

Modelluntersuchungen zu Protonenschwamm-Membranen für Brennstoffzellen

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

Vorgelegt von

Yang Zou

aus China

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2001

Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart
2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1998 bis zum Juli 2001 am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Fakultät Chemie an der Universität Stuttgart unter der wissenschaftlichen Leitung von

Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach

angefertigt, dem ich für die Überlassung des interessanten Themas und effektive Betreuung der Arbeit sowie die guten Forschungsmöglichkeiten danke.

Herrn Prof. Dr. E. Roduner danke ich für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Herrn Dr. Kerres (Institut für chemische Verfahrenstechnik) danke ich für die hilfreiche Diskussion und wissenschaftliche Unterstützung. Bei Frau Fuchs (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung) möchte ich mich bei der Durchführung der Impedanzmessung an der Anfangsphase und bei den guten Vorschlägen über die Konstruktion der Meßzelle bedanken. Herrn Berger (Werkstatt des Forschungsinstituts für Pigmente und Lack e.V., Stuttgart) danke ich für den Aufbau der Meßzelle. Herrn Dr. Wagner (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) danke ich für die Einweisung der Impedanzspektroskopie sowie viele hilfreiche Besprechungen.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeiter des Lehrstuhls Makromolekulare Chemie für das nette und freundliche Arbeitsklima, das mir die Arbeit immer wieder erleichterte. Danke Moni, Verena, Andreas, Markus, Holger, Christian, Dominik, Tini, Tina, Corinne. Meine Laborkollegin Frau Heike Arndt danke ich für ihr Verständnis und ihre Geduld. Insbesondere danke ich Frau Ines Ketterle für ihre Unterstützung durch viele private Unternehmungen.

Mein ganz herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Klaus Dirnberger.

Meinem Mann Xiaofeng Yan, meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Einführung und Anwendungen der Brennstoffzelle	1
1.2 Polymerelektrolytmembran	4
1.2.1 Perfluorierte Ionomere	5
1.2.2 Nicht-fluorierte Ionomere	5
1.2.3 Funktionspolymere mit niedermolekularen (an)organischen Komponenten	6
1.3 Ionenleitfähigkeit	7
1.3.1 Allgemeines.....	7
1.3.2 Ionenbeweglichkeit im festen Zustand.....	8
1.3.3 Ionenleitfähigkeit im flüssigen Zustand	9
1.3.4 Ionenleitfähigkeit im Polymer.....	9
1.4 Protonenleitfähigkeit	11
1.4.1 Modell zum Mechanismus des Protonentransportes	11
1.4.2 Protonentransport in Polymerelektrolytmembranmaterialien	11
1.4.2.1 Wasserhaltige Polymerelektrolytmembranmaterialien	12
1.4.2.2 Wasserfreie Polymerelektrolytmembranmaterialien	13
2. Problemstellung und Zielsetzung	15
3. Syntheseansatz	19
4. Synthesen	22
4.1 Darstellung der Polymere	22
4.1.1.Synthese des Polymers s'-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette	23
4.1.1.1 Monomersynthese 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin	23
4.1.1.2 Polymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin	25
4.1.2 Synthese des Polymers s-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylaminno)naphthalin in der Seitenkette	28
4.1.2.1 Radikalische Polymerisation von Poly(p-chlormethylstyrol)	29
4.1.2.2 Darstellung von s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung	29
4.1.3 Darstellung des Modellpolymers mod-s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung	30

4.1.4 Synthese des Polymers h-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Hauptkette	31
4.1.4.1 Monomersynthesen	32
4.1.4.1.1 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin	32
4.1.4.1.2 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid	33
4.1.4.2 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 1. Syntheseweg	36
4.1.4.3 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 2. Syntheseweg	39
4.1.5 Darstellung des Modellpolymers mod-h-PDMAN	40
4.2 Darstellung der Monomermischungen und der Ionomerblends	41
4.2.1 Darstellung der Monomermischungen	42
4.2.2 Darstellung der Ionomerblends	42
4.2.2.1 Synthese der Blendkomponente: sulfoniertes Polystyrol PSSH	42
4.2.2.2 Darstellung der Ionomerblends	43
5. Charakterisierung und Eigenschaften der Polymere	45
5.1 ¹ H-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Polymere s(h)-PDMAN	45
5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung des Polymers s-PDMAN	45
5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung des Polymers h-PDMAN	48
5.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)	50
5.3 Thermogravimetrie (TGA)	52
5.4 Wärmeflußkalorimetrie (DSC)	54
6. Monomermischungen und Ionomerblends	56
6.1 Untersuchung des Protonentransfers	57
6.1.1 ¹ H-NMR-Spektroskopie	57
6.1.1.1 ¹ H-NMR-Untersuchung der Protonencarriereinheit	57
6.1.1.2 ¹ H-NMR-Untersuchung der Monomermischungen und Ionomerblends	59
6.1.2 FTIR-Spektroskopie	66
6.2 Differentielle Wärmeflußkalorimetrie	71
6.2.1 DSC-Untersuchung von DMAN/Säure	71
6.2.2 DSC-Untersuchung der Ionomerblends s(h)-PDMAN/TSH und s(h)-PDMAN/PSSH	73
6.3 Impedanzspektroskopische Untersuchung	80
6.3.1 Einführung des elektrochemischen Prozesses	80

6.3.2 Impedanzmessungen	85
6.3.2.1 Impedanzuntersuchung der Monomermischungen	86
6.3.2.2 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus einer polymeren und einer niedermolekularen Komponente	96
6.3.2.3 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten s(h)-PDMAN/PSSH	111
6.3.2.4 Impedanzuntersuchung der ternären Ionomerblends	113
6.3.2.5 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus Polymerbase und hoch sulfoniertem Polystyrol	115
7. Experimenteller Teil	121
7.1 Lösungsmittel und Reagentien	121
7.2 Methoden und Geräte	123
7.3 Beschreibung der Versuche	126
7.3.1 Darstellung der Polymere	126
7.3.1.1 Synthese des Polymers s'-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette	126
7.3.1.1.1 Monomersynthese: 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin	126
7.3.1.1.2 Anionische Polymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin ..	130
7.3.1.2 Synthese des Polymers s-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette	131
7.3.1.2.1 Radikalische Polymerisation von Poly(p-chlormethylstyrol)	131
7.3.1.2.2 Darstellung von s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung	132
7.3.1.3 Darstellung des Modellpolymers mod-s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung	133
7.3.1.4: Synthese des Polymers h-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Hauptkette	134
7.3.1.4.1 Monomersynthesen	134
7.3.1.4.1.1 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin	134
7.3.1.4.1.2 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid	136
7.3.1.4.2 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 1. Syntheseweg	140
7.3.1.4.3 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 2. Syntheseweg	142
7.3.1.5 Darstellung des Modellpolymers mod-h-PDMAN	143

7.3.2 Darstellung der Monomermischungen und Ionomerblends	144
7.3.2.1 Darstellung der Monomermischungen.....	144
7.3.2.2 Darstellung der Ionomerblends	144
7.3.2.2.1 Synthese der Blendkomponente: sulfoniertes Polystyrol PSSH.....	144
7.3.2.2.2 Darstellung der Ionomerblends.....	145
8. Zusammenfassung	148
9. Summary	152
10. Literaturübersicht.....	159

1. Einleitung

1.1 Einführung und Anwendungen der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen (engl. Fuel Cell, Abk. FC) sind elektrochemische Energiewandler, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandeln, wobei die Elektrodenprozesse grundsätzlich in einem invarianten Elektroden-Elektrolyt-System vor sich gehen [1].

Im Jahr 1839 entdeckte Sir Willian Grove das Prinzip der Brennstoffzelle, indem er die Wasserelektrolyse umkehrte. Es gelang ihm mit Hilfe von Wasserstoff und Sauerstoff Strom herzustellen. Die hocheffiziente elektrochemische Umsetzung hat als erster Wilhelm Ostwald auf der Gründungsversammlung der Bunsengesellschaft 1897 zur ressourcenschonenden Elektroenergieerzeugung aus fossilen Brennstoffen empfohlen. Aber erst im heutigen Zeitalter ist es gelungen, die zahlreichen material- und verfahrenstechnischen Probleme weitgehend zu lösen, die mit der elektrochemischen Verbrennung in Brennstoffzellen verbunden sind [2-3].

Es gibt heute sechs verschiedene Typen von Zellen, die sich durch die verwendeten Elektrolyte unterscheiden. Die wichtigsten Eigenschaften der Brennstoffzellen sind in Tab. 1.1 zusammengefaßt [4].

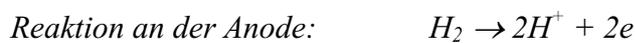
Tab. 1.1: Einteilung der Brennstoffzellen nach Elektrolyten

Brennstoffzellen-Typ	Elektrolyt	T-Bereich (Zelle)/°C	Brenngas (Primär)	Systemwirkungsgrad
Alkalisch (AFC)	30% KOH	60-90	Reinst H ₂	60
Polymerelektrolytmembran (PEMFC)	PEM Nafion [®]	0-80	H ₂ , Methan, Methanol	60 (H ₂) 40 (CH ₄)
Direktmethanol (DMFC)	PEM Nafion [®]	60-130	Methanol	40
Phosphorsäure (PAFC)	H ₃ PO ₄ (konz.)	130-220	Methan, H ₂	40
Karbonatschmelzen (MCFC)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	650	Methan. Kohlegas, usw.	48-55 60
Oxidkeramisch (SOFC)	Zr(Y) O ₂	800-1000	Methan. Kohlegas, usw.	50-65

Brennstoffzellen werden neben ihrer Klassifizierung nach dem Elektrolyten auch nach ihrer Arbeitstemperatur in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen unterteilt.

Das Potential der Niedertemperatur-Brennstoffzellen (80°C-120°C) liegt in Elektrotraktionsanwendungen, stromerzeugenden Heizungsanlagen und Klein-Stromquellen. Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen bieten sich für stationäre Blockheizkraftwerk(BHKW)-Anlagen und für große Kombikraftwerke zur Stromerzeugung in größerem bis sehr großem Maßstab an [5].

Die ablaufenden energieliefernden Prozesse sind unabhängig vom Zelltyp durch folgende Reaktionen bestimmt:



Eine PEM-Brennstoffzelle (Abb. 1.1) besteht aus zwei Gaseinleitungen, einem Gasverteiler, zwei Elektroden und einer Elektrolytmembran, die beidseitig mit Platin als Katalysator beschichtet ist. Die Membran selbst ist nur einen Zehntelmillimeter dicke Kunststoffolie, die die Reaktionsgase Sauerstoff und Wasserstoff trennt und nur Protonen durchläßt. Der befeuchtete Wasserstoff wird an der Anode oxidiert. Die dabei freigewordenen Elektronen gehen in die äußere Leitung über, die über einen Stromverbraucher zur Kathode führt. An der Kathode wird der Sauerstoff zu Anionen reduziert. Durch die in Wasser gequollene Membran werden die Protonen aus der Oxidation des Wasserstoffs zur Kathode transportiert. Dort bilden sie mit den Sauerstoffanionen das Verbrennungsprodukt Wasser [5-7].

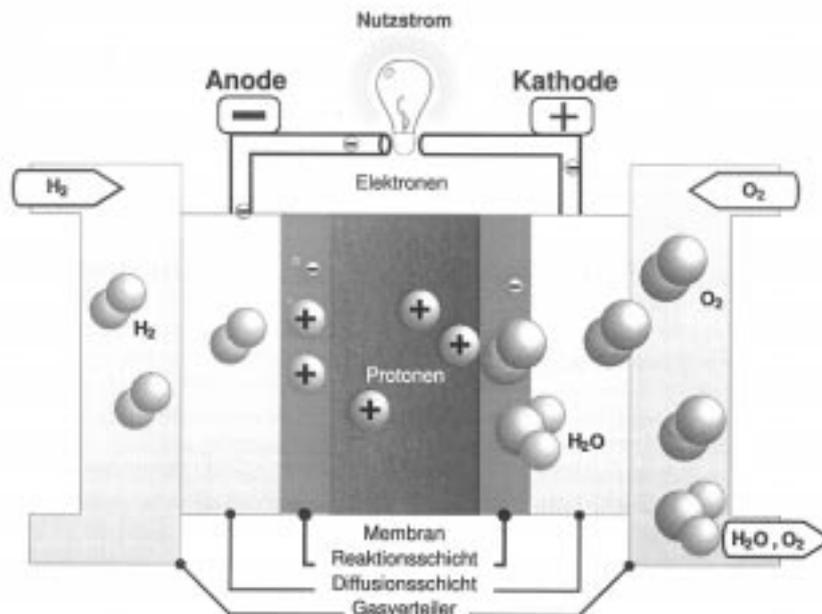


Abb. 1.1: Schematischer Aufbau einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) zur Erzeugung der Energie aus der kontrollierten Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser

Für die Verwendung als kleine Stromquelle ist die PEM-Brennstoffzelle hinsichtlich ihrer herausragenden Eigenschaften ein primärer Kandidat. Sie kann mit einem Wirkungsgrad von mehr als 60% elektrische Energie aus Wasserstoffgas als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel erzeugen. Einziges Reaktionsprodukt ist reines H₂O. Es entstehen also keine umweltbelastenden gasförmigen Schadstoffe, wie dies zum Beispiel bei herkömmlichen Verbrennungsmotoren der Fall ist. Durch niedrige Betriebstemperaturen (0°-80°C), kurze Ein- und Ausschaltzeiten, lange Lebensdauer sowie kompakte Bauweise eignet sich die PEM-Brennstoffzelle gut für kleine, stationäre Anwendungen und besonders für den Antrieb von Automobilen.

Bei der PEM-Brennstoffzelle können über Zusatzeinrichtungen auch andere Brennstoffe anstelle von Wasserstoff benutzt werden. Ein externer Reformier aus Methanol und Wasserdampf kann ein wasserstoffreiches Gemisch herstellen. Die Methanolreformierung [1] erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die ideale Betriebstemperatur für eine Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit Methanol als Brennstoff, ohne Abkühlung des Reformierungsproduktes, liegt oberhalb von 100°C.

Neben den Vorteilen von Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen, wie hoher Wirkungsgrad und ein nahezu schadstofffreies Reaktionsprodukt, ist die DMFC-Brennstoffzelle besonders attraktiv für die Automobilindustrie aufgrund folgender weiterer Vorteile:

- 1) leicht zu tanken, damit der voluminöse Wasserstofftank entfallen kann.
- 2) die vorhandene Infrastruktur muß kaum verändert werden.

Das erste verkehrstaugliche Fahrzeug mit PEM-Brennstoffzellen namens NECAR I (New Electric Car) hat die Firma Daimler-Benz im Mai 1994 der Weltöffentlichkeit vorgestellt. Damit wurde der Beweis erbracht, daß Brennstoffzellen als Antrieb für Fahrzeuge generell tauglich sind. Nach zwei Jahren weiterer Entwicklung konnte die im von NECAR II zur Fortbewegung notwendige Energie nach Bedarf durch eine chemische Reaktion aus Wasserstoffgas (H_2) und Luft (O_2) gewonnen werden, wobei nur Wasserdampf aus dem Auspuff austrat. Als Meilenstein der Entwicklung stellte Daimler-Benz im Jahr 1997 NECAR III mit bordeigener Wasserstoff-Erzeugung vor. Der Wasserstoff wurde aus flüssigem Methanol an Bord produziert und unmittelbar zur Brennstoffzelle geleitet (Abb. 1.2) [8].



Abb. 1.2: Die mit PEM-Brennstoffzellen als Antriebssysteme von Daimler-Benz vorgestellten Prototypen (NECAR). (Von links nach rechts: NECAR I, NECAR II, und NECAR III)

1.2 Polymerelektrolytmembran [9]

Das Herzstück der PEM-Brennstoffzelle ist eine dünne Polymerelektrolytmembran zwischen Anoden- und Kathodenraum. Neben den chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften kommt dabei insbesondere der Protonenleitfähigkeit des Membranmaterials eine zentrale Bedeutung zu, d.h. der Eigenschaft des Membranmaterials die auf der Anoden-Seite erzeugten Protonen durch die Membran hindurch zur Kathode zu transportieren, wo diese mit den formal entstehenden Sauerstoffionen zu Wasser reagieren.

Im Folgenden sollen die kommerziell entwickelten und verfügbaren Membranen vorgestellt werden (Kap. 1.2.1).

1.2.1 Perfluorierte Ionomere

Das bekannteste und kommerziell in technischen Brennstoffzellen verwendete Polymerelektrolytmaterial ist ein perfluoriertes Ionomer, bestehend aus einer Perfluoralkyl-Hauptkette und Perfluoralkylether-Seitenketten mit Sulfonsäuregruppen an deren Enden. Diese Materialien werden als Nafion[®] [10] (Abb. 1.3, ein Produkt der Firma DuPont) und als Dow[®]-Membran [11] (von der Firma Dow) vertrieben. Der Unterschied zwischen den beiden Membranen liegt lediglich in der Länge der Seitenkette, die im Falle der Dow-Membran kürzer ist als die der Nafionmembran.

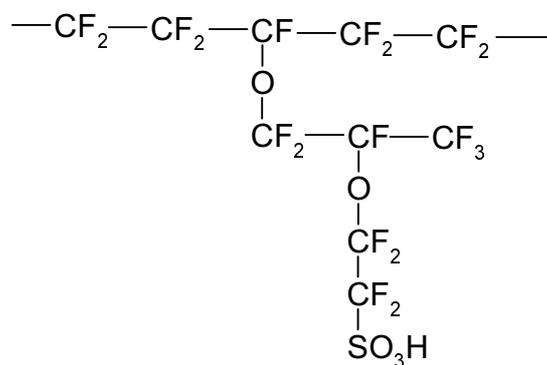


Abb.1.3 Chemische Struktur der sulfonierten perfluorierten Nafionmembran

Die perfluorierten Ionomere zeichnen sich durch gute chemische und thermische Stabilität, sowie gute Leitfähigkeit von 10^{-2} S/cm im mit Wasser gequollenen Zustand aus.

Allerdings beschränken hohe Materialkosten (800US\$/m²) [12] und die starke Toxizität während des Produktionsprozesses, sowie die umweltunfreundlichen Zwischenprodukte eine breite Anwendung.

Aufgrund des Verdampfens von Wasser und des damit einhergehenden Verlustes an Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von 100°C, sowie der hohen Methanolpermeation sind die perfluorierten Ionomere für die Direktmethanol-Brennstoffzelle nicht geeignet [13].

1.2.2 Nicht-fluorierte Ionomere

Sulfonierte (Hetero)-Aryl-Hauptketten-Polymere

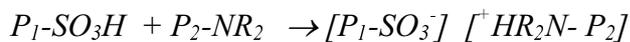
In den letzten zehn Jahren sind zahlreiche Typen von sulfonierten Aryl-Hauptketten-Polymeren für die Anwendung als Polymerelektrolytmaterial in der Brennstoffzelle entwickelt worden. Die Motivation der Entwicklung dieser Polymeren lag darin, daß deren chemische und mechanische Stabilität mit denen von perfluorierten Ionomeren vergleichbar

ist. Zu nennen wären in diesem Zusammenhang sulfonierte Poly(phenylether) [14], Poly(ethersulfon) [15], Poly(etherketon), Poly(phenylsulfid) [16], Poly(phenylquinoxalin) [17], Poly(benzimidazol) [18] und verschiedene Poly(imide) und Poly(etherimide) [19].

Ein generelles Problem dieser Membranen ist, daß mit steigendem Sulfonierungsgrad das Quellverhalten derart verändert wird, daß daraus ein Verlust mechanischer Stabilität resultiert. Eine Reduzierung des Quellverhaltens bei gleichbleibend guter Protonenleitfähigkeit kann durch physikalische oder kovalente Vernetzung der Ionomeren erzielt werden, auf die im nachfolgenden eingegangen werden soll.

Vernetzte Aryl-Hauptketten-Iomere und –Iomerblends

Von Kerres et al. [20-23] wurden ionisch vernetzte Ionomer(blend)membranen mit guter thermischer Stabilität entwickelt. Die Einführung ionischer Vernetzungsstellen führt zur Erhöhung der Sprödigkeit der Membran, wodurch wiederum die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Eine Verbesserung der Sprödigkeit kann durch Mischung von Polymerbasen mit Polymersäuren erreicht werden, wobei es hier zur Ausbildung eines flexiblen Ionomernetzwerks durch Protonentransfer von der Polymersäure zur Polymerbase kommt.



P_1-SO_3H : Polymersäure, P_2-NR_2 : Polymerbase mit P_1 z.B. PSU Udel[®], PES Victrex[®], Poly(etheretherketon) Victrex[®], und P_2 z.B. modifiziertes PSU Udel[®], kommerzielle Poly(benzimidazol) (PBI), Poly(ethylenimin) (PEI), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP).

1.2.3 Funktionspolymere mit niedermolekularen (an)organischen Komponenten

Polymere mit basischen Struktureinheiten und anorganischen Mineralsäuren

Das bekannteste Beispiel dieser Klasse ist die Mischung von Poly(benzimidazol) (PBI) mit protonenleitenden Elektrolyten, zum Beispiel in Phosphorsäure und Schwefelsäure [24-26]. Diese Membran weist eine ausgezeichnete Leitfähigkeit bei Temperaturen von 130°C-150°C auf [26], welche mit der in Wasser gequollenen Nafion[®]-Membran vergleichbar ist [27, 28]. Die Kosten der PBI/H₃PO₄ – Membran sind viel geringer als die der Nafion[®]-Membran. Darüber hinaus ermöglicht die hohe Leitfähigkeit bei T>100°C die Anwendung dieser Membran in der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), während Nafion[®] aufgrund des Verlustes an Protonenleitfähigkeit bei diesen Temperaturen nicht in der DMFC verwendbar ist [29].

Ein Hauptnachteil dieser Membran ist jedoch die Diffusion von Phosphorsäuremolekülen aus der Membran, was ebenso zu einem Verlust an Leitfähigkeit führt.

Ferner weisen Poly(vinylalkohol)/H₃PO₄ [30], Poly(ethylenoxid)/Poly(methylmethacrylat)/H₃PO₄ [31], und Poly(acrylamid)/Poly(ethylenoxid)/H₃PO₄ [32] Membransysteme ebenfalls hohe Protonenleitfähigkeiten auf; über experimentelle Ergebnisse einer Anwendung in Brennstoffzellen ist allerdings noch nicht berichtet worden.

Polymere mit Säuregruppen und einer niedermolekularen Komponente

Diese Polymermembran läßt sich durch Quellung des Funktionspolymers, wie zum Beispiel sulfoniertes Poly(etherketon) (SPEK) in einer organischen amphoterischen Verbindung wie zum Beispiel Imidazol bzw. Pyrazol, herstellen. Hierbei fungiert der Heterocyclus als Protonensolvens [33]. Die hohe Leitfähigkeit für $T > 100^{\circ}\text{C}$ macht diese Membran für den Einsatz in der DMFC interessant. Ähnlich wie bei PBI/H₃PO₄-Membranen verdampft die niedermolekulare Komponente mit zunehmender Temperatur, was zu einer Verarmung an Ladungsträgereinheiten führt und damit zur Abnahme der Leitfähigkeit.

1.3 Ionenleitfähigkeit [34]

1.3.1 Allgemeines

Die Ionenleitfähigkeit (σ) läßt sich als Funktion dreier physikalischer Parameter, der Ladung (q), der Konzentration der Ladungsträger (n) und der Mobilität der Ladungsträger (b) wiedergeben: $\sigma = qnb$ (Glg. 1.1)

Die meisten organischen Polymermaterialien sind aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration äußerst schwache Ionenleiter, eignen sich aber in exzellenter Weise wegen der guten filmbildenden sowie mechanischen Eigenschaften für z.B. elektrochemische Anwendungen.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit solcher Polymermaterialien kann z.B. durch das Dotieren der Polymere mit Ladungsträgern erreicht werden. So kann z.B. in nicht leitendem, teilfluoriertem Polymer Poly(vinylidenfluorid) durch die Dotierung mit Lithiumperchlorat, gelöst in Propylencarbonat, eine hohe Leitfähigkeit erzielt werden [53]. Das Polymer übernimmt hier lediglich die Funktion des Trägers für den „flüssigen Elektrolyten“. Ein weiteres Beispiel wäre die Verwendung von ionenlösenden Polymeren wie z.B. Polyethylenoxid (PEO), welches mit Lithiumsalze versetzt und Quasi-Festpolymerelektrolytmaterialien ausbildet [54].

1.3.2 Ionenbeweglichkeit im festen Zustand

Am absoluten Nullpunkt sind die Ionen eingefroren. Die Ionenbeweglichkeit und die entsprechende Ionenleitfähigkeit ist damit Null. Mit steigender Temperatur findet die Selbst-Diffusion der Ionen statt, wobei die hoch energischen Ionen die Barriereenergie überwinden ($E > E_0$) und per Zufall an einen anderen Ort gelangen können (Abb. 1.4). Ähnlich wie beim Konzentrationsgradienten kommt der Stofftransport hier durch Selbst-Diffusion zustande. Der Ionenfluß bei Anlegen eines elektrischen Feldes basiert ebenfalls auf der Selbst-Diffusion der Ionen im Gradienten des elektrischen Feldes.

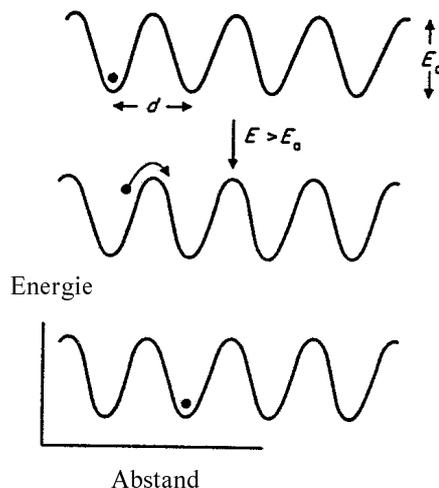


Abb. 1.4 Schematische Illustration des Ionentransports im festen Zustand

Die Nernst-Einstein-Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen der Ionenleitfähigkeit (σ) und dem Selbst-Diffusionskoeffizienten (D) wie folgt [40]:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad \begin{array}{l} n : \text{Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit} \\ q : \text{Ionenladung} \\ k : \text{Boltzmannkonstante} \end{array} \quad (\text{Glg. 1.2})$$

Betrachtet man die Wanderungsfrequenz pro Volumeneinheit (f_v), so ergibt sich:

$$f_v = f_0 n \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \begin{array}{l} f_0 : \text{Wanderungsfrequenz} \\ E_a : \text{Scheinbare Aktivierungsenergie} \end{array} \quad (\text{Glg. 1.3})$$

Die Stromdichte i läßt sich durch das Produkt vom Abstand (d), der Ionenkonzentration (n), der Ionenladungen (q) sowie der Differenz des hohen und tiefen Felds des Ionensprungs in der Frequenz formulieren:

$$i = f_0 d n q \left[\exp \left((-E_a + \frac{1}{2} qV) / kT \right) - \exp \left((-E_a - \frac{1}{2} qV) / kT \right) \right] \quad (\text{Glg. 1.4})$$

wobei V die Potentialdifferenz ist.

Nach dem Ohmschen Gesetz ist der Term qV/kT bei kleinen Werten vernachlässigt und man erhält durch Umformulierung:

$$i = f_0 d n q^2 V / kT \exp(-E_a / kT) \quad \text{Glg. 1.5}$$

V läßt sich durch das Produkt des elektrischen Feldes und des Abstands ersetzen und man erhält für die Ionenleitfähigkeit als Division der Stromdichte durch das Feld:

$$\sigma = f_0 d^2 n q^2 / kT \exp(-E_a / kT) \quad (\text{Glg. 1.6})$$

Daraus ergibt sich die Arrhenius-Gleichung für die Ionenleitfähigkeit im festen Zustand:

$$\sigma T = A \exp(-E_a / kT) \quad (\text{Glg. 1.7})$$

A ist der präexponentielle Faktor, mit $A = f_0 d^2 n q^2 / k$

1.3.3 Ionenleitfähigkeit im flüssigen Zustand

Der Ionen-transportprozess im flüssigen Zustand kann ebenfalls durch die Nernst-Einstein-Gleichung (Glg. 1.7) beschrieben werden. Allerdings ist die Ionenbeweglichkeit hier noch komplizierter, da keine reguläre Gitterstruktur wie im festen Zustand vorhanden ist.

Die oben abgeleitete Arrheniusgleichung (Glg. 1.7) sollte bei einer Auftragung von $\ln \sigma T$ gegen $1/T$ einen linearen Zusammenhang ergeben. Jedoch findet man neben dem linearen Zusammenhang auch nicht lineare (gekrümmte) Funktionsverläufe, die sich dadurch erklären lassen, daß der Transportvorgang nicht nur vom thermischen Aktivierungsprozess abhängig ist, sondern auch vom freien Volumen beeinflusst wird [34].

1.3.4 Ionenleitfähigkeit im Polymer

Die Ionenbeweglichkeit in Flüssigkeiten und Polymeren läßt sich nach der Freien- Volumen-Theorie von Cohen und Turnbull [41] beschreiben. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g verteilt sich das freie Volumen statistisch. Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g nimmt dies mit der Temperatur zu. Die Ausbildung eines kontinuierlichen Tunnels, d.h. eines geschlossenen Perkolationspfades, ist allerdings bei der Glasübergangstemperatur nicht möglich. Aufgrund der Beweglichkeit der Polymersegmente oberhalb von T_g findet jedoch eine kontinuierliche Reorganisation des freien Volumens (Fluktuation) statt und erlaubt eine „long-range“-Diffusion der Ionen durch diese reorganisierte Struktur (Abb. 1.5).

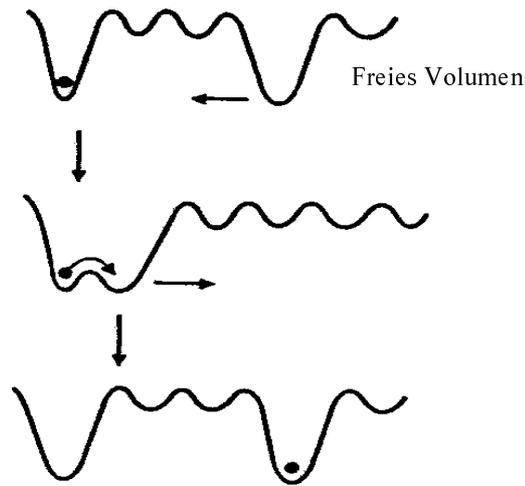


Abb. 1.5 Schematische Illustration der Freien-Volumen-Theorie

Der so stattfindende Ionentransport im Polymer lässt sich z.B. durch die Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)-Gleichung [42] beschreiben, die ursprünglich zur Erklärung der Viskosität einer unterkühlten Flüssigkeit vorgeschlagen wurde.

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left[\frac{-E_a}{k(T - T_0)}\right]$$

σ : Ionenleitfähigkeit
 A : Präexponentieller Faktor
 E_a : Scheinbare Aktivierungsenergie
 k : Boltzmannkonstante
 T_0 : Ideale Glasübergangstemperatur

(Glg. 1.8)

Die Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)-Gleichung berücksichtigt lediglich die Fluktuation der freien Volumina, aber nicht den thermisch aktivierten „ion-hopping“-Prozess zwischen zwei benachbarten Positionen, welche im festen Zustand dominieren (vgl. Kap. 1.3.2).

Eine Entwicklung der VTF-Gleichung führt zur „dynamic bond percolation“ (DBP)-Theorie [43], die die beiden Fälle berücksichtigt. Die DBP-Theorie ist prinzipiell durch die Arrhenius-Gleichung (Glg. 1.7) beschreibbar, wenn der Ionentransport meistens durch Perkolations stattfindet; die DBP-Theorie geht hierbei in die Freie-Volumen-Theorie über und die Mobilität der Polymersegmente kann dann durch die Vogel-Tamman-Fulcher-Gleichung (VTF) (Glg. 1.8) beschrieben werden, wenn die meisten Ionen nicht durch die Perkolations, sondern durch die Fluktuation des freien Volumens transportiert werden [43].

1.4 Protonenleitfähigkeit

Die Protonenleitfähigkeit kann als Sonderfall der Ionenleitfähigkeit angesehen werden. Aufgrund der kleinen Protonengröße ähnelt die Protonenleitfähigkeit mehr der Elektronenleitfähigkeit [39].

1.4.1 Modell zum Mechanismus des Protonentransportes

Der Protonentransport in den Materialien läßt sich mit zwei Modellen beschreiben [35]:

1) Grotthuss-Mechanismus (Perkolationsmechanismus)

Das bekannteste über diesen Mechanismus ablaufende Beispiel ist der Protonentransport in Wasser (Abb. 1.6). Nicht einzelne hochsolvatisierte Protonen wandern durch die Lösung, sondern der Protonentransport kommt durch Umlagerungen von Bindungen in einer langen Kette von über Wasserstoff-Brückenbindung assoziierten Wassermolekülen zustande [36]. Hierbei dient Wasser als Protonenträger.

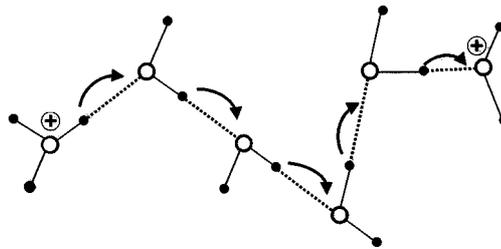
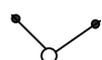


Abb. 1.6: *Protonentransport in Wasser nach dem Grotthuss-Mechanismus. Die Protonen können direkt von einem Molekül auf ein anderes übertragen werden, ohne daß eine Wanderung von freien oder solvatisierten Protonen stattfindet.*

 : Wassermolekül H_2O ,: Wasserstoffbrückenbindung

2) „Vehicle“-Mechanismus

Statt der Perkolation des einzelnen Protons sind bei diesem Modell mobile Spezies die Protonencarrier, die für den Transport des Protons durch das Material verantwortlich sind. Die Protonen lagern sich an ein solches Carriermolekül an, und werden durch die Wanderung der Carriermoleküle transportiert.

1.4.2 Protonentransport in Polymerelektrolytmembranmaterialien

Im Hinblick auf den Protonentransport durch eine Polymerelektrolytmembran lassen sich die Polymermaterialien grob in wasserhaltige und wasserfreie Systeme einteilen.

1.4.2.1 Wasserhaltige Polymerelektrolytmembranmaterialien [37]

Zur Familie der wasserhaltigen Polymerelektrolytmembranmaterialien gehören sulfonierte, perfluorierte Polymere, die in Wasser gequollen werden. Der wichtigste Vertreter dieser Familie ist die Nafionmembran.

Die Struktur des Nafion-Ionomeren kann mit der in Abb.1.7 gezeigten Morphologie (Gierkesche Cluster-Netzwerk-Modell) beschrieben werden. In diesem Modell separieren sich die hydrophilen Sulfonsäure-Reste und die Wasserphase von der hydrophoben Polymermatrix und bilden sphärische Cluster aus. Diese Cluster sind durch Kanäle miteinander verknüpft.

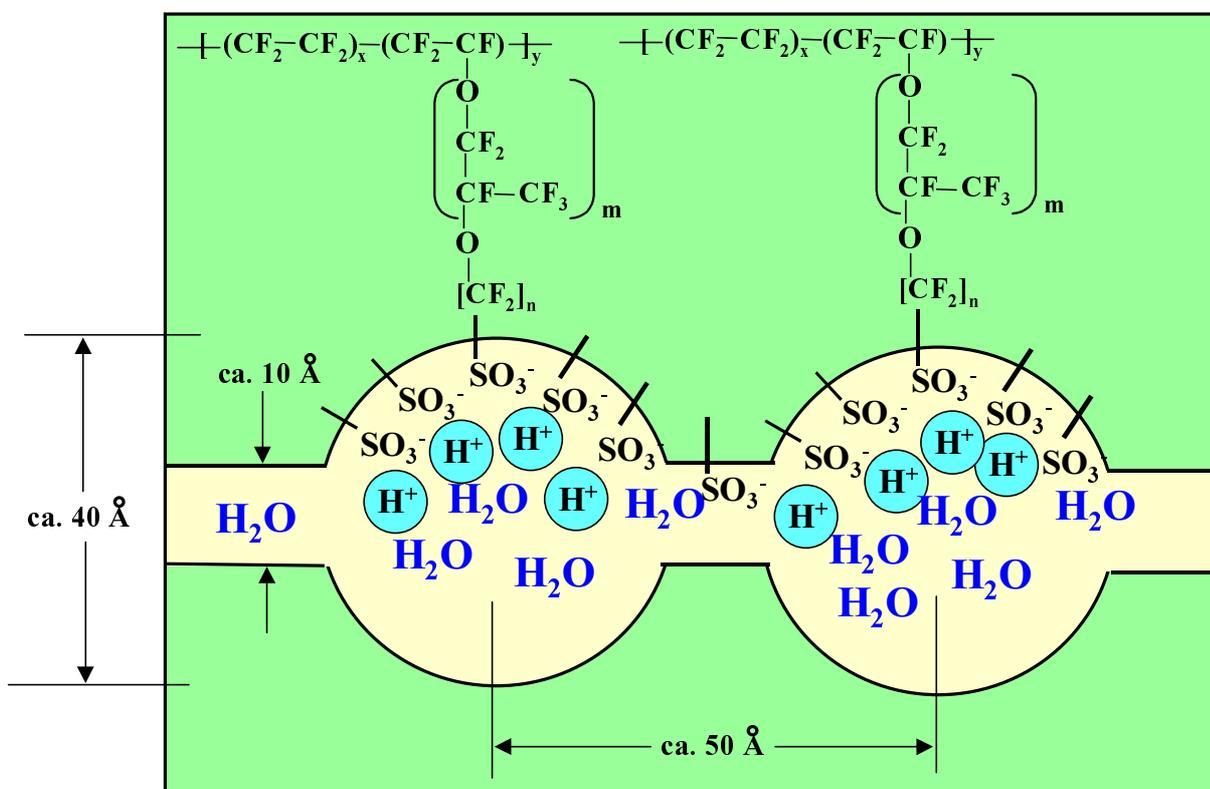


Abb. 1.7 Gierkesches Cluster-Netzwerk-Modell zur Beschreibung der Struktur der sulfonierten perfluorierten Nafionmembran

Der Durchmesser der Cluster variiert mit dem Wassergehalt, d.h. die Anzahl der dissoziierten Sulfonsäuregruppe per Cluster steigt mit zunehmendem Wassergehalt.

Dies führt zur Vergrößerung der ionischen Cluster, während bei abnehmendem Wassergehalt die ionischen Cluster verkleinert werden (Abb. 1.8). Der Wassergehalt der Membran hat einen

entscheidenden Einfluß auf die Morphologie der Membran. Eine trockene Nafionmembran wirkt wie ein Isolator.

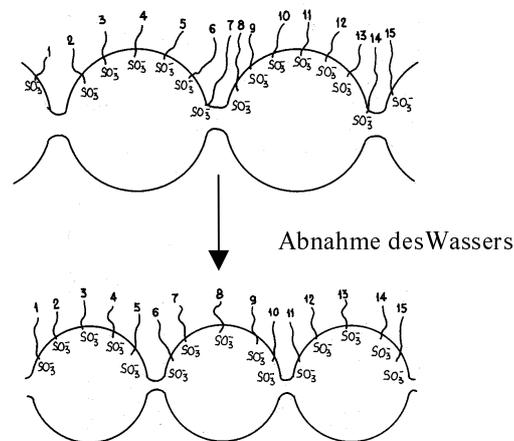


Abb. 1.8 Verkleinerung der ionischen Domänen aus fixierten Sulfonsäuregruppen und Wasserphasen bei Dehydratation. Der Durchmesser der Cluster nimmt mit abnehmendem Wassergehalt ab

Bei Anwesenheit von Wasser findet der Protonentransport anhand der Literatur [35] durch die Protonenperkolation von einer lokalisierten SO_3^- -Gruppe zu einer anderen, d.h. nach dem Grotthuss-Mechanismus, statt.

Im Gegensatz dazu zeigt das Untersuchungsergebnis in Literatur [38], daß der Transport des Protons durch die Membran durch Diffusion der hydratisierten Protonen erfolgt, wie zum Beispiel H_3O^+ und H_5O_2^+ nach dem „vehicle-Mechanismus“, welche aus der kompletten Dissoziation der Sulfonsäuregruppe in Wasser generiert werden. Hierbei fungiert das Wassermolekül als Protonencarrier.

1.4.2.2 Wasserfreie Polymerelektrolytmembranmaterialien

Für wasserfreie Polymerelektrolyte sind die jüngsten Arbeiten von Kreuer et al. besonders interessant. Wie im Kap.1.2.3. bereits erwähnt, können Membranmaterialien aus sulfonsäuregruppenhaltigen Polymeren, z.B. sulfoniertes Polyetherketon, mit heterocyclischen Lewis-Basen wie Imidazol bzw. Pyrazol als ionenleitendes Polymerelektrolytmaterial eingesetzt werden [33]. Die in der Literatur beschriebenen Arbeiten zeigen, daß insbesondere der amphotere Charakter der stickstoffhaltigen Heterocyclen die Leitfähigkeit, hier die Protonenleitfähigkeit, positiv beeinflusst; als Leitungsmechanismus wird bevorzugt der Grotthuss-Mechanismus diskutiert (Abb. 1.9). Die

Heterocyclen übernehmen die Funktion des Wassermoleküls (vgl. Kap. 1.4.1) beim Protonentransport durch eine Membran.

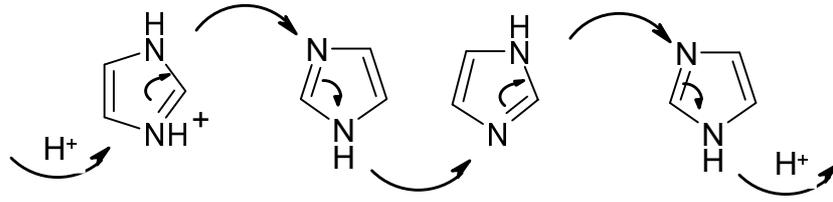


Abb. 1.9 Schematische Darstellung des Protonentransfers durch protoniertes und nicht protoniertes Imidazol als Protonensolvens nach dem Grotthuss-Mechanismus

2. Problemstellung und Zielsetzung

Die Brennstoffzellentechnologie zählt auf dem Sektor alternativer Energiequellen sowohl für den stationären als auch den mobilen Anwendungsbereich zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts.

Im Bereich der Niedertemperatur-Brennstoffzellen kommt den protonenleitenden Membranmaterialien eine entscheidende Rolle im Hinblick auf z.B. den elektrischen Wirkungsgrad zu. In kommerziellen Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) werden gewöhnlich perfluorierte Sulfonationsomere wie z.B. Nafion® von DuPont als Membranmaterial eingesetzt.

Die hohe und effiziente Protonenleitfähigkeit, welche für die Anwendung dieser Materialien in der Brennstoffzelle notwendig ist, kann auf den Protonentransport durch die mit Wasser gequollene Membran zurückgeführt werden; das Wasser übernimmt hier die Funktion eines Protonencarriers. Ein Hauptnachteil dieser Materialien ist allerdings die begrenzte Temperaturstabilität der Membran. Oberhalb von 80°C verarmt die Membran an Wasser einhergehend mit dem Verlust an Protonenleitfähigkeit. Die Verwendung von z.B. Methanol anstelle von Wasserstoff als Brennstoff erfordert jedoch Temperaturen über 130°C, wodurch Wasser als Protonencarrier unbrauchbar wird.

Aus diesem Grund ist in jüngster Zeit die Entwicklung von Polymerelektrolytmembranmaterialien für die Anwendung im Temperaturbereich deutlich oberhalb von 100°C, d.h. z.B. für den Einsatz in der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), in den Vordergrund des Interesses gerückt.

Die in der Literatur bekannten Ansätze Wasser als Protonencarrier zu ersetzen, basieren auf der Verwendung höhersiedender Heterocyclen wie z.B. Imidazol und Pyrazol, die ähnliche Protonentransporteigenschaften zeigen wie das Wassermolekül [33]. Eine Verflüchtigung dieser Stoffe bei höherer Temperatur führt aber auch hier zur Verarmung an Ladungsträgereinheiten in der Membran und damit zum schleichenden Verlust an Leitfähigkeit. Ein Ansatz, diese Limitierung zu umgehen, ist die Verwendung von festen Carriermembranen, bei denen die Carrierfunktion von funktionellen, am Polymer fixierten Strukturelementen übernommen wird.

Abb. 2.1 beschreibt modellhaft den Transport eines Protons in einer polymeren Matrix durch am Polymer fixierten Carrier.

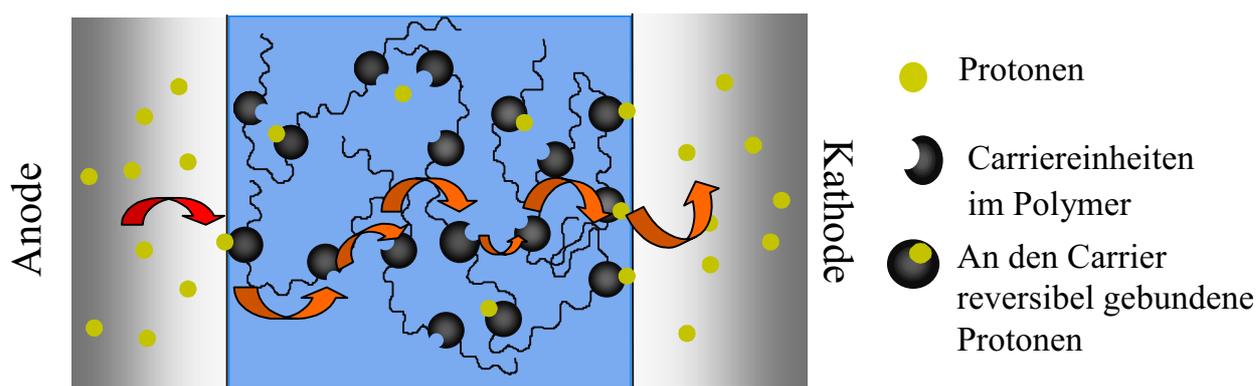


Abb.2.1: Modell zum Ladungsträgertransport in einer Carriermembran

Das an der Anode von Carrier aufgenommene Proton wird in einem kooperativen Prozeß von Carrier zu Carrier weitergereicht und an der Kathode freigesetzt. Sowohl die Konzentration der Carrier-Einheit, deren Beweglichkeit als auch das Gleichgewicht zwischen protonierter und unprotonierter Spezies, d.h. die Stärke der Anbindung des Protons an den Carrier, werden wesentliche Einflußgrößen hinsichtlich guter Ionen- bzw. Protonenleitfähigkeit solcher Membranen sein.

1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** ist in der Literatur als „Protonenschwammverbindung“ bekannt [44] [45] (Abb. 2.2).

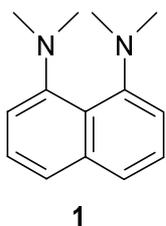


Abb. 2.2: Chemische Struktur des 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalins DMAN (Protonenschwamm [44])

Trotz des Vorhandenseins zweier basischer Amino-Funktionen wird diese Verbindung auch bei Zugabe von starken Säuren im Überschuß nur einfach protoniert [44]. Abb. 2.3 beschreibt das Gleichgewicht der Protonierung und Deprotonierung der Protonenschwammverbindung bei Zugabe der Säure bzw. der Base.

Aufgrund der Affinität der Protonenschwammverbindung kann sich der Protonentransport im Falle der partiellen Protonierung von **DMAN** durch die protonierten und die unprotonierten Tetramethylaminolgruppen vorgestellt werden. Nach der stöchiometrischen Protonierung ist Elektronneutralität gegeben. Die Protonenleitfähigkeit überschüssiger Protonen (z.B. von der Anode eingespeist) kann über die protonierte **DMAN** in Kombination mit den

Gegenionengruppen (z.B. $-\text{SO}_3^-$) verlaufen; die Voraussetzung hierbei ist, daß ein Perkolationspfad aus protoniertem DMAN und Gegenionengruppen besteht. Deshalb ist die Protonenschwammverbindung als Carriereinheit in der vorliegenden Arbeit interessant.

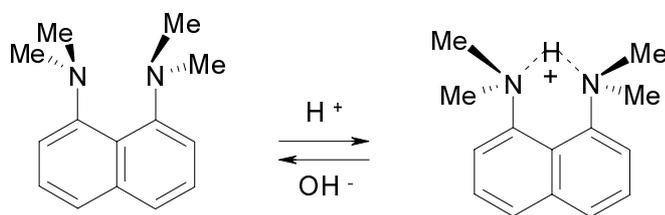


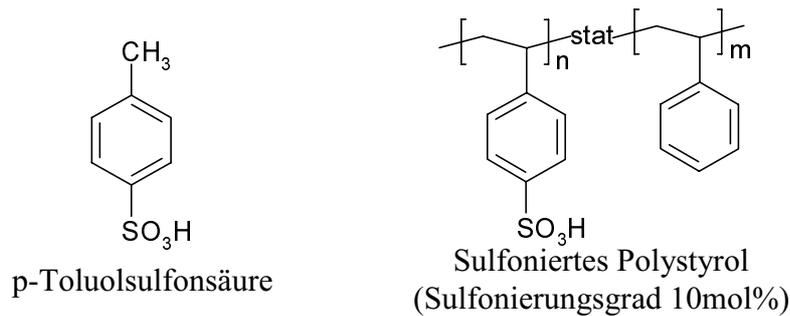
Abb. 2.3 Das Gleichgewicht der Protonierung und Deprotonierung des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins DMAN (Protonenschwamm [44])

Auf der Basis dieses 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Bausteins sollen Polymere synthetisiert werden, die die Carriereinheit als Baustein in der Polymerhaupt- bzw. seitenkette tragen.

Zu diesem Zweck soll 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin mit funktionellen Gruppen (z.B. Vinylgruppe oder Hydroxyfunktionalität) synthetisiert werden, diese erlaubt entweder direkt in einer Polymerreaktion oder durch z.B. anschließende polymeranaloge Umsetzungen das gewünschte Polymer darzustellen.

Da die Beweglichkeit der Carriereinheit einen wesentlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben sollte, werden sowohl Polymere mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Struktureinheiten in der Seitenkette als auch in der Hauptkette synthetisiert. Es ist zu erwarten, daß die Beweglichkeit des Carriers in der Seitenkette deutlich höher ist als die der Hauptkette.

In einem weiteren Schritt sollen diese Polymere bzw. der entsprechende Carrierbaustein mit sulfonsäuregruppenhaltigen niedermolekularen und polymeren Verbindungen zu binären Mischungen bzw. Ionomerblends in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, den eigentlichen Membranmaterialien, umgesetzt werden. Als Säurekomponenten können eine einfache niedermolekulare Säure, hier p-Toluolsulfonsäure, und eine Polymersäure mit einer Wiederholungseinheit der niedermolekularen Säure, hier sulfoniertes Polystyrol (10mol% Sulfonierungsgrad), verwendet werden (Abb. 2.4). Sulfonierte Polystyrole mit hohem Sulfonierungsgrad (22mol%, 38mol%, 50mol%) können als Säurekomponente zur Erhöhung der Protonenkonzentration in Polymer/Polymer-Ionomerblends eingesetzt werden.



p-Toluolsulfonsäure

Sulfoniertes Polystyrol
(Sulfonierungsgrad 10mol%)

Abb. 2.4: Chemische Struktur der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Säurekomponenten

Die synthetisierten Polymere sollen mit den Methoden der Polymeranalytik hinsichtlich der chemischen Struktur (¹H-NMR), des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung (GPC) sowie der thermischen Eigenschaften (TGA, DSC) charakterisiert werden.

Das thermische Verhalten der Monomermischungen und der Ionomerblends soll mittels der Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht werden. Dieses Ergebnis soll einen Zusammenhang zwischen der Morphologie, der Zusammensetzung und der Temperatur zeigen.

Der Protonentransfer von der Säure zum basischen Zentrum der Carriereinheit innerhalb der Monomermischung und der Ionomerblends in Lösung und besonderes im festen Zustand ist von großer Bedeutung für die Mischbarkeit. Der Protonentransfer in Lösung kann mittels ¹H-NMR und im festen Zustand mittels FTIR untersucht werden. Der Hinweis des Protonenübertrags in Lösung und der Nachweis im festen Zustand sollen erbracht werden.

Die Ionenleitfähigkeit stellt eine wichtige Eigenschaft hinsichtlich der Anwendung der Ionomerblends als Membranmaterialien in Brennstoffzellen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Leitfähigkeit der Monomermischungen und Ionomerblends mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht werden.

Ein Vergleich der durch DSC und Impedanz erhaltenen Ergebnisse soll wiederum Einblick in den Zusammenhang zwischen Morphologie und Leitfähigkeit für die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse liefern. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur und Morphologie bzw. von der Komponentenkonzentration soll diskutiert werden.

Durch die Impedanzuntersuchung soll versucht werden, die Leitfähigkeitsphänomene der auf der Protonenschwamm-Verbindung basierenden Membran zu verstehen.

3. Syntheseansatz

In diesem Kapitel wird der Syntheseweg zur Darstellung von Polymeren mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Struktureinheiten beschrieben. Im Rahmen der Arbeit werden Polymere mit dem 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Baustein in der Haupt- und Seitenkette synthetisiert. Abb. 3.1 beschreibt die mögliche Synthesewege zur Darstellung der funktionellen Seitenkettenpolymere, und für funktionelle Hauptkettenpolymere ist dies in Abb. 3.2 gezeigt.

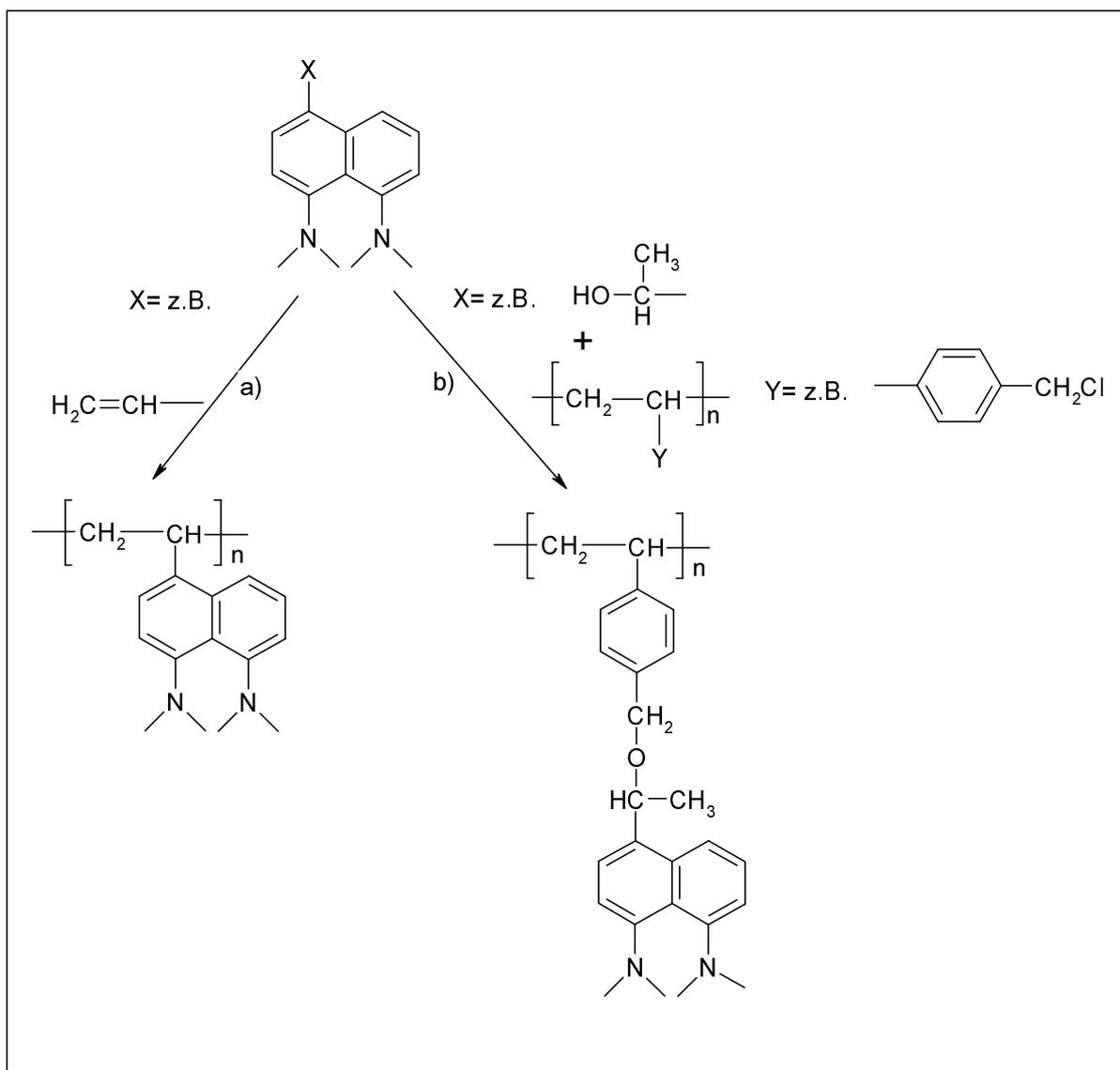


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Polymere mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin als Struktureinheit in der Seitenkette.
 a) Ohne Spacer
 b) Mit Spacer Polystyrol als Rückgrat

Es sollen zwei Seitenkettenpolymere ohne und mit Spacer zum Polymerrückgrat dargestellt werden:

- 1) Durch die Einführung einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe, wie zum Beispiel der Vinylgruppe, direkt in die Carriereinheit und anschließende radikalische Polymerisation dieser Funktionsgruppe soll ein Polymer ohne Spacer zum Polymerrückgrat erhalten werden (Abb. 3.1a).
- 2) Durch die Verwendung eines Polymers mit einer Seitengruppe, wie zum Beispiel Chlormethylphenyl in Poly(p-chlormethylstyrol) und die Verknüpfung des Carrierbausteins mit der Seiten dieses Polymers, zum Beispiel mittels polymeranaloger Umsetzung, soll ein Polymer mit Spacer dargestellt werden (Abb. 3.1b).

Das Polymer mit Spacer soll eine höhere Kettenflexibilität als das ohne Spacer zeigen.

Das aromatische Poly(ethersulfon) zeichnet sich als technisches thermoplastisches Polymer durch seine thermische, chemische und mechanische Stabilität aus [46-51]. Hinsichtlich dieser Eigenschaften soll das gewünschte Hauptkettenpolymer mit Copolymerkonstitution durch Verknüpfung der Diphenylsulfonstruktureinheit mit der substituierten Carriereinheit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin erhalten werden (Abb. 3.2).

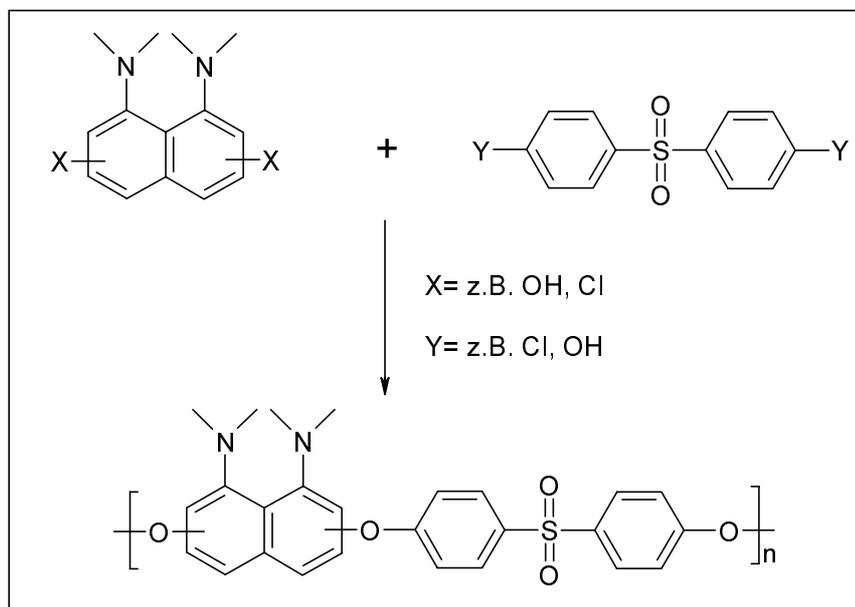


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Polymere mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin als Struktureinheit in der Hauptkette.

Zur Darstellung des Hauptkettenpolymers ist die Funktionalisierung der Carriereinheit an Position 2 und 7 bzw. 3 und 5 nötig; die Positionen 2 und 7 sind am leichtesten zugänglich. Das Polymer mit dem Carrierbaustein in der Hauptkette gehört zum Typ der Poly(arylethersulfone), deren Darstellung mittels Polykondensation erfolgt [52].

4. Synthesen

In diesem Kapitel wird im einzelnen auf die Synthesen der Polymeren (inklusive Monomeren), die Herstellung der Monomermischungen sowie der Ionomerblends eingegangen. Hierbei wird, mit Verweis auf die entsprechenden Literaturstellen, der prinzipielle Reaktionsablauf beschrieben und schematisch dargestellt. Der detaillierte Versuchsaufbau und Versuchsablauf sind im Experimentellen Teil (Kap. 7) beschrieben.

4.1 Darstellung der Polymere

In der vorliegenden Arbeit wurden Polymere mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**) –Strukturbaustein in der Seitenkette und in der Hauptkette sowie entsprechende Modellpolymere synthetisiert (Abb.4.1).

Es sollen zwei Seitenkettenpolymere **s'-PDMAN** und **s-PDMAN** ohne und mit Spacer zum Polymerrückgrat sowie ein Hauptkettenpolymer **h-PDMAN** dargestellt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der funktionellen Gruppen der Carriereinheit auf die thermischen Eigenschaften wie z.B. die thermischen Stabilität und die Morphologie, werden die Modellpolymere **mod-s-PDMAN** und **mod-h-PDMAN** synthetisiert, welche in ihrem Aufbau hinsichtlich der Strukturbausteine mit den Polymeren **s-PDMAN** bzw. **h-PDMAN** vergleichbar sind, jedoch keine Aminofunktionalität aufweisen.

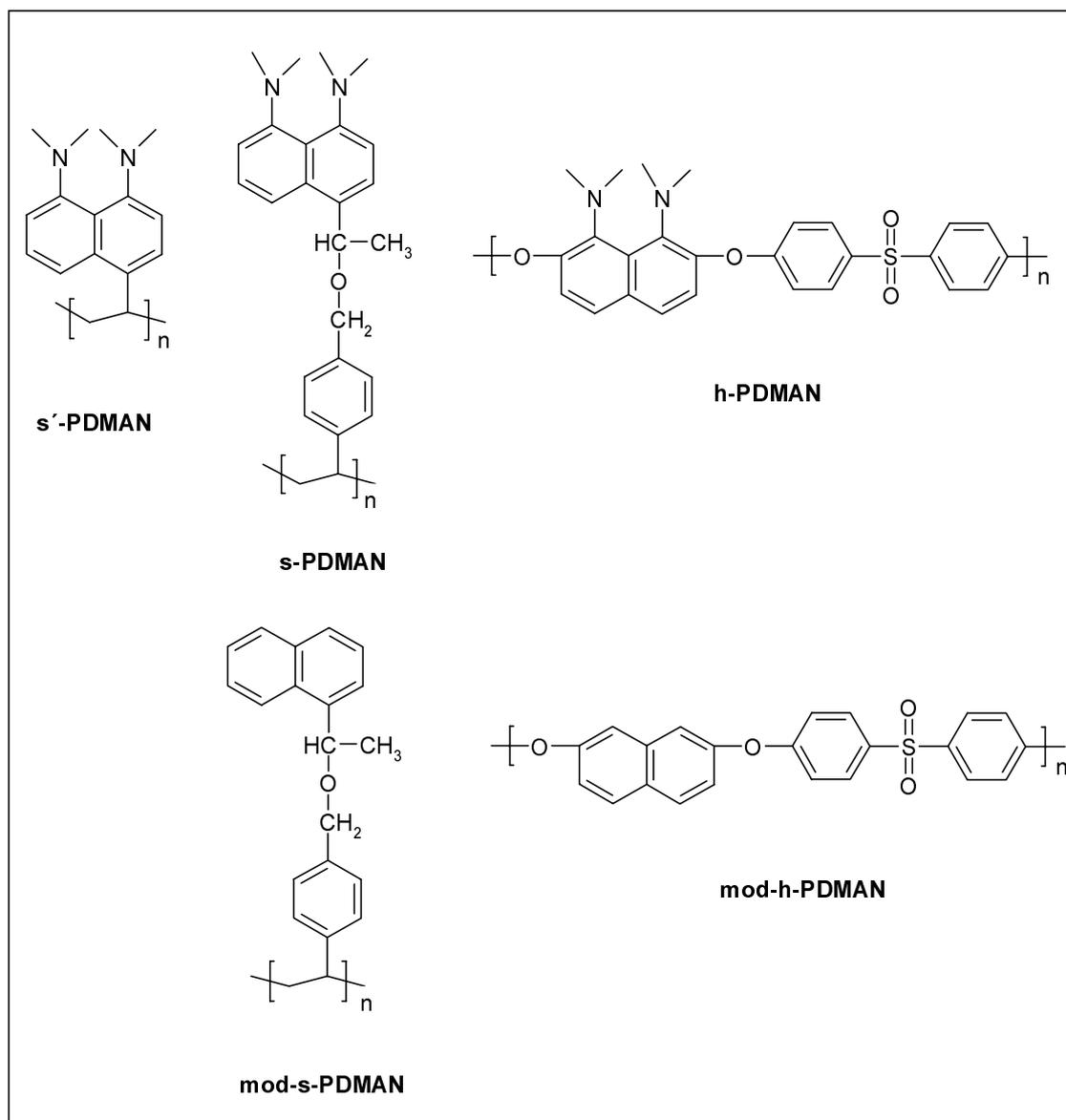


Abb. 4.1: Synthetisierte Polymere mit Carriereinheit in der Seitenkette, **s'-PDMAN**, **s-PDMAN**, der Hauptkette, **h-PDMAN**, und die entsprechenden Modellpolymere **mod-s-PDMAN** und **mod-h-PDMAN** ohne Aminofunktionalität

4.1.1 Synthese des Polymers **s'-PDMAN** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette

4.1.1.1 Monomersynthese: 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin

Das Monomer 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4** kann ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** durch Acetylierung, anschließende Reduktion und nachfolgender Eliminierung der Hydroxygruppe dargestellt werden (Abb. 4.2).

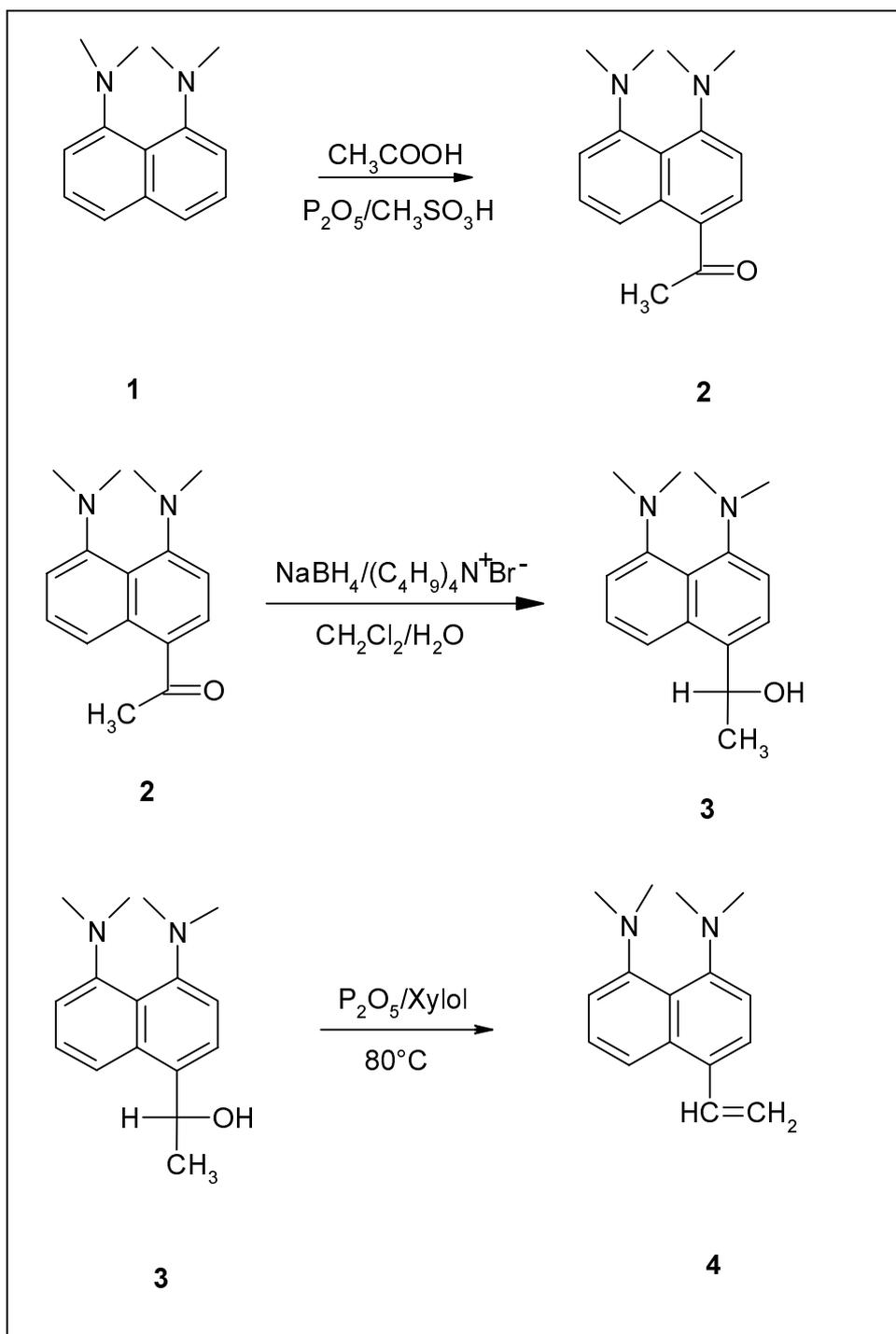


Abb. 4.2: Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4**

4-Acetyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalin **2**

In Anlehnung an die Literatur [56] lässt sich die Verbindung **1** in Eisessig unter Verwendung eines „condensing agents“ acetylieren, welches durch Lösen des Phosphorpentoxids in frisch destillierter Methansulfonsäure unter starkem Rühren hergestellt wird [57,58].

Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann **2** als hellgelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 50% erhalten werden.

1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin 3

Durch Reduktion der Carbonylgruppe von **2** wird die Verbindung **3** dargestellt. Als Reduktionsmittel wird Natriumborhydrid verwendet. Tetrabutylammoniumbromid dient hier als Phasentransferkatalysator [59-62]. Nach dem Aufarbeiten wird das Produkt am Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Ein hellbraues Öl wird mit Ausbeute von 98% erhalten.

1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin 4

Die Synthese von **4** erfolgt durch Eliminierung der Hydroxygruppe mit Phosphorpentoxid im absolutierten Toluol bei 80°C ausgehend von **3**. Das analysenreine **4** kann nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 10% als hellgelbes Öl isoliert werden [56, 63].

4.1.1.2 Polymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin

Radikalische Polymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin

In der Literatur [55, 56] wird berichtet, daß ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4** mit α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator weder die radikalische Homopolymerisation in Lösung (Abb. 4.3a) noch die radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) bzw. mit Styrol in Substanz möglich ist. Als Ursache vermutet man, daß der starke Elektronendonator-Effekt der Dimethylaminogruppe zur Erhöhung der Aktivierungsenergie des Initiationsprozesses führt [55]. Zur Erniedrigung der Elektronendichte der Dimethylaminogruppe wurde in der Literatur ein weiterer Ansatz beschrieben, in dem die protonierte Form von **4** als Monomer verwendet wird; dies ist bei der Homopolymerisation von **4** in konzentrierter Phosphorsäure gegeben (Abb. 4.3b) [55]. Allerdings konnte lediglich das Oligomer mit sehr niedrigem Molekulargewicht in einer Ausbeute von 5% isoliert werden.

Um ein Polymer zu erhalten, wird die anionische Polymerisation in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, worüber in der Literatur noch nicht berichtet wurde.

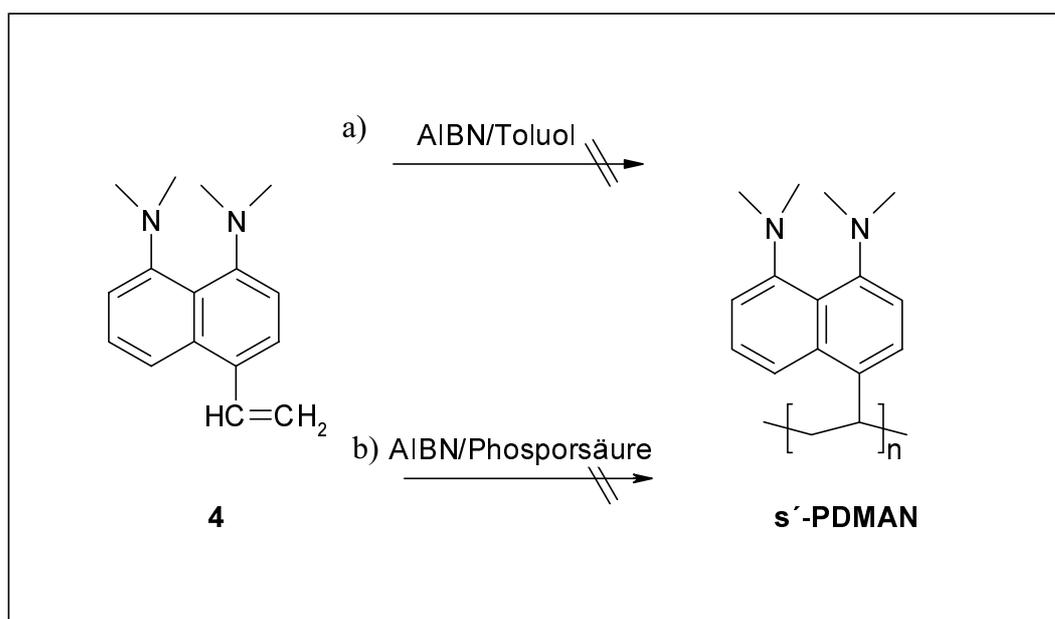


Abb. 4.3: Die radikalische Homopolymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4** in a) Toluol, b) in Phosphorsäure zur Darstellung des Polymers **s'-PDMAN**

Anionische Polymerisation von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin

In Anlehnung an die in der Literatur [64] beschriebene anionische Polymerisation von N,N-Dimethyl-4-vinylphenylamin wird **4** unter Verwendung von *sec*-Butyllithium als Initiator in absolutiertem Tetrahydrofuran bei -78°C umgesetzt (Abb. 4.4a).

Das Lösungsmittel wird in Anwesenheit von Diphenylethylen mit *s*-Butyllithium durch ein Septum titriert, bis sich die Lösung von grün, dunkelgrün, nach tiefrot verfärbt, wobei dieses Reaktionsgemisch als sauerstoff- und wasserfrei angesehen wird. Nach Zuspritzen des Initiators und dann des Monomers wird die anionische Polymerisation bei -78°C durchgeführt. Nach zwei Stunden verfärbt sich die Lösung von tiefrot nach gelb. Das Aufarbeiten erfolgt durch Zutropfen des Reaktionsgemisches in ein „Fällungsmittel“.

Mit Methanol oder Petrolether tritt weder bei Raumtemperatur noch bei -78°C ein Niederschlag auf. Nach dem Einengen des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum bei 60°C wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß die Vinylgruppe des Monomers noch vorhanden ist und der charakteristische Peak von $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ der Polymerwiederholungseinheit nicht auftritt. Im GPC-Chromatogram wird ein Doppelpeak bei ähnlicher Elutionszeit wie das Monomerpeak beobachtet (Abb. 4.5). Diese Ergebnisse zeigen, daß die anionische Polymerisation von **4** unter den gewählten Bedingungen nicht abgelaufen ist.

In einem weiteren Versuch erfolgt die anionische Polymerisation von **4** in absolutiertem Toluol bei 30°C unter Verwendung von *sec*-Butyllithium als Initiator (Abb. 4.4b) [65].

Wie beim ersten Ansatz zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls keine charakteristische Signale der Polymerwiederholungseinheit -CH-CH₂-.

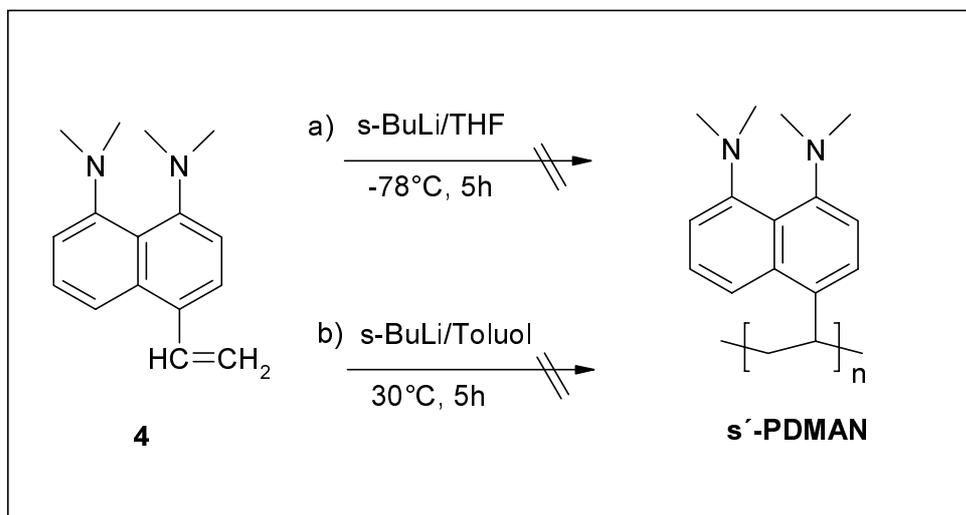


Abb. 4.4: Anionische Polymerisation ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4**: Darstellung des Polymers *s'*-PDMAN in a) THF; b) Toluol

In Abb. 4.5 sind die Gelpermeationschromatogramme (GPC) des Monomers 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4** (Kurve 1), der nach der anionischen Polymerisation in THF (vgl. Abb. 4.4a) (Kurve 2) und in Toluol (vgl. Abb. 4.4b) (Kurve 3) erhaltenen Reaktionsprodukte wiedergegeben. Man findet, daß nach der anionischen Polymerisation in THF (Kurve 2) ein großer Monomerpeak (vgl. Kurve 1) vorliegt. Die leicht gekrümmte Basislinie auf der Kurve 2 zwischen der Elutionszeit 33min-34min weist auf ein Vorhandensein eines geringen Anteils an Oligomer hin. Für die anionische Polymerisation in Toluol (Kurve 3) wird ein großer Oligomerpeak (Dimer oder Trimer) beobachtet.

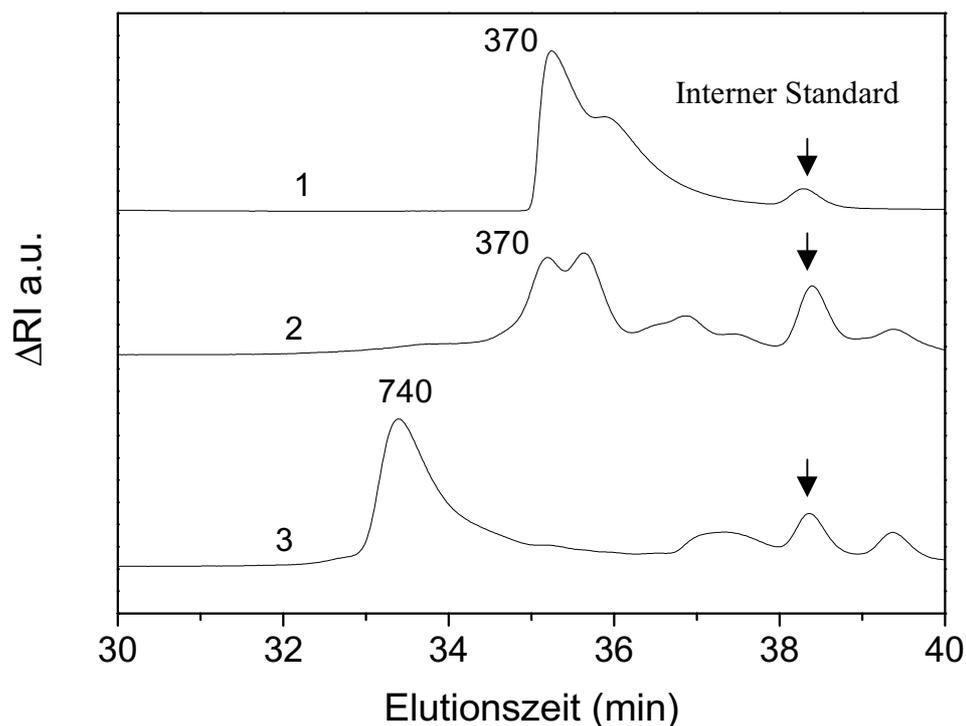


Abb. 4.5: GPC-Chromatogramme in Chloroform
 1: Monomer 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4**
 2: Reaktionsprodukt nach der anionischer Polymerisation in THF bei -78°C
 3: Reaktionsprodukt nach der anionischer Polymerisation in Toluol bei 30°C

Aus der Untersuchungsergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der GPC kann man schließen, daß in der o. g. anionischen Polymerisation kein Polymer gebildet wurde.

Der Grund liegt vermutlich an dem unreinen Monomer (Abb. 4.5 Kurve 1). Andererseits erschwert die stark elektronengebende Dimethylaminogruppe die anionische Polymerisation. Im Vergleich zu der Verbindung N,N'-Dimethyl-4-vinylphenylamin besitzt die Verbindung **4** zwei Dimethylaminogruppen, deren starker Elektronendonator-Effekt die negative Partialladung am unsubstituierten Kohlenstoff der Doppelbindung instabil werden läßt, d.h. die anionische Polymerisation könnte nicht effektiv initiiert werden. Ferner könnte die sterische Behinderung der Verbindung **4** die Polymerisation negativ beeinflussen.

4.1.2 Synthese des Polymers s-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylaminno)naphthalin in der Seitenkette

Die Synthese des Polymers s-PDMAN kann mittels der polymeranalogen Umsetzung des Präpolymers Poly(p-chlormethylstyrol) **5** (Abb. 4.6) mit **3** erfolgen (Abb. 4.7). Die

Verbindung **3** wird durch eine zweistufige Reaktion synthetisiert (vgl. Abb. 4.3). Das Präpolymer **5** wird durch radikalische Polymerisation dargestellt (Abb. 4.6).

4.1.2.1 Radikalische Polymerisation von Poly(p-chlormethylstyrol)

In Anlehnung an die Literatur [66] wird das Präpolymer Poly(p-chlormethylstyrol) **5** aus p-Chlormethylstyrol dargestellt. p-Chlormethylstyrol ist eine kommerziell erhältliche Verbindung. Nach Destillation und Entstabilisierung wird das Monomer radikalisch mit AIBN in Toluol polymerisiert (Abb. 4.6).

Die Reinigung des Polymers erfolgt durch mehrmaliges Umfällen mit Methanol. Die Ausbeute beträgt 75% (bezogen auf den molaren Anteil an Monomer).

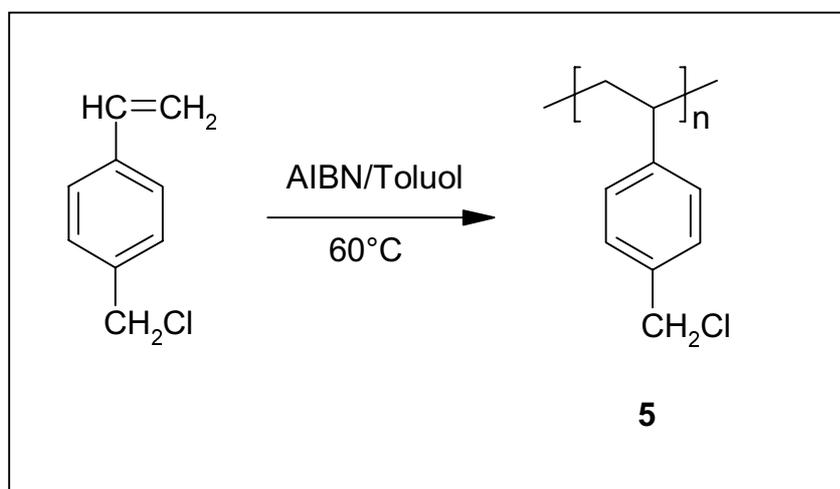


Abb. 4.6: *Synthese von Poly(p-chlormethylstyrol) 5 durch radikalische Homopolymerisation ausgehend von p-Chlormethylstyrol*

4.1.2.2 Darstellung von s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung

In Anlehnung an die Literatur [56] erfolgt die Darstellung von Polymer **s-PDMAN** durch die polymeranaloge Umsetzung von **5** und **3** in Gegenwart von Natriumhydrid und [18]Krone-6 in 1,2-Dimethoxyethan (Abb. 4.7).

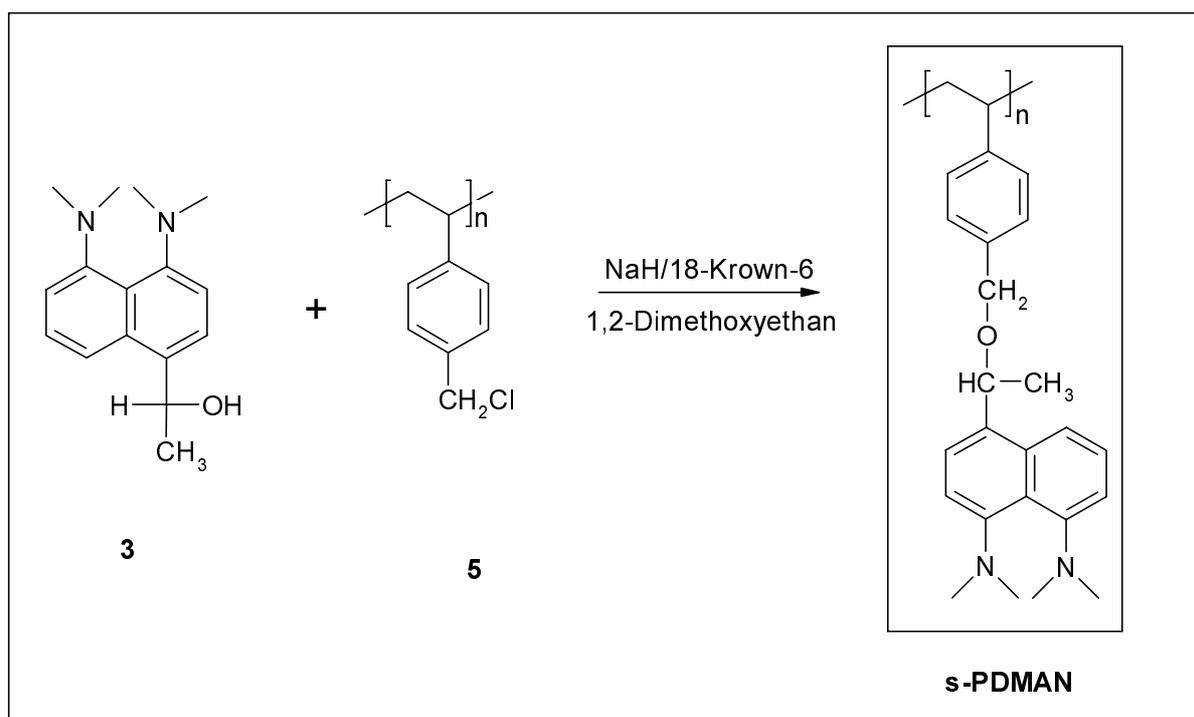


Abb. 4.7: Synthese des Polymers **s-PDMAN** durch polymeranaloge Umsetzung aus 1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin **3** und Poly(*p*-chloromethylstyrol) **5**

[18]Krone-6 bildet aufgrund von Ionen-Dipol-Wechselwirkungen starke Komplexe mit dem Natriumkation. Durch die Bindung des Natriums mit dem Kryptand steigt die Reaktivität des Hydrids an und die Deprotonierung der Hydroxygruppe von **3** wird beschleunigt. Das gebildete Alkoholat greift als Nucleophil an der Chlormethylgruppe an [67].

In der polymeranalogen Umsetzung wird **3** in zweifachem Überschuß in Bezug auf **5** eingesetzt, um an jeden Strukturbaustein eine Carriereinheit anzubinden. Die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes zeigt, daß kein Chlor mehr vorhanden ist, was innerhalb der Fehlergrenze auf einen 100%-igen Umsatz schließen läßt.

Das Aufarbeiten erfolgt durch Zutropfen der Reaktionslösung in das Fällungsmittel Methanol. Das Reaktionsprodukt fällt in Methanol aus, während sich die überschüssige Verbindung **3** in Methanol löst. Zur vollständigen Entfernung von **3** läßt man das Produkt in Methanol eine Stunde rühren und filtriert dann ab. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, bis das Methanol farblos wird. Nach Trocknung im Vakuum wird ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 85% erhalten.

4.1.3 Darstellung des Modellpolymers mod-s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung

Das Modellpolymer **mod-s-PDMAN** wird ausgehend von der kommerziellen Verbindung 4-(1-Hydroxyethyl)naphthalin unter gleichen Reaktionsbedingungen wie die Darstellung von **s-PDMAN** synthetisiert (Abb. 4.8) [56]. Der gelbliche Feststoff wird mit einer Ausbeute von 80% erhalten.

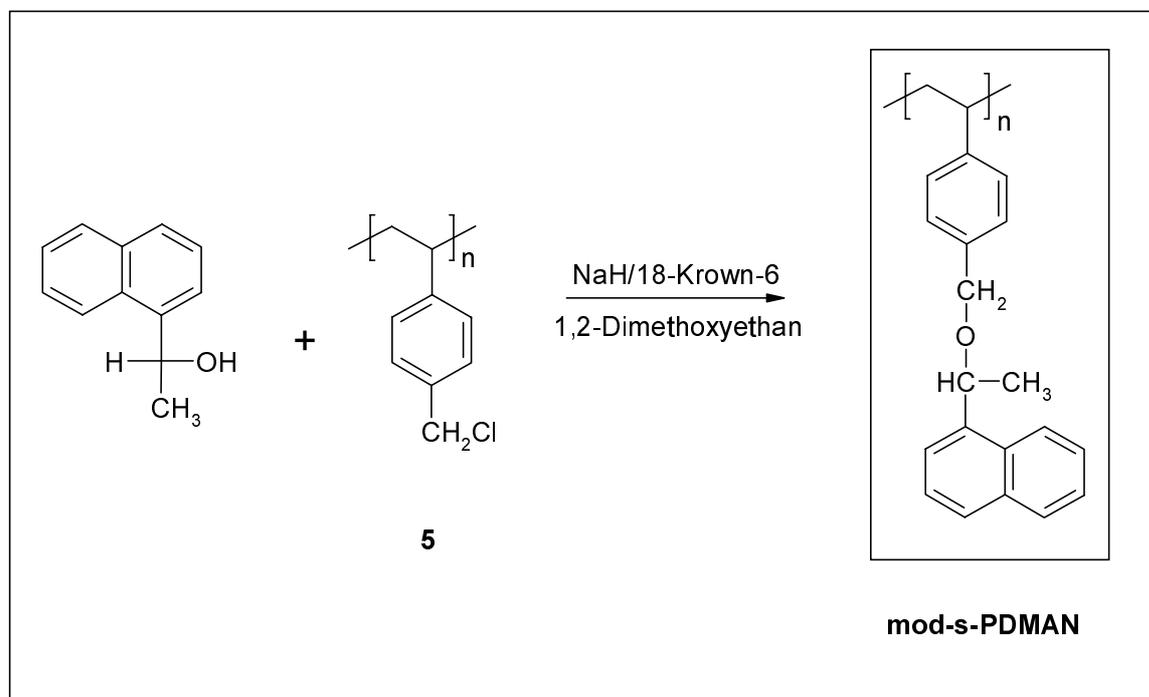


Abb. 4.8: *Synthese des Modellpolymers **mod-s-PDMAN** durch polymeranaloge Umsetzung aus 4-(1-Hydroxyethyl)naphthalin und Poly(*p*-chlormethylstyrol) 5*

4.1.4 Synthese des Polymers **h-PDMAN** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Hauptkette

Die Synthese des Polymers **h-PDMAN** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Baustein in der Hauptkette kann auf zwei unterschiedlichen Wegen in einer Polykondensationsreaktion erfolgen (Abb. 4.9).

Im Syntheseweg **1** ist die Polykondensation ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6** und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon als Monomere dargestellt. Syntheseweg **2** beschreibt die Synthese ausgehend von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalin **7** und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon als Monomere.

Die Dichlor- bzw. Dihydroxysulfonverbindungen können kommerziell erworben werden. Die Naphthalinverbindungen **6** und **7** müssen über mehrstufige Synthese dargestellt werden.

Zunächst wurde der Syntheseweg **1** verfolgt, da das Ausgangsmonomer 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6** (vgl. Abb. 4.10) lediglich über einen zweistufigen Syntheseweg erhalten werden konnte, während die entsprechende Hydroxyverbindung über einen fünfstufigen Syntheseweg (vgl. 4.11) dargestellt werden muß.

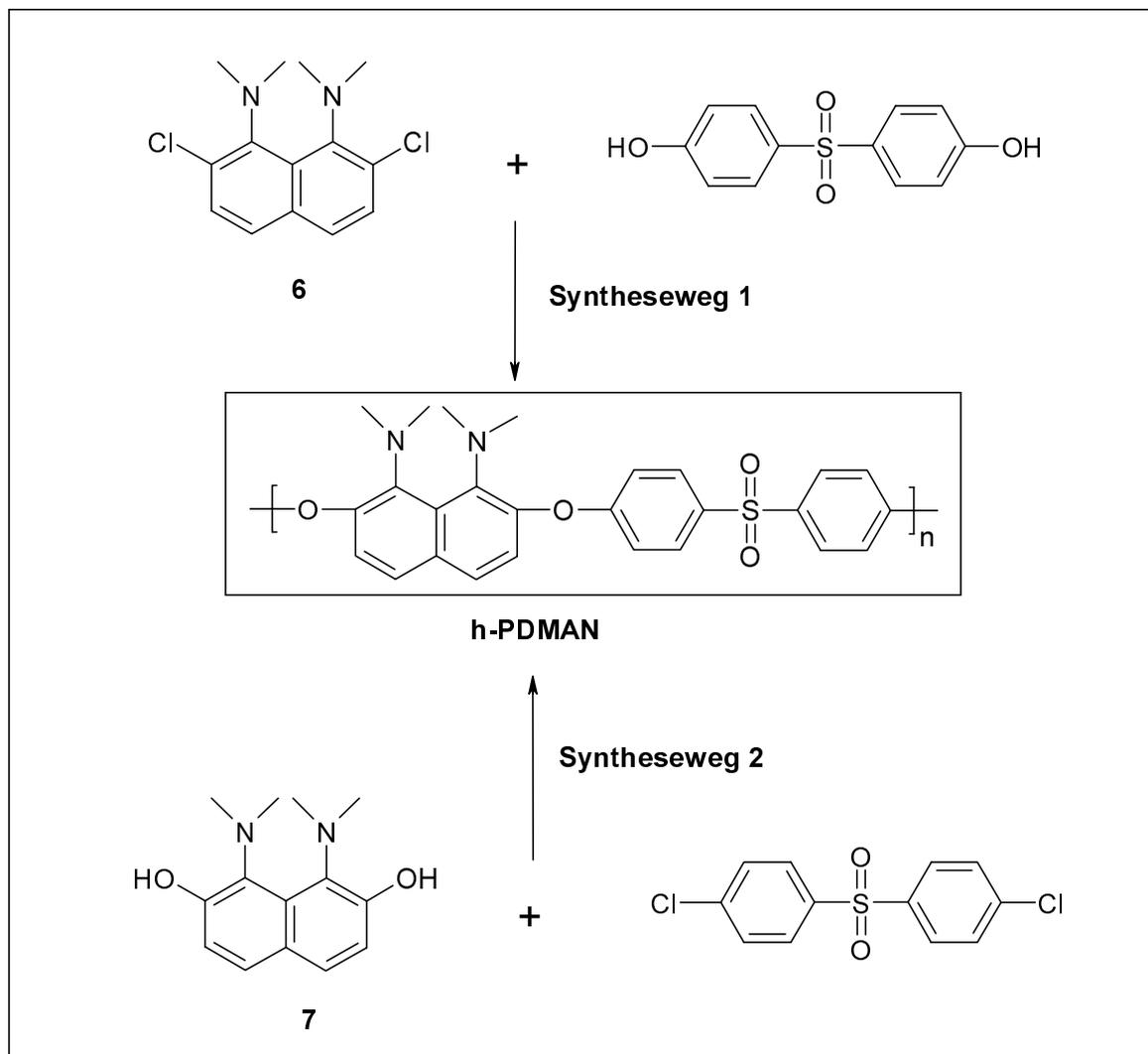


Abb. 4.9: Zwei Synthesewege zur Darstellung des Polymers **h-PDMAN** durch Polykondensation

4.1.4.1 Monomersynthesen

4.1.4.1.1 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6**

6 wird in einer zweistufigen Synthese hergestellt (Abb. 4.10). Im ersten Schritt wird das Chlorierungsmittel 1-Chlorbenzotriazol **8** aus 1H-Benzotriazol dargestellt [68, 69] und im zweiten Schritt erfolgt die Chlorierung des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins bei -50°C . Schließlich kann **6** als ein gelber Feststoff mit 92% Ausbeute isoliert werden [70].

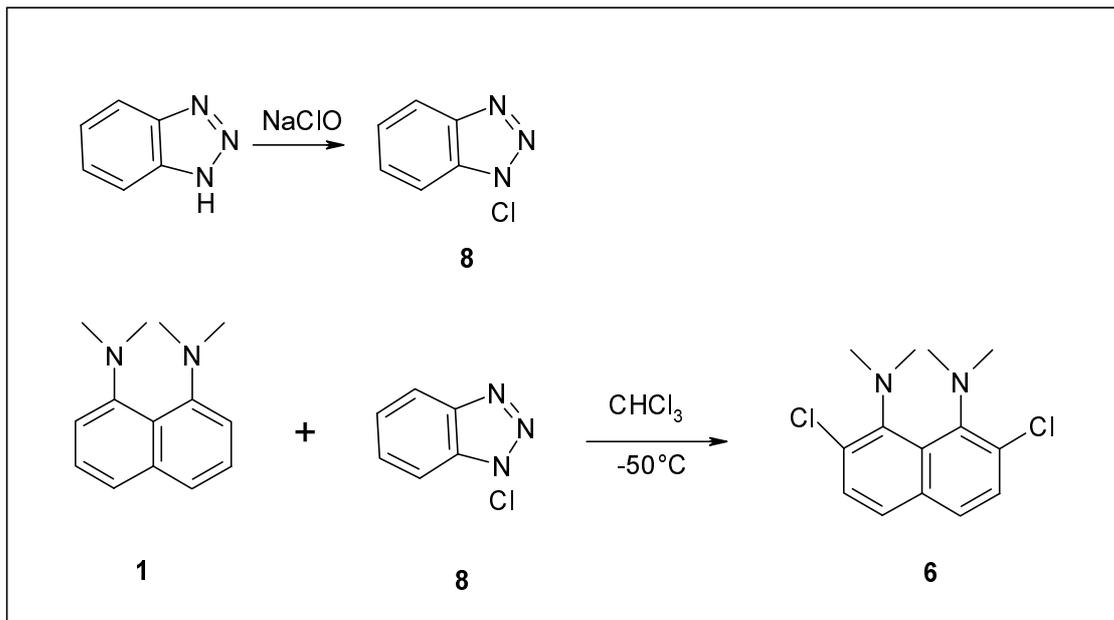


Abb. 4.10: Synthese des Monomers 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6**

4.1.4.1.2 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid **13**

Hierbei wird statt **7** die Verbindung **13**, eine protonierte Form von **7**, als Monomer verwendet (vgl. Kap.4.1.4.3). 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid **13** wird in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von käuflichem 2,7-Dihydroxynaphthalin dargestellt (Abb. 4.11).

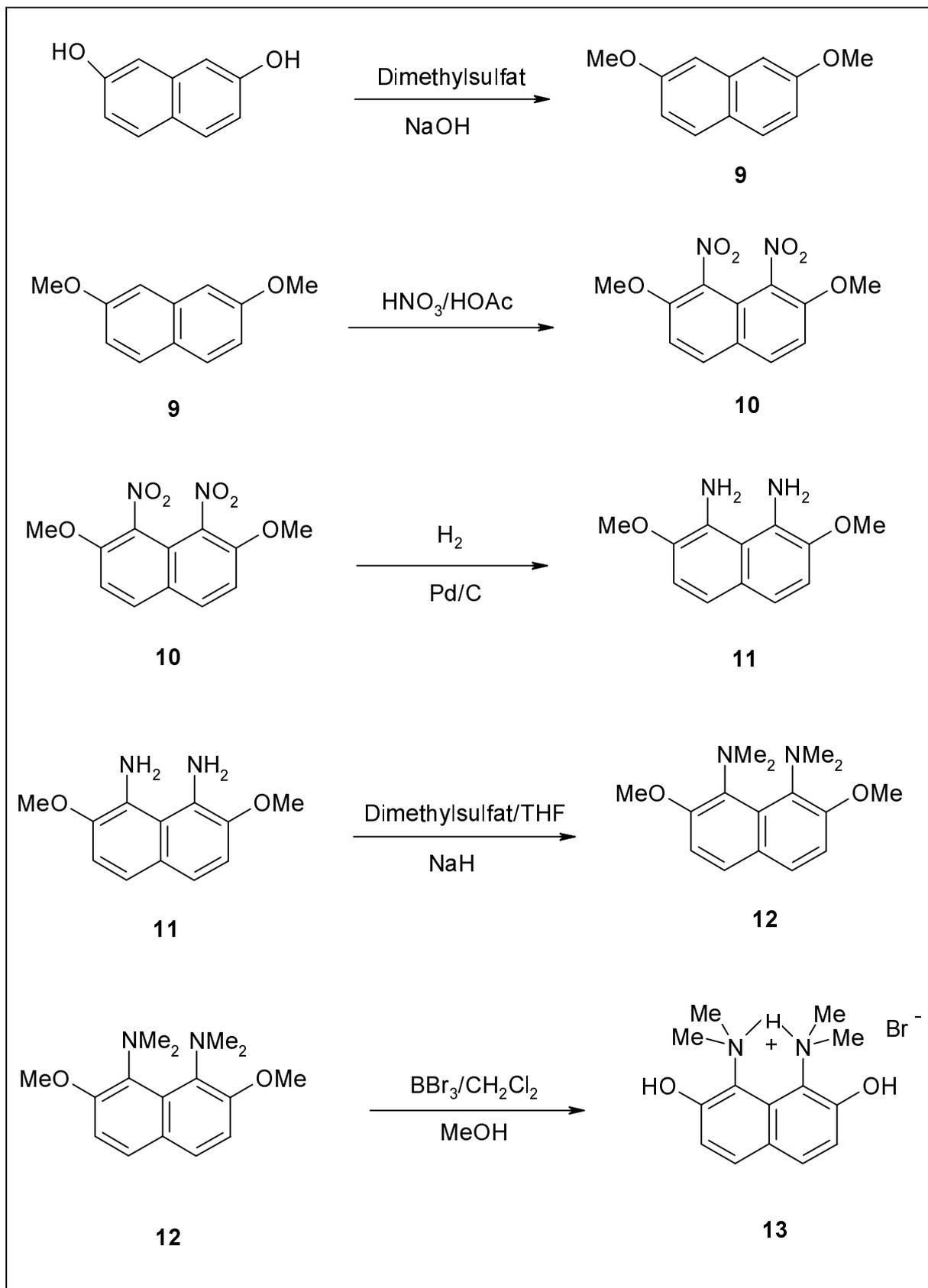


Abb. 4.11: Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid **13**

Im ersten Schritt der Synthese werden die zwei Hydroxygruppen in 2- und 7-Position durch Methylierung geschützt. Dann können mittels Nitrierung zwei Nitrogruppen in 1- und 8-Position in die Naphthalinverbindung eingeführt werden, die anschließend zur Aminogruppe reduziert und in einem nachfolgenden Schritt methyliert werden. Nachfolgend werden durch Etherspaltung die Hydroxyfunktionalitäten regeneriert. Diese Reaktion liefert die protonierte Form der Verbindung **7** aufgrund des während der Entschützung gebildeten Hydrobromids. Dieses Monomer wird direkt in einem nachfolgenden Polykondensationschritt mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon zum gewünschten Polymer **h-PDMAN** umgesetzt (vgl. Abb.4.13).

2,7-Dimethoxynaphthalin 9

Die Methylierung gelingt durch Einwirkung des Methylierungsmittels Dimethylsulfat (DMS) auf 2,7-Dihydroxynaphthalin in Natronlaugelösung [75]. Durch Zugabe der Natronlaugelösung in 2,7-Dihydroxynaphthalin färbt sich das Gemisch dunkel. Nach Zugabe des überschüssigen Dimethylsulfats (DMS) fällt der grünliche Feststoff aus. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches muß ständig kontrolliert werden, um das alkalische Reaktionsmedium zu gewährleisten. Nach Abfiltration wird der Feststoff durch Umkristallisation gereinigt. Man erhält das Produkt als silberglänzenden Feststoff in 60%-iger Ausbeute.

2,7-Dimethoxy-1,8-dinitronaphthalin 10

Zur Darstellung der Dinitroverbindung aus **9** muß im Überschuß an Nitrierungsmittel Salpetersäure/Essigsäure gearbeitet werden, um die Ausbildung des Mononitro-2,7-dimethoxynaphthalins zu vermeiden [76]. Nach der Nitrierung wird das orangefarbene Produkt aus heißer Essigsäure umkristallisiert, woraus sich hellgelbe Nadeln mit 40% Ausbeute isolieren lassen.

1,8-Diamino-2,7-dimethoxynaphthalin 11

Die Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen gelingt durch die heterogen katalysierte Hydrierung der Verbindung **10** mit Palladium auf Aktivkohle in Tetrahydrofuran [77].

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt in Form farbloser Nadeln erhalten, die eine hohe Instabilität gegen Licht und Luft zeigen, was an einer einsetzenden Dunkelfärbung des Produktes erkennbar ist. Aus diesem Grund wird das Produkt unter Argon aufgearbeitet und sofort nach der Trocknung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dimethoxynaphthalin 12

Die Darstellung der Verbindung **12** erfolgt durch Umsetzung von **11** mit überschüssigem Dimethylsulfat als Methylierungsmittel in siedendem Tetrahydrofuran in Gegenwart von Natriumhydrid [78, 79, 81]. Nach dem Aufarbeiten wird das erhaltene braune, ölige Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid vorgereinigt. Die weitere Reinigung erfolgt mittels Umkristallisation in n-Hexan und Sublimation unter Vakuum.

Nach diesen Reinigungsprozessen kann das analysenreine Produkt in Form hellgelber Nadeln mit einer Ausbeute von 30% erhalten werden.

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid 13

Die Etherspaltung erfolgt in Anlehnung an die Literaturbeschreibung einer analogen Verbindung [77, 80]. Zur Abspaltung der Methylethergruppen stehen viele Entmethylierungsmittel zur Verfügung. Von diesen Mitteln ist Bortribromid ein sehr effektives Agens zur Abspaltung der Methylethergruppe an ortho-substituierten aromatischen Verbindungen [82].

Die Darstellung von **13** gelingt bei tiefer Temperatur (-78°C) unter Verwendung von Bortribromid in wasserfreiem Methylenchlorid. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Der durch die Zersetzung des überschüssigen Bortribromids entstehende Bromwasserstoff protoniert die Verbindung **7**. Nach Umkristallisation aus Methanol und Waschen mit Aceton erhält man einen analysenreinen weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 60%.

4.1.4.2 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 1. Syntheseweg

Im ersten Synthesekonzept erfolgt die Darstellung von **h-PDMAN** durch Polykondensation von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6** mit 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Die Polykondensation (Abb. 4.12) von **6** mit 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wird sowohl unter Verwendung der wäßrigen Base Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid (DMSO) [71-73] als auch unter Verwendung von wasserfreiem Kaliumcarbonat als Base in N,N'-Dimethylacetamid (DMA) durchgeführt [72, 74].

Abb. 4.13 gibt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ausgangsprodukte (Verbindung **6** und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon) und der nach der Polymerisationsreaktion erhaltenen zwei Produkte wieder. Es wird in den Spektren gefunden, daß die erhaltenen Produkte mit den zwei niedermolekularen Ausgangsprodukten identisch sind. Dies zeigt, daß die Polykondensation nicht stattgefunden hat.

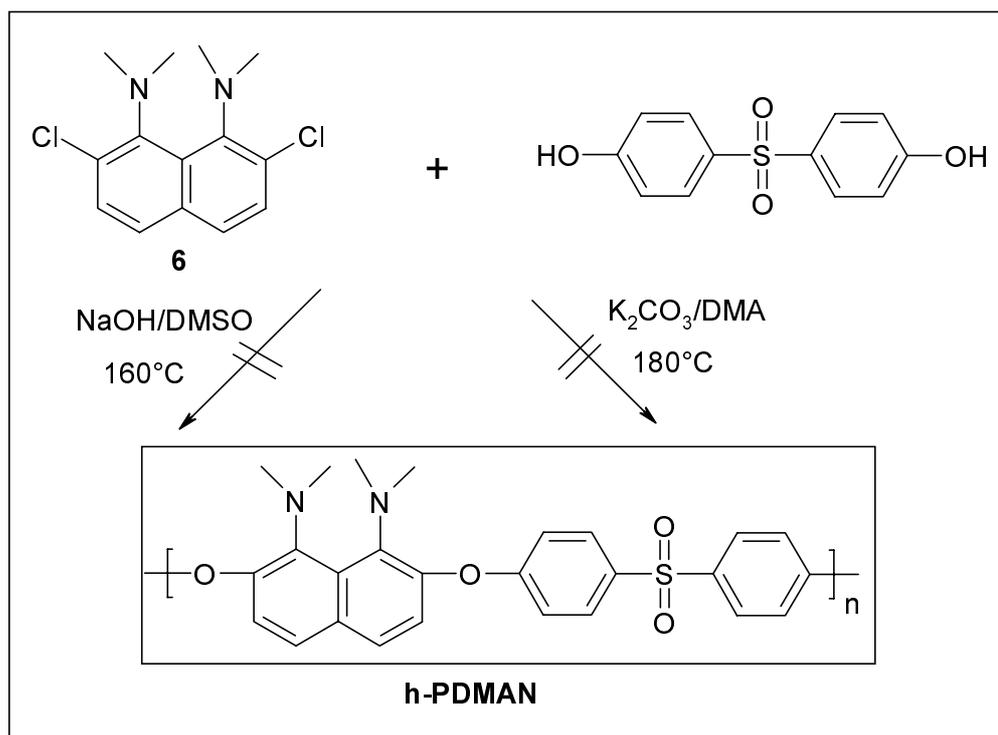


Abb. 4.12: Synthese des Polymers Poly(1,8-bis(dimethylamino)naphthalin-ether-diphenyl-sulfon) **h-PDMAN** durch Polykondensation von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6** mit 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon

Das Scheitern der Reaktion liegt vermutlich daran, daß das Nukleophil eine stark elektronenziehende Sulfongruppe besitzt, während der Substituent **6** eine elektronengebende Dimethylaminogruppe enthält. Die zwei Monomere lassen sich von entgegengewirkenden Gruppen gegenüber ihrer Reaktivität deaktivieren.

Deshalb soll im Folgenden versucht werden, das Zielpolymer durch den Syntheseweg 2 zu synthetisieren, in dem die beiden Monomere von der Dimethylaminogruppe bzw. Sulfongruppe aktiviert werden.

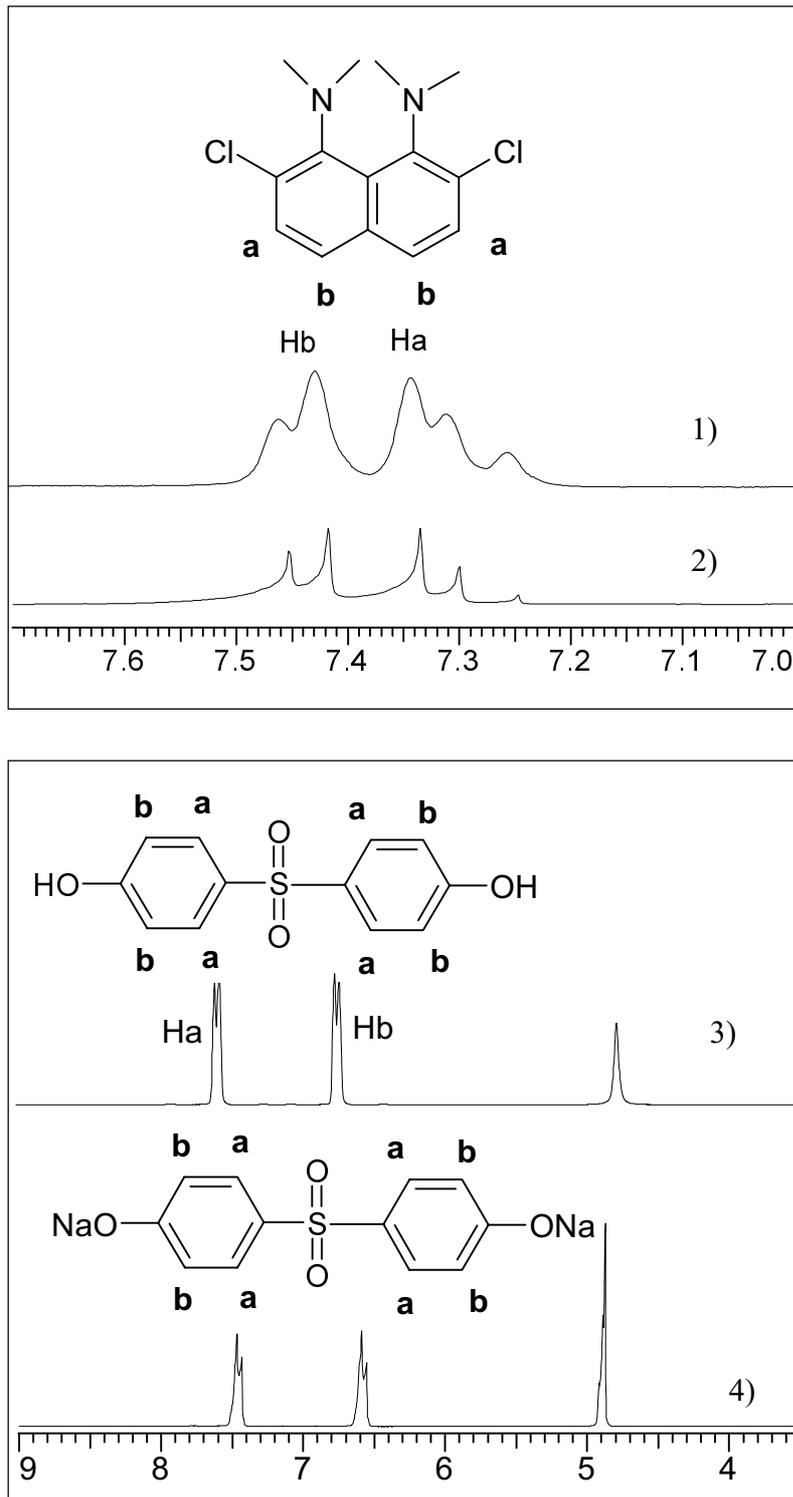


Abb. 4.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ausgangsprodukte **6** (1), 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (3) und der nach der Polymerisationsreaktion erhaltenen Produkte (2) und (4)

4.1.4.3 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 2. Syntheseweg

Die Darstellung von **h-PDMAN** nach dem Syntheseweg 2 erfolgt durch die Polykondensation aus **13** und käuflichem 4,4'-Dichlordiphenylsulfon unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base in N-Methylpyrrolidon und Toluol als Lösungsmittel (Abb. 4.14) [83-86].

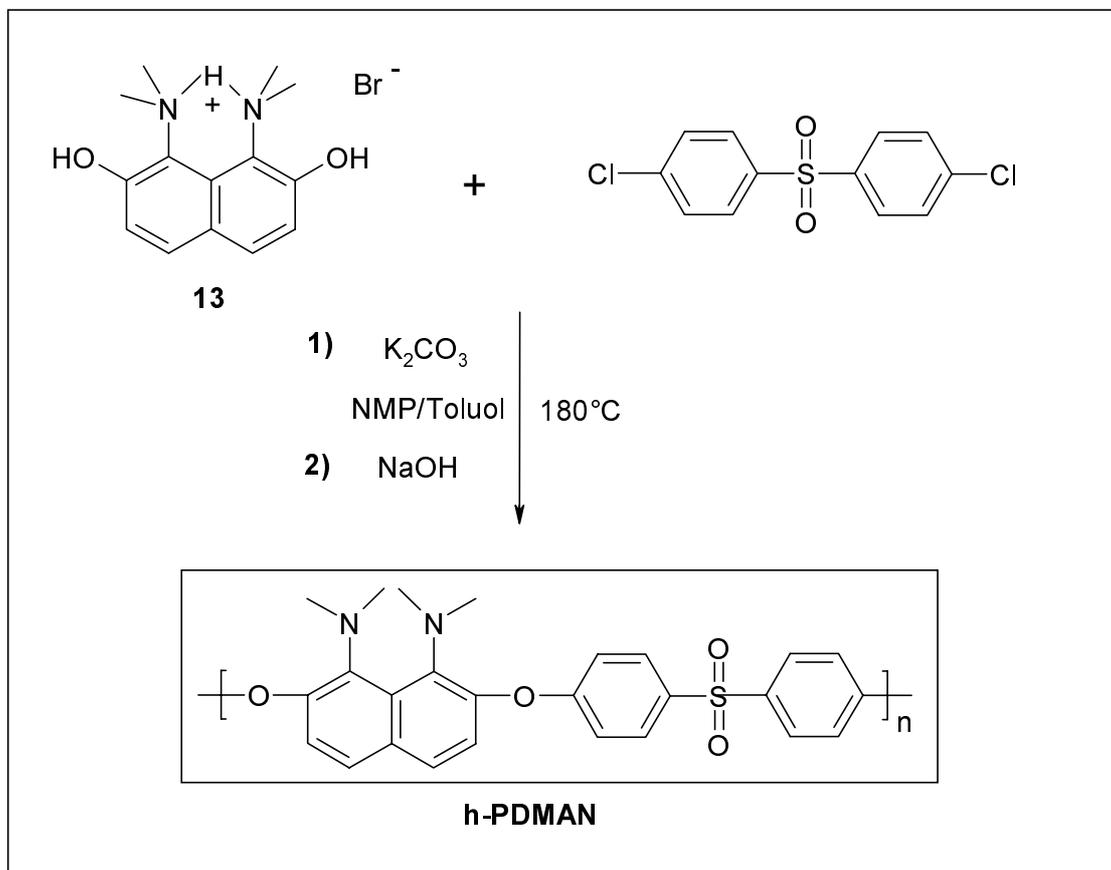


Abb. 4.14: Synthese des Polymers Poly(1,8-bis(dimethylamino)naphthalin-ether-diphenylsulfon) **h-PDMAN** durch eine Polykondensationsreaktion von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid **13** mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon

Hierbei setzt man die Verbindung **13**, eine protonierte Form von **7**, als Monomer ein, da die Aktivität der Hydroxygruppe durch die elektronenziehende Wirkung der positiv geladenen Dimethylaminogruppe verstärkt wird, was sich positiv auf die Deprotonierung der Hydroxygruppe auswirken sollte. Die Deprotonierung des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Bausteins wird erst in einen anschließenden Schritt durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung erreicht.

Das Reaktionsgemisch wird zunächst langsam auf 170°C erwärmt, wobei das bei der Deprotonierung von Dihydroxygruppen des Monomers **13** entstehende Wasser mit dem

„Schlepper“ Toluol durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Dann wird die Temperatur auf 180°C erhöht, und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur 20 Stunden gerührt. Zum Rühren des viskosen Reaktionsgemisches wird Stickstoff unter konstanter Geschwindigkeit in die Reaktionsapparatur eingeleitet.

Zur Ausfällung des während der Reaktion gebildeten Kaliumchlorids wird das viskose Reaktionsgemisch nach Abkühlung auf 90°C mit N-Methylpyrrolidon verdünnt. Nach Abfiltration des Kaliumchlorids läßt sich das von der Reaktion übrige, in N-Methylpyrrolidon lösliches Kaliumcarbonat mit Essigsäure neutralisieren. Zur Deprotonierung und Isolierung des Polymers gibt man zu der klaren, bräunlich gefärbten Reaktionslösung 2N-Natronlauge zu. Dabei fällt das Polymer aus. Nach der Abfiltration wird das Polymer zuerst in Wasser und dann in Methanol 2 Stunden gekocht, um geringe Spuren des anorganischen Salzes und des hochsiedenden Lösungsmittels N-Methylpyrrolidon zu entfernen. Das Polymer **h-PDMAN** kann in einer Ausbeute von 91% erhalten werden.

4.1.5 Darstellung des Modellpolymers **mod-h-PDMAN**

Das **mod-h-PDMAN** ist durch die analoge Polykondensation zu **h-PDMAN** aus zwei käuflichen Monomeren 2,7-Dihydroxynaphthalin und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon zugänglich (Abb. 4.15). Das **mod-h-PDMAN** wird nach dem Aufarbeiten und der Trocknung im Vakuum mit einer Ausbeute von 80% erhalten.

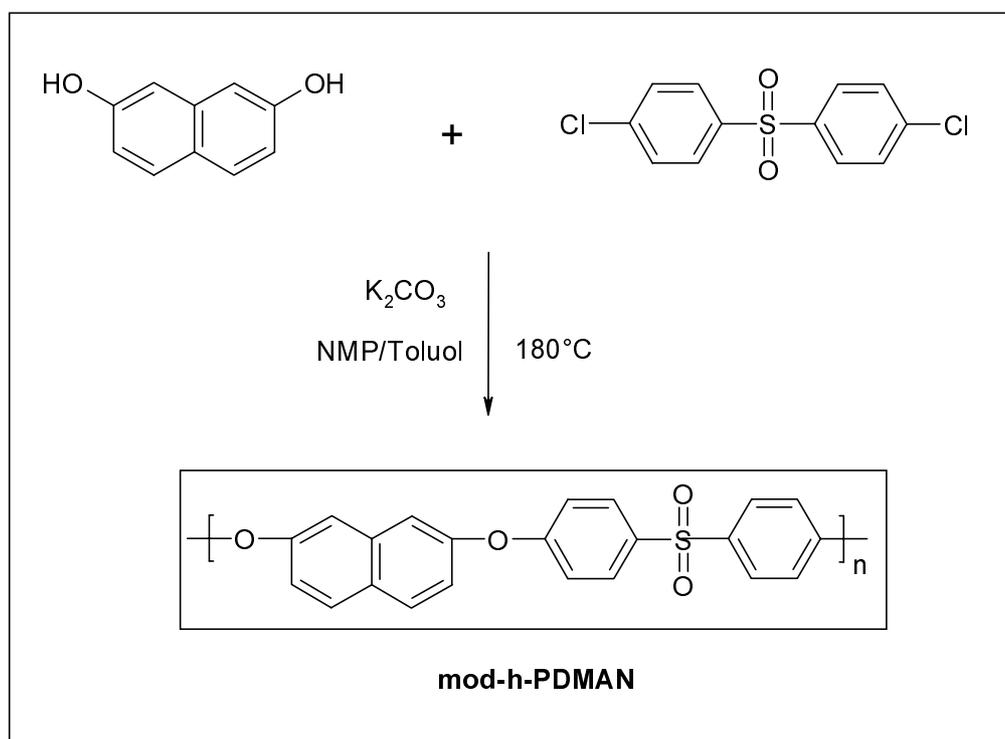


Abb. 4.15: Synthese des Modellpolymers **mod-h-PDMAN** durch Polykondensation aus 2,7-Dihydroxynaphthalin und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon

4.2 Darstellung der Monomermischungen und der Ionomerblends

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften und der Ionenleitfähigkeitseigenschaften bezüglich der Morphologie werden eine Reihe von Säure-Base-Mischungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Mischungen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab.4.1: Die Zusammensetzung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Monomermischungen und Ionomerblends

System	Basenkomponenten	Säurekomponenten
Binäre Modellmonomermischungen	DMAN	TSH
Binäre Ionomerblends	DMAN	PSSH ¹⁾
	s-PDMAN	TSH
		PSSH ¹⁾
	h-PDMAN	TSH
PSSH ¹⁾		
Ternäre Ionomerblends	s-PDMAN	PSSH ¹⁾ /TSH
	h-PDMAN	
Binäre Ionomerblends	s-PDMAN	PSSH ²⁾
Ternärer Ionomerblend	DMAN/s-PDMAN	PSSH ³⁾

1) PSSH: Sulfonierungsgrad 10mol%

2) PSSH: Sulfonierte Polystyrole mit Sulfonierungsgrad größer als 10mol%

3) PSSH: Sulfonierungsgrad ca. 20mol%

Zu den Basenkomponenten zählen die Carrierstruktureinheit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **DMAN** und die durch den Einbau dieser Carriereinheit in die Seitenketten bzw. Hauptketten erhaltenen Funktionspolymere **s-PSMAN** und **h-PDMAN**.

Im Allgemeinen stellen reine Phosphorsäure und reine Schwefelsäure einen guten Protonenleiter aufgrund der Eigendissoziation und Eigendehydratation dar und werden oft als Protonendonator bei Protonenleitfähigkeitsuntersuchungen eingesetzt [35]. Schwefelsäure wird hinsichtlich ihrer starken Oxidationsfähigkeit und schlechten Handhabung nicht so häufig wie Phosphorsäure verwendet. Die Phosphorsäure ist in Anwesenheit von Feuchtigkeit leicht zu hydrolysieren, daher müssen die Untersuchungen der Systeme mit überschüssiger Phosphorsäure unter Schutzgas durchgeführt werden. Dies erfordert einen hohen Aufwand. Desweiteren werden sulfonsäurehaltige Substanzen als Protonendonatoren eingesetzt, wie zum Beispiel sulfonierte Poly(etheretherketone), sulfonierte PSU[®]. Im Rahmen dieser Arbeit

wird p-Toluolsulfonsäure **TSH**, die durch mehrfache Rekristallisation aus Chloroform erhalten wird, als Säurekomponente gewählt. Das teilsulfonierte Polystyrol **PSSH** (Sulfonierungsgrad 10mol%), dessen sulfonierte Wiederholungseinheit mit der Struktur von p-Toluolsulfonsäure vergleichbar ist, wird als Modell einer Polymersäure verwendet. Andere Polymersäure sind sulfonierte Polystyrole mit hohem Sulfonierungsgrad (22mol%, 38mol%, 50mol%).

Die aus der Carriereinheit **DMAN** und der niedermolekularen Säure **TSH** bestehende Monomermischung mit unterschiedlichem Säure-Base-Verhältnis wird in der vorliegenden Arbeit als Modellsystem vorgestellt. Ausgehend davon erfolgt die Darstellung der binären Ionomerblends aus Monomerbase **DMAN** und Polymersäure **PSSH** (10mol%-iger Sulfonierungsgrad), Funktionspolymere **s(h)-PDMAN** und Monomersäure **TSH** sowie Funktionspolymere **s(h)-PDMAN** und Polymersäure **PSSH** (10mol%-iger Sulfonierungsgrad). Da keine nennenswerte Leitfähigkeit bei den Impedanzmessungen im erlaubten Temperaturbereich für die binären Polymer/Polymer-Ionomerblends auftritt (vgl. Kap. 6.3.2.3), können die leitfähigen Blends hinsichtlich der impedanzspektroskopischen Untersuchungen durch folgende zwei Methoden erhalten werden. 1) Durch Zugabe der niedermolekularen Säure **TSH** als eine dritte Komponente in den binären Polymer/Polymer-Blends werden ternäre Mischungen hergestellt. 2) Statt Verwendung des 10mol%-igen sulfonierten Polystyrols werden die hoch sulfonierten Polystyrole als Polymersäure in den binären polymeren Blends eingesetzt.

4.2.1 Darstellung der Monomermischungen

Die binäre Mischung aus 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **DMAN** und p-Toluolsulfonsäure **TSH** wird durch Mischen beider Komponenten in ethanolischer Lösung hergestellt. Nach Einengen des Lösungsmittels werden die Monomermodellmischungen im Hochvakuum getrocknet.

4.2.2 Darstellung der Ionomerblends

4.2.2.1 Synthese der Blendkomponente: sulfoniertes Polystyrol **PSSH**

Kommerziell erworbenes Polystyrol kann durch eine von Makowski et al. [87] ausgearbeitete Sulfonierungsmethode unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen mit hoher Ausbeute ohne Nebenreaktionen (Polymerabbau) in entsprechend teilsulfoniertes Polystyrol überführt

werden. Als Sulfonierungsreagenz wird Acetylsulfat, welches durch Umsetzung von Acetanhydrid mit Schwefelsäure in Dichlorethan hergestellt wird, verwendet (Abb. 4.16).

Der Sulfonierungsgrad wird durch Titration einer Lösung des teilsulfonierten Polystyrols in Toluol/Methanol (10/1; v/v) mit methanolischem Kaliumhydroxid gegen Phenolphthalein zu 9,3 mol%, 22mol%, 38mol%, 50mol% bestimmt.

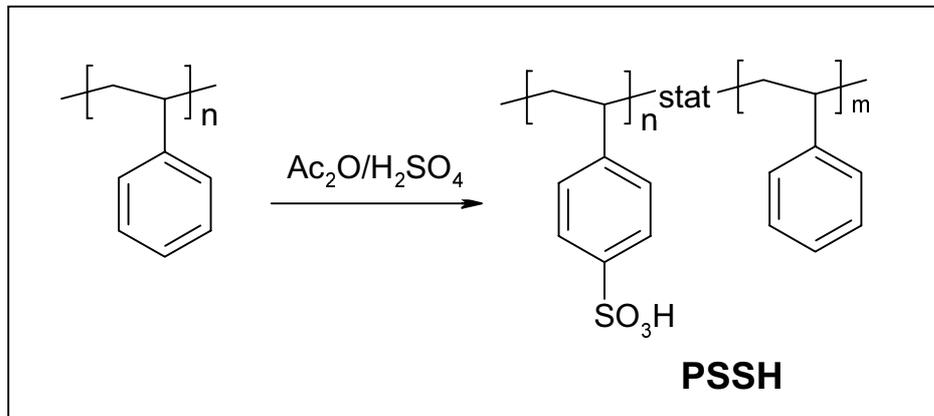


Abb. 4.16 Synthese des teilsulfonierten Polystyrols **PSSH**

4.2.2.2 Darstellung der Ionomerblends

Binäre Ionomerblends **DMAN/PSSH**

Die Darstellung der Ionomerblends **DMAN/PSSH** erfolgt durch Mischen beider Komponenten in Chloroformlösung. Es tritt kein Niederschlag während des Mischungsvorgangs auf. Nach Einengen des Lösungsmittels werden die Ionomerblends unter Hochvakuum gut getrocknet.

Binäre Ionomerblends **s-PDMAN/TSH(PSSH)** und **h-PDMAN/TSH(PSSH)**

Die Darstellung der Ionomerblends **s-PDMAN/TSH(PSSH)** erfolgt durch Mischen beider entsprechenden Komponenten in Tetrahydrofuranlösungen, während für die Ionomerblends **h-PDMAN/TSH(PSSH)** Dimethylacetamid als Lösungsmittel verwendet wird. Während der Blendbildung entsteht Niederschlag für die Ionomerblends **s-PDMAN/TSH**, tritt eine Gel- und eine Solphase für die **s-PDMAN/PSSH** auf, und keine Niederschlagsbildung ist für **h-PDMAN/TSH(PSSH)** zu beobachten. Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Trocknung im Hochvakuum für die unterschiedlichen Ionomerblends bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ternäre Ionomerblends s(h)-PDMAN/PSSH/TSH

Die Darstellung der ternären Ionomerblends **s(h)-PDMAN/PSSH/TSH** erfolgt durch Mischen der Lösung der drei entsprechenden Komponenten. Die Reihenfolge der Zugabe lautet: **s(h)-PDMAN** zu **PSSH**, dann **TSH-Lösung** zu dieser Mischung. Für das Seitenkettenpolymersystem werden zuerst Gel- und Solphase durch Zugabe von **PSSH** gebildet. Nach Zugabe der zweiten Säurekomponente **TSH** ist ein Säureaustausch durch teilweises Verschwinden der Gelphase und Auftreten eines Niederschlags zu erkennen. Dies wird für das Hauptkettenpolymersystem nicht gefunden. Die ternären Ionomerblends werden nach Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Trocknung im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen für die verschiedenen Systemen erhalten.

Binäre Ionomerblends aus s-PDMAN und hohen Sulfoierten Polystyrolen**Ternärer Ionomerblend DMAN/s-PDMAN/PSSH (ca. 20mol%)**

Die Darstellung der Ionomerblends erfolgt durch Mischen der Tetrahydrofuranlösungen der Basen- und Säurekomponente. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Blends im Hochvakuum bei 90°C gut getrocknet.

5. Charakterisierung und Eigenschaften der Polymere

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der synthetisierten Polymere beschrieben. Die erhaltenen Meßdaten werden dargelegt und diskutiert.

Monomere

Die Charakterisierung der synthetisierten Monomere erfolgt mittels der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und der Elementaranalyse. Die Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestätigt die Strukturen der Verbindungen; mittels Elementaranalyse der synthetisierten Verbindungen kann die entsprechende Reinheit nachgewiesen werden. Die Daten der einzelnen Verbindung sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen.

Polymere und Modellpolymere

Die polymeranalytische Charakterisierung der synthetisierten Polymere erfolgt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie thermischen Verfahren wie zum Beispiel thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Wärmeflußkalorimetrie (DSC). Die NMR-Spektroskopie dient zur Charakterisierung der strukturellen Zusammensetzung der Polymere. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) liefert die Information über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung. Mittels der TGA wird die thermische Stabilität bei höheren Temperaturen untersucht und mittels der DSC-Messung werden die Glasübergangstemperaturen ermittelt.

5.1 ^1H -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Polymere s(h)-PDMAN

5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung des Polymers s-PDMAN

Abb. 5.1 zeigt eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von Monomer **3**, Präpolymer Poly(4-chlormethylstyrol) und Polymer **s-PDMAN**.

In Abb. 5.1c ist das Signal der Methylgruppe (Hd) aufgrund der Überlappung mit den polymerisierten Vinylgruppen (Hj) nicht zu sehen, und es ergibt sich nur ein breites Signal im Bereich von ca. 1.5 ppm (Hd, Hj). Im Vergleich zu dem Signal der Dimethylaminogruppe (Hi) im Monomer bei 2.6 ppm (vgl. 5.1a) wird das Signal im Polymer bei 2.72 ppm (vgl. 5.1c, Hi) deutlich breiter. Im Spektrum von **s-PDMAN** (Abb. 5.5c) wird die Verbreiterung des CH-Signals (Abb. 5.1c, Hc) und der damit verbundene Verlust der Multiplettaufspaltung durch die Polymerisation im Vergleich zum CH-Signal im Monomer (Abb. 5.1a, Hc) beobachtet. Die aromatischen Protonensignale von **s-PDMAN** (Abb. 5.1c, Ha,b,f,g,h,m,l) können als eine

Signaladdition aus den Signalen von Monomer (Hf,b,g,a,h) und Präpolymer (Hl,m) angesehen werden.

Auffällig ist, daß ein Dublettsignal bei ca. 4.4 ppm in **s-PDMAN** (Abb. 5.1c, H_k) beobachtet wird, das der CH₂-Gruppe aus dem Präpolymer (Abb. 5.1b, H_k) zugeordnet wird. Die Elementaranalyse zeigt, daß der Gehalt an Chlor im Polymer **s-PDMAN** innerhalb der Fehlergrenze von 0% ist. Dies bedeutet, daß ein vollständiger Umsatz von Poly(4-chlormethylstyrol) erreicht wird, was das Vorhandensein nicht umgesetzter CH₂-Gruppen aus dem Präpolymer direkt ausschließt. Der Grund für das Auftreten des Dubletts wird darauf zurückgeführt, daß die Gruppe -HC*CH₃- im Polymer **s-PDMAN** ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthält, wodurch die chemische Äquivalenz benachbarter CH₂-Protonen aufgehoben wird. Aus den im Spektrum (Abb. 5.1c) ermittelten Intensitätsverhältnissen der Protonen läßt sich die in der Abb. 5.1c gezeichnete Polymerwiederholungseinheit ableiten.

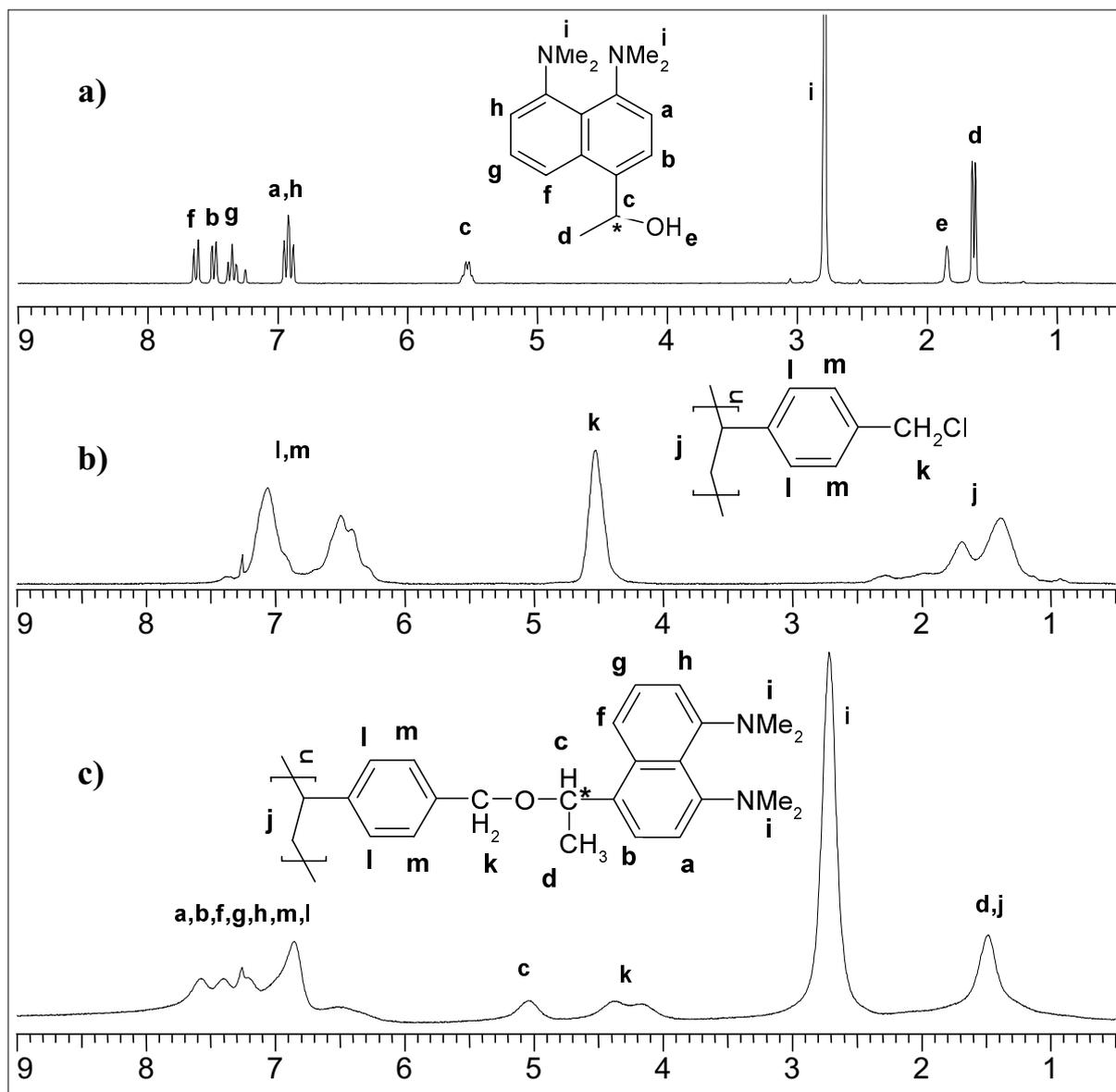


Abb. 5.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) Monomer 3, b) Poly(4-chlormethystyrol) und c) Polymer **s-PDMAN** in deuteriertem Chloroform

In Abb. 5.2 wird eine Gegenüberstellung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **mod-s-PDMAN** und **s-PDMAN** dargestellt. Bis auf das fehlende Dimethylaminoprotonensignal bei 2.72 ppm sind alle Signale in **mod-s-PDMAN** denen des Polymers **s-PDMAN** ähnlich.

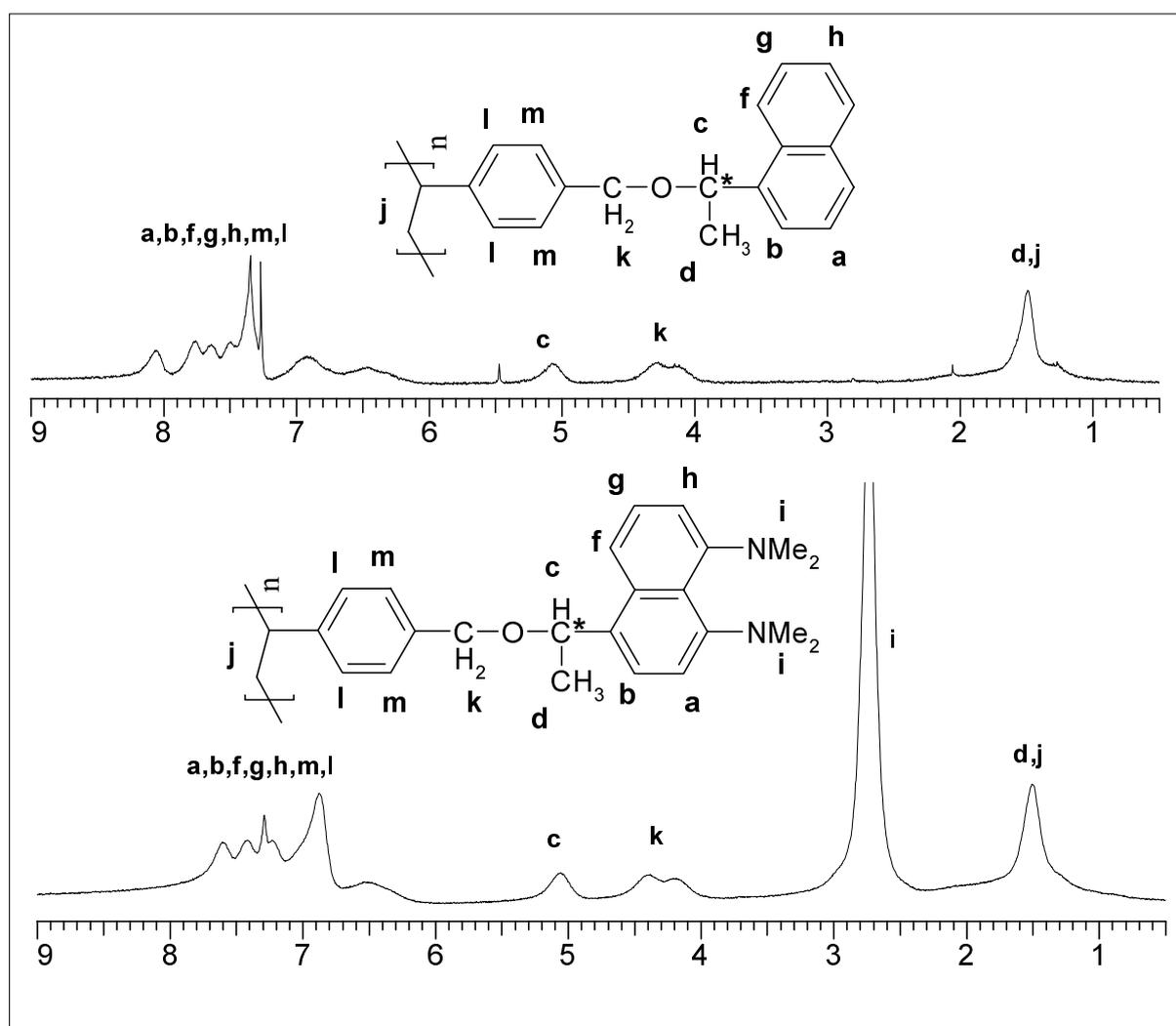


Abb.5.2: ^1H -NMR-Spektren von *mod-s*-PDMAN und *s*-PDMAN

5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung des Polymers **h**-PDMAN

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln stehen nur deuteriertes N,N'-dimethylformamid (d^7 -DMF) und deuterierte Trifluoressigsäure (d^1 -TFA) für die ^1H -NMR-Spektroskopie des Hauptkettenpolymers **h**-PDMAN zur Verfügung.

Die Überlappung der aromatischen Protonensignale von **h**-PDMAN in d^7 -DMF mit dem Lösungsmittelsignal erschwert die genaue Signal-Zuordnung im aromatischen Bereich. Daher wird das ^1H -NMR-Spektrum von **h**-PDMAN in deuterierter Trifluoressigsäure (d^1 -TFA) aufgenommen, es liegt der 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Baustein im protonierten Zustand vor.

In Abb. 5.3 ist eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von **h**-PDMAN, dem Monomer 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und dem Monomer **13** in Lösungsmittel d^1 -TFA

wiedergegeben. Das Spektrum des Polymers in d^1 -TFA setzt sich additiv aus den Spektren der Monomere zusammen. Die Signalverschiebung und Signalverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum des **h-PDMAN** (Abb. 5.3c) im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Spektrum der Monomere weist auf eine Polymerstruktur hin. Das Signal der protonierten Dimethylaminogruppe von **h-PDMAN** tritt bei 3.4 ppm (Abb. 5.3c, Hf) auf, während das N...H...N-Signal aufgrund des schnellen Protonen-Austausches mit dem Lösungsmittel nicht mehr beobachtet werden kann [88]. Aus den im Spektrum (Abb. 5.3c) ermittelten Intensitätsverhältnissen der Protonen läßt sich die in der Abb. 5.3c gezeichnete Polymerwiederholungseinheit ableiten.

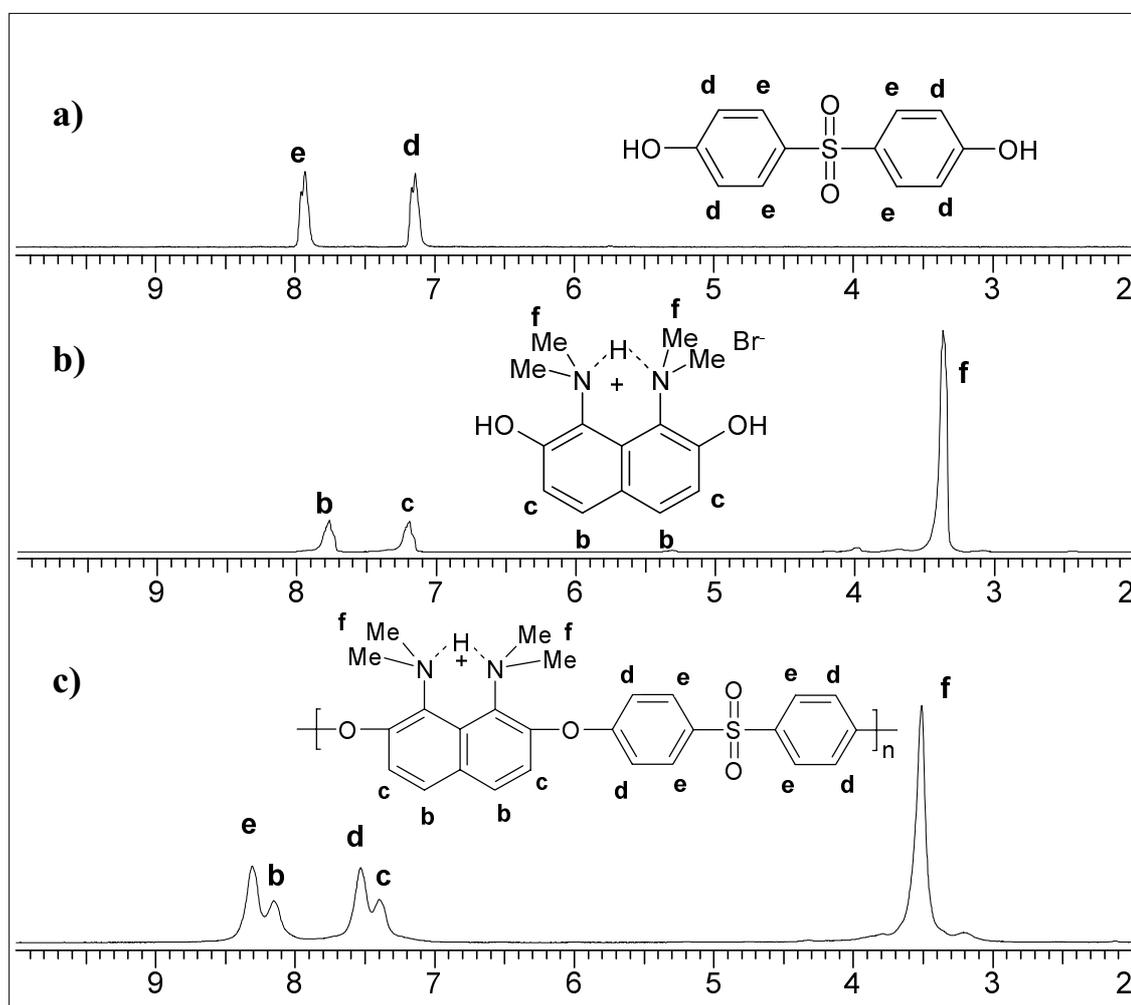


Abb. 5.3: ^1H -NMR-Spektren von a) Monomer 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, b) Monomer **13** und c) **h-PDMAN** in deuterierter Trifluoressigsäure (d^1 -TFA)

Abb. 5.4 zeigt eine Gegenüberstellung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Modellhauptkettenpolymers **mod-h-PDMAN**, des Monomers 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und von 2,7-Dihydroxynaphthalin in deuteriertem Dimethylsulfoxid. Durch Ermittlung des Intensitätsverhältnisses von **mod-h-PDMAN** kann eine Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum getroffen werden.

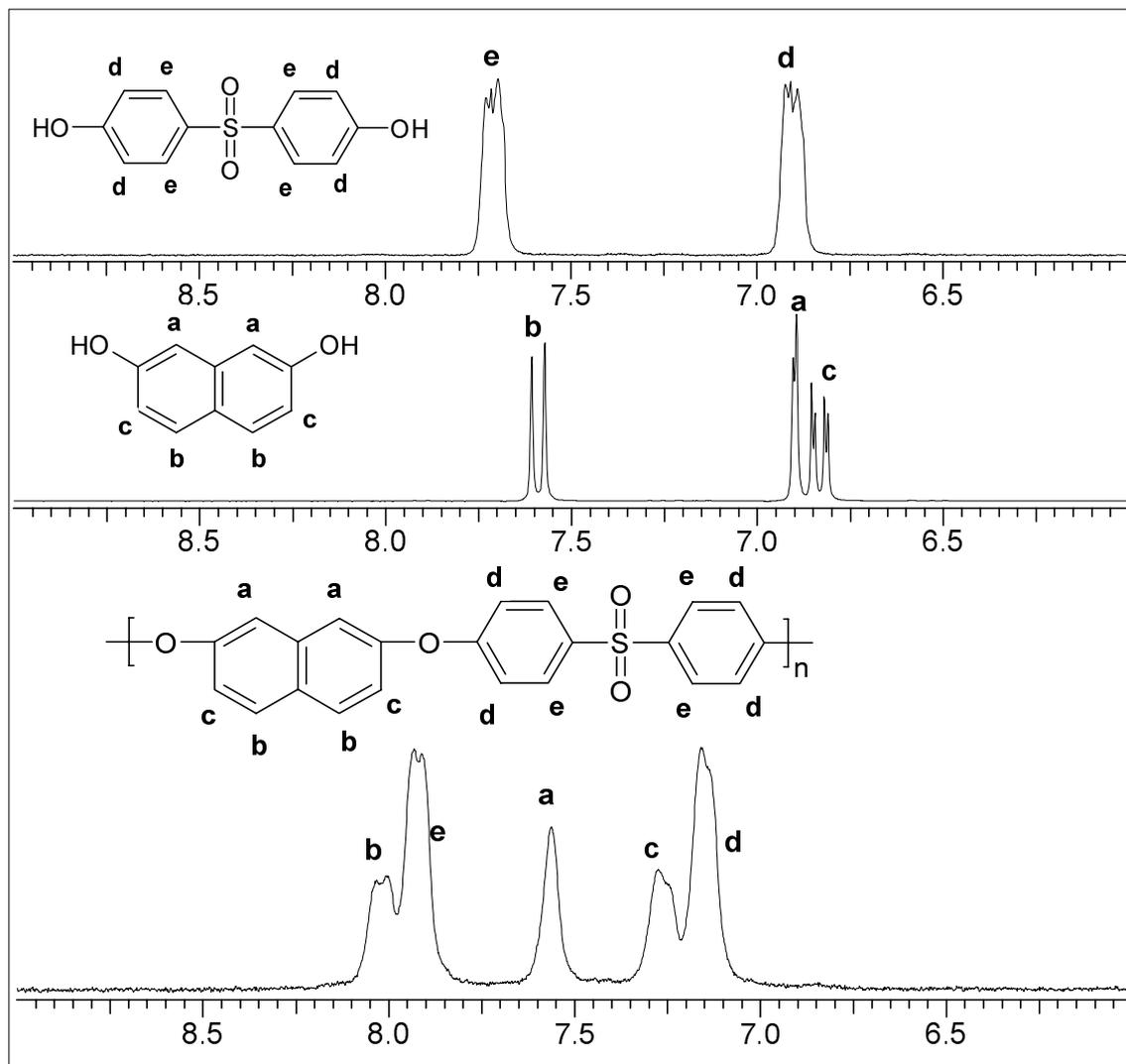


Abb. 5.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) Monomer 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, b) 2,7-Dihydroxynaphthalin und c) Polymer **mod-h-PDMAN** in deuteriertem Dimethylsulfoxid (d^6 -DMSO)

5.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die synthetisierten Polymere werden mittels GPC hinsichtlich ihrer Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung untersucht. Die GPC stellt ein Relativmethode dar und trennt Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Die Detektion erfolgt durch die Messung

der Brechungsindexdifferenz von Eluat und Lösungsmittel (RI-Detektion); als Elutionsmittel wird Tetrahydrofuran (THF) für das Präpolymer Poly(p-chlormethylstyrol), **mod-s(h)-PDMAN**, **s-PDMAN** und N,N'-Dimethylacetamid (DMA) für **h-PDMAN** verwendet.

Die aus den GPC-Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt. Die entsprechenden GPC-Chromatogramme sind in Abb. 5.5 für die Seitenkettensysteme und in Abb. 5.6 für die Hauptkettensysteme wiedergegeben.

Tab. 5.1: Zahlenmittel M_n und Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichtes, Polydispersität PD, aus GPC-Messungen der Polymere (Polystyroleichung)

Polymer	M_n	M_w	M_w / M_n
Präpolymer ¹⁾	13500	24000	1,8
mod-s-PDMAN ¹⁾	15700	36000	2,3
s-PDMAN ¹⁾	12800	20000	1,6
mod-h-PDMAN ¹⁾	23100	38800	1,67
h-PDMAN ²⁾	10600	11500	1,08

¹⁾ THF als Elutionsmittel, ²⁾ DMA als Elutionsmittel

Die Polydispersität des aus dem Präpolymer Poly(p-chlormethylstyrol) durch polymeranalogue Umsetzung synthetisierten Polymers **s-PDMAN** zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem des Präpolymers, während das auf gleiche Weise erhaltene Polymer **mod-s-PDMAN** von der des Präpolymers abweicht. Das aus dem Polymerisationsgrad des Präpolymers theoretisch ermittelte Molekulargewicht für **mod-s-PDMAN** beträgt $M_n=33000\text{g/mol}$ und $M_w=59000\text{g/mol}$. Die Untersuchungsergebnisse aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der Elementaranalyse zeigen, daß die durchgeführte polymeranalogue Umsetzung einen 100%-igen Umsatz erreicht hat, d.h. die Verteilung sollte sich nicht ändern. Der Grund für die o. g. Abweichung könnte die unterschiedliche Löslichkeit der Polymeren im Lösungsmittel sein, welches zu unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina und damit zu unterschiedlichem Molekulargewicht führt.

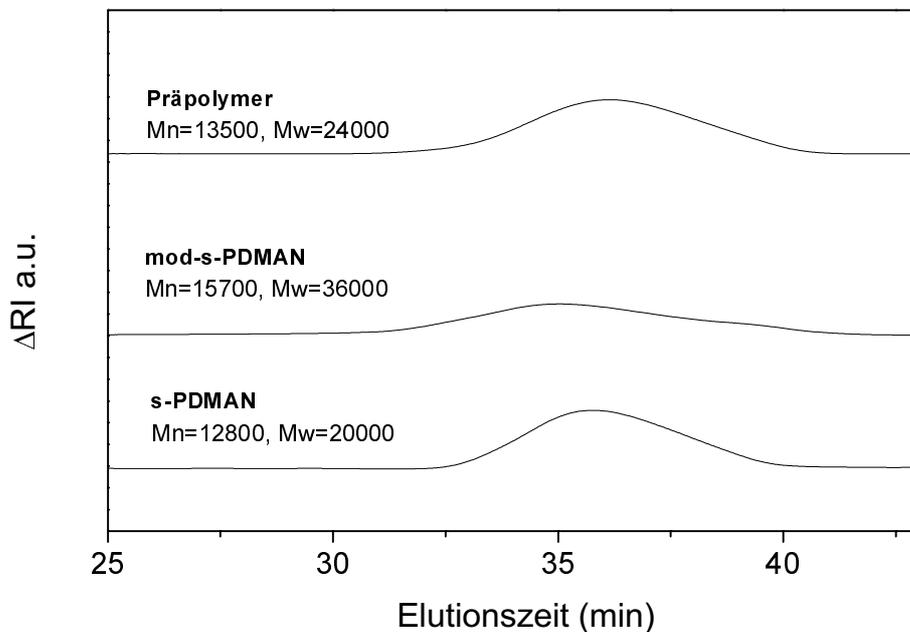


Abb. 5.5: GPC-Chromatogramme der Polymere: Präpolymer Poly(*p*-chlormethylstyrol), **mod-s-PDMAN** und **s-PDMAN**

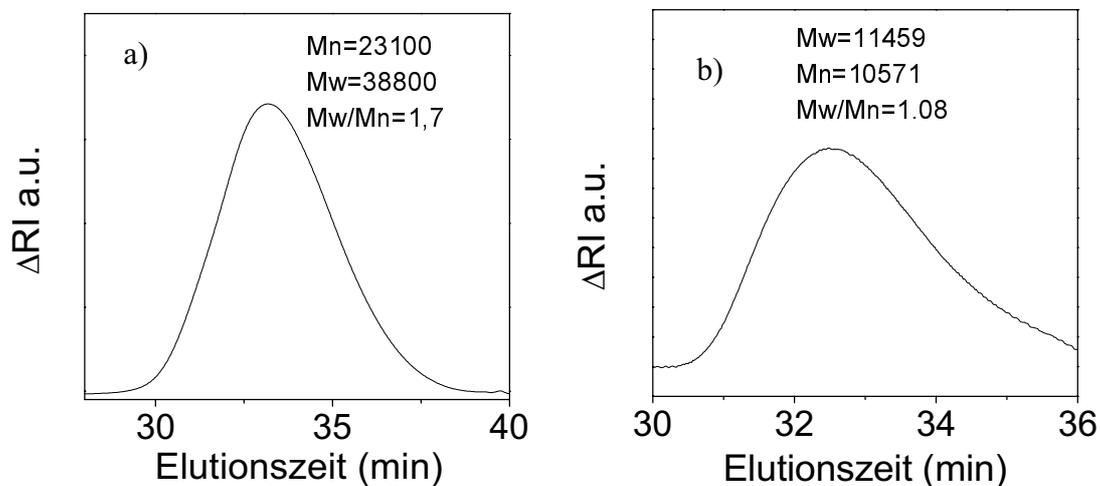


Abb. 5.6: GPC-Chromatogramme der Polymere: a) **mod-h-PDMAN** in THF und b) **h-PDMAN** in DMA

5.3 Thermogravimetrie (TGA)

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität werden thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) an den Polymeren in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

In Abb. 5.7 sind die TGA-Kurven von **s-PDMAN**, **mod-s-PDMAN**, **h-PDMAN**, **mod-h-PDMAN** wiedergegeben.

Die Zersetzungstemperatur der Seitenkettenpolymere liegt bei 200°C für **s-PDMAN** und bei 240°C für **mod-s-PDMAN**, während sich die Hauptkettenpolymere bei 350°C für **h-PDMAN** und bei 440°C für **mod-h-PDMAN** zersetzen.

Eine niedrigere Zersetzungstemperatur der Polymeren im Vergleich zu ihren Modellsystemen, wird sowohl bei **s-PDMAN** als auch bei **h-PDMAN** gefunden. Da der strukturelle Unterschied zwischen Modellpolymer und Polymer lediglich in der funktionellen Dimethylaminogruppe liegt, kann festgestellt werden, daß die funktionelle Gruppe der Carriereinheit bei 200°C für **s-PDMAN** und bei 350°C für **h-PDMAN** anfängt sich von dem stabilen Polymergrundgerüst abzubauen.

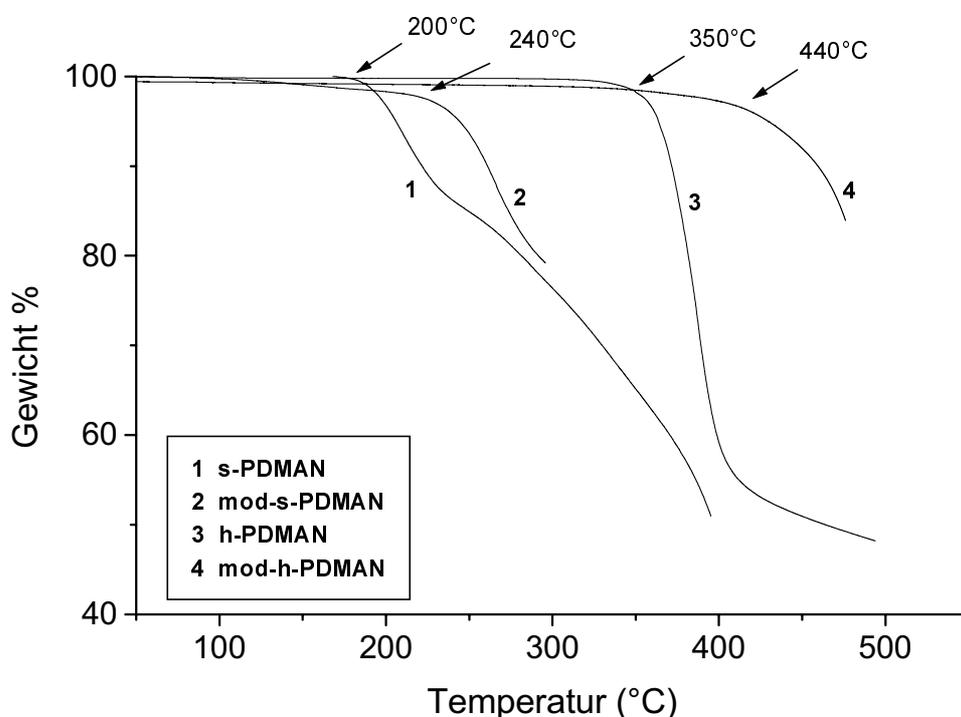


Abb. 5.7: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von **s-PDMAN** (1), **mod-s-PDMAN** (2), **h-PDMAN** (3) und **mod-h-PDMAN** (4) mit einer Heizrate von 5K/min unter Stickstoffatmosphäre

Es wird gefunden, daß die Zersetzungstemperatur des Polymers **s-PDMAN** 150K tiefer liegt als die des Polymers **h-PDMAN**. Das Modellpolymer **mod-h-PDMAN** weist eine hohe Zersetzungstemperatur von 440°C auf, während sich das Modellpolymer **mod-s-PDMAN** bereits bei 240°C zersetzt. Die thermische Stabilität der Hauptkettenpolymere im Vergleich zu den Seitenkettenpolymeren ist auf die starke Steifigkeit der Struktur der Polymerketten zurückzuführen.

5.4 Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der dargestellten Polymere und Modellpolymere werden DSC-Messungen durchgeführt.

In Abb. 5.8 ist der zweite Heizlauf der DSC-Thermogramme von **mod-s-PDMAN**, **s-PDMAN** sowie **mod-h-PDMAN** und **h-PDMAN** wiedergegeben. Um einen eindeutigen Glasübergang zu beobachten, wird eine Meßrate in dem Experiment für das Seitenkettenpolymersystem von 60K/min und für das Hauptkettenpolymersystem von 40K/min verwendet.

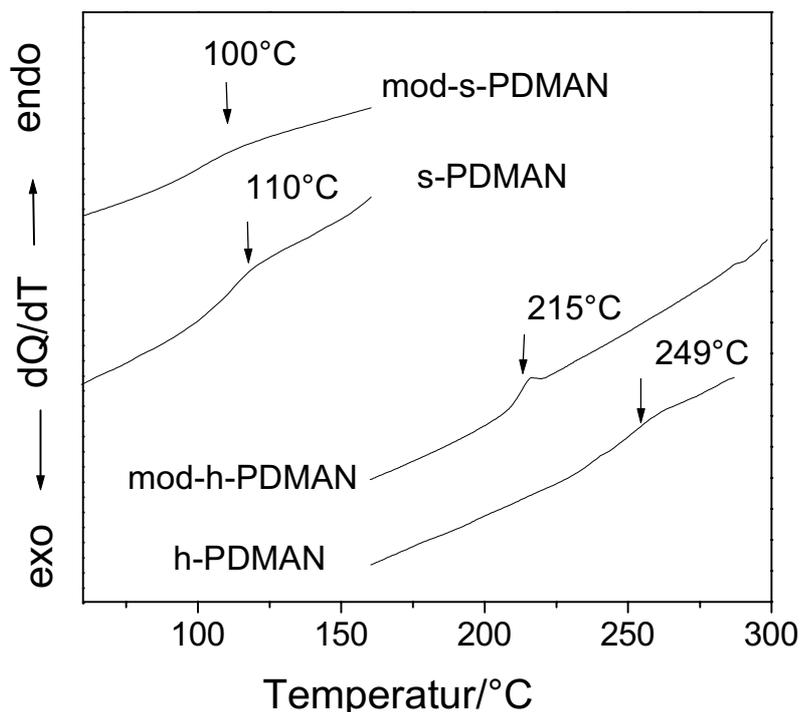


Abb. 5.8: Zweiter Heizlauf des DSC-Experiments von **mod-s-PDMAN** und **s-PDMAN** mit einer Heizrate von 60K/min sowie von **mod-h-PDMAN** und **h-PDMAN** mit einer Heizrate von 40K/min.

Sowohl für das Seitenketten- als auch für das Hauptkettenpolymersystem sind die Glasübergangstemperaturen der Modellpolymere niedriger als die der Polymere. Die Temperaturdifferenz zwischen den Polymeren und den Modellpolymeren beträgt für das Seitenkettensystem 10K und für das Hauptkettensystem 34K. Die Modellpolymere verfügen über eine höhere Segmentbeweglichkeit als die entsprechende Polymere.

Beim Vergleich der Seitenkettenpolymere (**mod-s-PDMAN**, **s-PDMAN**) mit den entsprechenden Hauptkettenpolymeren (**mod-h-PDMAN**, **h-PDMAN**) wird gefunden, daß ein Unterschied der Glastemperatur zwischen den Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren

(d.h. **s-PDMAN** und **h-PDMAN**, bzw. **mod-s-PDMAN** und **mod-h-PDMAN**) von nahezu 140K-150K besteht. Die niedrige Glasstemperatur der Polymere (**s-PDMAN** bzw. **mod-s-PDMAN**) beruht auf der hohen Seitenkettenmobilität.