapitel im Detail eingegangen wird. Da unterschiedlich gebundene Wassermoleküle sich hinsichtlich ihres Gefrier- und Schmelzverhaltens voneinander unterscheiden, kann anhand der DSC die Anwesenheit von stark und schwach gebundenen sowie freien Wassermolekülen detektiert werden. Diese thermoanalytische Methode ist weniger für eine quantitative Auswertung geeignet, sondern ist vielmehr als eine wertvolle Ergänzung zur ^1H -NMR-Festkörperspektroskopie zur Identifizierung des Zustands von Wasser zu betrachten.

Das bei den reinen, hydratisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren beobachtete Phänomen der Abweichung der transversalen Magnetisierung vom exponentiellen Abfall ist exemplarisch an einer Probe in Abbildung 67 dargestellt. Bei diesen hydratisierten Proben tritt eine Oszillation der normierten Relaxationskurve auf. Dieses Phänomen tritt ausschließlich bei den hydratisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen auf. Reine, trockene Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen zeigen dieses abnorme Verhalten nicht. Die Oszillation kann infolgedessen auf die Anwesenheit der langlebigen Komponente ($T_{2, \text{lang}}$), d.h. auf die mobilen, gebundenen Wassermoleküle in den Membranen zurückgeführt werden. Das die transversale Relaxation der hydratisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen exponentiell (ohne störenden Oszillationseffekt) verläuft (Abbildung 62), ist auf die niedrigere Wasseraufnahme der Blendmembranen zurückzuführen.

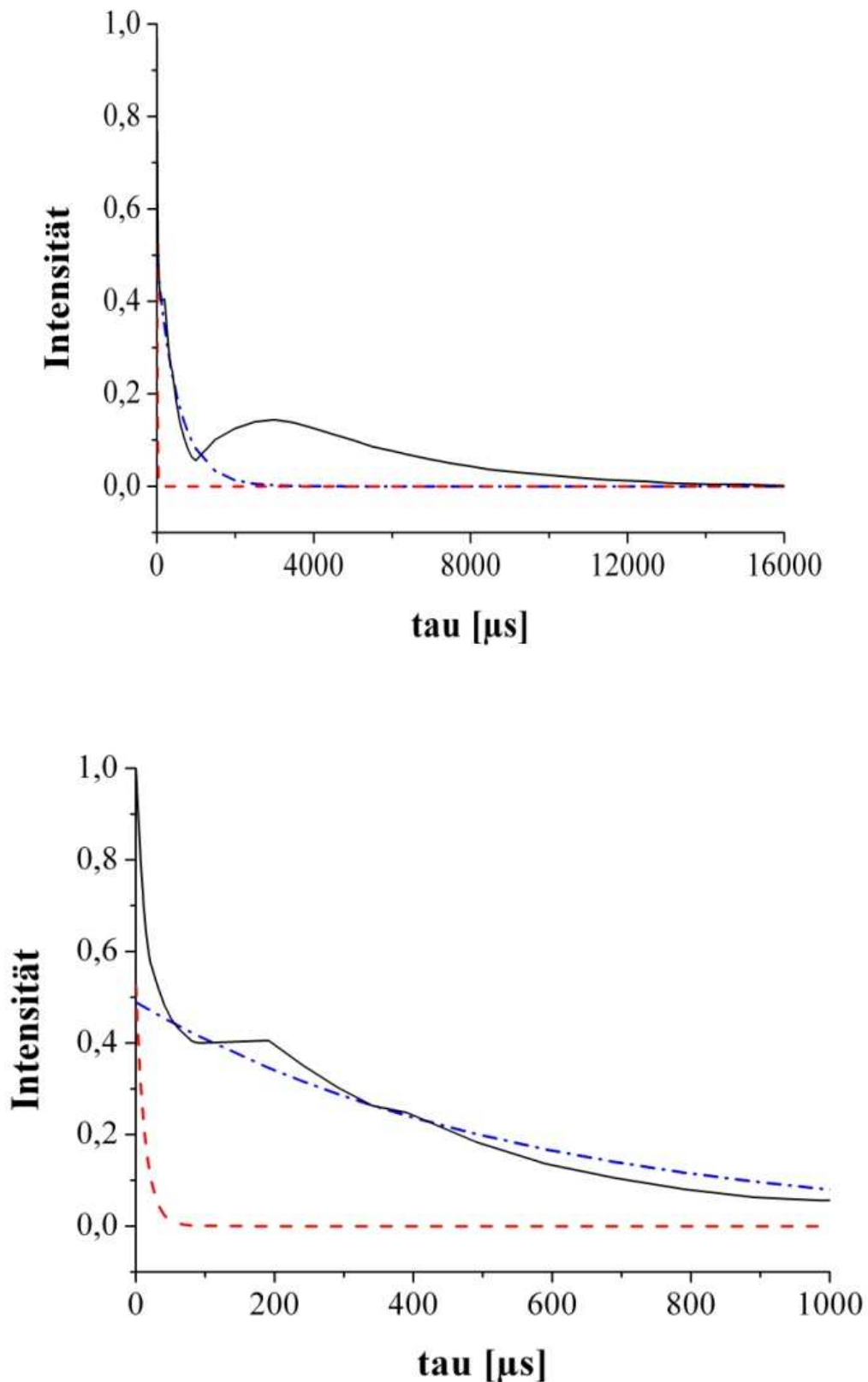


Abbildung 67: Normierte Relaxationskurve (schwarz) der Probe **A(6:10)** im hydratisierten Zustand über die ganze Messung hinweg (oben) sowie einem Teilausschnitt (unten) mit den unterschiedlichen Fits der schnell relaxierenden Komponente $T_{2, \text{kurz}}$ (rot) und langsam relaxierenden Komponente $T_{2, \text{lang}}$ (blau).

Während die hier angewandte Hahn-Echo-Pulssequenz hervorragend zur Erfassung von schnell relaxierenden Komponenten geeignet ist, stößt dieses NMR-Experiment bei langen Relaxationszeiten an dessen Grenzen. Als Ursache für das abweichende Verhalten der transversalen Relaxation (Oszillation) können fehlerbehaftete Pulslängen in Betracht gezogen werden. So können falsch justierte Pulslängen die Absolutwerte verfälschen und zu vermeintlich kürzeren oder längeren Relaxationszeiten führen. Hierbei kann die eigentliche Pulslänge fehlerbehaftet sein oder das B1-Feld ist nicht homogen, d.h. der Pulswinkel ist über die Länge der Spule nicht konstant.^(194,195) Störende Diffusionseffekte sind ein weiteres Problem dieser Methode bei langen Relaxationszeiten.

Beim Hahn-Echo Experiment wird durch einen 90° Radiofrequenzpuls (RF-Puls) das thermische Gleichgewicht des um das statische Magnetfeld entlang der z-Achse im rotierenden Koordinatensystem präzessierenden Spinsystems gestört und die makroskopische Magnetisierung in die x,y-Ebene abgelenkt.⁽¹⁹⁶⁾ Da nicht alle Spins das gleiche lokale Magnetfeld erfahren (chemische Verschiebung), präzessieren diese unterschiedlich schnell, die Phasenbeziehung der einzelnen Spins geht verloren und es kommt zum „Auffächern“ der Quermagnetisierung.⁽¹⁹⁷⁾ Infolge des inhomogenen Magnetfeldes sowie des Verlusts der Phasenbeziehung durch die transversale Relaxation beginnt der Zerfall des FIDs mit dem Erlöschen des 90° RF-Pulses und der Betrag der transversalen Magnetisierung nimmt mit der Zeit ab. Durch einen 180°-Puls (nach einer Wartezeit τ) wird der Zerfall des FIDs rückgängig gemacht, wodurch eine Refokussierung der Spins erfolgt und zu einem Echo nach 2τ führt. Auf diese Weise lassen sich die auf Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes basierenden Signalabschwächungen eliminieren und der Abfall der Echoamplitude ausschließlich auf die transversale Relaxation zurückführen.⁽¹⁹⁶⁾ Bewegen sich die Spins allerdings beispielsweise in einer Flüssigkeit, ist eine vollständige Refokussierung der Teilmagnetisierungen aufgrund von Diffusionseffekten nicht möglich. Infolge der Diffusion ändern sich die Larmorfrequenzen der betroffenen Kerne.⁽¹⁹⁷⁾ Dephasierung und Refokussierung erfolgen dann mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die Verkleinerung der Echoamplitude und verfälschte Messergebnisse sind die Folge.⁽¹⁹⁶⁾ Bei langen Relaxationszeiten, wie sie bei mobilen und freien Wassermolekülen vorliegen, bewirkt die Moleküldiffusion eine zusätzliche Signalabschwächung, welche nicht mehr refokussiert werden kann.⁽¹⁹⁸⁾ Hierfür wäre das Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Experiment (CPMG) eine Alternativmethode, da mithilfe dieser Pulssequenz die auf die Moleküldiffusion zurückzuführenden Signalverluste bei der T_2 -Messung reduziert werden können. Der Einfluss der Diffusion ist geringer, da die Abstände zwischen den Pulsen kürzer sind.⁽¹⁹⁷⁾ Das CPMG-Experiment ist infolgedessen im Vergleich

zum Hahn-Echo-Experiment zur Messung von längeren Relaxationszeiten geeignet.⁽¹⁹⁶⁾ Die Verwendung der CPMG-Sequenz würde die Erfassung der sehr kurzen T_2 -Komponente jedoch sehr erschweren. Mithilfe der CPMG-Sequenz können zwar die Wassermoleküle, nicht aber die Polymerprotonen mit ihren kurzen Relaxationszeiten (ca. 10 μs) erfasst werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Arbeiten von Ghi et al., wonach das mittels CPMG ermittelte $T_{2, \text{kurz}}$ auf Wassermoleküle und nicht auf Polymerprotonen zurückzuführen ist. Das $T_{2, \text{kurz}}$ bei Ghi et al. entspricht dem $T_{2, \text{lang}}$ in dieser Arbeit, welches mithilfe der Hahn-Echo-Pulssequenz ermittelt worden ist.

5.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Membran ist im Brennstoffzellenbetrieb einem dynamischen Wechsel von Temperatur- und Feuchtebedingungen ausgesetzt und erfährt deshalb eine ständige Aufnahme sowie Abgabe von Wasser. Mit variierenden Wassergehalten und Zuständen von Wasser in der Membran sind Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie der Protonenleitfähigkeit verbunden.⁽¹⁸³⁾ Die Formen von Wasser in reinen und ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen werden mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. In der Literatur wird zwischen drei verschiedenen Zuständen von Wasser unterschieden.^(103,199)

- (i) Freies, gefrierendes Wasser: Wasser welches ungebunden in der Membran vorliegt, weist einen Schmelzpunkt um 0 °C auf. Die Umwandlungstemperatur, Enthalpie sowie Peakform entsprechen reinem Wasser.
- (ii) Schwach gebundenes, gefrierendes Wasser: Schmelztemperatur unterhalb 0 °C.
- (iii) Stark gebundenes, nicht gefrierendes Wasser: Nimmt nicht am Gefriervorgang teil und zeigt keine Phasenumwandlungen im DSC-Spektrum.

Die Phasenumwandlung von Wasser in **Nafion**[®]-Membranen ist von verschiedenen Forschungsgruppen analysiert worden.^(88,109,110,200,201) Die Untersuchungen haben gezeigt,

dass bei Proben mit einem Wassergehalt von unterhalb 8 Gew.-%, keine Gefrier- und Schmelzvorgänge detektiert werden können. Das in den ionischen Clustern lokalisierte Wasser ist so stark an die Sulfonsäuregruppen gebunden, dass es nicht am Gefriervorgang teilnimmt. ⁽¹⁰⁹⁾ Bei Proben, die in 84 bis 100% r.F. konditioniert worden sind, traten endotherme Schmelzprozesse unterhalb 0 °C (-25 bis -35 °C) auf. ⁽²⁰⁰⁾ Bei sulfonierten Poly(arylether)n werden dagegen erst ab einem Wassergehalt von 24 Gew.-% Phasenumwandlungen von Wasser detektiert. ⁽⁸⁸⁾ Bei vergleichbarer Anzahl an Sulfonsäuregruppen, besitzen perfluorierte **Nafion**[®]-Proben einen größeren Anteil an gefrierendem Wasser als aus Kohlenwasserstoffketten zusammengesetzte Poly(arylether). ⁽²⁰¹⁾ Dies wird auf die schwächeren Wasser-Matrix-Wechselwirkungen in **Nafion**[®]-Membranen zurückgeführt. ^(100,112)

Beim Abkühlvorgang desorbiert Wasser aus der ionischen Phase an die Membranoberfläche. Die Kristallisation dieses Oberflächenwassers unterhalb 0 °C wird im DSC-Spektrum als exothermer Peak detektiert. Die Bildung von Eiskristallen im Inneren der Membran findet nicht statt. Beim Aufheizvorgang liefert die Phasenumwandlung vom festen in den flüssigen Zustand einen endothermen Peak. ⁽¹¹⁴⁾ Tasaka et al. haben bei **Nafion**[®]-Proben Phasenumwandlungen bei 0 und -10 °C nachweisen können. Der Peak bei 0 °C wird ungebundenem Wasser zugeschrieben, welches sich hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften wie reines Wasser verhält. Der Peak bei -10 °C wird dagegen gebundenem Wasser zugeschrieben. Der Anteil an gefrierendem Wasser geht mit abnehmendem Wassergehalt zurück. ⁽²⁰¹⁾ Bei Wassergehalten unterhalb vollständiger Sättigung, ist die Anwesenheit von gefrierendem Wasser oftmals nicht auszumachen. ⁽²⁰⁰⁾ Die gegenüber freiem Wasser erniedrigte Schmelztemperatur ist auf die stärkeren Polymer-Wasser-Wechselwirkungen zurückzuführen. Das Wasser wechselwirkt mit den hydratisierten ionischen Gruppen sowie mit der Polymermatrix. Die Schmelzpunktniedrigung ist darauf zurückzuführen, dass die Wassermoleküle in den nanometergroßen Poren der Membran vorliegen. Der Zusammenhang zwischen der Porengröße und der Schmelzpunktniedrigung der porenfüllenden Flüssigkeit wird durch den Gibbs-Thomson-Effekt beschrieben, wonach der Schmelzpunkt mit abnehmendem Porenradius zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Auch die Wechselwirkungen nehmen mit abnehmendem Porenradius zu. ^(202,203)

Die Anzahl an Sulfonsäuregruppen, die Polymerkettenstruktur sowie die Wassermenge wirken sich auf die Zustände von Wasser in der Membran aus. ⁽²⁰⁰⁾ Untersuchungen von Elomaa et al. haben ergeben, dass der Wasserselbstdiffusionskoeffizient mit dem

Wassergehalt in der Membran zunimmt und die Protonenleitfähigkeit ansteigt. Ein großer Anteil der gesamten Wasseraufnahme wird allerdings für die Bildung der primären Solvathülle benötigt. Dieses immobile Wasser ist so stark gebunden, dass es keine Phasenumwandlung zeigt. Die Protonenleitfähigkeit hängt neben der Anzahl an Ladungsträgern auch von deren Mobilität ab. Eine niedrige Protonenleitfähigkeit muss folglich nicht ausschließlich auf einer niedrigen Ionenaustauscherkapazität basieren, sondern kann auf eine eingeschränkte Mobilität der ionischen Aggregate zurückzuführen sein.⁽⁹⁰⁾

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst reine Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere unterschiedlicher Struktur, mittlerer Blocklängen und Sulfonierungsgrade mittels Tieftemperatur-DSC analysiert. Jede Probe wird im Exsikkator bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (r.F.) konditioniert (Kapitel 6.4.9). Erwartungsgemäß sollte die Wasseraufnahme mit der relativen Luftfeuchte sowie mit zunehmender Hydrophilie, mit zunehmendem Sulfonierungsgrad der Proben ansteigen. Bei einigen Proben ist allerdings ein abweichendes Verhalten diesbezüglich zu beobachten (Abbildung 68). Die Wasseraufnahme aus der Dampfphase stellt einen von vielen Faktoren abhängigen Prozess dar. Durch die Wasseraufnahme des Materials kommt es zum Ausgleich der Feuchte zwischen der Luft im Exsikkator und der Probe. Der Wasseraustausch zwischen Probe und Umgebungsluft wird grundsätzlich durch die eingestellte Luftfeuchte, die Temperatur sowie die Lagerzeit im Exsikkator beeinflusst.⁽²⁰⁴⁾ Geringfügige Abweichungen diesbezüglich, stören das Gleichgewicht und führen zu unerwarteten Verhaltensabweichungen (Abbildung 68). Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur erfolgenden T_2 -Messungen mittels Festkörper- ^1H -NMR, werden die Proben bei der DSC-Analyse thermisch belastet und gehen nicht unverändert aus der Messung hervor. Für jede Messung werden demnach separate Probenstücke vorbereitet. Diese Variable ist ein zusätzlicher Einflussfaktor, welcher sich neben den oben genannten Faktoren ebenfalls auf die Wasseraufnahme und folglich auch auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse auswirken kann.

Die Dynamik der Wasseraufnahme hängt neben der Flexibilität der Polymerketten sowie der Ionenaustauscherkapazität ebenfalls von der relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) ab. Letztere beeinflusst die Geschwindigkeit mit der die Wasseraufnahme erfolgt. Bei hoher r.F. verläuft die Wasseraufnahme infolge der niedrigen Solvatationsenthalpie der bereits hydratisierten Ionen in der Membran langsamer. Die Antriebskraft für in das Polymernetzwerk eintretende Wasser ist wegen der niedrigeren Hydratationsenthalpie geringer, was eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellen kann, wenn das Gleichgewicht nicht erreicht ist.

⁽²⁰⁵⁾ Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Wasseraufnahme der bei 97% r.F. konditionierten Proben, ist mitunter darauf zurückzuführen.

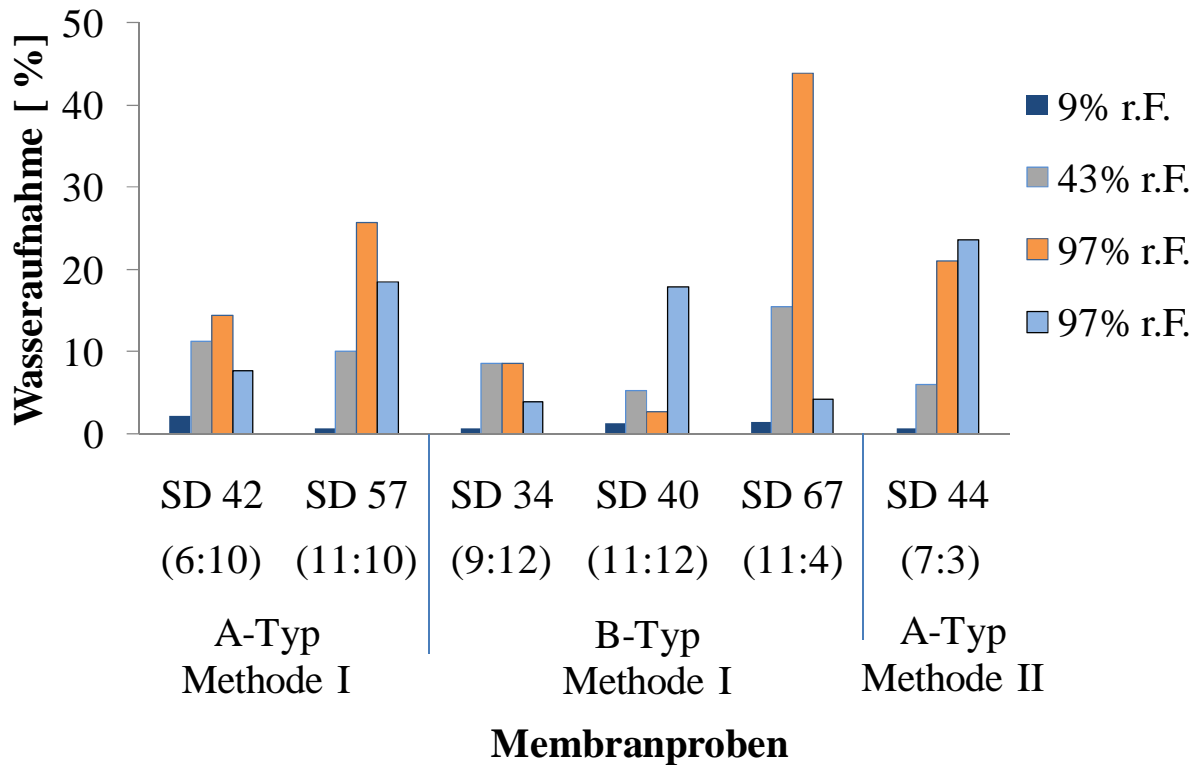


Abbildung 68: Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte (r.F.) verschiedenartig synthetisierter (Methode I und II) Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere (**A**- und **B**-Typ), unterschiedlicher Sulfonierungsgrade (SD), und mittlerer Kettenlängen (n_{phil} : m_{phob}).

Gefrierendes Wasser, welches eine Phasenumwandlung von unterhalb 0 °C zeigt, wird nur bei einem Teil der bei 97% r.F. konditionierten Proben nachgewiesen. Die zugehörigen Schmelztemperaturen sowie Wassergehalte sind in Abbildung 69 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Schmelztemperatur des gefrierenden, gebundenen Wassers in der Membran mit zunehmendem Wassergehalt dem Gefrier- beziehungsweise Schmelzpunkt von reinem, freiem Wasser (0 °C) nähert. Auch zeigt sich, dass die Wasseraufnahme mit dem Sulfonierungsgrad der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen zunimmt.

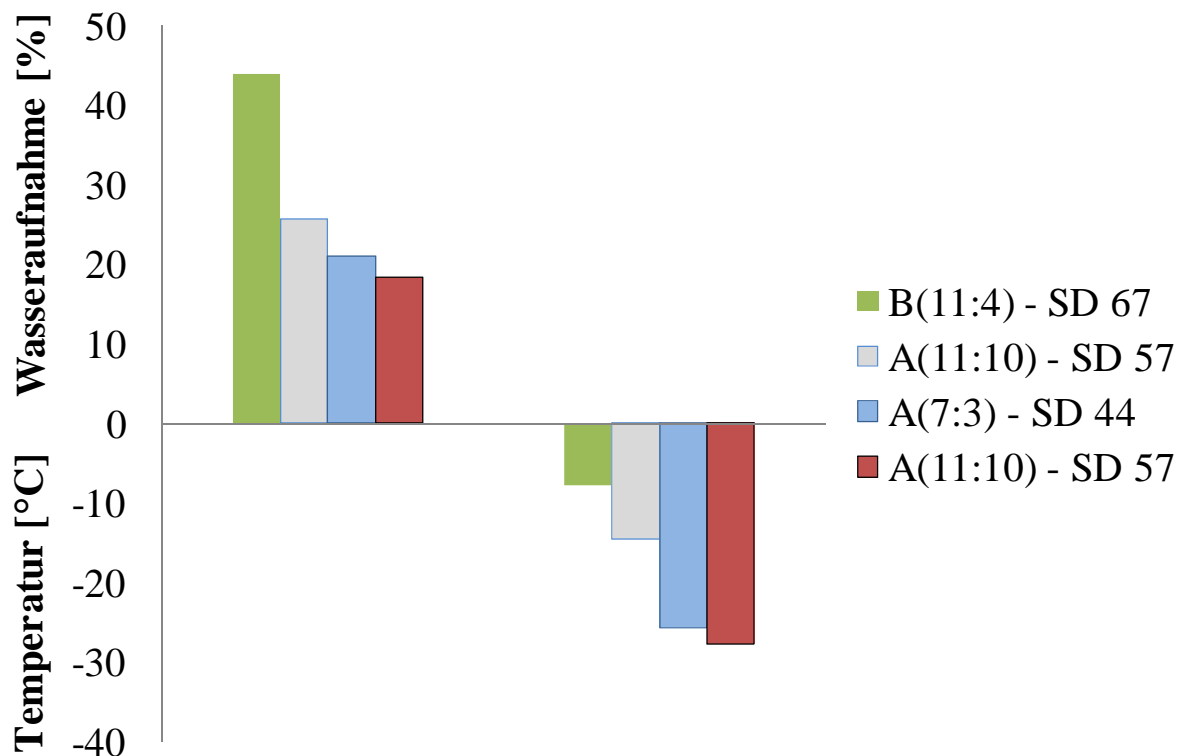


Abbildung 69: Wasseraufnahmen sowie Schmelztemperaturen von gefrierendem Wasser enthaltenden reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen, welche bei 97% r.F. konditioniert worden sind (vgl. Abbildung 68). Für die Probe **A(11:10) – SD 57** ist bei beiden Versuchsreihen (1. und 2. Konditionierung bei 97% r.F.) gefrierendes Wasser nachgewiesen worden.

Der „supercooling“ Effekt von gebundenen, mit den ionischen Gruppen und der Polymermatrix wechselwirkenden Wassermolekülen gegenüber freiem, ungebundenem Wasser, ist in Abbildung 70 dargestellt. Die im Vergleich zu Wasser-Wasser-Wechselwirkungen stärkeren Wasser-Polymer-Wechselwirkungen führen zur Depression der Schmelztemperatur. Von Krämer et al. haben mithilfe der auf der Gibbs-Thomson-Gleichung beruhenden NMR-Kryoporometrie belegen können, dass Wasser nicht im Inneren der Membran gefriert. Während des Abkühlvorgangs desorbiert das Wasser aus den Poren der Membran und gefriert an deren Oberfläche. Die endothermen Schmelzpeaks im DSC-Spektrum resultieren demnach aus dem Schmelzvorgang des Oberflächenwassers.⁽²⁰²⁾

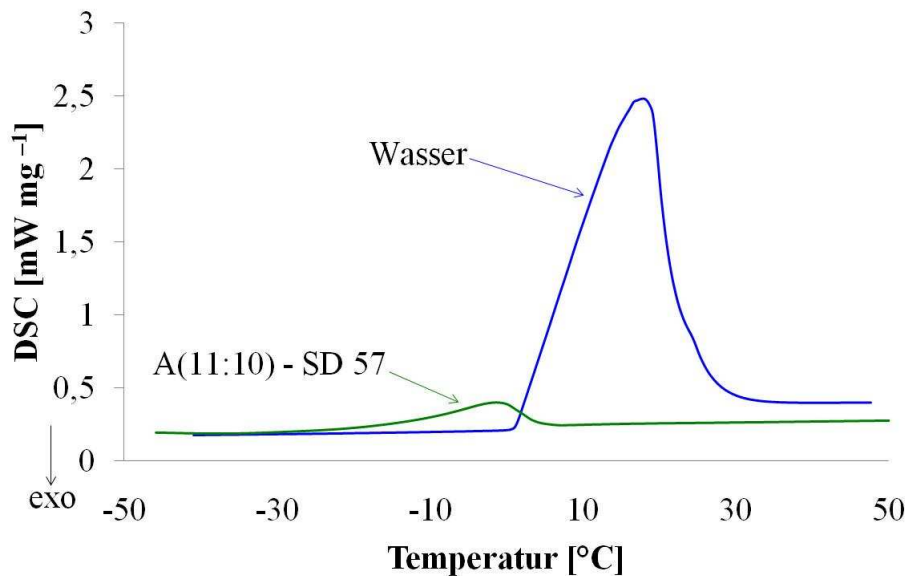


Abbildung 70: Aufheizkurven der gefrierendes Wasser enthaltenden **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembran und reinem, freiem Wasser im Vergleich.

Die DSC-Ergebnisse, wonach nur bei einem Teil der Proben gefrierbares Wasser vorliegt, verleiten zu der Annahme, dass ein großer Anteil des Wassers in der Membran nicht gefrierbar ist. Allerdings gilt zu bedenken, dass die Wasserdesorption eine Mindestmenge an Wassermolekülen in der Membran erfordert⁽¹¹⁴⁾ und der Desorptionsvorgang Zeit benötigt. Folglich werden bei einer Scangeschwindigkeit von 5 K min^{-1} vermutlich nicht alle gefrierbaren Wassermoleküle vollständig erfasst, da das Schmelz- und Gefrierverhalten unter diesen Messbedingungen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt. Die thermoanalytische DSC ist demzufolge keine quantitative Methode zur Bestimmung der Zustände von Wasser in der Membran, da die Messergebnisse signifikant von der Scangeschwindigkeit, sowie den gesetzten Temperaturgrenzen beeinflusst werden. Die DSC ist folglich eher als Ergänzung zur NMR zu betrachten.⁽²⁰²⁾

Die Verdampfungsenthalpien der Proben (Abbildung 71) sind aus den endothermen Peaks (Aufheizkurven) der DSC-Spektren ermittelt worden (vgl. Abbildung 73). Ein Vergleich der Messungen zeigt, dass die Verdampfungsenthalpie, bezogen auf 1 g Probe, mit der relativen Luftfeuchte (r.F.) und Wasseraufnahme ansteigt. Auch zeigt sich, dass die Verdampfungsenthalpie mit dem Sulfonierungsgrad der Proben steigt, wenn man die nach Methode I synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen untereinander vergleicht. Die Verdampfungsenthalpie wird grundsätzlich in J g^{-1} Probe und nicht in J g^{-1} Wasser angegeben, da diese auf dem Probengewicht beruhende Auswertung zuverlässiger ist und eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Proben erlaubt, als die auf

der gravimetrisch ermittelten Wasseraufnahme basierende Schmelzenthalpie (J g^{-1} Wasser) (siehe dazu auch Tabelle 26).

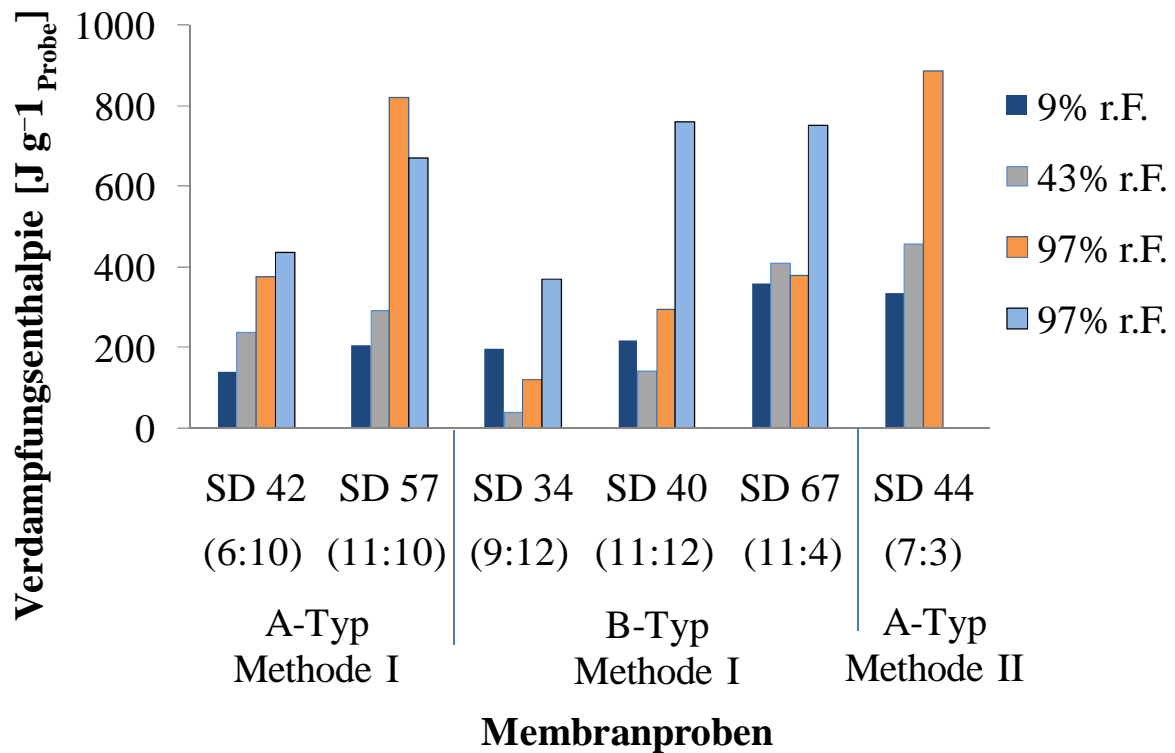


Abbildung 71: Verdampfungsenthalpien in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit (r.F.) unterschiedlicher Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen.

Die Verdampfungstemperatur gibt Aufschluss über die Stärke der zwischen den Wassermolekülen und dem Polymer vorliegenden Wechselwirkungen. In Abbildung 72 sind die Temperaturen des jeweiligen Peakmaximums dargestellt. Dieses verschiebt sich mit zunehmender r.F., mit zunehmendem Wassergehalt in der Membran, zu niedrigeren Temperaturen hin. Je niedriger die Verdampfungstemperatur, umso schwächer ist die Bindung des Wassers an das Polymer. Eine Abhängigkeit der Peaktemperatur von der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerstruktur oder dem Sulfonierungsgrad kann nicht festgestellt werden.

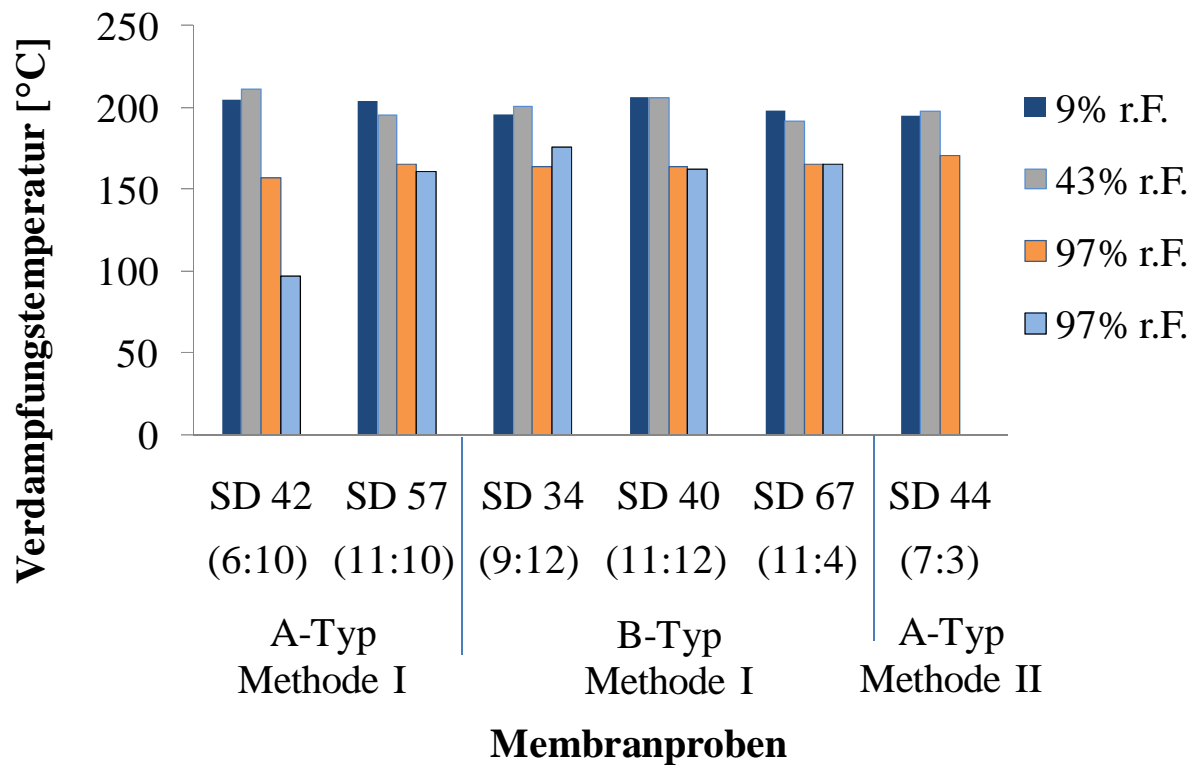


Abbildung 72: Verdampfungstemperatur in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit (r.F.) unterschiedlicher Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen.

Der Zusammenhang zwischen der Verdampfungsenthalpie (ΔH_V) und der Verdampfungstemperatur (T_{Peak}) wird exemplarisch an den Messkurven der bei 9 und 97% r.F. konditionierten Probe **SD 40 – B(11:12)** verdeutlicht. Wie Abbildung 73 entnommen werden kann, wird das Wasser mit zunehmender r.F. schwächer gebunden, so dass es bei niedrigeren Temperaturen verdampft. Die Verdampfungsenthalpie nimmt mit steigendem Wassergehalt in der Membran entsprechend zu.

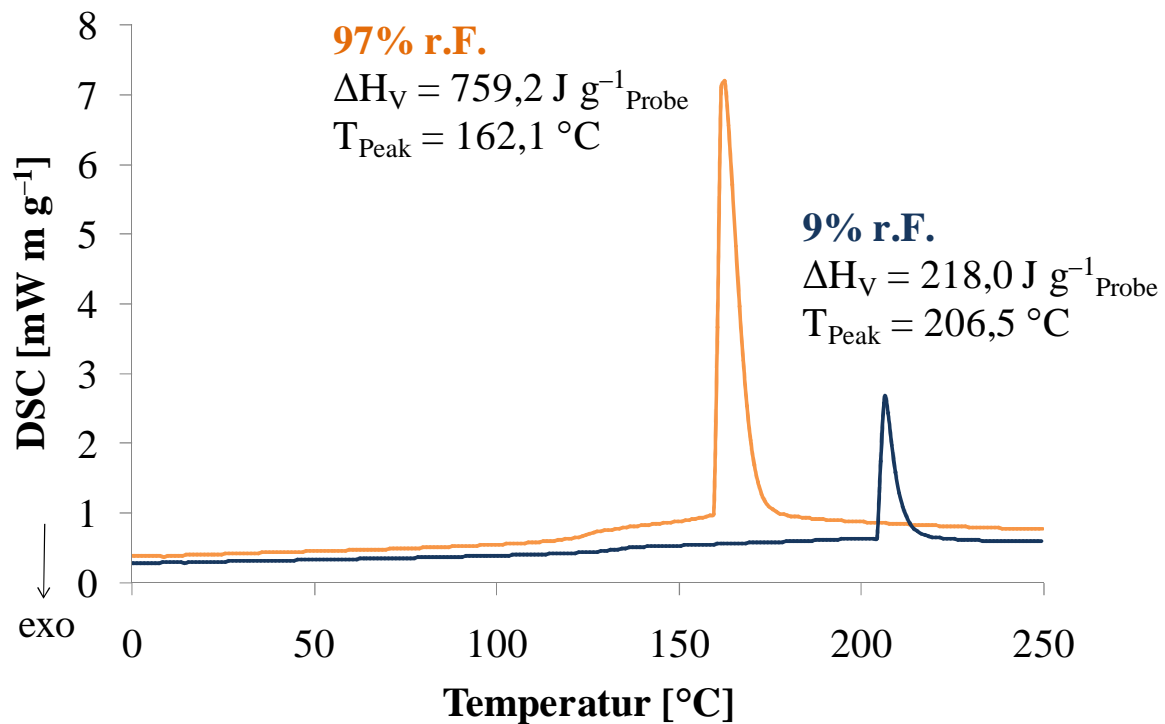


Abbildung 73: Verdampfungsenthalpien (ΔH_V) und –temperaturen (T_{Peak}) der bei 9 und 97% r.F. konditionierten Probe **SD 40 – B(11:12)**.

Bei einem Umgebungsdruck von 1013 mbar verdampft Wasser üblicherweise bei 100 °C. Die in Abbildung 72 und 73 dargestellten Verdampfungstemperaturen liegen größtenteils weit oberhalb dieser Temperatur. Da die DSC-Messungen in geschlossenen Aluminiumtiegeln durchgeführt werden und der mit der Temperatur ansteigende Dampfdruck zunächst nicht entweichen kann, wird der Siedepunkt des Wassers in der Membran zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dass der endotherme Vorgang tatsächlich auf die Verdampfung von Wassermolekülen zurückzuführen ist, belegen die in Abbildung 74 dargestellten DSC-Kurven einer ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Ionomerblendmembran. Während beim ersten Aufheizvorgang ein endothermer Peak im DSC-Spektrum erscheint, so wird dieser bei der darauffolgenden zweiten Aufheizung nicht mehr detektiert. Die Aluminiumtiegel verlieren bei hohen Temperaturen infolge des hohen Drucks im Inneren ihre Dichtigkeit, wodurch das Wasser entweichen kann. Der nach der Messung feststellbare Gewichtsverlust der probenenthaltenden Aluminiumtiegel korreliert mit der vor der Messung enthaltenen Menge an Wasser.

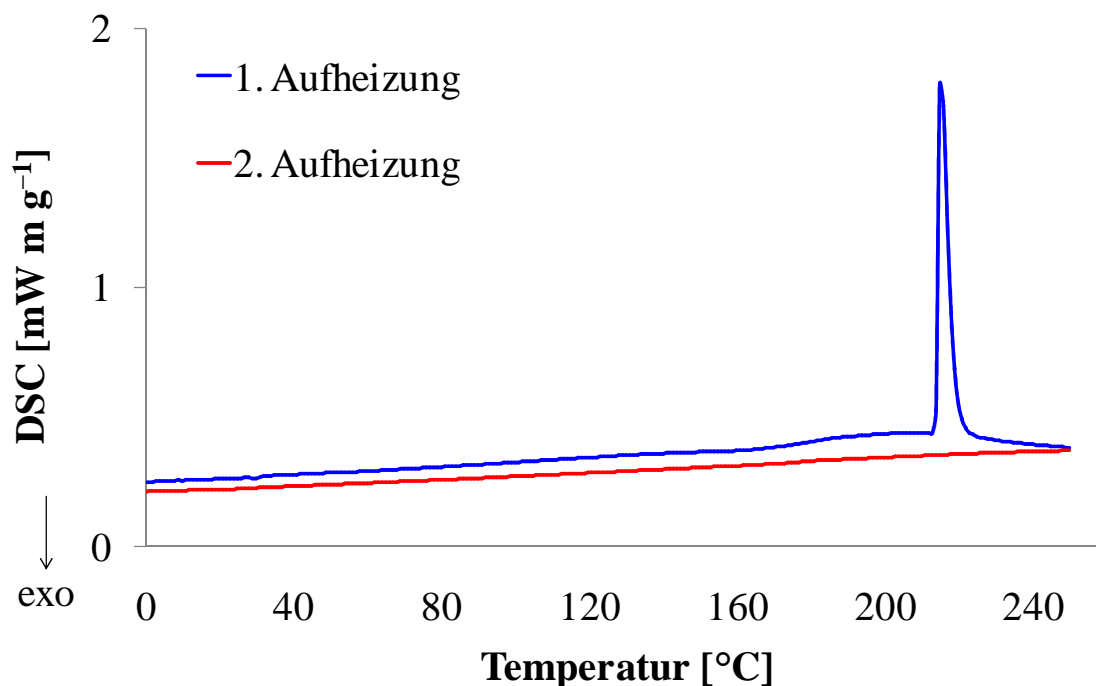


Abbildung 74: Verdampfungskurven einer hydratisierten ionisch vernetzten Multiblock-*co*-Ionomerblendmembran nach der ersten und zweiten Aufheizung.

Analog zu Kapitel 5.5.1, werden neben reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen zusätzlich ionisch vernetzte Blendmembranen analysiert. Im Gegensatz zu den ersteren ist bei keiner der Blendmembranen gefrierendes Wasser detektiert worden. Die Anwesenheit von Wasser konnte lediglich durch die Verdampfungspeaks in den DSC-Spektren nachgewiesen werden. Die Verdampfungstemperaturen sowie –enthalpien der verschiedenen Proben sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Demnach steigt die Wasseraufnahme erwartungsgemäß mit der relativen Feuchtigkeit an. Gleichzeitig wird die Verdampfungstemperatur bei zunehmender Verdampfungsenthalpie zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Eine eindeutige Abhängigkeit zwischen dem Zustand des Wassers in der Membran und dem Vernetzungsgrad, wie sie bei den Untersuchungen in Kapitel 5.5.1 zu erkennen ist, ist bei diesen DSC-Messungen nicht auszumachen. Die empfindlichere Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 5.5.1) ist, wie bereits erläutert, der DSC-Methode diesbezüglich überlegen. Dennoch konnte ein Zusammenhang zwischen der Verdampfungstemperatur (T_{Peak}) und der molaren Verdampfungsenthalpie (ΔH_{V}) ermittelt werden. Die gegenüber reinem Wasser höheren T_{Peak} gehen prinzipiell mit einer ebenfalls höheren ΔH_{V} einher. T_{Peak} von reinem Wasser beträgt beispielsweise 100°C (Atmosphärendruck 1030 mbar) und ΔH_{V} beträgt 2,3 kJ g⁻¹ (bei 40,7 kJ mol⁻¹).⁽²⁰⁶⁾

Tabelle 26: Wasseraufnahme (WA), Verdampfungstemperatur (T_{Peak}) sowie –enthalpie (ΔH_{V}) in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit (r.F.) und des Vernetzungsgrads (**PBIOO**[®]-Gehalt).

PBIOO [®] -Gehalt [Gew.-%]	r.F. [%]	WA [%]	T_{Peak} [°C]	ΔH_{V} [J g ⁻¹ Probe]	ΔH_{V} [kJ g ⁻¹ Wasser]
1	43	7,0	210,2	199,9	3,1
	97	53,8	128,3	167,5	0,5
5	43	4,2	222,5	148,3	3,7
	97	12,1	174,5	280,0	2,6
10	9	3,8	215,1	126,1	3,5
	43	1,9	211,0	229,5	12,4
	97	10,8	173,8	349,3	3,6
15	43	16,0	209,3	156,4	1,1
20	43	5,3	194,4	213,6	4,2

5.5.3 Zusammenfassung

Mithilfe der Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die Mobilität als auch der Anteil der stark gebundenen, mit den Sulfonsäuregruppen und der Polymermatrix wechselwirkenden, Wassermoleküle mit zunehmendem Sulfonierungsgrad ansteigt. Ein Vergleich der Spin-Spin-Relaxationszeiten von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Ionomermembranen zeigt, dass die Wassermobilität bei ersteren höher ist, wodurch der Protonentransport durch die Membran erleichtert wird mit der Folge, dass erstere eine höhere Protonenleitfähigkeit aufweisen (siehe Kapitel 5.2.2.2.6). Die Untersuchungen an ionisch vernetzten Blendmembranen haben ergeben, dass ein steigender Vernetzungsgrad sowohl die Mobilität als auch den Anteil an stark gebundenem Wasser in der Membran reduziert. Ein steigender Wassergehalt in der Membran wiederum führt zu einer Erhöhung der Mobilität und des Anteils von stark gebundenen Wassermolekülen in der Membran.

Das Gefrier- und Schmelzverhalten von Wasser in den Membranen ist mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht worden. Da die Messergebnisse signifikant von der Scangeschwindigkeit, sowie den gesetzten Temperaturgrenzen beeinflusst werden, ist die thermoanalytische DSC weniger als quantitative Methode zur Bestimmung der Zustände von Wasser in Membranen geeignet, sondern dient eher als Ergänzung zur Festkörper-¹H-NMR-

Spektroskopie. Freies, in der Membran ungebunden vorliegendes Wasser konnte mithilfe der DSC-Analysemethode ebenfalls nicht detektiert werden, was vermutlich auf die niedrige Wasseraufnahme zurückzuführen ist. Anhand der Verdampfungsenthalpien und Verdampfungstemperaturen konnte allerdings festgestellt werden, dass die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und dem Polymer mit zunehmendem Wassergehalt, respektive Sulfonierungsgrad, abnehmen. Die auf die ganze Probe bezogenen Verdampfungsenthalpien steigen infolgedessen an, während die Verdampfungstemperaturen zu tieferen Werten verschoben werden. Ein Einfluss der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerstruktur oder dem Sulfonierungsgrad auf die Verdampfungstemperatur ist nicht zu beobachten.

Im Gegensatz zu den mithilfe der Festkörper- ^1H -NMR erhaltenen Ergebnissen, kann anhand der DSC-Messungen keine eindeutige Abhängigkeit zwischen dem Zustand des Wassers in der Membran und dem Vernetzungsgrad festgestellt werden. Allerdings ist es mithilfe der DSC-Ergebnisse gelungen, $T_{2, \text{lang}}$ ausschließlich stark gebundenen Wassermolekülen zuzuordnen und das Vorliegen von schwach gebundenen Wassermolekülen auszuschließen. Darüber hinaus belegen die Ergebnisse, dass mit Hilfe der CPMG-Sequenz, welche in der Literatur überwiegend zur Untersuchung von Zuständen von Wasser angewendet wird, ausschließlich Wassermoleküle erfasst werden. Die schnell relaxierenden Polymerprotonen können mit dieser Methode nicht registriert werden.

6. Experimenteller Teil

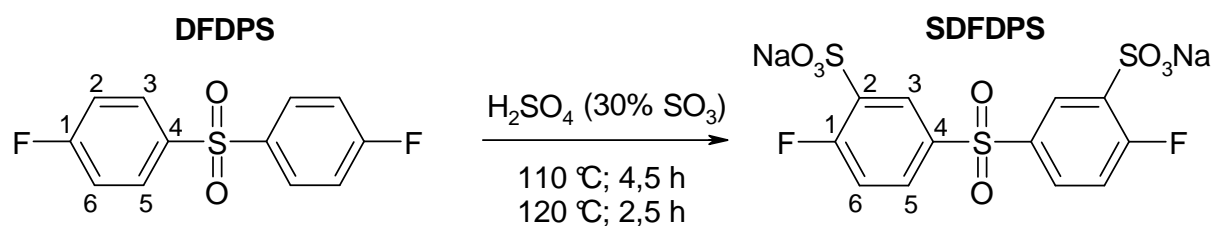
6.1 Synthese und Charakterisierung der Monomere

6.1.1 Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS)

25,00 g (98,13 mmol) 4,4'-Difluorodiphenylsulfon (**DFDPS**) werden in 60 mL rauchender Schwefelsäure (30% SO₂) gelöst und für 4,5 Stunden bei 110 °C erwärmt. Die Sulfonierung wird anschließend für 2,5 Stunden bei 120 °C fortgesetzt (Abbildung 75). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen und ins Eisbad gestellt. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) ausgesalzt, die viskose Paste abfiltriert und der Filterkuchen in Wasser aufgelöst. Die saure Lösung wird im Kalten mit 0,1 M Natronlauge (NaOH) neutralisiert, um die Gefahr der hydrolytischen Abspaltung von Fluoratomen während der Neutralisation zu reduzieren.^(77,207) Erneutes Aussalzen mit NaCl liefert das Rohprodukt, das aus Ethanol-Wassergemischen umkristallisiert wird, um überschüssige Salze zu entfernen. Wie den Ergebnissen der Elementaranalysen entnommen werden kann, ist dazu eine dreifache Umkristallisation erforderlich (Tabelle 27). Das Produkt wird zwischen den Umkristallisationsschritten bei 90 °C und abschließend bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute nach dreimaliger Umkristallisation: 68,2%.

Tabelle 27: Elementaranalyseergebnisse von **SDFDPS** unterschiedlicher Reinheitsgrade.

SDFDPS	Elemente	
	Schwefel [%]	Chlor [%]
Berechnet	20,99	0,00
Rohprodukt	8,33	36,38
Ethanol/Wasser (8:1)	18,60	2,94
Ethanol/Wasser 1 x (8:1) und 1 x (8:2)	19,98	0,79
Ethanol/Wasser 1 x (8:1) und 2 x (8:2)	19,51	0,21
Ethanol/Wasser 1 x (8:1) und 3 x (8:2)	18,33	0,23
Ethanol/Wasser 1 x (8:1) und 5 x (8:2)	18,75	0,24

**Abbildung 75:** Synthese von di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**).

Die erfolgreiche Sulfonierung des kommerziell erhältlichen 4,4'-Difluorodiphenylsulfons (**DFDPS**) zum *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) kann anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen nachgewiesen werden.

❖ **DFDPS** (4,4'-Difluorodiphenylsulfon)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 7,33 – 7,54 (H-2, H-6, 4 H), 7,95 – 8,14 (H-3, H-5, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 114,57 – 118,18 (C-2, C-6, 4 C), 130,58 (C-3, C-5, 4 C), 137,30 (C-4, 2 C), 164,89 (C-1, 2 C).

❖ **SDFDPS** (Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat)

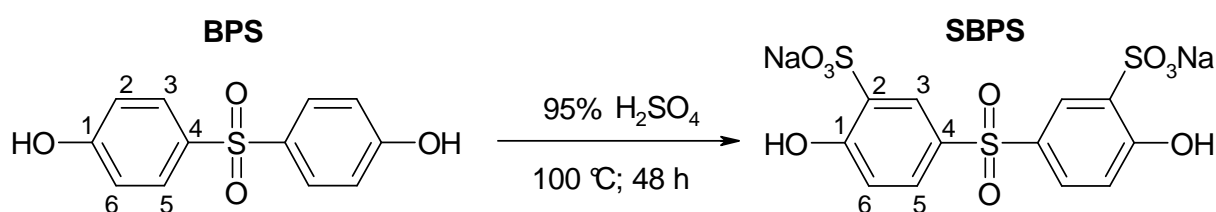
¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 7,37 – 7,52 (m, H-6, 2 H), 7,93 – 8,05 (m, H-5, 2 H), 8,17 (dd, *J*₁ = 6,37, *J*₂ = 2,63 Hz, H-3, 2 H). **¹³C-NMR** (63 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 118,25 (C-6, 2 C), 128,19 (C-2, 2 C), 130,82 (C-5, 2 C), 135,95 (C-3, 2 C), 136,45 (C-4, 2 C), 161,36 (C-1, 2 C).

6.1.2 Di-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SBPS)

75,09 g (300,04 mmol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) werden in 200 mL Schwefelsäure (95% H₂SO₄) gelöst und für 48 Stunden bei 100 °C erwärmt (Abbildung 76)^(208,209). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen und das Rohprodukt durch Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) ausgesalzt. Die viskose Paste wird abfiltriert und der Filterkuchen in Wasser aufgelöst. Die saure Lösung wird mit 0,1 M NaOH neutralisiert und die stark wasserziehende Säureform (SO₃H) in die stabilere Salzform (SO₃Na) überführt. Erneutes Aussalzen mit NaCl liefert das Rohprodukt, das aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert werden kann. Die Elementaranalyseergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Die dreimalige Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (8:1) und Ethanol/Wasser (8:2) liefert den größten Reinheitsgrad. Das Produkt wird zwischen den Umkristallisationsschritten bei 90 °C und abschließend bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute nach dreimaliger Umkristallisation: 76,9%.

Tabelle 28: Elementaranalyseergebnisse von **SBPS** unterschiedlicher Reinheitsgrade.

SBPS	Elemente	
	Schwefel [%]	Chlor [%]
Berechnet	21,17	0,00
Rohprodukt	14,53	8,87
Ethanol/Wasser (11:1)	18,92	5,77
Ethanol	18,54	2,58
Ethanol/Wasser 1 x (8:1) und 2 x (8:2)	19,29	0,26

**Abbildung 76:** Synthese von di-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SBPS**).

Die erfolgreiche Sulfonierung des kommerziell erhältlichen 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons (**BPS**) zum *di*-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SBPS**) kann anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen nachgewiesen werden.

❖ **BPS** (4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon):

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 6,83 – 6,95 (m, H-2, H-6, 4 H), 7,64 – 7,75 (m, H-3, H-5, 4 H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 116,31 (s, C-2, C-6, 4 C), 129,70 (s, C-3, C-5, 4 C), 132,51 (s, C-4, 2 C), 161,96 (s, C-1, 2 C).

❖ **SBPS** (*di*-Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , δ ppm): 6,96 (d, $J = 8,85$ Hz, H-6,2 H), 7,77 (dd, $J_1 = 8,85$, $J_2 = 2,59$ Hz, H-5, 2 H), 8,21 (d, $J = 2,52$ Hz, H-3, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, D_2O , δ ppm): 120,84 (s, C-6, 2 C), 126,77 (s, C-2, 2 C), 128,54 (s, C-5, 2 C), 129,86 (s, C-3, 2 C), 132,31 (s, C-4, 2 C), 164,12 (s, C-1, 2 C).

6.2 Synthese und Charakterisierung der *homo*-Poly(aryle)

6.2.1 Sulfonierte hydrophile telechele Makromonomere

6.2.1.1 OH-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (OH-SPES)

OH-SPES-a bis OH-SPES-e: 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) wird in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500 mL Dreihalskolben in N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst (Abbildung 77). Zur klaren Monomerlösung wird ein dreifacher Überschuss an Kaliumcarbonat ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot n_{\text{BPS}}$) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 7 Stunden auf 80 °C erwärmt. *Di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**), ebenfalls in NMP gelöst, wird zur Reaktionslösung zugefügt. Das Reaktionsgemisch (13 Gew.-%) wird 24 Stunden auf 130 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in Isopropanol gegossen. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mehrere Tage dialysiert (1000 MWCO SpectraPor[®]) bis das Dialysewasser neutral ($\text{pH} = 7$) ist und 24 Stunden bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Die Aufarbeitung ist gegenüber dem in der Literatur beschriebenen Verfahren vereinfacht. ^(16,142) Das stöchiometrische Verhältnis der Monomere **SDFDPS** und **BPS** sowie der Base K_2CO_3 wird entsprechend der berechneten mittleren Kettenlänge (n_{Theorie}) variiert (Tabelle 29). Ausbeuten: 26,6 – 65,4%.

Tabelle 29: Parameterübersicht bezüglich der Synthese von sulfonierten hydrophilen telecheligen Makromonomeren **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e**.

Prinzip	Versuch	Kettenlänge	Monomere		Base
		berechnet (n_{Theorie})	$m_{\text{SDFDPS}}^{\text{a}}$	m_{BPS}	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
			$n_{\text{SDFDPS}}^{\text{b}}$	n_{BPS}	$n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
	OH-SPES-a	5	30,00 65,45	20,02 79,99	33,17 240,00
	OH-SPES-b	10	30,00 65,45	18,11 72,36	30,00 217,06
n_{BPS}	OH-SPES-c	15	30,00 65,45	17,51 69,96	29,01 209,90
>					
n_{SDFDPS}	OH-SPES-d	25	30,00 65,45	17,05 68,13	28,25 204,40
	OH-SPES-e	35	30,00 65,45	16,86 67,37	27,93 202,08

^a Masse (m) in g^b Stoffmenge (n) in mmol

OH-SPES-f bis OH-SPES-j: 30,00 g (65,45 mmol) *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) und 17,05 g (68,13 mmol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) werden gleichzeitig in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500mL-Dreihalskolben überführt. Die Monomere werden in 304 mL (314 g) N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird nach der Zugabe von K_2CO_3 für 24 Stunden auf 130 °C erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e**. Die Syntheseprozedur ist im Vergleich zu **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e** vereinfacht. Ausbeuten 43,9 – 53,8%.

OH-SPES-k: Synthese und Aufarbeitung analog **OH-SPES-f** bis **OH-SPES-j** mit dem Unterschied, dass 22 Stunden nach Reaktionsbeginn eine Probenentnahme erfolgt und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt wird. Die Reaktion wird schließlich 47 Stunden nach Reaktionsbeginn beendet. Ausbeute: 48,0%.

OH-SPES-l: Synthese und Aufarbeitung analog **OH-SPES-f** bis **OH-SPES-j** mit dem Unterschied, dass die erste Probenentnahme 20 Stunden nach Reaktionsbeginn erfolgt und der

Basenüberschuss anschließend auf das 19-fache der Stoffmenge des **BPS**-Monomeren ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 19 \cdot n_{\text{BPS}}$) erhöht wird. Nach 4 Stunden (d.h. 24 Stunden nach Reaktionsbeginn) wird die zweite Probe entnommen, bevor der Basenüberschuss auf das 24-fache ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 24 \cdot n_{\text{BPS}}$) gesteigert und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt wird. Die Reaktion wird schließlich 43 Stunden nach Reaktionsbeginn beendet. Ausbeute: 49,7%.

Die von **OH-SPES-f** bis **OH-SPES-l** unterschiedlichen Basenmengen und Reaktionszeiten sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

OH-SPES-m: Die Reaktionsbedingungen sowie die anschließende Aufarbeitung sind bis auf das stöchiometrische Verhältnis der Monomere mit 1,06 g (2,31 mmol) **SDFDPS** und 0,58 g (2,32 mmol) **BPS** sowie 3,84 g (27,80 mmol) K_2CO_3 zu **OH-SPES-k** identisch. 24 Stunden nach Reaktionsbeginn wird eine Probe entnommen und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt. Die Reaktion wird schließlich 48 Stunden nach Reaktionsbeginn beendet. Ausbeute 54,7%.

OH-SPES-n: Die Reaktionsbedingungen sowie die anschließende Aufarbeitung sind bis auf das stöchiometrische Verhältnis der Monomere mit 10,00 g (21,82 mmol) **SDFDPS** und 5,68 g (22,71 mmol) **BPS** sowie 37,66 g (272,50 mmol) K_2CO_3 zu **OH-SPES-i** identisch. 24 Stunden nach Reaktionsbeginn werden weitere 0,4600 g **SDFDPS** (1,00 mmol) zugegeben und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt. Die Reaktion wird schließlich 48 Stunden nach Reaktionsbeginn beendet. Ausbeute: 98,6%.

Tabelle 30: Parameterübersicht bezüglich der Synthese der sulfonierten hydrophilen telecheligen Makromonomere **OH-SPES-j** bis **OH-SPES-l**.

Prinzip	Versuch	Basenüberschuss		Reaktionszeit [h]
		$x^a = \frac{n(\text{K}_2\text{CO}_3)}{n(\text{BPS})}$	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}^b$	
	OH-SPES-f	3	28,25 204,38	24
	OH-SPES-g	6	56,49 408,75	24
	OH-SPES-h	6	56,49 408,75	24
n_{BPS}	OH-SPES-i	12	37,66 272,50	24
>	OH-SPES-j	12	112,99 817,50	24
n_{SDFDPS}	OH-SPES-k	12	112,99 817,50	22 / 47
	OH-SPES-l	12	112,99 817,50	20
		19	178,90 1294,38	24
		24	225,97 1635,00	43

^a Überschuss von K_2CO_3 ^b Masse (m) in g^c Stoffmenge (n) in mmol

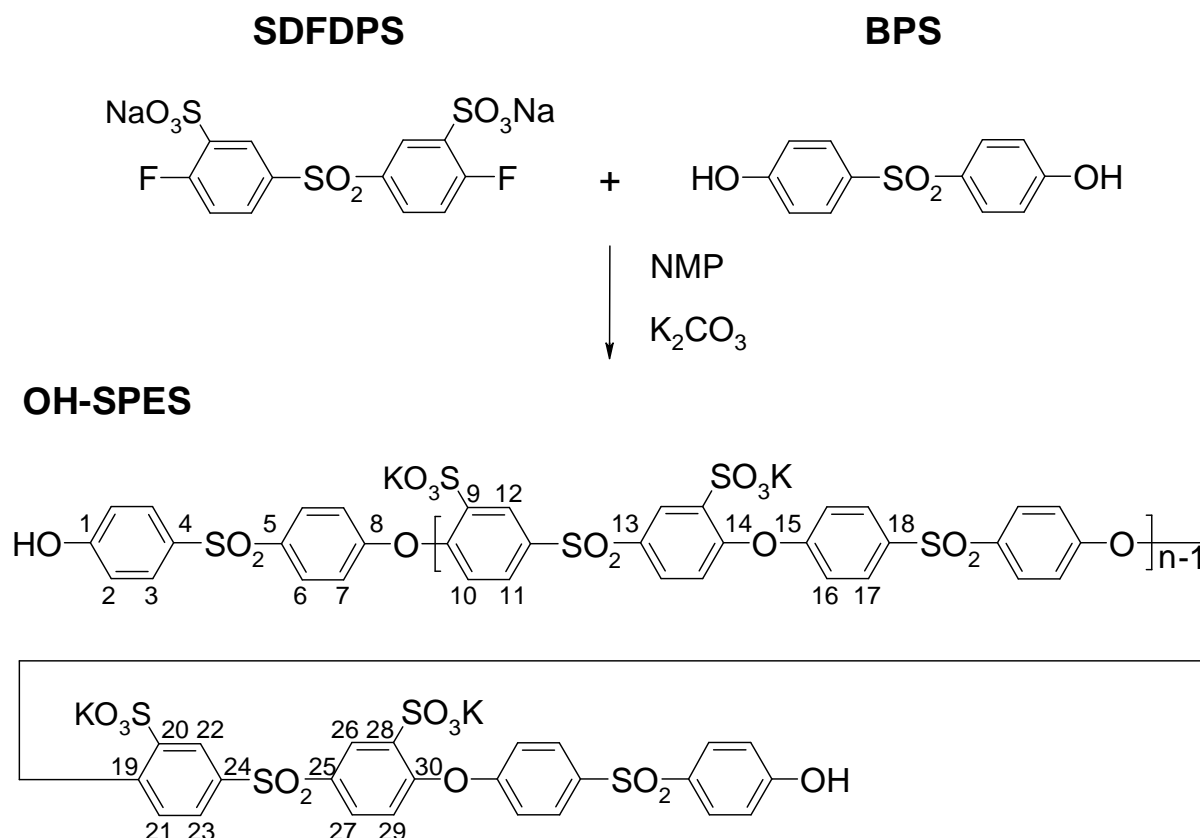


Abbildung 77: Synthese von OH-terminierten hydrophilen telechelen Makromonomeren (OH-SPES).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 6,93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,70$ Hz, H-2, 0,23 H); 7,14 – 7,10 (H-7, H-16, 4,22 H); 7,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,53$ Hz, H-10, H-21, H-29, 2,00 H); 7,75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,71$ Hz, H-3, 0,23 H); 7,96 – 7,85 (H-6, H-11, H-17, H-23, H-27, 6,33 H), 8,33 (s, H-12, H-22, H-26, 2,00 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 116,52 (C-2); 119,58 (C-7, C-16); 122,99 (C-10, C-21, C-29); 128,74 (C-12, C-22, C-26); 129,64 (C-6); 130,08 – 130,02 (C-8, C-17); 130,70 (C-11, C-23, C-27); 136,07 (C-4, C-5, C-18); 136,50 (C-13, C-24, C-25); 141,01 (C-9, C-20, C-28); 156,31 (C-14, C-19, C-30); 161,13 (C-1, C-8, C-15).

6.2.1.2 F-terminiertes hydrophiles telecheles Makromonomer (F-SPES)

F-SPES-a bis F-SPES-c: Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**) werden in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500mL-Dreihalskolben in N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst (Abbildung 78). Zur klaren Monomerlösung (13 Gew.-

%) wird ein dreifacher Überschuss an Kaliumcarbonat ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot n_{\text{BPS}}$) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 130 °C erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt analog **OH-SPES-a** bis **OH-SPES-e**. Ausbeuten: 40,2 – 79,9%.

F-SPES-d: Reaktionsbedingungen: 180 °C (24 Stunden); 12-facher Überschuss an K_2CO_3 . Das stöchiometrische Verhältnis der Monomere **SDFDPS** und **BPS** sowie der Base K_2CO_3 wird entsprechend der berechneten mittleren Kettenlänge (n_{Theorie}) variiert (Tabelle 31). Ausbeute: 69,4%.

Tabelle 31: Parameterübersicht bezüglich der Synthese von F-terminierten sulfonierten hydrophilen telechelen Makromonomeren (**F-SPES**).

Prinzip	Versuch	Kettenlänge berechnet (n_{Theorie})	Monomere		Basen- überschuss
			$m_{\text{SDFDPS}}^{\text{a}}$	m_{BPS}	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
			$n_{\text{SDFDPS}}^{\text{b}}$	n_{BPS}	$n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
n_{SDFDPS} > n_{BPS}	F-SPES-a	41	20,00	10,66	17,66
			43,64	42,59	127,76
	F-SPES-b	25	15,00	7,87	13,04
			32,73	31,44	94,33
F-SPES-c	15	20,00	10,22	16,93	
		43,64	40,82	122,46	
F-SPES-d	24,6	15,00	7,87	52,60	
		32,73	31,44	380,58	

^a Masse (m) in g

^b Stoffmenge (n) in mmol

Rührwerk und Wasserabscheider ausgestatteten 250mL-Vierhalskolben gelöst. Anschließend werden 25 mL Toluol sowie 2,15 g (15,58 mmol) Kaliumcarbonat (K_2CO_3) beziehungsweise 5,08 g (15,58 mmol) Cäsiumcarbonat (Cs_2CO_3) zugegeben und die Reaktionslösung für 26 (**SPES-a**) beziehungsweise 25 (**SPES-f**) Stunden auf 150 °C erwärmt, um das entstehende Reaktionswasser azeotrop zu entfernen. Die dehydrierte Reaktionslösung wird für 6 (**SPES-a**) beziehungsweise 4 (**SPES-f**) Stunden bei 170 und 175 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in 1 L Isopropanol gegossen, wodurch das Reaktionsprodukt ausfällt. Diese Lösung wird abfiltriert, das Produkt von überschüssigen Salzen, K_2CO_3 und Kaliumfluorid (KF), befreit. Der Filterkuchen wird bis zur Neutralität des Dialysewassers dialysiert (1000 MWCO Spectra Por) und 24 Stunden bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: 44,0 – 59,5%.

SPES-b, SPES-d, SPES-g: Polykondensation mit K_2CO_3 , $KHCO_3$, beziehungsweise $CsHCO_3$

2,79 g (11,13 mmol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (**BPS**), 5,05 g (11,02 mmol) *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (**SDFDPS**) werden in 51 mL N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler, mechanischem Rührwerk ausgestatteten 250mL-Dreihalskolben gelöst. Zur klaren Monomerlösung wird ein 12-facher Überschuss an Base ($n_{Base} = 12 \cdot n_{BPS}$) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 130 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in Isopropanol gegossen. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mehrere Tage dialysiert (1000 MWCO SpectraPor) bis das Dialysewasser neutral ($pH = 7$) ist und 24 h bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: 30,6 – 52,1%.

SPES-c: Polykondensation mit K_2CO_3

Synthese und Aufarbeitung analog **SPES-b** mit dem Unterschied, dass ein größerer Basenüberschuss ($n_{Base} = 30 \cdot n_{BPS}$) eingesetzt wird und Proben 24 und 48 Stunden nach Reaktionsbeginn entnommen werden. Die Reaktion wird schließlich 72 Stunden nach Reaktionsbeginn beendet. Ausbeute: 47,8%.

SPES-e: Polykondensation mit KHCO_3 und H_2O

Synthese und Aufarbeitung analog **SPES-d** mit dem Unterschied, dass zusätzlich 0,1 mL deionisiertes Wasser zur Reaktionslösung hinzugegeben werden. Ausbeute: 65,1%.

Die von **SPES-a** bis **SPES-g** unterschiedlichen Synthesemethoden und Reaktionsbedingungen (Basenmenge, -art, Reaktionszeit, -temperatur) sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32: Parameterübersicht bezüglich der Synthese von sulfonierten hydrophilen Poly(arylethersulfon)en (**SPES**).

Prinzip	Versuch	Methode	Basenüberschuss		Reaktionszeit, (-temperatur)	
			$X^a = \frac{n(\text{Base})}{n(\text{BPS})}$	$\frac{m_{\text{Base}}^a}{n_{\text{Base}}^b}$	[h],	[°C]
	SPES-a	K_2CO_3 , Toluol	1,4	2,15 15,58	26, 6, (150) (170)	
	SPES-b	K_2CO_3	12	18,45 133,52	24, (130)	
	SPES-c	K_2CO_3	30	46,12 333,81	24, 48, 72 (130)	
n_{SDFDPS} = n_{BPS}	SPES-d	KHCO_3	12	13,37 133,52	24, (130)	
	SPES-e	KHCO_3 , H_2O	12	13,37 133,52	24, (130)	
	SPES-f	Cs_2CO_3 , Toluol	1,4	5,08 15,58	25, 4, (150) (175)	
	SPES-g	CsHCO_3	12	25,89 133,52	24, (130)	

^a Masse (m) in g

^b Stoffmenge (n) in mmol

OH-PES:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 6,85 (d, ³J_{H-H} = 8,01 Hz, H-2, 0,40 H); 7,23 – 7,29 (H-7, H-9, 8,00 H); 7,71 (d, ³J_{H-H} = 8,24 Hz, H-3, 0,35 H), 7,91 (d, ³J_{H-H} = 8,62 Hz, H-6, 0,45 H); 8,00 (d, ³J_{H-H} = 8,32 Hz, H-10, 8,00 H).

PES:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 7,28 (d, ³J_{H-H} = 8,32 Hz, H-9, 8,00 H); 8,00 (d, ³J_{H-H} = 8,39 Hz, H-10, 8,00 H).

6.2.4 Teilfluorierte hydrophobe telechele Makromonomere**6.2.4.1 BPAF-Typ mit der 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan-Einheit**

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan (**BPAF**) und Decafluorobiphenyl (**DFBP**) werden in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler sowie mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500 mL-Dreihalskolben gelöst (Abbildung 80). Zur klaren Monomerlösung (13 Gew.-%) wird ein 3-facher Überschuss an Kaliumcarbonat ($n_{\text{Base}} = 3 \cdot n_{\text{BPAF}}$) hinzugegeben, das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf 80 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in deionisiertes Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mehrfach in Wasser und Methanol gewaschen und 24 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet.^(16,172,210) Das stöchiometrische Verhältnis der Monomere **DFBP** und **BPAF** sowie der Base K₂CO₃ wird entsprechend der berechneten mittleren Kettenlänge (n_{Theorie}) variiert (Tabelle 33). Ausbeuten: 67,31 – 91,98 %.

Tabelle 33: Parameterübersicht bezüglich der Synthese von hydrophoben telechelen Makromonomeren **BPAF-a** bis **BPAF-e**.

Prinzip	Versuch	Kettenlänge berechnet (n_{Theorie})	Monomere		Base
			$m_{\text{DFBP}}^{\text{a}}$ $n_{\text{DFBP}}^{\text{b}}$	m_{BPAF} n_{BPAF}	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
n_{DFBP} > n_{BPAF}	BPAF-a	5	30,00	24,70	30,46
			89,79	73,46	220,39
	BPAF-b	10	30,00	27,31	33,68
			89,79	81,24	243,71
	BPAF-c	15	30,00	28,24	34,83
			89,79	84,00	251,99
	BPAF-d	25	30,00	29,01	35,77
			89,79	86,27	258,80
	BPAF-e	35	30,00	29,34	36,18
			89,79	87,26	261,78

^a Masse (m) in g^b Stoffmenge (n) in mmol

6.2.4.2 BPF-Typ mit der 9,9'-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren-Einheit

9,9'-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren (**BPF**) und Decafluorobiphenyl (**DFBP**) werden in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler sowie mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500 mL-Dreihalskolben gelöst (Abbildung 81). Zur klaren Monomerlösung (13 Gew.-%) wird ein 3-facher Überschuss an Kaliumcarbonat ($n_{\text{Base}} = 3 \cdot n_{\text{BPF}}$) hinzugegeben, das Reaktionsgemisch 16 Stunden auf 75 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in deionisiertes Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mehrfach in Wasser und Methanol gewaschen und 24 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet.^(16,210) Das stöchiometrische Verhältnis der Monomere **DFBP** und **BPF** sowie der Base K_2CO_3 wird entsprechend der berechneten mittleren Kettenlänge (n_{Theorie}) variiert (Tabelle 34). Ausbeuten: 81,75 – 92,36%.

Tabelle 34: Parameterübersicht bezüglich der Synthese von hydrophoben telechelen Makromonomeren **BPF-a** bis **BPF-e**.

Prinzip	Versuch	Kettenlänge berechnet (n_{Theorie})	Monomere		Base
			$m_{\text{DFBP}}^{\text{a}}$	m_{BPF}	$m_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
			$n_{\text{DFBP}}^{\text{b}}$	n_{BPF}	$n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$
$n_{\text{DFBP}} > n_{\text{BPF}}$	BPF-a	5	30,00	25,74	30,46
			89,79	73,46	220,39
	BPF-b	10	30,00	28,47	33,68
			89,79	81,24	243,71
	BPF-c	15	30,00	29,43	34,83
			89,79	84,00	251,99
	BPF-d	25	30,00	30,23	35,77
			89,79	86,27	258,80
	BPF-e	35	30,00	30,58	36,18
			89,79	87,26	261,78

^a Masse (m) in g

^b Stoffmenge (n) in mmol

6.3 Synthese und Charakterisierung der teilfluorierten sulfonierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere

Bei der Synthese von **A-** und **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren (Abbildung 82 und 83) werden drei verschiedene Synthesemethoden angewandt.

(i) Methode I: Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere bestehend aus kürzeren hydrophilen als hydrophoben Oligomeren ($n < m$) werden wie folgt hergestellt. Die Oligomere werden in N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler sowie mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500 mL-Dreihalskolben gelöst (13 Gew.-%). Zur klaren Lösung wird ein 12-facher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{Base}} = 12 \cdot n_{\text{OH}}$) hinzugegeben, das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 80 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in deionisiertes Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mehrere Tage bis zur Neutralität des Dialysewassers dialysiert (1000 MWCO SpectraPor) und 24 h bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: 75,6 – 97,1%.

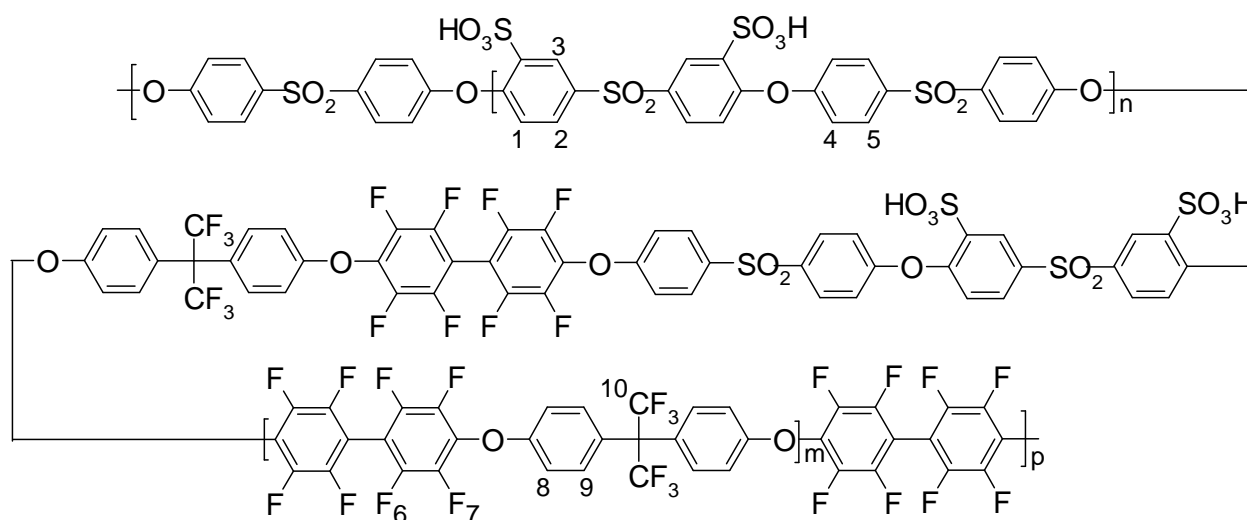
(ii) Methode II: Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit längeren hydrophilen als hydrophoben Oligomeren ($n > m$): Versuchsaufbau analog zu (i). Die Oligomere werden in N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst (13 Gew.-%), ein 12-facher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{Base}} = 12 \cdot n_{\text{OH}}$) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird weiteres K_2CO_3 ($n_{\text{Base}} = 50 \cdot n_{\text{OH}}$) hinzugegeben, die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt. Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen analog zu (i). Ausbeuten: 71,1 – 78,9%.

(iii) Methode III: Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere ebenfalls mit $n > m$: Die Oligomere werden in N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst (13 Gew.-%), ein 12-facher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{Base}} = 12 \cdot n_{\text{OH}}$) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird weiteres K_2CO_3 ($n_{\text{Base}} = 100 \cdot n_{\text{OH}}$) hinzugegeben, die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht und die Reaktion für weitere 24 Stunden fortgesetzt. Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen analog zu (i). Ausbeuten: 69,2%.

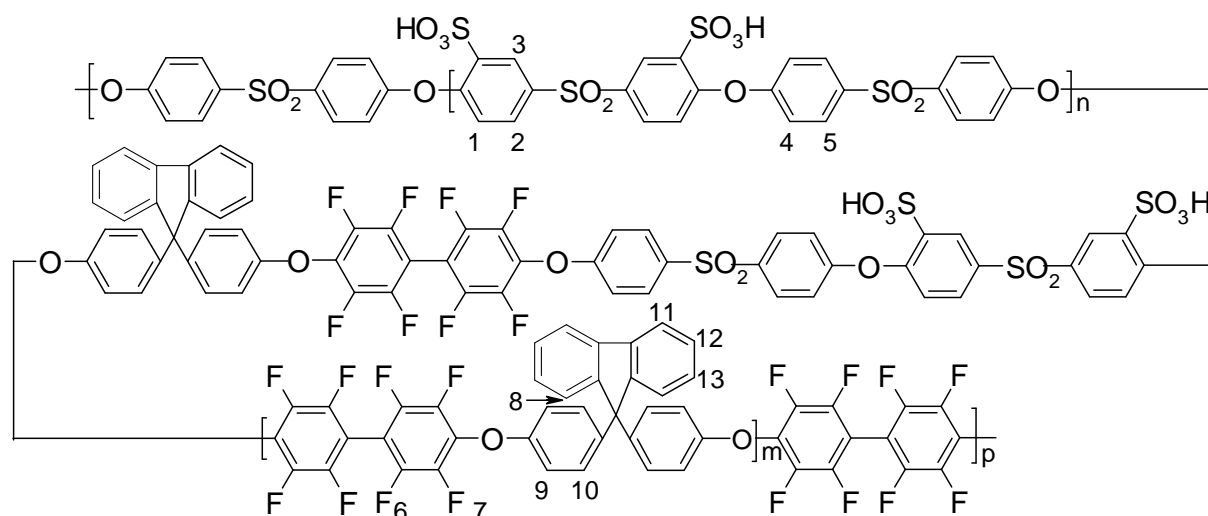
Die für die Synthese des **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren mit der experimentellen mittleren Kettenlänge des hydrophilen Blocks $n_{\text{phil}} = 8$ und des hydrophoben Blocks $m_{\text{phob}} = 3$ erforderlichen Mengenangaben sind stellvertretend in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Synthese des **A(8:3)** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers nach Methode III.

Multiblock- <i>co</i> - Poly(aryl)-Ionomer	Oligomer		Base	
	hydrophil	hydrophob	$(n_{\text{Base}} = 12 \cdot n_{\text{OH}})$	$(n_{\text{Base}} = 100 \cdot n_{\text{OH}})$
A(8:3)	OH-SPES-f	BPAF-a		
n ^a	2,93	3,00	35,16	293,00
m ^b	20,00	8,01	4,86	40,50
MG ^c	6830,95	2671,10	138,21	138,21

^a Masse (m) in g^b Stoffmenge (n) in mmol^c Molekulargewicht (MG) in g mol⁻¹**A-Typ Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer:****Abbildung 82:** Struktur der **A-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Iomere.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,34 (s, H-3), 7,95 – 7,92 (H-2, H-5); 7,40 (H-8, H-9); 7,26 – 7,24 (d, ³J_{H-H} = 8,32 Hz, H-1); 7,14 – 7,12 (d, ³J_{H-H} = 8,39 Hz, H-d). ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃ δ ppm): -59,02 (F-10); -133,57 (F-6); -148,98 (F-7) .

B-Typ Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer:**Abbildung 83:** Struktur der **B-Typ** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8,35 (s, H-3), 7,96 – 7,92 (H-2, H-5, H-13), 7,46 – 7,41 (H-8, H-12), 7,32 (H-11), 7,26 – 7,24 (d, $J = 8,47$ Hz, H-1), 7,15 – 7,13 (H-4, H-9, H-10).
 $^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 δ ppm): -138,44 (F-6) , -153,81 (F-7).

6.3.1 Herstellung reiner Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen

Die Multiblock-*co*-Ionomere werden getrocknet und wahlweise in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst. Die transparenten, meist bräunlich gefärbten Lösungen (10 Gew.-%) werden zentrifugiert, auf saubere, kratzfreie Glasplatten gerakelt und das Lösungsmittel unter Vakuum für mindestens 4 Stunden bei 130 °C abgedampft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Membranen durch Eintauchen der Glasplatte in deionisiertes Wasser abgelöst und von der Salzform (K^+) in die Protonform (H^+) transformiert. Die Protonierung wird für 2 Stunden bei 100 °C in 0,5 M Schwefelsäure (H_2SO_4) durchgeführt. ⁽²¹²⁾ Die transparenten Membranen werden daraufhin gründlich mit deionisiertem Wasser vorgespült, bevor diese schließlich für 2 Stunden bei 100 °C in deionisiertem Wasser gelagert werden.

6.3.2 Herstellung ionisch vernetzter Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen

Einige der synthetisierten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere werden mit Polybenzimidazol (**PBIOO**[®]) ionisch vernetzt. Das **PBIOO**[®] wird in NMP oder DMAc gelöst (10 Gew.-%) und zur Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomerlösung (ebenfalls 10 Gew.-%) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für mindestens 3 Stunden bei 30 °C gerührt. Die Membranherstellung sowie das Protonierungsverfahren sind identisch zu 7.3.1.

Wird die Ionenaustauscherkapazität der Blendmembran vorgegeben (IEC_{Blend}), so errechnet sich die erforderliche Menge des basischen Vernetzungspartners ($m_{\text{PBIOO}^{\text{®}}}$) wie folgt (Gleichung 36):

$$m_{\text{PBIOO}} = \frac{m_{\text{Ionomer}} (IEC_{\text{gesamt}} - IEC_{\text{Blend}})}{(IEC_{\text{Blend}} + IEC_{\text{PBIOO}^{\text{®}}})} \quad [\text{g}] \quad (36)$$

Ist der Vernetzungsgrad, beziehungsweise die Menge an **PBIOO**[®] festgelegt, so ergibt sich die Ionenaustauscherkapazität der resultierenden Blendmembran (IEC_{Blend}) aus Gleichung 37:

$$IEC_{\text{Blend}} = \frac{(m_{\text{Ionomer}} \cdot IEC_{\text{gesamt}}) - (m_{\text{PBIOO}^{\text{®}}} \cdot IEC_{\text{PBIOO}^{\text{®}}})}{m_{\text{PBIOO}^{\text{®}}} + m_{\text{Ionomer}}} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad (37)$$

Dabei beziehen sich IEC_{gesamt} und m_{Ionomer} auf die Ionenaustauscherkapazität und Masse des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers. IEC_{gesamt} wird wie in Unterkapitel 6.4.2 beschrieben, experimentell *via* Titration ermittelt. Die Ionenaustauscherkapazitäten der Vernetzungspartner (IEC_{Base}) werden im Allgemeinen wie folgt errechnet (Gleichung 38):

$$IEC_{\text{Base}} = \frac{a \cdot 1000}{MG_{\text{Base}}} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad (38)$$

Dabei bezeichnet a die Anzahl an freien, an der ionischen Vernetzung teilnehmenden Stickstoffatomen und MG_{Base} die Wiederholungseinheit des jeweiligen Vernetzungspartners. Für den verwendeten Vernetzungspartner **PBIOO**[®] gilt demnach (Gleichung 39):

$$\text{IEC}_{\text{PBIOO}^{\text{®}}} = \frac{2 \cdot 1000}{416,43} = 4,80 \quad (39)$$

6.4 Polymer- und Membrancharakterisierung

6.4.1 Struktureller Aufbau

Die Strukturaufklärung von Monomeren, telechelen Makromonomeren und Polymeren erfolgt mittels der 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹H,¹H-COSY, ¹H¹³C-HSQC und -HMBC) sowie der Elementaranalyse (EA). Die Kettenlängen der hydrophilen und hydrophoben Makromonomere (Oligomere) werden anhand der ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren ermittelt. Der Sulfonierungsgrad von sulfonierten Multiblock-*co*-Ionomeren wird ebenfalls über die ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Die NMR-Spektren werden an Bruker Avance 250 und Bruker Avance 400 Spektrometern bei einer Resonanzfrequenz von 250 beziehungsweise 400 MHz für ¹H, 188 beziehungsweise 235 MHz für ¹⁹F und 100 beziehungsweise 63 MHz für ¹³C aufgenommen. Hydrophile Proben werden in D₂O und DMSO-d₆, hydrophobe Proben in CDCl₃ gemessen. Dazu werden jeweils 100 mg Probe in 1,5 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Spektren werden mit der ACD/Labs[®] Software (Version 10.02) ausgewertet. Die NMR-Spektren wurden am Institut für Anorganische Chemie, die Elementaranalysen am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

6.4.2 Ionenaustauscherkapazität

Die Ionenaustauscherkapazität (IEC) wird durch Säure-Base-Titration mit Bromthymolblau als Indikator bestimmt. Membranen in der Protonform (H⁺) werden durch Eintauchen in gesättigter Natriumchloridlösung (NaCl) für 24 Stunden in die Natriumform (Na⁺) überführt. Die saure Lösung wird mit 0,1 M Natriumhydroxidlösung (NaOH) bis zur Neutralität titriert. Aus dem Trockengewicht der Membranprobe (m_{trocken}) und dem mit der Menge an

freigesetzten Protonen korrelierendem NaOH-Verbrauch (V_{NaOH}) wird die Ionenaustauscherkapazität ($\text{IEC}_{\text{direkt}}$) ermittelt, welche ausschließlich freie, an dem Protonentransport teilnehmende Sulfonsäuregruppen (SO_3H) repräsentiert (Gleichung 40). Anschließend wird ein definierter Überschuss an NaOH (3 mL) zur neutralen Probenlösung hinzugegeben. Die basische Lösung wird mit 0,1 M Salzsäurelösung (HCl) bis zum Erreichen des Äquivalenzpunkts zurücktitriert. Bei der Rücktitration werden die SO_3H -Gruppen erfasst, welche nicht aktiv an der Protonenleitung teilnehmen. Die auf alle vorliegenden SO_3H -Gruppen zurückzuführende Ionenaustauscherkapazität wird als $\text{IEC}_{\text{gesamt}}$ bezeichnet (Gleichung 41). Säure-Base-Wechselwirkungen sind unter basischen Bedingungen nicht stabil, so dass bei Säure-Base-Blendmembranen die Bestimmung von $\text{IEC}_{\text{gesamt}}$ nicht sinnvoll ist.

$$\text{IEC}_{\text{direkt}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{trocken}} \cdot 10} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad (40)$$

$$\text{IEC}_{\text{gesamt}} = \frac{V_{\text{NaOH}} + (3 \text{ mL} - V_{\text{HCl}})}{m_{\text{trocken}} \cdot 10} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad (41)$$

6.4.3 Spezifischer Widerstand und Protonenleitfähigkeit

Der spezifische Membranwiderstand ($R_{\text{spez.}}$) wird mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) in einem Frequenzbereich von 1 kHz bis 4 MHz ermittelt. Die Membran ist dabei bei 25 °C mit 0,01 sowie 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bedeckt. Verwendet wird ein IM6-Modell von Zahner Elektrik. Die Membran wird zwischen zwei **Nafion**[®]-Membranen gelegt und gemessen. Der Ohmsche Widerstand, welcher dem Nulldurchgang des Phasenwinkels im Bode-Diagramm entspricht, kann direkt aus dem Impedanzspektrum abgelesen werden. Anschließend wird der Ohmsche Widerstand der beiden **Nafion**[®]-Membranen ohne die Probe bestimmt. Der Widerstand der Membranprobe wird aus der Differenz der beiden Messungen ermittelt. Der Ohmsche Widerstand (Flächenwiderstand), geteilt durch die Membrandicke, ergibt den, von der Membrandicke unabhängigen,

spezifischen Membranwiderstand ($R_{\text{spez.}}$). Die Protonenleitfähigkeit (σ) ist definiert als der Kehrwert von $R_{\text{spez.}}$.

6.4.4 Wasser-, Methanolaufnahme und Quellungsgrad

Die Wasser-, Methanolaufnahme und der Quellungsgrad von Membranen werden in Abhängigkeit der Temperatur durch Erfassung von Gewichts- und Längendifferenzen ermittelt. Die Wasseraufnahme (WA) wird wie folgt gravimetrisch bestimmt. Die Membran wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Membrantrockengewicht (m_{trocken}) wird notiert und die Membran anschließend in deionisiertem Wasser bei 25 °C für 24 Stunden konditioniert. Anschließend wird die Membran aus dem Wasserbad entnommen, oberflächlich abgetrocknet (Abwischen des Wassers mit Zellstoffpapier) und gewogen (m_{feucht}). Das Verfahren wird bei 40, 60 und 90 °C wiederholt.

Die Methanolaufnahme (MA) wird analog durch Eintauchen der Membranen in Methanol (64 Gew.-%) für 24 Stunden bei 25 und 50 °C bestimmt. Die Wasser (WA)- und Methanolaufnahme (MA) der Membranen ergeben sich aus Gleichung 42:

$$\text{WA, MA} = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (42)$$

Der Quellungsgrad von Membranen in Wasser (WQ) beziehungsweise Methanol (MQ) wird entsprechend aus den während der Eintauchzeit eintretenden Dimensionsänderungen (L_{trocken} und L_{feucht}) ermittelt (Gleichung 43).

$$\text{WQ, MQ} = \frac{L_{\text{feucht}} - L_{\text{trocken}}}{L_{\text{trocken}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (43)$$

6.4.5 Molekulargewicht

Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere wird u.a. durch das Zahlenmittel (M_n) und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) beschrieben. M_n , M_w sowie die Breite der Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität), definiert als der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel (M_w/M_n), werden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt.⁽¹⁵¹⁾ Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte beruht auf der universellen Kalibration, welche unter Zuhilfenahme von Polystyrolstandards erstellt wird.

Als Eluent (mobile Phase) wird N,N-Dimethylacetamid (DMAc) mit Zusatz von 5 g L⁻¹ Lithiumbromid (LiBr) verwendet. Die Proben werden in der mobilen Phase gelöst (Probenkonzentration 2 g L⁻¹), gefiltert und ins GPC-System injiziert. Jede Probe wird aus auswertungstechnischen Gründen mit Toluol (2 µL) als internem Standard versetzt. Die Messungen werden unter konstanten Temperaturbedingungen (60 °C) mit einem Agilent Technologies GPC System (Serie 1200) durchgeführt. Die Durchflussgeschwindigkeit beträgt 0,5 mL min⁻¹. Als stationäre Phase werden Trennsäulen der Polymer Standards Service GmbH (PSS) verwendet. Das Säulensystem umfasst eine Vorsäule (PSS GRAM, 10 µm, 30 Å) sowie drei weitere Säulen unterschiedlicher Porosität (PSS GRAM, 10 µm, 30 Å; PSS GRAM, 10 µm, 100 Å; PSS GRAM, 10 µm, 3000 Å). Als Detektoren werden ein Konzentrationsdetektor (Shodex RI 71), ein Viskosimeter (PSS ETA-2010) und ein Lichtstredetektor (PSS SLD 7000) verwendet.

6.4.6 Oxidative Stabilität

Die oxidative Stabilität der Membranen wird gravimetrisch in Abhängigkeit der Eintauchzeit durch Erfassung der Gewichtsänderung ermittelt. Das Trockengewicht der Proben (m_{vorher}) wird notiert und die Membranen bei 60 °C für 4 bis 96 Stunden in Wasserstoffperoxidlösung (5 Gew.-%) eingelegt. Für jedes Zeitintervall wird eine separate Probe verwendet. Nach Ablauf der verschiedenen Eintauchzeiten werden die Membranen aus der Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) entnommen, gründlich mit deionisiertem Wasser (H_2O) gespült und für weitere 48 Stunden bei 60 °C in H_2O gelagert. Die Membranen werden schließlich bei 100 °C für 24 Stunden im Umluftofen sowie für 2 Stunden bei 130 °C unter Vakuum getrocknet und gewogen (m_{nachher}). Der Gewichtsverlust (GV) ergibt sich aus Gleichung 44:

$$GV = \frac{m_{\text{nachher}} - m_{\text{vorher}}}{m_{\text{vorher}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (44)$$

6.4.7 Thermische Stabilität

Die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$) wird mittels TGA-FTIR Kopplung bestimmt. Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) werden mit einem Netzsch STA 449C Jupiter durchgeführt. Die Proben (20 - 30 mg) werden in einem Keramiktiegel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre, mit 65 – 70% Sauerstoff (O_2) und 35 – 30% Stickstoff (N_2), auf 600 °C aufgeheizt (Scanrate 20 K min^{-1}). Als Marker wird ein kurzer CO_2 -Druckstrom eingesetzt. Die Zersetzungsgase werden über eine beheizte Transferleitung zu einem direkt angeschlossenen FTIR-Spektrometer (Nicolet Nexus) geleitet. Die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen wird über die asymmetrische Streckschwingung der S=O-Bindung bei den Wellenzahlen 1352 – 1342 cm^{-1} nachgewiesen.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) mit einem Netzsch DSC 204 F1 ermittelt. Die Proben (5 - 10 mg) werden in geschlossenen Aluminiumtiegeln (25 μl) mit einer Scanrate von 5 K min^{-1} auf zunächst 250 °C aufgeheizt und anschließend auf 25 °C abgekühlt. Insgesamt werden zwei Aufheizkurven aufgenommen, wobei ausschließlich die zweite Aufheizung ausgewertet wird, da das Messergebnis nach der ersten Aufheizung noch die thermische Vorgeschichte der Probe enthält. Die zweite Aufheizung ermöglicht eine Charakterisierung der materialspezifischen Eigenschaften der untersuchten Probe.⁽²¹²⁾

6.4.8 Morphologie

Morphologische Untersuchungen von reinen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen werden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an einem Philips CM10-TEM durchgeführt. Die Protonen (H^+) in der Membran werden vor der Messung zur Kontrasterhöhung durch schwerere Bleiionen (Pb^{2+}) ausgetauscht. Die Membran wird dazu in gesättigter Bleinitratlösung ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) bei 90 °C für 24 Stunden unter Rühren gelagert. Anschließend wird diese aus der Lösung genommen, gründlich mit deionisiertem Wasser

(H₂O) gespült und schließlich bei 60 °C für weitere 24 Stunden unter Rühren in H₂O gewaschen. Das Waschwasser wird dabei mehrmals getauscht, um überschüssiges Pb(NO₃)₂ zu entfernen. Die Membran wird für 24 Stunden bei 100 °C getrocknet. Die Messungen wurden von Dr. L. Tiedt an der North West University, Potchefstroom Campus, Südafrika, durchgeführt.

6.4.9 Zustand und Verhalten von Wasser in der Membran

Der Zustand von Wasser in den Membranen wird mittels Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Die Proben werden bei 25 °C über verschiedenen gesättigten Salzlösungen im geschlossenen Exsikkator konditioniert. Die relative Luftfeuchtigkeit in dem geschlossenen System wird dabei durch die Wahl der Salzart beeinflusst (Tabelle 36). Die Wasseraufnahme der Proben erfolgt über die Gasphase.

Tabelle 36: Übersicht der relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) bei 25 °C über ausgewählten gesättigten Salzlösungen.

Salz	r.F. [%]
Kaliumhydroxid	9
Calciumchlorid	29
Kaliumcarbonat	43
Kaliumiodid	70
Kaliumsulfat	97

Die Festkörper-¹H-NMR-Spektren werden an einem Bruker CXP 300 Spektrometer aufgenommen. Die Mobilität von Wasser in der Membran wird durch Bestimmung der transversalen (Spin-Spin)-Relaxationszeit (T_2) untersucht. Je mobiler das Wasser, desto länger ist T_2 . Die Spin-Spin-Relaxationszeit wird mit Hilfe der Hahn-Echo-Pulssequenz ($90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$) ermittelt. Dabei werden ein 90° Puls von 3 μ s und ein 180° Puls von 6 μ s eingestellt. Der Zeitparameter τ wird in einem Bereich von 10 μ s bis 10 ms variiert. T_2 wird durch einen Fit des exponentiellen Kurvenverlaufs mit OriginPro[®] (Version 8.1) erhalten.

Das Gefrier- und Schmelzverhalten von Wasser in der Membran wird thermodynamisch mittels DSC-Messungen untersucht. Die konditionierten Proben (5 -10 mg) werden in geschlossenen Aluminiumtiegel (25 μ l) mit einer Scanrate von 5 K min^{-1} auf zunächst -100 °C abgekühlt und anschließend auf 250 °C aufgeheizt. Die während der Messung auftretenden Phasenumwandlungen dienen zur Charakterisierung des Zustands von Wasser in der Membran. Die DSC-Messungen werden mit einem Netzsch DSC 204 F1 durchgeführt.

6.5 Brennstoffzellentests

In der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) werden sowohl reine Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen als auch ionisch vernetzte Blendmembranen getestet. Die Tests werden unter passiven (selbstatmenden) und aktiven Bedingungen durchgeführt.

Für die passiven Brennstoffzellentests werden elektrolythaltige Gasdiffusionselektroden (GDE) von Johnson Matthey verwendet. Die Membran wird zwischen die GDEs gelegt. Ein thermisches Verpressen oder Walzen der Membranelektrodeneinheit (MEA) erfolgt nicht. Die Katalysatorbeladung der Elektroden beträgt 3 mg Pt cm^{-2} Platin black an der Kathode und 3 mg cm^{-2} Pt + 1,5 mg Ruthenium Pt/Ru black an der Anode. Als Gasdiffusionsschicht wird für beide Elektroden Toray TGP-H-060 verwendet. Die passiven DMFC-Tests wurden von Dr. T. Kaz von der *between Lizenz GmbH*, Stuttgart, durchgeführt.

Die aktiven DMFC-Tests mit geregelter Luftzufuhr an der Kathode ($\lambda = 2 - 4$) orientieren sich an einem in der Literatur beschriebenen Verfahren ⁽¹⁹³⁾, mit dem Unterschied, dass der Katalysator hier auf die Gasdiffusionsschichten (GDL) und nicht auf die Membran aufgetragen wird. Die Katalysatorbeladung wird darüber hinaus auf 2 mg cm^{-2} reduziert. Die aktiven DMFC-Tests wurden von Dr. V. Gogel vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg (ZSW), Ulm, durchgeführt.

6.6 Chemikalien

Tabelle 37: Verwendete Chemikalien, Reinheit und Hersteller.

Chemikalien		Reinheit [%]	Hersteller
Monomere			
BPAF	2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan	≥ 98	Sigma-Aldrich
BPF	9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluoren	≥ 97	Sigma-Aldrich
BPS	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon	98	Sigma-Aldrich
DFBP	Decafluorobiphenyl	99	ABCR
DFDPS	4,4'-Difluorodiphenylsulfon	98	Apollo Scientific
SDFDPS	Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat	99	Yanjin Technology
Zusätze			
CaCl ₂	Calciumchlorid	> 94	Carl Roth
Cs ₂ CO ₃	Cäsiumcarbonat	99,95	Sigma-Aldrich
CsHCO ₃	Cäsiumhydrogencarbonat	99,9	Sigma-Aldrich
LiBr	Lithiumbromid	99	ABCR
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat, wasserfrei	≥ 99	Sigma-Aldrich
KHCO ₃	Kaliumhydrogencarbonat	≥ 99,99	Sigma-Aldrich
KOH	Kaliumhydroxid (Plätzchen)	99,99	Sigma-Aldrich
KI	Kaliumiodid	≥ 99	Sigma-Aldrich
NaCl	Natriumchlorid	zur Analyse	Merck
PBIOO [®]	Polybenzimidazol	k.A.	FumaTech
Pb(NO ₃) ₂	Blei(II)-nitrat	≥ 99	Sigma-Aldrich

Lösungsmittel

CDCl ₃	Chloroform, deuteriert	99,9	Sigma-Aldrich
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
DMAc	N,N-Dimethylacetamid, wasserfrei	99,8	Sigma-Aldrich
DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxid, deuteriert	99,8	Deutero
D ₂ O	Wasser, deuteriert	99,9	Deutero
EtOH	Ethanol	≥ 99,8	Carl Roth
	Isopropanol	≥ 99,8	Carl Roth
MeOH	Methanol	≥ 99,5	Carl Roth
NaOH	Natriumhydroxid	97	Sigma-Aldrich
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon	≥ 99,8	Carl Roth
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon, wasserfrei	99,5	Sigma-Aldrich
Oleum	Rauchende Schwefelsäure	20, 65% SO ₂	Merck
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	30	VWR
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	95	Carl Roth
-	Toluol, wasserfrei	99,8	Sigma-Aldrich

Tabelle 37 (Fortsetzung)

7. Literaturverzeichnis

- (1) M. Pehnt, *Energierévolution Brennstoffzelle*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- (2) K. Kordes, *Brennstoffbatterien*, Springer-Verlag, Wien, **1984**.
- (3) A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes (Hrsg.), *Brennstoffzellen*, 3. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, **2006**.
- (4) D. Örtel, T. Fleischer, *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2001**.
- (5) K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 29.
- (6) W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 31, 2548.
- (7) H. Mark und G. S. Whitby Eds., *Collected Papers of W. H. Carothers on Polymerization*, Wiley-VCH, N. Y., **1940**.
- (8) P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **1946**, 39, 137.
- (9) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., Kapitel 8 und 9, **1953**.
- (10) A. Roy, M.A. Hickner, O. Lane, J.E. McGrath, *J. Power Sources*, **2009**, 191, 550.
- (11) T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1981.
- (12) A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes (Hrsg.), H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten, *Brennstoffzellen*, 3. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, **2006**.
- (13) A. Taeger, *Dissertation*, Dresden, **2005**.
- (14) P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- (15) *Brennstoffzellensystem als Batterie-Extender (BZ-BATTEXT)*, *Gesamtvorhabensbeschreibung*, FKZ: 03X3512B, Bundesministerium für Bildung und Forschung, **2007**.
- (16) F. Schönberger, *Dissertation*, Stuttgart, **2008**.
- (17) W. G. Grot, *Macromol. Symp.*, **1994**, 82, 161.
- (18) A. Steck, in: *Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems*, O. Savadogo Eds., P. R. Roberge and T. N. Veziroglu, Montreal, Canada, July 9-13, **1995**, 74.
- (19) Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. Bjerrum, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 15, 4896.

- (20) J. A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 3.
- (21) K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.*, Washington DC, USA, **2004**, 104, 4535.
- (22) S. Surampudi, S. R. Narayanan, E. Vamos, H. Frank, G. Halpert, A. LaConti, J. Kosek, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Power Sources*, **1994**, 47, 377.
- (23) K. Hintzer, *Polymerization of fluoro-alkenes*, in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Vol. E 20.
- (24) M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4587.
- (25) F. Schönberger, J. Kerres, *4th International Symposium on High-Tech Polymer Materials*, Beijing, China, May 14-20, **2006**, p. 35.
- (26) J. S. Lee, N. D. Quan, J. M. Hwang, S. D. Lee, H. Kim, H. Lee, H. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, Amsterdam, Netherlands, **2006**, 12, 175.
- (27) M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 1463.
- (28) G. Maier, J. Meier-Haack, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 216, 1.
- (29) J. Kerres, C. M. Tang, C. Graf, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 4571.
- (30) J. Kerres, W. Zhang, W. Cui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1441.
- (31) S. Percec, G. Li, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1986**, 27, 19.
- (32) W. Cui, J. Kerres, G. Eigenberger, *Sep. Purif. Technol.*, **1998**, 14, 145.
- (33) A. S. Aricò, P. Cretì, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**, 1, 66.
- (34) G. Alberti, M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2003**, 33, 129.
- (35) M. L. Ponce, L. Prado, B. Ruffmann, K. Richau, R. Mohr, S. P. Nunes, *J. Memb. Sci.*, **2003**, 217, 5.
- (36) J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, in: *Proceedings of the first International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells. The Electrochemical Society Proceedings*, Eds. S. Gottesfeld, G. Halpert, A. Landgrebe, **1995**, 95, 193.
- (37) J. E. McGrath, Lecture, *Symposium "Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems"*, Asilomar, California, February 20-23, **2005**.
- (38) K. Miyatake, K. Oyaizu, E. Tsuchida, A. S. Hay, *Macromolecules*, **2001**, 34, 2065.
- (39) Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, X. Li, S. Kaliaguine, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6748.

- (40) K. B. Wiles, *Dissertation*, Blacksburg, Virginia, **2005**.
- (41) G. G. Scherer vol. Ed., *Adv. Polym. Sci., Band 215 und 216*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**.
- (42) D. Stolten (Hrsg.), K. Wippermann, *72. AGEF-Seminar, Forschungszentrum Jülich, Jülich*, 04. Dezember **2002**.
- (43) H.-G. Elias, *Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf, **1996**.
- (44) Y. Yang, A. Siu, T. J. Peckham, S. Holdcroft, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 215, 55.
- (45) C. K. Shin, G. Maier, G. G. Scherer, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 245, 163.
- (46) A. Täger, C. Volen, D. Lehmann, W. Lenk, K. Schlenstedt, J. Meier-Haack, *Macromol. Symp.*, **2004**, 210, 175.
- (47) N. Asano, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 2744.
- (48) H.-S. Lee, A. Roy, O. Lane, S. Dunn, J. E. McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 715.
- (49) H.-S. Lee, A. Roy, O. Lane, M. Lee, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 214.
- (50) A. Roy, M. A. Hickner, X. Yu, Y. Li, T. E. Glass, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 2226.
- (51) Y. Li, A. Roy, A. S. Badami, M. Hill, J. Yang, S. Dunn, J. E. McGrath, *J. Power Sources*, **2007**, 172, 30.
- (52) X. Yu, A. Roy, S. Dunn, J. Yang, J. E. McGrath, *Macromol. Symp.*, **2006**, 245-246, 439.
- (53) M. Gross, G. Maier, T. Fuller, S. MacKinnon, C. Gittleman, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications vol 5* (Eds. W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger), John Wiley & Sons, New Jersey, USA, **2009**, 10.
- (54) A. Taeger, C. Vogel, D. Lehmann, D. Jehnichen, H. Komber, J. Meier-Haack, N. A. Ochoa, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Reactive & Functional Polymers*, **2003**, 57, 77.
- (55) J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, D. Lehmann, *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 41, 207.
- (56) B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 1279.
- (57) B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, **2010**, 43, 2684.
- (58) Z. Bai, M. Yoonessi, S. B. Juhl, L. F. Drummy, M. F. Durstock, T. D. Dang, *Macromolecules*, **2008**, 41, 9483.

- (59) K. Nakabayashi, K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 7332.
- (60) M. L. Einsla, Y. S. Kim, M. Hawley, H.-S. Lee, J. E. McGrath, B. Liu, M. D. Guiver, B. S. Pivovar, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 5636.
- (61) K. Nakabayashi, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5756.
- (62) A. Roy, H.-S. Lee, J. E. McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 5037.
- (63) N. Takimoto, S. Takamuku, M. Abe, A. Ohira, H.-S. Lee, J. E. McGrath, *J. Power Sources*, **2009**, 194, 662.
- (64) B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 317.
- (65) K. Nakabayashi, K. Matsumoto, M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 3947.
- (66) C. Zhao, H. Lin, K. Shao, X. Li, H. Ni, Z. Wang, H. Na, *J. Power Sources*, **2006**, 162, 1003.
- (67) H.-S. Lee, A. S. Badami, A. Roy, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, 4879.
- (68) B. Kim, J. Kim, B. J. Cha, B. Jung, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 280, 270.
- (69) K.B. Wiles, F. Wang, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 2964.
- (70) D. Xing, J. Kerres, *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 591.
- (71) A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, 2. Auflage, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- (72) www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/oc/oc2/aromaten.html, Stand **14.08.11**.
- (73) J. B. Rose, *Polymer*, **1974**, 15, 456.
- (74) J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **1951**, 49, 273.
- (75) W. D. Polk, *Dissertation*, Blacksburg, Virginia, **2001**.
- (76) J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, New York, **1968**.
- (77) J. B. Mecham, *Dissertation*, Blacksburg, Virginia, **2001**.
- (78) R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1967**, 5, 2375.
- (79) C. Kloninger, *Dissertation*, Darmstadt, **2004**.

- (80) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, **1999**, 52, 32.
- (81) T. J. Peckham, S. Holdcroft, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4667.
- (82) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 41.
- (83) M. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 1712.
- (84) M. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **1942**, 46, 151.
- (85) *Brennstoffzellen mit Mitteltemperaturmembranen, Projektantrag, AIF-DFG-CLuster*, **2010**.
- (86) K. Krajinovic, J. Kerres, *Abschlussbericht, Brennstoffzellensystem als Batterie-Extender (BZ-BATTEXT), Teilprojekt: Polymerelektrolytmembran*, Bundesministerium für Bildung und Forschung, **2010**.
- (87) T. A. Kim, W. H. Jo, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3646.
- (88) Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6281.
- (89) L. Gubler, G.G. Scherer, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 215, 1.
- (90) M. Elomaa, S. Hietala, M. Paronen, N. Walsby, K. Jokela, R. Serimaa, M. Torkkeli, T. Lehtinen, G. Sundholm, F. Sundholm, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2678.
- (91) T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1041.
- (92) A. Eisenberg, ACS, *Adv. in Chem. Ser.*, 187, Wash., **1980**.
- (93) K. A. Mauritz, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.C*, **1988**, 28, 65.
- (94) M. R. Tant, G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.C*, **1988**, 28, 1.
- (95) R. D. Lundberg, *Ionic Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.17, 393, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- (96) K. A. Mauritz, A. J. Hopfinger, *Mod. Aspects Electrochem.*, **1982**, 14, 425.
- (97) C. G. Bazuin, A. Eisenberg, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, 20, 271.
- (98) A. Eisenberg, M. King, *Ion-Containing Polymers*, Academic Press, Inc., New York, **1977**.
- (99) K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4637.
- (100) N. Sivashinsky, G.B. Tanny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 2625.

- (101) S.J. Paddison, L.R. Pratt, T.A. Zawodzinski, *in: Proton Conducting Membrane Fuel Cells II*, eds. S. Gottesfeld and T.F. Fuller, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, USA, **1999**, 9827, 99.
- (102) A. M. Pivovar, B. S. Pivovar, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 785.
- (103) T. L. Kalapos, B. Decker, H.A. Every, H. Ghassemi, T.A. Zawodzinski, *J. Power Sources*, **2007**, 172, 14.
- (104) M. Eikerling, A.A. Kornyshev, E. Spohr, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 215, 15.
- (105) M. Eigen, L. De Maeyer, *Proc. R. Soc. (London)*, Ser. A, **1958**, 247, 505.
- (106) M. Eigen, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 489.
- (107) G. Zundel, H. Z. Metzger, *Naturforsch.*, **1967**, 22a, 1412.
- (108) E. Spohr, P. Commer, A.A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 10560.
- (109) M. Pineri, F. Volino, M. Escoubes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1985**, 23, 2009.
- (110) J. Lin, P.- H. Wu, R. Wycisk, P. N. Pintauro, Z. Shi, *Macromolecules*, **2008**, 41, 4284.
- (111) K. D., Kreuer, *Conduction mechanisms in materials with volatile molecules, In Proton conductors. Solids, membranes and gels - materials and devices*, Ph. Colomban, ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1992**, 474.
- (112) J.-C. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo, P. Levitz, *Magn. Reson. Imaging*, **2007**, 25, 501.
- (113) www.physikalische-wasserbehandlung.info/html/chemische_grundlagen.html, Stand **21.05.11**.
- (114) M. Pineri, G. Gebel, R.J. Davies, O. Diat, *J. Power Sources*, **2007**, 172, 587.
- (115) T. Dippel, K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **1991**, 46, 3.
- (116) R. Mosdale, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 413.
- (117) V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzales, *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, 297.
- (118) M. Eikerling, Y. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, Y. M. Volfkovich, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 2684.
- (119) A. A. Kulikovskiy, *Electrochem. Commun.*, **2002**, 4, 845.
- (120) A. Z. Weber, R. M. Darling, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1715.
- (121) J. Itonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1152.
- (122) P. Berg, K. Promislow, J. St Pierre, J. Stumper, B. Wetton, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A341.

- (123) M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. A. Kulikovskiy, *Encycl. Electrochem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 5, 447.
- (124) M. Eikerling, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153, E58.
- (125) M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittlesteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu, *Electrochem. Soc. Interface*, **2005**, 14, 24.
- (126) H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochim. Acta.*, **1998**, 308, 3.
- (127) H. Yoshida, Y. Miura, *J. Membr. Sci.*, **1992**, 68, 1.
- (128) R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, G. L. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 1677.
- (129) P. D. Beattie, F. P. Orfino, V. I. Basura, K. Zychowska, J. F. Ding, C. Chuy, J. Schmeisser, S. Holdcroft, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 503, 45.
- (130) S. J. Paddison, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2001**, 4, 197.
- (131) B. S. Pivovar, Y. X. Wang, E.L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, **1999**, 154, 155.
- (132) D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, N.S. Schneider, *Polymer*, **2001**, 42, 623.
- (133) J. Kim, B. Kim, B. Jung, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 207, 129.
- (134) X. Ren, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, A87.
- (135) B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 57, 855.
- (136) M. Kanekiyo, M. Kobayashi, I. Ando, H. Kurosu, T. Ishii, S. Amiya, *J. Mol. Struct.*, **1998**, 447, 49.
- (137) P. Y. Ghi, D. J. T. Hill, A. K. Whittaker, *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 991.
- (138) T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 6040.
- (139) R. Viswanathan, B. C. Johnson, J. E. McGrath, *Polymer*, **1984**, 25, 1827.
- (140) J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **1986**, 23, 287.
- (141) H. B. Robinson, D. J. Valley, *US 3264536*, **1966**.
- (142) D. Xing, J. Kerres, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2006**, 9, 51.
- (143) E. H. Boasson, J. M. Woestenenk, *J. Polym. Sci.*, **1956**, 21, 153.
- (144) X. Yu, A. Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J. Yang, A.S. Good, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 1038.

- (145) www.wikipedia.org/wiki/Kaliumcarbonat, Stand **05.04.11**.
- (146) K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 299.
- (147) R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie, 3. Auflage*, Hrsg. E. Riedel, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- (148) P. Kirsch, *Angewandte fluororganische Chemie: Synthese, Pharmazeutika, Flüssigkristalle*, **2003**.
- (149) P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, S. J. Havens, *Polymer*, **1988**, 29, 358.
- (150) K. R. Carter, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6462.
- (151) B. Tieke, *Makromolekulare Chemie, 2. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- (152) L. B. Sokolov, *Synthesis of Polymers by Polycondensation*, Israel Program for Scientific Translations Ltd., Israel, **1968**.
- (153) M. J. Jurek, J. E. McGrath, *Polymer*, **1989**, 30, 1552.
- (154) H. Iimori, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromol. Symp.*, **2003**, 199, 23.
- (155) N. Kihara, S. Komatsu, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4776.
- (156) T. Yokozawa, N. Ajioka, A. Yokoyama, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 217, 1.
- (157) H. R. Kricheldorf, *Macromol. Symp.*, **2003**, 199, 1.
- (158) B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Membr. Sci.*, **2008**, 310, 110.
- (159) Z. Bai, M. F. Durstock, T. D. Dang, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 281, 508.
- (160) J. K. Lee, J. Kerres, *J. Membr. Sci.*, **2007**, 294, 75.
- (161) G. Xiao, G. Sun, D. Yan, P. Zhu, P. Tao, *Polymer*, **2002**, 43, 5335.
- (162) Z. Bai, J. A. Shumaker, M. D. Houtz, P. A. Mirau, T. D. Dang, *Polymer*, **2009**, 50, 1463.
- (163) S. J. Rodrigues, T. L. Reitz, T. D. Dang, Z. Bai, K. Bardua, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, 960.
- (164) C. Liang, T. Maruyama, Y. Ohmukai, T. Sotani, H. Matsuyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 11, 1793.
- (165) W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41, 2264.
- (166) Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41, 2731.
- (167) B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, **2009**, 42, 1873.

- (168) S. C. Shit, S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **1986**, 22, 1001.
- (169) W. L. Harrison, *Dissertation*, Blacksburg, Virginia, **2002**.
- (170) L. Holliday, *Ionic Polymers*, Applied Science, London, **1975**.
- (171) H. Ghassemi, J.E. McGrath, T.A. Zawodzinski, *Polymer*, **2006**, 47, 4132.
- (172) F. Schoenberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, 5237.
- (173) E. Jenckel, K. Ueberreiter, *Z. Phys. Chem., Abt. A*, **1938**, 182, 361.
- (174) K. Ueberreiter, W. Hager, *Angew. Makromol. Chem.*, **1979**, 81, 203.
- (175) Z. Shi, S. Holdcroft, *Macromolecules*, **2005**, 38, 4193.
- (176) J. E. McGrath, Vortrag, *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*, Pacific Grove, California, USA, February 20 - 23, **2011**.
- (177) M. Guiver, Vortrag, *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Systems 2011*, Pacific Grove, California, USA, February 20 - 23, **2011**.
- (178) H. R. Kricheldorf, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 359.
- (179) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 3334.
- (180) G. M. Burnett, *Mechanisms of Polymer Reactions*, Interscience Publishers Inc., New York, **1954**.
- (181) J. A. Brydson, *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1999**.
- (182) W. L. Harrison, M. A. Hickner, Y. S. Kim, J. E. McGrath, *Fuel Cells*, **2005**, 5, 201.
- (183) Dr. G. E. Schaumann, *Habilitationsschrift*, Berlin, **2006**.
- (184) M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1996**.
- (185) J. Lawrence, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, **2008**, 325, 633.
- (186) G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 409.
- (187) A. Katzfuß, K. Krajinovic, C. Chromik, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 1919.
- (188) F. Schönberger, M. Hein, J. Kerres, *Solid State Ionics*, **2007**, 178, 547.
- (189) C. M. Tang, W. Zhang, J. Kerres, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2004**, 7, 287.
- (190) J. Kerres, M. Hein, W. Zhang, S. Graf, N. Nicoloso, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2003**, 6, 223.

- (191) J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2874.
- (192) J. Kerres, A. Ullrich, *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 22-23, 1.
- (193) V. Gogel, L. Jörissen, A. Chromik, F. Schönberger, J. Lee, M. Schäfer, K. Krajinovic, J. Kerres, *Sep. Sci. Technol.*, **2008**, 43, 3955.
- (194) J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 642.
- (195) M. H. Levitt, R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, **1981**, 43, 65.
- (196) H. E. Hoster, Universität Ulm, *Phys-chem Praktikum, Überarbeitetes Versuchsskript*, Version 2.7.1, Mai **2008**.
- (197) Technische Universität Dortmund, e3.physik.uni-dortmund.de/~suter/Vorlesung/...08/4_Puls-NMR.pdf.
- (198) G. Melkus, *Dissertation*, Würzburg, **2009**.
- (199) K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Polymer*, **1983**, 24, 871.
- (200) H. R. Corti, F. Nores-Pondal, M. Pilar Buera, *J. Power Sources*, **2006**, 161, 799.
- (201) M. Tasaka, S. Suzuki, Y. Ogawa, M. Kamaya, *J. Membr. Sci.*, **1988**, 38, 175.
- (202) S. von Kraemer, A.I. Sagidullin, G. Lindbergh, I. Furo, E. Persson, P. Jannasch, *Fuel Cells 08*, **2008**, 3-4, 262.
- (203) S. Y. Jeong, O. H. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, 30, 1559.
- (204) R. Wernecke, *Industrielle Feuchtemessung*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- (205) P. M. Mangiagli, C. S. Ewing, K. Xu, Q. Wang, M. A. Hickner, *Fuel Cells 09*, **2009**, 4, 432.
- (206) C. E. Mortimer, U. Müller, Chemie, *Das Basiswissen der Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **2001**.
- (207) L. M. Robeson, M. Matzner, Union Carbide, Inc., *US 4380598*, **1983**.
- (208) D. Gomes, S. P. Nunes, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 2130.
- (209) J. H. Kozlowski, *US 4046806*, **1977**.
- (210) F. W. Mercer, R. C. Sovish, *US 5115082*, **1992**.
- (211) Y.S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41, 2816.
- (212) A. Frick, C. Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München Wien, **2006**.

8. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

CO ₂	Kohlendioxid
COSY	Correlated Spectroscopy
CPMG	Car-Purcell-Meiboom-Gill
CsF	Cäsiumfluorid
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Direktmethanolbrennstoffzelle)
DP	Anzahl an Repetiereinheiten
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EDG	Elektronendonierende Gruppe
EZG	Elektronenziehende Gruppe
F ⁻	Fluoridion
F-SPES	Fluorterminiertes, hydrophiles, telecheles Makromonomer
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie
GDE	Gas diffusion electrode
GDL	Gas diffusion layer
GPC	Gelpermeationschromatographie
GV	Gewichtsverlust
H ₂ CO ₃	Kohlensäure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
H ₂ O	Wasser
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IEC	Ion Exchange Capacity (Ionenaustauscherkapazität)
I-Effekt	Induktiver Effekt
KF	Kaliumfluorid
MA	Methanolaufnahme

MBE	Membranbildungseigenschaft
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
M-Effekt	Mesomerer Effekt
MG	Molekulargewicht
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MQ	Quellungsgrad in Methanol
MWD	Molecular Weight Distribution (Molekulargewichtsverteilung)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
Nu	Nukleophil
OH-SPES	Hydroxyterminiertes, hydrophiles, telecheles Makromonomer
PDI	Polydispersität
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PES	Poly(arylethersulfon)
SBPS	<i>Di</i> -Natrium-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon-3,3'-disulfonat
SD	Sulfonation Degree (Sulfonierungsgrad)
S_NAr	Nukleophile aromatische Substitution
SO ₃ H	Sulfonsäuregruppe
SO ₃ K	Salz der Sulfonsäuregruppe
SPES	Sulfoniertes Poly(arylethersulfon)
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WA	Wasseraufnahme
WQ	Quellungsgrad in Wasser

Symbole

a	Anzahl an freien Stickstoffatomen
σ	Protonenleitfähigkeit
δ	Chemische Verschiebung
ε	Wechselwirkungsenergie
$\Phi_{A,B}$	Volumenanteil der Komponenten A und B
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
λ	Stöchiometrischer Koeffizient
ΔG_{mix}	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_V	Verdampfungsenthalpie
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
ΔS_{mix}	Mischungsentropie
I	Signalintensität
k_B	Boltzmann Konstante
L	Länge
m	Masse
m_{phob} (Praxis, Theorie)	Mittlere Kettenlänge des hydrophoben Blocks (Theorie, Praxis)
n	Stoffmenge
n_F	Stoffmenge des hydrophoben Blocks
n_{OH}	Stoffmenge des hydrophilen Blocks
n_{phil} (Praxis, Theorie)	Mittlere Kettenlänge des hydrophilen Blocks (Theorie, Praxis)
n_{Theorie}	Berechnete mittlere Kettenlänge des hydrophilen Blocks
n_{SDFDPS}	Stoffmenge von SDFDPS
n_{Theorie}	Berechnete mittlere Kettenlänge
$P_{A, B}$	Polymerisationsgrad der Komponenten A und B (Flory-Huggins-Gl.)
p	Umsatz
R	allgemeine Gaskonstante
r	Stöchiometrisches Verhältnis der Monomere

$R_{\text{spez.}}$	Spezifischer Membranwiderstand
T	Temperatur
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{Peak}	Verdampfungstemperatur
$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$	Desulfonierungstemperatur
V	Volumen
x	Basenmenge
x_{phil}	Stoffmenge des hydrophilen Blocks
X_n	Mittlerer Polymerisationsgrad
y_{phob}	Stoffmenge des hydrophoben Blocks
z	Anzahl der nächsten Nachbarn einer Komponente